

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
4 2017

Содержание

- ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.* Применение исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике. Часть 1. Основные положения термодинамики и теория потенциалов в представлении исчисления внешних дифференциальных форм 5
- ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В.* Барические особенности гигантского магнитокалорического эффекта в системах с сильным взаимодействием магнитного и структурного параметров порядка 50
- ВЬЮНЕНКО Ю.Н., ХЛОПКОВ Е.А., ВОЛКОВ Г.А.* Управление деформационно-силовыми свойствами «металлических мышц» из сплава TiNi 65
- НОСОЛЕВ И.К., ТОКИЙ Н.В., ТОКИЙ В.В.* Упругие свойства керамики из высоко- и низкопроводящего нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием 73

<i>КОВАЛЕНКО О.В., СВИРИДОВА Е.А., ВАСИЛЬЕВ С.В., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ТКАЧ В.И.</i> Эффективные коэффициенты диффузии и структура металлических стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при температурах начала кристаллизации	79
<i>БАРБАШОВ В.И., НЕСОВА Е.В.</i> Влияние фазового состава на электропроводность керамики ScSZr	94
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., МЕЗИН Н.И., КОНОНЕНКО В.В., ЭФРОС Н.Б.</i> Влияние поля подмагничивания на характеристики магнитного сенсора на основе пленок железоиттриевого граната	101
<i>СИРЮК Ю.А., БЕЗУС А.В., БОНДАРЬ Е.Д., СМЕРНОВ В.В.</i> Температурная стабильность решеток ЦМД в одноосной феррит-гранатовой пленке	110
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., КОРНЕЕВЕЦ А.С., ЭФРОС Н.Б., РЕШИДОВА И.Ю., ТИХИЙ А.А., ЖИХАРЕВ И.В., ФАРАПОНОВ В.В.</i> Особенности методов контроля толщины тонких эпитаксиальных LSMO-пленок	116
<i>ВАРЮХИН Д.В., ТАРЯНИК Н.В., ФЕДЮК Д.О.</i> Сверхпроводниковые магнитные системы гиротронов	123
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2017 ГОД</i>	133

Contents

<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., CHERVINSKII D.A.</i> Application of calculation of exterior differential forms to thermodynamics. I. Basic frameworks of thermodynamics and theory of potentials in terms of calculation of exterior differential forms	5
<i>VALKOV V.I., GOLOVCHAN A.V.</i> Baric peculiarities of giant magnetocaloric effect in the systems characterized by strong interaction of magnetic and structural order parameters	50
<i>V'YUNENKO Yu.N., KHLOPKOV E.A., VOLKOV G.A.</i> The control of deformation-power properties of the TiNi «metal muscles»	65
<i>NOSOLEV I.K., TOKIY N.V., TOKIY V.V.</i> Elastic properties of the ceramics made of high- and low-conductivity nanopowders of zirconia stabilized by yttrium	73

<i>KOVALENKO O.V., SVYRYDOVA K.A., VASILIEV S.V., BURKHOVETSKII V.V., TKATCH V.I.</i> Effective diffusion coefficients and the structure of the $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ metallic glasses at the onset crystallization temperatures	79
<i>BARBASHOV V.I., NESOVA E.V.</i> Effect of phase composition on the electrical conductivity of the ScSZr ceramics	94
<i>NIKOLAENKO Yu.M., MEZIN N.I., KONONENKO V.V., EFROS N.B.</i> Effect of magnetic bias field on the characteristics of the magnetic sensor based on yttrium iron garnet films	101
<i>SIRYUK Ju.A., BEZUS A.V., BONDAR E.D., SMIRNOV V.V.</i> Thermal stability of bubble lattices in an uniaxial ferrite-garnet film	110
<i>NIKOLAENKO Yu.M., BURKHOVETSKII V.V., KORNEEVETS A.S., EFROS N.B., RESHIDOVA I.Yu., TIKHII A.A., ZHIKHAREV I.V., FARAPONOV V.V.</i> The features of methods for the thickness control of thin epitaxial LSMO films	116
<i>VARYUKHIN D.V., TARYANIK N.V., FEDYUK D.O.</i> Superconducting magnetic systems of gyrotrons	123
<i>AUTHOR'S INDEX 2017</i>	133

PACS: 65.40.gd, 65.40.Ba, 65.40.G–, 65.40.De, 65.60.+a, 65.90.+i

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

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ. ЧАСТЬ 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 28 августа 2017 года

Представлен обзор основных положений исчисления внешних дифференциальных форм, дано приложение математического аппарата к дифференциальным формам в термодинамике. Используемый математический язык является развитием стандартного векторного анализа. В работе показано, что аппарат исчисления внешних дифференциальных форм позволяет физическим представлениям более адекватно описывать реальность природных явлений, в частности термодинамические свойства вещества. На примере такой дисциплины, как термодинамика, продемонстрированы принципы и эффективность применения исчисления внешних дифференциальных форм. Показаны перспективы использования данного математического аппарата и его более широкие возможности по сравнению с другими методами математической физики, используемыми при описании физических закономерностей. Отражены универсальный характер исчисления дифференциальных форм и особенности внешнего умножения и дифференцирования. Решен ряд стандартных задач термодинамики в новой интерпретации. В частности, получены простые, взаимодополняющие дифференциальные 2-формы фундаментального характера, демонстрирующие математическую компактность и физическую взаимообусловленность термодинамических переменных, описывающих тепловые, механические и другие свойства моно- и поливариантных систем. Даны способы решения полученных уравнений. На основе пфаффовых форм характеристических термодинамических функций (называемых потенциалами) в терминологии внешних дифференциальных форм описаны некоторые макроскопические свойства однородного вещества. Показано, что сочетание исчисления дифференциальных форм и метода якобианов способствует более глубокому пониманию сути решаемой проблемы.

Ключевые слова: внешние дифференциальные формы, термодинамические потенциалы, внешнее произведение, соотношения Максвелла

Введение

Исчисление внешних дифференциальных форм было создано в начале XX века Э. Картаном [1–3]. Данный аппарат – один из наиболее фундаментальных и вместе с тем простых математических методов. Универсальность

понятий и методологическая простота являются факторами, подтверждающими фундаментальность теории внешних дифференциальных форм [1–10]. Базовый характер операций внешнего умножения и дифференцирования обусловлен абстрактностью понятия линейного пространства [1–4]. Элемент указанного пространства, называемый вектором, – понятие более широкое, чем традиционное определение вектора как направленной величины. В этом контексте исчисление дифференциальных форм может быть применено в самых разных областях математики и физики.

Унификация научной мысли привела к простоте физических понятий, обладающих линейной структурой, которой с помощью математики была придана фундаментальность операторной символики [1–4]. В исчислении дифференциальных форм особенно явной оказывается связь между алгеброй и геометрией. Универсализация таких понятий, как векторное пространство и линейное преобразование, в конце концов и способствовала созданию внешней (альтернированной) дифференциальной формы.

Многие тепловые, механические, магнитные и электрические свойства веществ, имеющих моно- или поливариантную структуру, могут быть удовлетворительно описаны на языке термодинамики. Этим путем были объяснены многие макроскопические свойства вещества. Термодинамический подход оказался успешен как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. На общем фоне стандартного термодинамического языка широко использовалась методология термодинамических потенциалов, называемых также характеристическими функциями [11–18].

В то же время многие фундаментальные проблемы не находят должного объяснения из-за ограничений, заложенных в традиционном математическом аппарате. По нашему мнению, применение исчисления внешних дифференциальных форм позволяет расширить сферу применения термодинамического языка, дает возможность по-новому взглянуть на стандартные соотношения и рассматривать их на более глубоком научном уровне.

Нам представляется, что применение используемого в статье математического аппарата в термодинамике приобретет более конкретный смысл и будет восприниматься более адекватно после параллельного рассмотрения аксиоматики и начал (законов) термодинамики, когда используется прямое дифференциальное исчисление [11–18], с одной стороны, (прил. 1) и основных положений исчисления внешних дифференциальных форм – с другой (прил. 2). Данный подход позволяет более глубоко взглянуть на законы термодинамики с точки зрения абстрактного векторного анализа, его геометрических положений и образов, раскрывающих природу физической реальности с еще одной фундаментальной стороны, которую математическая физика описывает такими понятиями, как внешнее умножение и внешнее дифференцирование.

В представленной работе, опираясь на термодинамические принципы, начала и стандартные положения обычных дифференциальных форм, авторы продемонстрировали универсальность и простоту аппарата исчисления внеш-

них дифференциальных форм. Наряду с получением известных результатов другим способом описаны концептуальные схемы нахождения новых.

1. Начала термодинамики с позиций исчисления внешних дифференциальных форм

При изучении свойств систем в рамках термодинамики на основе исчисления внешних дифференциальных форм следует переформатировать исходные начала традиционных положений теории (прил. 1, 2). Запишем основные законы термодинамики посредством простой замены прямых дифференциальных операторов d и δ на операторы внешнего дифференцирования \tilde{d} и $\tilde{\delta}$. В результате первый закон термодинамики приобретает вид

$$\tilde{d}U = \tilde{\delta}Q - \tilde{\delta}A. \quad (1.1)$$

Аналогичным образом второй закон запишем в форме

$$\tilde{\delta}Q = T\tilde{d}S. \quad (1.2)$$

Детализируя правую часть уравнения (1.1), элемент работы можно представить в виде

$$\tilde{\delta}A = \sum_{i=1}^m \bar{A}_i(a_1, \dots, a_m) \tilde{d}a_i. \quad (1.3)$$

Очевидно, операторы δ и $\tilde{\delta}$ не связаны с температурой, т.е. действуют на другие переменные. В этом состоит их основное отличие от операторов d и \tilde{d} . Сама температура, определяемая в термодинамике как некая обобщенная сила, параметрически явно входит в уравнение (1.1), а именно в первое слагаемое правой части. В контексте термодинамических принципов внутренняя энергия может быть представлена в качестве функции определенных переменных $U = U(S, a_i)$. Традиционно из множества обобщенных координат $\{a_i\}$ выделяют объем.

В термодинамике (прил. 1) из аргументов характеристических функций выделяют тепловые (T, S) и механические (P, V) переменные, которые выступают в роли обобщенных сил (T, P) и обобщенных координат (S, V) . При этом подразумевается, что первые (силы) являются неаддитивными (интенсивными), а вторые (координаты) – аддитивными (экстенсивными).

В стандартном представлении внутренняя энергия как функция независимых переменных имеет вид $U = U(S, V, a_i)$, а ее внешний дифференциал (по форме совпадающий с прямым дифференциалом) –

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i. \quad (1.4)$$

Здесь, как и в прямом дифференциальном исчислении, коэффициенты пфафовой формы, выраженные через соответствующие частные производные, равны

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,a_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,a_i} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a_j}\right)_{S,V,a_{i \neq j}} = -\bar{A}_j. \quad (1.5)$$

Очевидным приложением исчисления внешних дифференциальных форм является уравнение, получаемое из (1.4) при действии на него слева оператором внешнего дифференцирования Λ . Поскольку функция U обладает свойством полноты и в прямом, и во внешнем дифференциальном исчислении (равенство смешанных производных), то $\tilde{d}^2 U = 0$. Таким образом, действуя слева на (1.4) оператором \tilde{d} , получим основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i = 0. \quad (1.6)$$

2. Метод термодинамических потенциалов в представлении внешних дифференциальных форм

По аналогии с внешним дифференциалом внутренней энергии (1.4) легко получить внешние дифференциалы остальных характеристических функций. Так, используя пфаффовы формы для дифференциалов свободной энергии, энтальпии, энергии Гиббса и энтропии (прил. 1), можно записать соответствующие внешние дифференциальные формы:

$$\tilde{d}F = \tilde{d}U - S\tilde{d}T - T\tilde{d}S = -S\tilde{d}T - \sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i = -S\tilde{d}T - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i, \quad (2.1)$$

$$\tilde{d}W = T\tilde{d}S + \sum_{i=1}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i = T\tilde{d}S + V\tilde{d}P + \sum_{i=2}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i, \quad (2.2)$$

$$\tilde{d}G = -S\tilde{d}T + \sum_{i=1}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i = -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P + \sum_{i=2}^m a_i \tilde{d}\bar{A}_i. \quad (2.3)$$

Энтропию также можно рассмотреть как термодинамический потенциал с аргументами U, a_i и температурой в качестве параметра (прил. 1). Тогда ее внешний дифференциал будет иметь вид

$$\tilde{d}S = \frac{1}{T} \tilde{d}U + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i. \quad (2.4)$$

Опираясь на условие полноты дифференциальных пфаффовых форм, из (2.1)–(2.3) найдем то же самое основное уравнение термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм, которое получается из внешнего дифференциала внутренней энергии, а именно (1.6). Для этого, как и в проведенных ранее рассуждениях, используем свойство оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} и операции внешнего умножения \wedge (прил. 2).

«Симметричность» уравнения (1.6) относительно дифференциалов сопряженных переменных позволяет говорить об универсальном характере применяемого аппарата, явно выявляющем фундаментальность законов термодинамики. Отметим, что само основное уравнение инвариантно относительно замены переменных, что также подчеркивает его фундаментальность.

Представляет интерес и рассмотрение внешнего дифференциала энтропии. Базируясь на свойствах внешних дифференциальных форм (прил. 2), запишем:

$$\tilde{d}^2 S = 0 = \tilde{d} \left(\frac{1}{T} \tilde{d} U \right) + \tilde{d} \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^m \bar{A}_i \tilde{d} a_i \right). \quad (2.5)$$

Выполним стандартные преобразования этого выражения в соответствии с правилами исчисления внешних дифференциальных форм:

$$\begin{aligned} \tilde{d}^2 S = 0 &= \tilde{d} \left(\frac{1}{T} \right) \wedge \tilde{d} U + \frac{1}{T} \tilde{d}^2 U + \tilde{d} \left(\frac{1}{T} \right) \wedge \sum_i \bar{A}_i \tilde{d} a_i + \frac{1}{T} \sum_i \tilde{d} \bar{A}_i \wedge \tilde{d} a_i + \frac{1}{T} \sum_i \bar{A}_i \tilde{d}^2 a_i = \\ &= -\frac{\tilde{d} T \wedge \tilde{d} U}{T^2} - \frac{1}{T^2} \sum_i \bar{A}_i \tilde{d} T \wedge \tilde{d} a_i + \frac{1}{T} \sum_i \tilde{d} \bar{A}_i \wedge \tilde{d} a_i = \\ &= -\frac{\tilde{d} T}{T} \wedge \left(\frac{1}{T} \tilde{d} U + \frac{1}{T} \sum_i \bar{A}_i \tilde{d} a_i \right) + \frac{1}{T} \sum_i \tilde{d} \bar{A}_i \wedge \tilde{d} a_i. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Умножая это уравнение на $(-T)$ и учитывая определение внешнего дифференциала энтропии $\tilde{d} S$ (2.4), в результате имеем полученное ранее уравнение (1.6) (в нераскрытой форме), связывающее 2-формы соответствующих термодинамических переменных:

$$\tilde{d} T \wedge \tilde{d} S - \sum_{i=1}^m \tilde{d} \bar{A}_i \wedge \tilde{d} a_i = 0. \quad (2.7)$$

Основываясь на термодинамических принципах, рассмотрим систему, являющуюся диэлектриком или магнетиком и находящуюся во внешнем электромагнитном поле. Для простоты электрическое и магнитное поля будем исследовать отдельно.

Демонстрируя возможности исчисления внешних дифференциальных форм, вначале рассмотрим случай одновременного влияния на вещество электрического и магнитного полей. Следуя [15,17], в качестве параметров, характеризующих внешнее поле, возьмем совокупность проекций векторов индукции электрического и магнитного полей: $\mathbf{D} = \{D_x, D_y, D_z\}$,

$\mathbf{B} = \{B_x, B_y, B_z\}$. В этом случае внешние координаты обозначим как

$$a_i(x, y, z) = \{D_x, D_y, D_z; B_x, B_y, B_z\}. \quad (2.8)$$

Тогда сопряженные этим координатам обобщенные силы имеют вид

$$\bar{A}_i = -\frac{1}{4\pi} \{E_x, E_y, E_z; H_x, H_y, H_z\}. \quad (2.9)$$

Запишем известные соотношения, связывающие поляризационные свойства системы с внешними полями:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Согласно исчислению внешних дифференциальных форм (прил. 2), выражения (2.10) представляют собой 0-формы. После действия оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} на 0-формы получаем соответствующие 1-формы. Если полагать диэлектрическую и магнитную проницаемости (ϵ и μ) функциями координат, то будем иметь соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{d}\mathbf{D} &= \tilde{d}(\epsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \tilde{d}\epsilon + \epsilon \tilde{d}\mathbf{E} = \tilde{d}\mathbf{E} + 4\pi \tilde{d}\mathbf{P}, \\ \tilde{d}\mathbf{B} &= \tilde{d}(\mu \mathbf{H}) = \mathbf{H} \tilde{d}\mu + \mu \tilde{d}\mathbf{H} = \tilde{d}\mathbf{H} + 4\pi \tilde{d}\mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Следуя терминологии прил. 1, раскроем смысл элементарной работы:

$$\tilde{\delta}A = \sum_i \bar{A}_i \tilde{d}a_i = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (E_j \tilde{d}D_j + H_j \tilde{d}B_j). \quad (2.12)$$

С одной стороны, работа может быть определена как

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (E_j \tilde{d}(\epsilon E_j) + H_j \tilde{d}(\mu H_j)). \quad (2.13)$$

В упрощенном случае, когда диэлектрическая и магнитная проницаемости постоянны, это выражение приобретает вид

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 (\epsilon E_j \tilde{d}E_j + \mu H_j \tilde{d}H_j) = -\frac{1}{8\pi} (\tilde{d}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) + \tilde{d}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{B})). \quad (2.14)$$

В случае сонаправленности векторов напряженности и индукции электрического и магнитного полей оно выглядит таким образом:

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{8\pi} (\tilde{d}(|\mathbf{E}| \cdot |\mathbf{D}|) + \tilde{d}(|\mathbf{H}| \cdot |\mathbf{B}|)). \quad (2.15)$$

С другой стороны, согласно (2.10) элементарную работу можно записать в форме

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{4\pi} \sum_{j=1}^3 \{E_j (\tilde{d}E_j + 4\pi \tilde{d}P_j) + H_j (\tilde{d}H_j + 4\pi \tilde{d}M_j)\}. \quad (2.16)$$

Данную дифференциальную форму легко привести к виду

$$\tilde{\delta}A = -\frac{1}{8\pi} \tilde{d}(E^2 + H^2) - E_i \tilde{d}P_i - H_i \tilde{d}M_i =$$

$$= -\tilde{d}\left(\frac{E^2 + H^2}{8\pi}\right) - \tilde{d}(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mathcal{P}}) - \tilde{d}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) + \mathcal{P}_i \tilde{d}E_i + M_i \tilde{d}H_i. \quad (2.17)$$

Если подействовать на выражение (2.17) оператором внешнего дифференцирования, то в соответствии с прил. 2 получим 2-форму, определяющую работу электромагнитного поля над системой:

$$\tilde{d}(\tilde{\delta}A) = \tilde{d}\boldsymbol{\mathcal{P}} \wedge \tilde{d}\mathbf{E} + \tilde{d}\mathbf{M} \wedge \tilde{d}\mathbf{H}. \quad (2.18)$$

Аналогично 2-форма, характеризующая тепловые свойства системы, имеет вид

$$\tilde{d}(\tilde{\delta}Q) = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S. \quad (2.19)$$

В общем случае 2-форма внутренней энергии является линейной комбинацией соответствующих форм:

$$\tilde{d}^2U = \tilde{d}(\tilde{\delta}Q) + \tilde{d}(\tilde{\delta}A). \quad (2.20)$$

Отметим, что, вообще говоря, $\tilde{d}(\tilde{\delta}A) = \sum_i \tilde{d}\bar{A}_i \wedge \tilde{d}a_i$, где $a_i = \{V, \dots\}$. Более того, левая часть (2.20) в силу свойств функции U (см. прил. 1, 2) будет равна нулю. Это позволяет связать 2-формы, характеризующие свойства системы, единым соотношением (1.6).

3. Примеры применения внешних дифференциальных форм при исследовании термодинамических свойств простых систем, находящихся во внешних электромагнитных полях

Изучение методами термодинамики систем, находящихся во внешнем поле (в частности, электромагнитном), требует обоснования выбора переменных (прил. 1). В контексте вышеизложенного определим основное соотношение для 2-форм, характеризующих состояние системы, исходя из внешних дифференциалов термодинамических потенциалов. В этом смысле периформатируем дифференциальные формы прямого исчисления, приведенные в прил. 2. Тогда

$$\tilde{d}U = T\tilde{d}S - P\tilde{d}V - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i \tilde{d}a_i, \quad (3.1)$$

$$\tilde{d}F = \tilde{d}(U - TS), \quad (3.2)$$

$$\tilde{d}W = \tilde{d}\left(U + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i\right), \quad (3.3)$$

$$\tilde{d}G = \tilde{d}\left(F + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i\right). \quad (3.4)$$

Если (3.2)–(3.4) привести к виду, аналогичному (3.1), то из этих выражений повторным действием оператора внешнего дифференцирования также можно получить основное уравнение термодинамики (1.6), связывающее соответствующие 2-формы сопряженных переменных. При этом, если не раскрывать внешние дифференциалы в правых частях, то с помощью правил антикоммутации внешнего умножения получаем просто тождества, например:

$$\begin{aligned}\tilde{d}^2 F &= \tilde{d}^2 U - \tilde{d}^2 (TS) = 0 - \tilde{d} (S\tilde{d}T + T\tilde{d}S) = \\ &= -\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T - \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = -\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T + \tilde{d}S \wedge \tilde{d}T = 0.\end{aligned}$$

4. Простейшие примеры применения исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике

Рассмотрим систему, описываемую только тепловыми и механическими переменными. Тогда согласно (1.6) имеем

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S - \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = 0. \quad (4.1)$$

Будем считать, что $S = S(T, V)$, $P = P(T, V)$, т.е. они, будучи функциями, с точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм являются 0-формами. Действуя на них оператором внешнего дифференцирования, получим 1-формы вида

$$\begin{aligned}\tilde{d}S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V, \\ \tilde{d}P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V.\end{aligned} \quad (4.2)$$

Подставляя (4.2) в (4.1) и учитывая правила внешнего умножения и внешнего дифференцирования (прил. 2), приходим к такому уравнению:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V = 0. \quad (4.3)$$

Из (4.3) очевидным образом следует равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (4.4)$$

Данное соотношение – это не что иное, как известное соотношение Максвелла. С помощью метода якобианов его можно переписать в виде

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}$$

и далее привести к калибровочному соотношению

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (4.5)$$

Аналогично можно рассмотреть и другие варианты выбора независимых переменных, например переменные T , P и соответственно функции от них $S = S(T, P)$, $V = V(T, P)$ и т.п. [5–7]. Для этих случаев в соответствии со стандартной теорией термодинамических потенциалов имеем следующие соотношения Максвелла [11,12,16,18]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

каждое из которых методом якобианов может быть приведено к калибровке (4.5). Как показано выше, эти соотношения так же просто получаются в рамках исчисления внешних дифференциальных форм.

Отметим небольшой нюанс. При стандартном подходе при решении задач работают с одним из четырех потенциалов и соответственно выбирают одну из четырех пар независимых переменных. Если же применять внешние дифференциальные формы, то понятие потенциала не вводится, а значит, можно выбрать любую из шести в принципе возможных пар переменных, т.е. свобода выбора расширяется.

Наиболее общий подход при рассмотрении влияния электромагнитного поля на систему подразумевает работу в пространстве R^{16} переменных $(T, S; P, V; \mathbf{P}, \mathbf{E}; \mathbf{M}, \mathbf{H})$. Для однородной изотропной среды количество переменных сокращается до восьми: $(T, S; P, V; |\mathbf{P}|, |\mathbf{E}|; |\mathbf{M}|, |\mathbf{H}|)$.

С целью упрощения задачи будем работать отдельно с электрическим и магнитным полями, влияющими либо на тепловые, либо на механические свойства системы, т.е. будем работать в пространстве R^4 . Например, рассмотрим влияние магнитного поля на механические свойства магнетика, когда $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$. Тогда, очевидно, в (1.6) $\bar{A} = |\mathbf{H}|$, $a = |\mathbf{M}|$, и можно записать:

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V + \tilde{d}|\mathbf{M}| \wedge \tilde{d}|\mathbf{H}| = 0. \quad (4.6)$$

Пусть независимыми переменными являются $|\mathbf{H}|$ и V . Тогда в роли функций (0-форм) выступают $M = M(H, V)$ и $P = P(H, V)$. Подействуем на эти 0-формы оператором внешнего дифференцирования. Получаем

$$\begin{aligned} \tilde{d}M &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H + \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V, \\ \tilde{d}P &= \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Подставляя 1-формы (4.7) в уравнение (4.6) и, как и ранее, учитывая свойства операции внешнего умножения, имеем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V \tilde{d}H \wedge \tilde{d}V + \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H \tilde{d}V \wedge \tilde{d}H = 0,$$

откуда получаем соотношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H. \quad (4.8)$$

Формулу (4.8) согласно методологии якобианов [11,12,16] можно переписать в виде

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)}. \quad (4.9)$$

Последнее выражение стандартным образом приводится к калибровке

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, M)} = 1. \quad (4.10)$$

Если за независимые переменные выбрать пару (P, H) , то функциями (0-формами) окажутся объем $V = V(P, H)$ и магнитная поляризация $M = M(P, H)$.

Следуя стандартной схеме, имеем 1-формы $\tilde{d}V$ и $\tilde{d}M$. Подставляем их развернутый вид в уравнение (4.6) и после преобразований получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P = -\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H. \quad (4.11)$$

Данное равенство, так же, как предыдущее соотношение (4.8), легко сводится к той же калибровке (4.10). Иными словами, равенства (4.8) и (4.11) связаны простым преобразованием, осуществляющим переход от переменных (V, H) к (P, H) . Поскольку

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(H, P)} \frac{\partial(H, P)}{\partial(H, V)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H,$$

а

$$\frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(H, P)} \frac{\partial(H, P)}{\partial(V, H)} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_H,$$

то из равенства якобианов (4.9) следует равенство производных (4.11).

Таким образом, используя исчисление внешних дифференциальных форм, получаем соотношения, описывающие магнитоупругие свойства вещества. Аналогично можно определить электроупругие, термоэлектрические и термомагнитные свойства [5–7,11,12]. В принципе исчисление внешних дифференциальных форм позволяет описывать свойства системы и в пространстве переменных с размерностью $n > 4$.

Выводы

Показано, что применение формализма исчисления дифференциальных форм дает возможность подойти к рассмотрению физической реальности на более глубоком, фундаментальном уровне, поскольку этот формализм осно-

ван на базовых физико-математических принципах, которые затрагивают фундаментальную связь алгебры, геометрии и абстрактного линейного векторного пространства. На примере термодинамики продемонстрирована перспектива применения используемого в настоящей работе математического аппарата как в данном физическом направлении, так и в других физических дисциплинах.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Основные положения термодинамики и статистической физики

1.1. Некоторые аспекты аксиоматики термодинамики

В целях более объективного подхода к аспектам термодинамики с позиций внешних дифференциальных форм вначале выделим основополагающие принципы (постулаты) термодинамики, рассматриваемые в стандартной терминологии. Одно из исходных положений, являющееся обобщением опыта, относится к понятию изолированной системы, находящейся в предполагаемом равновесном состоянии. Считается, что подобное состояние макроскопически устойчиво [11].

Данное макросостояние системы характеризуется механическим поведением бесконечно большого числа непрерывнодвигающихся частиц, что является характерной особенностью теплового движения. Такое поведение макросистемы хорошо описывается методами статистической физики, которая во многом объясняет и дополняет феноменологические термодинамические положения и выводы, являясь обоснованием реальности существования вероятностных законов поведения макросистем.

Статистическая механика показывает, что термодинамика опирается на мир средних величин, где не последнюю роль играют флуктуации как отклонения макровеличин от их средних значений. Флуктуации подчеркивают ограниченность термодинамического языка. Их малостью обусловлена целесообразность термодинамики. В этом контексте ограниченность и относительность первого исходного положения, его приближенный характер обуславливают и одновременно объясняют нетождественность некоторых выводов термодинамики и статистической физики [11,16,17].

Подчеркнем, что термодинамика также ограничена условием замкнутости системы, необходимым для выполнения закона сохранения энергии, когда флуктуации ограничены. В то же время для условно замкнутых систем могут существовать условия, когда развитые большие флуктуации на достаточно большом промежутке времени могут поддерживать друг друга [11]. Более того, реально существует квазизамкнутость системы, поскольку взаимодействие подсистем существует всегда. В этом аспекте термодинамическая фаза как гомогенная часть гетерогенного состояния системы является условным, но весьма плодотворным понятием в рамках термодинамических концепций. Во многих случаях понятие фазы требует доопределения [19].

Второе, не менее важное, исходное положение термодинамики, которое также накладывает принципиальные ограничения на ее применение к реальным системам, состоит в следующем. Постулируется, что состояние термодинамического равновесия системы определяется не только так называемыми внешними параметрами a_i , но и величиной, характеризующей ее внутреннее состояние, которую называют температурой T . Согласно молекулярно-кинетической теории температура – это мера средней кинетической энергии хаотически двигающихся невзаимодействующих компонент системы, которые в простейшем случае представляют собой атомы или молекулы. Таким образом, второй постулат подчеркивает, что из внутренних параметров, являющихся функциями внешних, один из основных – это температура. Подчеркнем, что температура – термодинамически равновесный внутренний параметр, поскольку существует только у термодинамически равновесных систем, взаимодействием между которыми пренебрегают.

Наряду с температурой в термодинамике вводится понятие внутренней энергии, которая функционально зависит от внешних параметров и температуры: $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$. Согласно термодинамическим концепциям второе основополагающее положение можно сформулировать несколько иначе: внутреннее термодинамически равновесное состояние системы характеризуется внешними параметрами и внутренней энергией. Температуру же можно определить, зная внутреннюю энергию.

1.2. Начала термодинамики

Чтобы выразить начала термодинамики в терминах исчисления внешних дифференциальных форм, необходимо прежде всего сформулировать их с позиций методологии прямого дифференциального исчисления. Следует определить такие термодинамические понятия, как внутренняя энергия U , работа A , теплота Q , и связать их дифференциалы с точки зрения стандартного дифференциального исчисления. Это в дальнейшем упростит переход к исчислению внешних дифференциальных форм.

Внутренняя энергия системы представляет собой часть полной энергии, характеризующую механическое движение ее составляющих. Движение системы как целого в термодинамике не рассматривается. При этом внутренняя энергия зависит от внутренних координат и температуры, которые, в свою очередь, зависят от внешних координат. По характеру зависимости от переменных (аргументов) внутренняя энергия является функцией.

Работа A и количество теплоты Q , которые имеют размерность энергии, по своей сути не являются ее видами. Они олицетворяют собой два различных способа передачи энергии и характеризуют в термодинамике процессы энергообмена между системами, системой и термостатом, системой и средой. С позиций [17], среда включает термостат и окружение системы.

Работа и количество теплоты отличны от нуля только в результате физического процесса, в котором участвует система. Они зависят от пути пере-

хода системы из одного состояния в другое. В отличие от внутренней энергии, которая является функцией, работа и теплота, будучи результатами процессов, представляют собой функционалы. Это принципиальное различие проявляет себя соответствующим образом в стандартном дифференциальном исчислении, а именно внутренняя энергия при изменении аргументов изменяется как полный дифференциал. Иными словами, внутренняя энергия удовлетворяет условию полноты – равенству смешанных производных. Это соответствует понятию точности формы в исчислении внешних дифференциальных форм (прил. 2).

В то же время работа и теплота не удовлетворяют условию полноты, т.е. при дифференцировании они не являются полными дифференциалами. Поэтому с точки зрения исчисления внешних дифференциальных форм внутренняя энергия есть 0-форма, которая при повторном действии оператора \tilde{d} обращается в нуль. В то же время вторые внешние дифференциалы форм A и Q нуль не дают (прил. 2).

Таким образом, с точки зрения термодинамики состояние системы характеризуется соответствующей внутренней энергией, но этому состоянию нельзя приписать какое-либо определенное значение работы или теплоты. Следовательно, говорить о некотором запасе в системе теплоты или работы бессмысленно. Однако говорить о запасах внутренней энергии имеет смысл. В данном аспекте нелишне повторить, что особенности стандартной дифференциальной формы первого начала термодинамики (обычно называемого термодинамическим законом сохранения энергии) как раз и отражают то положение, что величины A и Q (в отличие от U) не являются функциями состояния. Другими словами, эти величины есть функции от пути («траектории») перехода системы из одного состояния в другое или, говоря языком математики, функционалы [11–18].

С точки зрения прямого дифференциального исчисления для равновесных систем с участием тепловых процессов первое начало определяется формулой

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1)$$

Уравнение (1) определяет баланс между теплом, полученным системой от термостата ($\delta Q > 0$), изменением ее внутренней энергии ($dU > 0$) и работой, совершаемой системой над внешними телами ($\delta A > 0$).

В уравнении (1) оператор внутреннего дифференцирования d применяют к функции $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$, подчеркивая тем самым ее полноту. Действие d на U определяется стандартной формулой

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} da_i. \quad (2)$$

В то же время оператор δ , являясь в определенном смысле усеченным оператором дифференцирования, не обладает полнотой обычного прямого

дифференциала, поскольку не содержит оператора дифференцирования по температуре. В этом контексте

$$\delta A(a_1, \dots, a_n, T) = \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (3)$$

Из уравнений (1)–(3), характеризующих первое начало термодинамики (закон сохранения энергии), видно, что изменение количества теплоты δQ , с одной стороны, представляет собой форму Пфаффа – линейную форму дифференциалов независимых переменных T, a_1, \dots, a_n , а с другой – равно сумме полного дифференциала dU и неполного δA . Поэтому форма Пфаффа для δQ , будучи неполным дифференциалом, не может быть сведена к какой-либо одной функции параметров T, a_1, \dots, a_n , от которых зависит состояние системы. Однако неполный дифференциал δQ , умноженный на интегральный множитель, позволяет ввести соответствующую функцию $S = S(a_1, \dots, a_n, T)$ от искомых обобщенных координат a_k , дающую полный дифференциал, которую называют энтропией [11–21].

В этом контексте энтропия, являясь полноценной функцией, зависящей от обобщенных координат и выделенной обобщенной силы T , может самостоятельно выступать и как термодинамический потенциал наряду с известными потенциалами (свободная и внутренняя энергии и т.д.) [11, 15, 17, 20, 21].

Введение энтропии позволяет сформулировать второе начало термодинамики для равновесных тепловых процессов, которое может быть записано в виде

$$\delta Q/T = dS.$$

С позиций обобщенных термодинамических сил и координат температура определяет термодинамическую силу, характеризующую меру средней кинетической энергии частиц системы, тогда как сопряженная ей термодинамическая координата (энтропия) – меру хаоса этого свободного движения. С точки зрения математической статистики энтропия соответствует числу способов распределения частиц по энергетическим уровням, каждому из которых можно приписать локальную температуру. Статистическое усреднение приводит к температуре в среднем. Введение энтропии как термодинамической координаты обусловлено аналогией между δQ и δA .

Объединяя первое и второе начала термодинамики, получаем уравнение

$$TdS = dU + \delta A, \quad (5)$$

которое традиционно используется для анализа состояния системы, находящейся в тех или иных условиях.

Подчеркнем еще раз, что в (5) оператор δ не действует на переменную T , поскольку, как было отмечено выше, δA не включает дифференциала температуры (см. (3)). В этом контексте правую часть выражения (5) в развернутом виде можно представить как

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} + A_i \right] da_i. \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно определить в общем виде как первые производные от энтропии по соответствующим переменным, так и смешанные вторые производные. Равенство последних диктуется условием полноты дифференциала энтропии.

В соответствии с принципами термодинамики данная дисциплина описывает идеализацию равновесных состояний системы. Другими словами, классическая термодинамика не рассматривает неравновесные состояния. В то же время в реальности мы сталкиваемся и с такими состояниями, которые могут быть близкими к равновесным. Их принято называть квазиравновесными. Существуют статические, квазистатические и динамические состояния. Предельным случаем последних, очевидно, являются статические состояния различной степени устойчивости, т.е. устойчивость характеризуется как динамическая или статическая. При этом взаимосвязь статической и динамической устойчивостей удобно рассматривать как предельный переход. Кроме того, согласно принципу относительности в зависимости от системы отсчета состояние системы предстает для наблюдателя или в статической, или в динамической форме. Особо отметим, что принцип относительности выполняется не всегда по той причине, что системы отсчета далеко не всегда являются инерциальными и замкнутыми.

Квазистатическая устойчивость – это квазиравновесное состояние с малыми флуктуациями, а статическая устойчивость – это отсутствие флуктуаций. Термодинамика и квантовая механика подчеркивают, что флуктуации присутствуют всегда в силу принципа неопределенности [11,12,16,17]. Таким образом, традиционно термодинамическое состояние является синонимом равновесного (квазистатического), когда внутренние параметры системы не меняются со временем и внутри системы как бы не наблюдается никаких макроскопических движений. Понятно, что правомерность такого подхода зависит от масштабов системы, т.е. от числа частиц и времени измерения.

Термодинамика работает исключительно со средними величинами, которые служат основными характеристиками системы. Если некоторые параметры (обобщенные координаты) системы изменяются со временем, то говорят о процессе непосредственного изменения параметров. Под процессами [11] понимаются виды выхода системы из состояния равновесия. Подчеркнем еще раз, что термодинамика изучает равновесные и квазиравновесные состояния, когда процессы являются условно квазистатическими [11]. Физическое условие квазиравновесного изменения какого-либо параметра a определяется неравенством $|\dot{a}| \ll \Delta a / T$.

При такой формулировке T – это время перехода из одного состояния в другое. Имеется в виду, что мгновенная скорость изменения параметра много меньше, чем средняя скорость такого изменения за достаточно длинный

отрезок времени. Другими словами, с точки зрения корпускулярной концепции траектория системы в фазовом пространстве непрерывна и плавна.

Определение интервала времени (периода) усреднения T имеет свои особенности, обусловленные поведением фазовых траекторий и соотношением данного интервала с временем наблюдения t и релаксации τ [17]. Понятия времени усреднения, наблюдения и релаксации зависят от условий решаемой задачи, предопределяющих и область дисциплин, используемых для ее решения. Вследствие этого возникают вопросы: когда следует применять термодинамику, статистическую физику или кинетику; какие состояния равновесия считать стабильными, а какие – метастабильными [17]? Многие нетривиальные вопросы, характеризующие среду, не могут быть однозначно решены методами термодинамики или статистической физики, поскольку часто решение лежит в области глубокого понимания физических процессов, обусловленных корреляционной связью микро- и макроскопии. Подобная корреляция всегда существует. Вместе с тем термодинамика подразумевает отсутствие корреляции между подсистемами, составляющими изучаемую систему. Это приводит к принципу аддитивности термодинамических величин.

В контексте вышеизложенного смысл изучения простых равновесных состояний и квазистатических процессов состоит в том, что для них важные характеристики системы имеют значения, близкие к средним. Это может рассматриваться как точка отсчета, нулевое приближение для исследования более сложных систем, для которых понятие средних термодинамических величин (в частности, температуры) не имеет настолько определяющего значения, как для простой системы [12]. В этом аспекте изучение вещества, находящегося в равновесном состоянии, играет роль своего рода предельной теории, которая определяет степень устойчивости системы по отношению к возмущениям.

1.3. Статистический подход в термодинамике

В целях адекватного понимания исчисления внешних дифференциальных форм кратко сформулируем некоторые существенные замечания, раскрывающие к тому же фактический смысл термодинамического подхода, придерживаясь положений статистической физики, изложенных в [17].

Принято считать очевидным, что как время релаксации τ (вопрос определения которого, являясь одним из самых сложных в статистической физике, не может быть решен в общем виде), так и все прочие свойства системы (в скрытом виде) содержатся в ее гамильтониане $H(\dots p_i, \dots, q_i, \dots)$, где p_i, q_i – импульсы и координаты частиц системы. Стандартный подход состоит в рассмотрении системы, погруженной в термостат с гамильтонианом $H'(\dots p'_j, \dots, q'_j, \dots)$, число степеней свободы которого много больше числа степеней свободы системы. Система и термостат окружены средой (телами, действующими на них механическим или полемым способом). Принято

считать, что система много меньше термостата и ее средняя энергия много меньше энергии термостата: $H \ll H'$.

Как известно, термодинамика оперирует средними величинами, которые могут быть вычислены в статистической физике на основе канонического или микроканонического распределения. По определению, среднее значение величины $A(p, q)$ вычисляется по формуле

$$\bar{A} \equiv \int \dots \int W A(p, q) d\Gamma. \quad (7)$$

Здесь W – плотность вероятности распределения величины A , $d\Gamma = \prod_{i=1}^n \prod_{l=1}^3 dp_i^{(l)} dq_i^{(l)}$ – физически бесконечно малый элемент фазового пространства. Несколько новые нюансы смысла, связанные с более глубоким пониманием фазового пространства [12,16,17], данное выражение приобретает в исчислении внешних дифференциальных форм.

В статистической физике считается целесообразным использовать два класса распределений. Во-первых, это каноническое распределение (или распределение Гиббса):

$$W_{\text{canon}}(H) = C \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) = \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right), \quad (8)$$

где $C = \frac{1}{Z} = \exp\left(\frac{F}{\theta}\right)$ – нормировочная константа, $Z = \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\Gamma$ – статистическая сумма, $F = -\theta \ln Z$ – свободная энергия системы, H – гамильтониан системы, θ – модуль канонического распределения. Во-вторых, это микроканоническое распределение

$$W_{\text{micro}}(H) = C \delta(H - E), \quad (9)$$

где нормировочная константа $C = 1/\Omega(E)$, а $\Omega(E) = d\Gamma/dE$.

Подчеркнем, что для эргодических систем необходимым и достаточным условием равенства средних по времени и по ансамблю ($\bar{A}^t = \bar{A}^s$) является именно микроканоническое распределение, тогда как каноническое используется шире в силу своей простоты для вычислений.

Расчеты [17] показывают, что основная часть фазового пространства, доступного системе при взаимодействии с термостатом, соответствует энергии системы, близкой к экстремальной (наивероятнейшей, $H_0 = \bar{H} = E = -dF/d\theta$). Можно показать [17], что свободная энергия системы $F \approx \approx H_0 - \theta \ln \Omega(H_0)$, где величина $\ln \Omega(H_0)$ с точностью до множителя представляет собой энтропию системы. В термодинамике постулируется, а в статистической физике обосновывается, что перераспределение энергии между системой и термостатом осуществляется крайне редко – когда $\bar{H} \neq H_0$. Несмотря на то, что базовые концепции канонического и микроканонического

распределений отличаются, их применение дает практически одни и те же результаты. Удивительным фактом является то, что к эквивалентным результатам приводит использование понятий как изолированной системы, исключающей взаимодействие с окружением, так и системы, свободно обменивающейся энергией с термостатом. При этом отражаются крайние абстрактные положения, которые удовлетворяют требованиям соответственно микрораспределений и канонического распределений. Это позволяет предположить, что получаемые результаты будут справедливы и в промежуточных случаях, соответствующих реальным системам, которые в действительности не полностью изолированы, но их обмен энергией с окружением затруднен.

Вопрос о внешних параметрах и выполняемой системой работы в термодинамике требует дополнительного пояснения. В реальности система не изолирована, а взаимодействует как с термостатом, так и с внешними телами. Взаимодействие может осуществляться механическим (например, газ, находясь под поршнем, может сжиматься и, наоборот, газ, расширяясь, действует на поршень) и полевым (внешнее электромагнитное поле) способами. Во всех случаях, когда изменяются внешние условия, система может действовать на окружающие тела (термостат и среду) с некоторыми силами и совершать над ними работу. В соответствии с этим в целях статистического упорядочения вводятся координаты внешних по отношению к системе макротел a_1, a_2, \dots, a_m . При этом гамильтониан системы считается зависящим от этих внешних координат. В таком случае сила, с которой система действует на i -е тело, записывается как $A_i = -\partial H / \partial a_i$. Элемент работы, совершаемой

системой над внешними телами, равен $dA = \sum_{i=1}^m (-\partial H / \partial a_i) da_i = \sum_{i=1}^m A_i da_i$. При

этом под H надо понимать кинетическую энергию системы и общую потенциальную энергию системы и внешних тел. Поэтому сила A_i зависит не только от a_i , но и от всех p_i, q_i системы. Последние быстро меняются со временем. Предполагается, что все макротела обладают инерцией, поэтому воспринимают только средние по времени силы \bar{A}_i^t . Вводимый принцип эргодичности позволяет перейти от средних по времени к средним по совокупности (по ансамблю) [17]. В результате имеем

$$\bar{A}_i^t = \bar{A}_i^s = \left\langle \left(-\frac{\partial H}{\partial a_i} \right)_{\theta, a_{k \neq i}} \right\rangle = \left(-\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_{\theta, a_{k \neq i}}. \text{ Выделим очевидное неравенство}$$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle \neq \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial a_i}. \text{ Кроме этого, подчеркнем следующее. Принципы термодинамики в завуалированной форме как бы исключают взаимодействие под-$$

систем. В то же время эргодичность существует только при наличии взаимодействия как такового [17]. Следовательно, в статистической физике, а

значит, и в термодинамике под элементом работы, совершаемой системой, понимается величина $dA = \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = (-dF)_\theta$.

Подчеркнем еще один нюанс. Очевидно, вывод формулы $\bar{A}_i = -(\partial F / \partial a_i)_{\theta, a_{k \neq i}}$ предполагает, что плотность канонического распределения W_{canon} инвариантна по отношению к изменению внешних параметров (координат среды), что не соответствует действительности, но может быть принято как хорошее приближение. Нарушаемое равновесное состояние системы можно считать равновесным или квазиравновесным только при бесконечно медленном (как говорят, адиабатическом) изменении внешних параметров a_i . Для этого необходимо, чтобы за время T , в течение которого фазовая траектория системы покрывает плотной сетью главную часть доступного для системы фазового объема, внешние параметры существенно не изменились, т.е. $|\dot{a}_i T| \ll |a_i|$ [17]. Именно такие процессы изменения внешних условий называют квазистатическими или равновесными. Иногда говорят об адиабатических процессах, подразумевая очень медленное изменение внешних параметров a_i , когда система все-таки успевает приспособиться к новым условиям. По сути равновесное состояние остается квазиравновесным, когда со временем изменяются средние энергия и объем системы.

Таким образом, только для квазистатических или квазиравновесных процессов при усреднении можно пользоваться соответствующими равновесными функциями распределения. В этом случае мы имеем дело с равновесным (термодинамическим) состоянием системы, когда величина $\frac{1}{\theta} = \left(\frac{d \ln \Omega(H)}{dH} \right)_{H=H_0}$ является мерой средней кинетической энергии системы; $\ln \Omega(H_0) = S$ – энтропия (мера хаоса) системы. При этом именно для простых систем (однокомпонентных газов и т.д.) данные понятия имеют тот же смысл, что и в термодинамике. Для многокомпонентных систем определение этих понятий не столь тривиально [12].

Чтобы качественно понимать законы термодинамики отметим следующее. Правильное понимание первого начала термодинамики основывается на осмыслении таких понятий, как теплота и работа. Понятие теплоты подразумевает взаимодействие только между системой и термостатом, но не с внешними телами, в отличие от понятия работы. Поэтому, вводя изменение энергии термостата $-(d\bar{H}')_{a_i} = \delta Q$, говорят, что некоторое количество теплоты перешло от термостата к системе. Описывая взаимодействие системы, термостата и внешних тел, говорят, что количество теплоты, полученное системой от термостата, идет на увеличение внутренней энергии системы и на работу, произведенную этой же системой над внешними телами. Именно

это и есть первое начало (закон) термодинамики, запись которого в виде формулы отражает соответствующий энергетический баланс:

$$\delta Q = dU + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = dU + \delta \bar{A}. \quad (10)$$

Если представить этот баланс в форме $\delta \bar{A} = \delta Q - dU$, то становится очевидным, что $\bar{A}_i \neq -(\partial U / \partial a_i)$. Данная формула энергетического баланса подразумевает, что работа совершается как за счет уменьшения внутренней энергии, так и вследствие получения системой тепла. Очевидно, только в случае отсутствия теплообмена ($\delta Q = 0$), означающего, что система помещена в адиабатическую оболочку или теплоизолирована, имеем $\delta \bar{A} = -dU$ или $\bar{A}_i = -(\partial U / \partial a_i)_{\delta Q=0}$.

Еще раз подчеркнем различие между работой и количеством теплоты. Очевидно, согласно термодинамическим принципам $\delta \bar{A}$ и $-\delta Q$ определяют количество энергии, отданной системой соответственно внешним телам и термостату. В то же время если внешняя работа зависит от взаимодействия системы с небольшим числом макроскопических тел, характеризуемых обобщенными координатами a_i (например, $a_1 = V$ и т.д.), то теплота $-\delta Q$ означает отдачу соответствующей энергии термостату, который обладает огромным числом степеней свободы порядка числа частиц. Подразумевается, что энергия $-\delta Q$ в простом варианте перераспределяется между большим числом частиц хаотическим образом. При этом если движение макротел можно контролировать (например, изменяя объем системы), то следить за изменением всех внутренних координат термостата p'_i, q'_i и непосредственно знать и использовать в расчетах энергию каждой частицы невозможно. Поэтому мы и прибегаем к статистике.

Таким образом, очевидно, $\delta \bar{A}_i = -(dF)_{\delta Q=0}$ не является полным дифференциалом функции $F = F(\theta, a_i)$, а только его частью. Следовательно, конечная работа, произведенная системой при переходе ее из состояния 1 в

состояние 2, определяется интегралом $A_{12} = \int_1^2 \delta \bar{A}$, величина которого зависит

от способа перехода («траектории») из состояния 1 в состояние 2. В отношении изменения переданного тепла отметим, что в соответствии с формулой $\delta Q = -d\bar{H}'$ (когда гамильтониан термостата зависит только от переменных p'_i, q'_i , а не от θ и a_i) величина δQ зависит только от переменных термостата, а не от характеристик системы. То обстоятельство, что в соответствии с принятой формулировкой $\delta Q = -d\bar{H}' = dH_0 + \delta \bar{A}$ теплота оказывается выраженной через переменные системы, связано только с тем фактом, что полная энергия (системы, термостата и внешних тел) сохраняется. Поэтому

не существует ни функции состояния Q , ни функции состояния \bar{A} , вариации которых $\delta\bar{A}$ и δQ были бы стандартными полными дифференциалами. В результате $\delta\bar{A}$ и δQ представляют собой некоторые линейные дифференциальные формы переменных θ и a_i , и интеграл от данных форм зависит от пути интегрирования. Иными словами, Q и \bar{A} есть функционалы, а не функции. В то же время внутренняя энергия $U = \bar{H}$ является функцией от этих же переменных θ и a_i , а dU – полный дифференциал, который может быть выражен разностью вариаций $\delta\bar{A}$ и δQ . В такой транскрипции под первым началом термодинамики понимается следующее утверждение: изменение внутренней энергии представляет собой полный дифференциал: $dU = \delta Q - \delta\bar{A}$. Принимается, что $\delta\bar{A} > 0$, когда система совершает работу, и $\delta Q > 0$, когда она же получает тепло от термостата. При этом, как считается [17], теплота и работа – первичные понятия, а внутренняя энергия – вторичное.

1.4. Метод термодинамических потенциалов в традиционном изложении

Термодинамика раскрывает свое академическое значение как адекватная наука посредством статистической теории, которая удобной стандартизацией дает возможность получать простые термодинамические характеристические функции (потенциалы), позволяющие исследовать свойства различных равновесных систем. Так, вычислением статистической суммы или интеграла $Z = \int e^{-H/\theta} d\Gamma$ легко находится свободная энергия Гельмгольца $F = -\theta \ln Z$, которая своим построением подчеркивает аддитивные принципы термодинамики. Наряду со свободной энергией столь же легко определяют и другие термодинамические потенциалы, используя которые простым дифференцированием получают соответствующие параметры системы, характеризующие ее свойства. В частности, зная соответствующую характеристическую функцию, можно получить внутреннюю энергию $U = -T^2 \partial(F/T) / \partial T$, энтропию $S = -(\partial F / \partial T)_V$, давление $P = -(\partial F / \partial V)_T$ и т.д. В общем случае, определяя функцию Гельмгольца как $F = U - TS$, легко найдем дифференциал свободной энергии

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i = -SdT - PdV - \sum_{i=2}^m \bar{A}_i da_i. \quad (11)$$

Очевидно, свободная энергия Гельмгольца является функцией независимых переменных T, V, a_i .

Решая уравнение (5) относительно dS , для дифференциала энтропии как термодинамического потенциала получаем

$$dS = (1/T)dU + (1/T) \sum_{i=1}^m \bar{A}_i da_i. \quad (12)$$

В форме термодинамического потенциала энтропия предстает как функция соответствующих независимых обобщенных переменных $S = S(U, V, a_i)$, дифференциал которой зависит от температуры как от параметра, вычисляемого стандартным образом как $1/T = (\partial S / \partial U)_{V, a_j}$, $(\partial S / \partial a_i)_{U, V, a_{j \neq i}} = \bar{A}_i / T$.

Если рассматривать энтальпию (тепловую функцию), то легко получить термодинамический потенциал тепловой функции в переменных S, P, \bar{A}_i . В этом случае энтальпия есть величина $W = U + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i$, а ее дифференциал имеет вид

$$dW = TdS + \sum_{i=1}^m a_i d\bar{A}_i = TdS + VdP + \sum_{i=2}^m a_i d\bar{A}_i. \quad (13)$$

Очевидно, здесь $a_i = (\partial W / \partial \bar{A}_i)_{S, P, \bar{A}_{j \neq i}}$, $T = (\partial W / \partial S)_{P, \bar{A}_i}$.

Наконец, термодинамический потенциал Гиббса, имеющий вид $G = F + \sum_{i=1}^m \bar{A}_i a_i$ и являющийся функцией независимых переменных T, P, \bar{A}_i , дает дифференциал в такой форме:

$$dG = -SdT + \sum_{i=1}^m a_i d\bar{A}_i = -SdT + VdP + \sum_{i=2}^m a_i d\bar{A}_i. \quad (14)$$

Из выражения (14) следует: $S = -(\partial G / \partial T)_{P, \bar{A}_i}$, $V = (\partial G / \partial P)_{T, \bar{A}_i}$, $a_j = (\partial G / \partial \bar{A}_i)_{T, P, \bar{A}_{i \neq j}}$. Важные дополнительные термодинамические соотно-

шения между характеристическими величинами, определяющими свойства системы, можно получить из дифференциальных соотношений, основываясь на условии полноты термодинамических потенциалов как функций независимых переменных. То есть на основе равенства смешанных вторых производных получаются так называемые соотношения Максвелла [11,12,14,18].

Очевидно, для определения термодинамических свойств системы, находящейся в тех или иных заданных условиях, когда некоторые параметры можно считать фиксированными, целесообразно использовать тот или иной потенциал.

1.5. Особенности взаимодействия внешнего электромагнитного поля с термодинамической системой в элементарном изложении

Включение в термодинамику внешнего поля (в частности, электромагнитного), действующего на систему, требует дополнительного пояснения [11,17,20,21].

Получим выражения для основных характеристических функций и их дифференциалов в традиционном подходе для систем, находящихся в статических электрическом и магнитном полях. Для этого необходимо определиться с выбором обобщенных внешних координат и соответствующих им обобщенных внешних сил. Как увидим впоследствии, поведение физических систем, на которые, кроме механических, действуют и другие силы, не зависит от выбора выражений для внутренней энергии и работы, обусловленных поляризацией. Особенно наглядно это проявляется в исчислении внешних дифференциальных форм. Как показывают излагаемая теория и выводы из нее, вопрос о выборе таких выражений не является существенным – при любом выборе получается один и тот же результат, определяющий свойства диэлектрика или магнетика в электромагнитном поле. Внешнее поле, проникая в диэлектрическую среду, вызывает поляризацию ее структурных элементов, обусловленную смещением зарядов, которое может быть описано как механическое смещение, а с квантовых позиций – как деформация электронных оболочек. В результате внешнее поле генерирует внутреннее поле, которое в электростатике (длинноволновой предел) характеризуется выражением $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, связывающим вектор смещения (индукции) и внешнее электрическое поле через диэлектрическую проницаемость. Последняя в общем случае является тензором.

В то же время индукция – это поле, обусловленное электронной плотностью вещества, которое приближенно можно представить состоящим из поля свободных и связанных зарядов (за вычетом зарядов ядер). Например, в металлах учитывается поле только свободных зарядов, а в кристаллах инертных газов – только связанных. Диэлектрик представляет собой промежуточный случай, когда учитывается и то, и другое. Это отражается в формуле $\text{div} \mathbf{D} = 4\pi \rho$ [16,17]. Если рассматривать систему как дискретный объект, индукция может быть выражена в виде $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$. Здесь \mathbf{P} – поляризация (поляризованность). При более детальном подходе внешнее поле, действующее на единицу объема системы, отличается от локального поля, реально обуславливающего поведение заряда в данной точке: $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + (4\pi/3)\gamma \mathbf{P}$. Для сферической или кубической симметрии $\gamma = 1$, а при другом типе симметрии $\gamma \neq 1$. Последний случай реализуется, например, в сегнетоэлектрике для некоторых типов ионов [23,29].

Согласно физике твердого тела и теории электричества [11,16,17,21,23] описание поляризационных свойств системы основано на следующих положениях.

Известно, что элементарная работа, которая совершается при движении зарядов, создающих поле в диэлектрике, и отнесена к объему последнего, равна [20,21]:

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} (\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}). \quad (15)$$

В изотропном случае она соответствует

$$\delta A = -\frac{1}{4\pi} E dD. \quad (16)$$

Однако величина индукции \mathbf{D} , выступающая в данном случае в качестве внешнего параметра, не является таковым для самой системы (диэлектрика). Поэтому удельная работа δA не является совершаемой при поляризации диэлектрика реальной работой, как говорят, в собственном смысле [11]. То есть это не та работа, которая идет на создание поляризации вещества, обусловленной смещением зарядов в диэлектрике, и на образование преимущественной ориентации диполей. Чтобы определить реальную работу по поляризации диэлектрика (в собственном смысле, по терминологии [11]), следует преобразовать выражение (16) к виду, в котором независимой переменной (координатой) служит внешний параметр диэлектрика – напряженность электрического поля \mathbf{E} .

Особенностью термодинамического описания влияния внешнего поля на вещество является то обстоятельство, что внешнему параметру (напряженности поля) \mathbf{E} соответствуют два внутренних параметра (обобщенные силы) – поляризация \mathbf{P} и вектор смещения (индукция) \mathbf{D} . Поэтому подчеркнем еще раз, что подобное описание больше соответствует реальности, чем формулы (15), (16) [15,16]. Таким образом, при расчете работы в собственном смысле требуется исходить из того, что внешнему параметру \mathbf{E} соответствуют сопряженные ему величины \mathbf{P} и \mathbf{D} .

Следуя общепринятым положениям [11], необходимо учитывать, что поляризация диэлектрика в поле связана с появлением дополнительной потенциальной энергии – $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E})$, поэтому за работу по поляризации диэлектрика в собственном смысле обычно принимается величина

$$\delta A_c = \mathbf{P} d\mathbf{E} - d(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}) = -E d\mathbf{P} = \delta A + d(E^2/8\pi). \quad (17)$$

В этих равенствах учитывается, что $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, а также формула (16).

Стандартный подход к рассмотрению влияния на вещество (систему) внешних статических (или медленно меняющихся) силовых полей \mathbf{E} , \mathbf{H} основывается на том, что эти поля генерируются внешними зарядами или магнитами. Их пространственные координаты принимаются за обобщенные внешние координаты. Термодинамические величины системы определяются этими полями [11,17,21].

При рассмотрении влияния внешнего электростатического поля на систему предполагается [17], что заряды, создающие это поле, распределены в пространстве с плотностью $\rho = \rho(x, y, z)$. Они связаны с вектором индукции уравнением $\text{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho$. Электронная плотность ρ создает потенциал $\varphi(x, y, z)$, который связан с напряженностью электрического поля соотношением $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. Согласно [17] гипотетически допускается, что в каждый элемент объема dV из бесконечности вносится элементарный заряд $\delta\rho dV$. При этом совершается работа против электростатических сил, которая идет

на увеличение энергии системы и на работу, совершаемую системой (с обратным знаком). Такая работа записывается в стандартном виде

$$\delta A = - \int \varphi \delta \rho dV. \quad (18)$$

Путем хорошо известных преобразований данное выражение приводится к виду

$$\delta A = - \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} dV. \quad (19)$$

Отметим, что эта формула фактически совпадает с формулой (16). Если следовать схеме [17], то в целях удобства в качестве внешних параметров (обобщенных координат) a_i можно взять компоненты вектора индукции

$D_i(x, y, z)$, $i = x, y, z$. Тогда величины $-\frac{1}{4\pi} E_i(x, y, z)$ есть обобщенные силы A_i .

Определение зависимости свободной энергии системы от внешних параметров проводится стандартными термодинамическими методами. В частности, в простейшем случае изотропной системы, когда $D = \varepsilon E$ (ε – диэлектрическая проницаемость), $A_i = -(\partial f / \partial a_i)$, где f – плотность свободной энергии. Таким образом, на основании известных положений $A_i = -\frac{\partial f}{\partial D_i} = \frac{E_i}{4\pi} = \frac{D_i}{4\pi\varepsilon}$. Интегрирование дает

$$f = \int \frac{\partial f}{\partial D_i} dD_i = f_0(T, V) + \sum_{i=1}^3 \frac{D_i^2}{8\pi\varepsilon} = f_0(T, V) + \frac{|\mathbf{D}|^2}{8\pi\varepsilon}. \quad (20)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для магнитного поля, заменив напряженность электрического поля \mathbf{E} на напряженность магнитного поля \mathbf{H} , а электрическую индукцию \mathbf{D} – на магнитную \mathbf{B} . В общем изотропном случае, вводя магнитную проницаемость μ , плотность свободной энергии можно записать в виде

$$f = f_0(T, V) + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\mathbf{D}^2}{\varepsilon} + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu} \right). \quad (21)$$

Поскольку полная свободная энергия системы $F = \int f dV$, в принципе необходимо знать зависимость от координат x, y, z индукций \mathbf{D} и \mathbf{B} , а при более детальном подходе – еще и диэлектрической, и магнитной проницаемостей. Стандартные определения энтропии и средней внутренней энергии вещества (системы) таковы:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D^2}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \frac{B^2}{\mu^2} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right),$$

$$u = f + Ts = f_0 - T \frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{D^2}{\varepsilon} \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) + \frac{B^2}{\mu} \left(1 + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \right\} = \quad (22)$$

$$= u_0 + \frac{1}{8\pi}(ED + HB) + \frac{1}{8\pi} \left\{ E^2 T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + H^2 T \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\}.$$

Из формулы (22) следует, что обычное для электростатики понимание электрического поля [17,22] применимо только в случае пренебрежения температурной зависимостью диэлектрической и магнитной проницаемостей вещества. Как показывает термодинамика, в более общем случае величина u в (22) не является внутренней энергией, а соответствует свободной энергии системы.

Согласно [21] удельная работа в расчете на единицу объема диэлектрика определяется как

$$\delta A_v = -\mathcal{P}(\mathbf{E})d\mathbf{E}, \quad (23)$$

где $d\mathbf{E}$ – изменение среднего поля в данной точке диэлектрика при его смещении на величину $\delta \mathbf{R}$. С другой стороны, элементарная работа, учитывающая поляризацию диэлектрика во внешнем поле, равна

$$\delta A'_v = \mathbf{E}(\mathcal{P})d\mathcal{P}. \quad (24)$$

Определим эту работу с той точки зрения, что внешнее поле, в которое помещен диэлектрик, создается внешними зарядами. Для простоты предположим, что диэлектрик окружен проводником с зарядом e , создающим потенциал φ и поле \mathbf{E} . Работа по переносу единичного заряда из бесконечности на поверхность проводника (в точку с координатами x, y, z) описывается формулой

$$\delta A = \varphi(x, y, z)\delta e = \varphi(x, y, z)\rho(x, y, z)dV. \quad (25)$$

Преобразование (25) к виду, содержащему величины, характеризующие поле вокруг проводника (в диэлектрике), приводит к выражению для удельной работы [21]:

$$\delta A''_v = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D}. \quad (26)$$

Отсюда следует, что полная работа по переносу единичного заряда

$$\delta A = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \delta \mathbf{D} dV. \quad (27)$$

Поскольку вектор электрической индукции $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathcal{P}$, уравнение (27) легко преобразуется к виду

$$\delta A''_v = d \left(\frac{E^2}{8\pi} \right) + \delta A'_v = d \left(\frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{8\pi\varepsilon} \right) + \delta A'_v. \quad (28)$$

Данное выражение включает известное из электродинамики слагаемое – плотность энергии электрического поля.

Аналогично магнитное поле $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ вне своих источников (токов, постоянных магнитов и т.д.), как считается, ведет себя подобно электростатическому. Поэтому для описания работы магнитного поля над единицей объема

изотропного магнетика обычно используются выражения, аналогичные приведенным выше:

$$\delta A_v = -\mathbf{M}(\mathbf{H})d\mathbf{H}, \quad (29)$$

$$\delta A_v' = \mathbf{H}(\mathbf{M})d\mathbf{M}, \quad (30)$$

$$\delta A_v'' = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}d\mathbf{B} = d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + \mathbf{H}d\mathbf{M}. \quad (31)$$

Здесь $\mathbf{M}(\mathbf{H})$ – вектор намагниченности, \mathbf{B} – вектор магнитной индукции. Связь между ними и напряженностью внешнего магнитного поля описывается соотношением $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$.

Подводя итог беглому обзору основ термодинамики, подкрепленных выводами статистической физики, еще раз подчеркнем ее методологическую простоту и вместе с тем глубокое содержание, затрагивающее фундаментальные положения физической науки [11,12,16,17,20,21]. Статистическая физика раскрывает универсальность термодинамики [12]. Так, чтобы рассчитать свойства равновесного состояния системы, основываясь на положениях термодинамики и статистической физики, удобно первоначально определить статистическую сумму (интеграл) $Z = Z(\theta, \dots, a_i, \dots)$ и свободную энергию системы $F = F(\theta, \dots, a_i, \dots)$. Затем можно найти все прочие величины, характеризующие состояние системы, начиная, например, с внутренней энергии $U = U(\theta, \dots, a_i, \dots) = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{F}{\theta} \right)_{a_i}$. Здесь $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана.

Если следовать традициям прямого дифференциального исчисления, то пфаффовы формы характеристических функций в общем случае определены в пространстве n взаимозависимых переменных R^n . При этом соотношения между термодинамическими коэффициентами, проверяемые в эксперименте и определяющие свойства системы, традиционно рассматриваются в пространстве R^4 . Внешние дифференциальные формы демонстрируют эту взаимозависимость более наглядно.

В рамках такой демонстрации исследуем вопрос о влиянии внешнего статического электромагнитного поля на систему в представлении [15,16]. В этом случае пфаффовы формы дифференциалов термодинамических характеристических функций будут иметь вид

$$dU(S, V, \mathbf{E}, \mathbf{H}) = TdS - PdV - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (32)$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (33)$$

$$dW = d(U + PV) = TdS + VdP - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}, \quad (34)$$

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP - \mathcal{P} d\mathbf{E} - \mathbf{M}d\mathbf{H}. \quad (35)$$

Условие полноты характеристических функций позволяет установить связь между различными термодинамическими коэффициентами, характеризующими свойства системы. То есть, например, из равенства

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{...}, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{E} \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \mathbf{E}}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S}\right)_{...} \quad (36)$$

и других подобных ему получаем так называемые соотношения Максвелла.

Отметим, что первые производные от термодинамических потенциалов являются коэффициентами соответствующих пфаффовых форм (обобщенные координаты и силы), а вторые – тепловыми и механическими характеристиками вещества.

Для наглядности исследуем поочередно влияние магнитного поля на магнетики и электрического поля – на диэлектрики. Тогда, например, исходя из дифференциала внутренней энергии вида

$$dU = -PdV - \mathbf{M}d\mathbf{H} \quad (37)$$

(когда $S = \text{const}$, $\mathbf{E} = \text{const}$), имеем, по определению,

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathbf{H}}, \quad -\mathbf{M} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{H}}\right)_V. \quad (38)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{H} \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial \mathbf{H}}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial \mathbf{H}}\right) = -\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial V}\right)_{\mathbf{H}}. \quad (39)$$

В простейшем случае $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$, приравнявая согласно вышесказанному смешанные производные, получаем равенство

$$\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_V = \left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_H. \quad (40)$$

Применяя теорию якобианов, можно переписать это соотношение в виде

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(H, V)} = \frac{\partial(M, H)}{\partial(V, H)}. \quad (41)$$

Отсюда следует калибровочное соотношение

$$\frac{\partial(M, H)}{\partial(V, P)} = 1. \quad (42)$$

Очевидно, если векторы намагниченности и магнитного поля будут антипараллельны, то якобиан в последнем равенстве изменит знак.

Понятно, что подобные калибровочные соотношения получаются и в случае действия на диэлектрик только электростатического поля. Для их получения достаточно сделать замены $\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{P}$ и $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{E}$. Результат (для изотропного случая) будет таким:

$$\partial(\mathcal{P}, E) / \partial(V, P) = 1. \quad (43)$$

Символично, что в калибровке соответствующие сопряженные обобщенные координаты и силы располагаются друг под другом.

Аналогичные рассуждения можно провести, используя вместо внутренней энергии иные термодинамические потенциалы. Например, в случае магнетика во внешнем магнитном поле для производных энтальпии и потенциала Гиббса имеем

$$V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_{\mathbf{H}} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{\mathbf{H}}, \quad -\mathbf{M} = \left(\frac{\partial W}{\partial \mathbf{H}} \right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}} \right)_P. \quad (44)$$

Отсюда следует то же калибровочное соотношение (43), которое было получено выше.

Применение обычного дифференциального исчисления теряет свою простоту с увеличением количества переменных, тогда как исчисление внешних дифференциальных форм свободно от этого недостатка.

Приложение 2

Формализм исчисления внешних дифференциальных форм

2.1. Вводные определения, обозначения, символика, терминология

Будем придерживаться методологии [1–3].

Термин «векторное поле» означает правило, задающее вектор в каждой точке P многообразия M , принадлежащего пространству U размерности n .

Если в окрестности произвольной точки пространства U задана система координат $\{x^i\} = \{x^1, x^2, \dots, x^n\}$, то тем самым определен и координатный базис касательных векторов: $\left\{ \frac{\partial}{\partial x^i} \right\} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x^1}, \frac{\partial}{\partial x^2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x^n} \right\}$. Каждая точка имеет

свое касательное пространство. Векторное поле «выбирает» по одному вектору из каждого такого касательного пространства. По заданному полю можно найти интегральные кривые векторного поля (например, силовые линии для магнитного поля).

Система координат $\{x^i\}$ наряду с базисом векторных полей $\{\partial/\partial x^i\}$ определяет и семейство 1-форм, состоящее из «градиентов» $\{\tilde{d}x^i\}$. В отличие от векторов 1-формы обозначаются тильдой над буквой. Они образуют базис, дуальный координатному базису векторов:

$$\tilde{d}x^i \left(\frac{\partial}{\partial x^j} \right) \equiv \frac{\partial x^i}{\partial x^j} = \delta_j^i. \quad (1)$$

Приняты следующие соглашения по индексным обозначениям: компоненты векторов нумеруются верхними индексами (V^i), компоненты 1-форм – нижними (ω_j); базисные векторы нумеруются нижними индексами (e_i), базисные 1-формы – верхними ($\tilde{\omega}^j$). Свертка определяется как $\tilde{\omega} = V^j \omega_j$ либо $\tilde{\omega} = \omega_j \tilde{dx}^j$ (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование).

Заметим, что в пространстве с евклидовой геометрией в декартовом базисе между компонентами вектора и ассоциированной с ним 1-формой не существует принципиального различия. Поэтому в элементарных курсах векторной алгебры векторы и 1-формы не различают. В других случаях, отмеченных ниже, различие проявляется явно.

В контексте самых общих построений 1-формы и векторы – это примеры вырожденных тензоров типа (N/N') в точке P , которые определяются как линейные функции, аргументами которых служат N 1-форм и N' векторов, а значениями являются вещественные числа.

Таким образом, тензорное поле определяется правилом, согласно которому каждая точка соотносится с тензором типа (N/N') . В этом контексте скалярная функция (0-форма) соответствует тензору типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, вектор –

тензору типа $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, 1-форма – тензору типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. В руководствах по тензорной алгебре векторы часто называют «контравариантными векторами», а 1-формы – «ковариантными векторами». Эти названия указывают на то, как ведут себя компоненты соответствующих объектов при замене базиса.

Наглядным примером 1-форм является градиент функции. В матричной алгебре, если считать «векторами» столбцы (вектор-столбцы), то вектор-строки – это 1-формы. В квантовой механике аналогами векторов служат кет-векторы $|\psi\rangle$, а 1-формы – это бра-векторы $\langle\phi|$. Сверткой является величина $\langle\phi|\psi\rangle$.

В исчислении дифференциальных форм буква с тильдой (например, \tilde{p} , $\tilde{\alpha}$ и т.д.) всегда означает антисимметричный тензор. В этом контексте 1-формы $\tilde{\omega}$, $\tilde{\varphi}$, $\tilde{\alpha}$ и др. можно рассматривать как частный случай «вырождения» антисимметричных тензоров.

По определению, дифференциальная форма степени $p \geq 2$ или просто p -форма – это антисимметричный тензор типа $\begin{pmatrix} 0 \\ p \end{pmatrix}$.

Построение форм осуществляется простым способом: 2-формы можно строить из 1-форм при помощи операции взятия внешнего произведения \wedge . Данное построение аналогично получению из тензора типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}$ тензоров

типа $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ при помощи операции тензорного умножения \otimes . Так, если \tilde{p} и \tilde{q} – 1-формы, то внешнее произведение – это 2-форма $\tilde{\phi}$, определяемая формулой $\tilde{\phi} = \tilde{p} \wedge \tilde{q} \equiv \tilde{p} \otimes \tilde{q} - \tilde{q} \otimes \tilde{p} = -\tilde{q} \wedge \tilde{p}$. Имеет место очевидное соотношение $\tilde{p} \wedge \tilde{p} = 0$. В принципе, произвольную p -форму можно записать в виде линейной комбинации внешних произведений p базисных 1-форм (т.е. произвести «разложение» p -формы по базису 1-форм) [2].

2.2. Основные положения

В целях детализации используемого материала рассмотрим упорядоченный набор $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ из p векторов, следуя терминологии [3]. Пусть существует функция $a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$, сопоставляющая такому набору векторов вещественное число. Эту функцию называют полилинейной формой степени p (или p -формой), если она является линейной формой по каждому аргументу при фиксированных значениях остальных.

Искомую полилинейную форму называют знакопеременной (антисимметричной, кососимметричной, косой, внешней), если при перестановке любых двух аргументов она меняет знак: $a(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_p) = -a(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_p)$.

Представление произвольной полилинейной формы $a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p)$ в произвольном ортонормированном базисе $\{\mathbf{e}_i\}$, $i=1, \dots, n$ некоторого векторного пространства V размерности n определяется как

$$a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p) = \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_p=1}^n a_{i_1 \dots i_p} \xi_1^{i_1} \dots \xi_p^{i_p}$$

где $a_{i_1 \dots i_p} = a_{i_1 \dots i_p}(\mathbf{e}_{i_1}, \dots, \mathbf{e}_{i_p})$ – некоторые числа, $\{\xi_1^{i_1}, \dots, \xi_p^{i_p}\}$ – компоненты

векторов ξ в этом базисе: $\xi_k = \sum_{i=1}^n \xi_k^i \mathbf{e}_i$, $k=1, \dots, p$.

Частный случай – это полилинейные знакопеременные p -формы, которые могут быть представлены в виде разложения по указанному базису:

$$\omega = \omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p) = \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_p=1}^n \omega_{i_1 \dots i_p} \xi_1^{i_1} \dots \xi_p^{i_p}.$$

В таком варианте числа $\omega_{i_1 \dots i_p} = \omega_{i_1 \dots i_p}(\mathbf{e}_{i_1}, \dots, \mathbf{e}_{i_p})$ меняют знак при перестановке двух индексов.

Основная операция в теории знакопеременных форм – это операция внешнего умножения, которая требует пояснения.

Если рассмотреть полилинейную форму, представляющую собой простое произведение двух знакопеременных форм размерностей p и q :

$$a(\xi_1, \dots, \xi_{p+q}) = \omega^p(\xi_1, \dots, \xi_p) \omega^q(\xi_{p+1}, \dots, \xi_{p+q}),$$

то, вообще говоря, форма не является чисто знакопеременной, поскольку при перестановке аргументов ξ_i и ξ_j (где $1 \leq i \leq p$, $p+1 \leq j \leq p+q$) результирующая форма в принципе может изменить свое значение и по модулю, а не просто поменять знак (т.е. не быть знакопеременной). Именно данное обстоятельство и обусловило необходимость введения внешнего произведения.

Это понятие непосредственно связано с теорией перестановок [3]. Пусть $\sigma(k)$ – некоторая перестановка набора чисел $k = \{1, \dots, m\}$. Множество всех $m!$ таких перестановок обозначают Σ_m . Для двух различных перестановок из этого множества σ и τ существует их суперпозиция $\sigma\tau \in \Sigma_m$. Для каждой перестановки σ существует обратная перестановка σ^{-1} , такая, что $\sigma\sigma^{-1} = \sigma\sigma^{-1} = \varepsilon$, где ε – тождественная перестановка. Перестановка только двух чисел из набора, оставляющая остальные числа на своих местах, называется транспозицией. Для транспозиции $\sigma = \sigma^{-1}$. Любую перестановку можно разложить на транспозиции, при этом их число в разложении не зависит от способа разложения. Четность числа транспозиций в разложении перестановки называется четностью этой перестановки.

Таким образом, внешним произведением $\omega = \omega^p \wedge \omega^q$ форм ω^p и ω^q называется форма $\omega^p \wedge \omega^q = \omega(\xi_1, \dots, \xi_{p+q}) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma a$. Здесь σa – функция $(p+q)$ -векторов, получаемая из функции a тех же векторов (определенной выше) путем перестановки σ аргументов функции; $\text{sgn}(\sigma) = 1$, если перестановка четная, и $\text{sgn}(\sigma) = -1$, если нечетная. Суммирование ведется по всем перестановкам.

В качестве простых примеров внешнего произведения можно рассмотреть произведение двух линейных 1-форм, которое дает билинейную форму:

$$f(\xi_1) \wedge g(\xi_2) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma f(\xi_1) g(\xi_2) = f(\xi_1) g(\xi_2) - f(\xi_2) g(\xi_1).$$

Внешнее произведение 1-формы и q -формы при $q > 1$ будет формой степени $q+1$ вида

$$\begin{aligned} \omega(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_q) &= f(\xi_0) \wedge g(\xi_1, \dots, \xi_q) = \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \cdot \sigma f(\xi_0) g(\xi_1, \dots, \xi_q) = \\ &= \sum_{i=0}^q (-1)^i f(\xi_i) g(\xi_0, \dots, \xi_{i-1}, \xi_{i+1}, \dots, \xi_q). \end{aligned}$$

Итак, по определению, p -линейная форма $\tilde{\varphi}$ есть линейная функция от p -векторов. Число p – это порядок формы, а сама φ – это полилинейная форма порядка p . Если сама полилинейная форма является знакопеременной, то φ – это внешняя p -форма. Каждая линейная 1-форма ($p = 1$) является внешней; внешние 0-формы ($p = 0$) – это, по определению, действительные числа.

Схематически в большинстве случаев физика и математика оперируют буквой T , обозначающей некоторое действительное пространство касательных векторов. Символом T^p обозначают p -кратное декартово произведение пространства T на себя – множество всех p -наборов векторов пространства T (ξ_1, \dots, ξ_p) . Символом T^* обозначается сопряженное пространство (аналог прямого и обратного пространства в физике твердого тела) или векторное пространство линейных форм в пространстве T [1–8].

Для каждого p внешние p -формы образуют действительное векторное пространство E^p , называемое p -кратным гассмановым произведением над пространством T . При этом E^0 – это R , а E^1 – это T^* . Подчеркнем, что внешнее умножение отображает декартово произведение $E^p \times E^q$ в пространство E^{p+q} , т.е. внешнее произведение форм $\varphi(p) \wedge \psi(q)$, представляя собой внешнюю $(p+q)$ -форму, при $p > 0$ и $q > 0$ не лежит в пространствах E^p и E^q .

2.3. Конкретизация и приложения

С методологической точки зрения формализм обращения с символикой внешних дифференциальных форм [1–10] много проще языка векторного исчисления.

По определению, дифференциальной формой степени p евклидова пространства размерности n называют дифференцируемую бесконечное число раз векторную функцию $\omega(x, dx)$ [3]. Координаты точек этого пространства обозначаются как $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$, векторами являются дифференциальные символы $dx = (dx_1, dx_2, \dots, dx_n)$. При каждом фиксированном x данная функция представляет собой знакпеременную p -форму [1–3]:

$$\omega(x, dx) = \sum_{i_1 < \dots < i_p} \omega_{i_1 \dots i_p}(x) dx^{i_1} \wedge \dots \wedge dx^{i_p}, \quad (2)$$

где $i_1 \dots i_p$ – индексы «упорядочения».

Чтобы подчеркнуть отличие дифференциальных форм и внешнего дифференцирования от стандартного дифференциального исчисления, иногда формы и их производные обозначают как φ , ψ или α , β , а внешние дифференциалы обозначают дифференциальным оператором с тильдой \tilde{d} , тогда $\tilde{d}\varphi$, $\tilde{d}\alpha$ – стандартные обозначения внешних дифференциалов от форм φ и α .

Алгебра дифференциальных форм формализована правилами обращения с операциями внешнего дифференцирования \tilde{d} и внешнего (антикоммутационного) умножения \wedge . Она более проста, но в то же время более эффективна и фундаментальна, чем векторное исчисление [1–10]. Множество всех форм любой степени, снабженных операцией антикоммутационного внешнего умножения, определяется как алгебра Грассмана [1–3].

Правило коммутации форм состоит в выполнении для форм $\varphi(p)$ и $\psi(q)$ степеней p и q соотношения

$$\varphi(p) \wedge \psi(q) = (-1)^{pq} \psi(q) \wedge \varphi(p). \quad (3)$$

Действие оператора \tilde{d} на формы высших степеней определяется по аналогии с его действием на 0-формы: при внешнем дифференцировании степень формы повышается на единицу (если φ есть p -форма, то $\tilde{d}\varphi$ есть $(p+1)$ -форма). При этом если $\tilde{d}\varphi$ – точная форма [1,2] (в обычном дифференциальном исчислении $d\varphi$ является полным дифференциалом), то операция повторного внешнего дифференцирования приводит к обращению формы в нуль: $\tilde{d}(\tilde{d}\varphi) = 0$.

Правила внешнего дифференцирования аналогичны правилам обычного с учетом антикоммутационных свойств операции \wedge , для которой выполняется правило

$$\tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = (\delta_{ij} - 1) \tilde{d}x_j \wedge \tilde{d}x_i, \quad (4)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Линейность внешних дифференциальных форм следует из соотношений

$$\begin{aligned} \tilde{d}(\lambda_1 \varphi(p) + \lambda_2 \psi(q)) &= \lambda_1 \tilde{d}\varphi(p) + \lambda_2 \tilde{d}\psi(q), \\ \tilde{d}(\lambda_1 \varphi(p) \wedge \lambda_2 \psi(q)) &= \lambda_1 \lambda_2 \left\{ \tilde{d}\varphi(p) \wedge \psi(q) + (-1)^p \varphi(p) \wedge \tilde{d}\psi(q) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где λ_1, λ_2 – вещественные числа.

Итак, последовательное рассмотрение дифференциальных форм опирается на следующие положения. Дифференциальная форма характеризуется размерностью формы или ее степенью p и размерностью (степенью) R^n евклидового пространства n . Число измерений пространства соответствует порядку или числу переменных многообразия, на котором определена форма. Выполняется очевидное соотношение $n \geq p$.

Нулевая дифференциальная форма (форма степени $p = 0$) представляет собой любую бесконечное число раз дифференцируемую функцию

$$\omega(x, \tilde{d}_0 x) = \omega(x, 0) = \omega(x) = f(x) = f(x^1, x^2, \dots, x^n). \quad (6)$$

Очевидно, в случае одномерного пространства $\omega(x) = f(x)$, в случае двух измерений $\omega(x) = \omega(x^1, x^2) = \omega(x, y) = f(x, y)$. Аналогично представляется 0-форма любой размерности пространства.

Дифференциальная форма первой степени ($p = 1$), или 1-форма, имеет вид

$$\omega(x, dx) = \sum_{j=1}^n \omega_j(x) \tilde{d}x_j. \quad (7)$$

В частности, когда $n = 1$, имеем линейную дифференциальную форму вида

$$\omega(x, \tilde{dx}) = f(x) \tilde{dx}. \quad (8)$$

Дифференциальная форма второй степени ($p = 2$), или 2-форма, имеет вид

$$\omega(x, \tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2) = \sum_{i < k} \omega_{ik}(x) \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_k. \quad (9)$$

В частности, для минимальной размерности пространства $n = p = 2$ имеем

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \tilde{\omega}(x, \tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2) = f(x) \begin{vmatrix} \tilde{dx}_1^1 & \tilde{dx}_1^2 \\ \tilde{dx}_2^1 & \tilde{dx}_2^2 \end{vmatrix}, \quad (10)$$

где $\mathbf{x} = (x^1, x^2)$, $\tilde{dx} = \tilde{dx}(\tilde{d}_1 x(\tilde{d}_1 x^1, \tilde{d}_1 x^2), \tilde{d}_2 x(\tilde{d}_2 x^1, \tilde{d}_2 x^2))$, определитель $\tilde{dx}_1^1 \tilde{dx}_2^2 - \tilde{dx}_1^2 \tilde{dx}_2^1$ равен элементу площади, соответствующему векторам $\tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2$.

Вариант, когда $n = p = 3$, координата $\mathbf{x} = x(x^1, x^2, x^3)$, $\tilde{dx} = \tilde{dx}(\tilde{d}_1 x(\tilde{d}_1 x^1, \tilde{d}_1 x^2, \tilde{d}_1 x^3), \tilde{d}_2 x(\tilde{d}_2 x^1, \tilde{d}_2 x^2, \tilde{d}_2 x^3), \tilde{d}_3 x(\tilde{d}_3 x^1, \tilde{d}_3 x^2, \tilde{d}_3 x^3))$ приводит нас к элементу объема, соответствующему векторам $\tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2, \tilde{dx}_3$, выраженному через детерминант, который умножается на соответствующую функцию от координат:

$$\tilde{\omega}(x, \tilde{dx}) = \tilde{\omega}(x, \tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2, \tilde{dx}_3) = f(x) \begin{vmatrix} \tilde{dx}_1^1 & \tilde{dx}_1^2 & \tilde{dx}_1^3 \\ \tilde{dx}_2^1 & \tilde{dx}_2^2 & \tilde{dx}_2^3 \\ \tilde{dx}_3^1 & \tilde{dx}_3^2 & \tilde{dx}_3^3 \end{vmatrix}. \quad (11)$$

Конкретизируем формализм дифференциальных форм для векторного поля. В связи с этим напомним, что внешним дифференциалом линейной дифференциальной формы ω степени p является дифференциал формы $\tilde{d}\omega$, определяемый соотношением

$$\tilde{d}\omega = \sum_{i_1, \dots, i_p} \tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} \wedge \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{d}\omega_{i_1 \dots i_p} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \omega_{i_1 \dots i_p}}{\partial x^k} \tilde{dx}_k. \quad (13)$$

Действие оператора \tilde{d} на дифференцируемую форму нулевой степени, когда $\omega(x) = f(x)$, формально совпадает с обычным дифференцированием:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial x^k} \tilde{dx}_k. \quad (14)$$

Вычисление внешнего дифференциала от линейной формы ($p = 1$) при $n > 1$ приводит нас к форме вида

$$\tilde{d}\omega(x, \tilde{d}x) = \tilde{d}\left(\sum_{i=1}^n \omega_i(x) \tilde{d}x_i\right) = \sum_{k < i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \omega_k}{\partial x^i}\right) \tilde{d}x_k \wedge \tilde{d}x_i. \quad (15)$$

В частности, когда $n = 2$, для 1-формы $\omega((x, y), \tilde{d}x, \tilde{d}y) = P(x, y)\tilde{d}x + Q(x, y)\tilde{d}y$ получим

$$\tilde{d}\omega = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (16)$$

Выделим правила, определяющие действие оператора внешнего дифференцирования на дифференциальные формы в контексте соответствующей привязки к размерности пространства n и формы p .

Действие оператора \tilde{d} на 0-форму ($p = 0$), определенную в одномерном пространстве R^1 , превращает 0-форму в 1-форму ($p = 1$). То есть в пространстве R^1 оператор \tilde{d} повышает степень формы при инвариантной размерности пространства, на котором она определена:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x) = \frac{df}{dx} \tilde{d}x. \quad (17)$$

Действие оператора \tilde{d} на 0-форму, определенную на n -мерном многообразии (в пространстве n переменных R^n), также превращает ее в 1-форму. Результат такого действия – линейная комбинация n дифференциальных слагаемых:

$$\tilde{d}\omega(x) = \tilde{d}f(x^1, \dots, x^n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x^i} \tilde{d}x_i. \quad (18)$$

Дифференциальные формы более высоких степеней ($p > 1$) порождаются либо внешним перемножением форм низших степеней, либо действием оператора внешнего дифференцирования на соответствующую форму степени, меньшей на единицу.

Например, если рассмотреть 1-форму в R^3 вида

$$\varphi = \omega((a_1, a_2, a_3), \tilde{d}x_1, \tilde{d}x_2, \tilde{d}x_3) = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3 \quad (19)$$

(где $a_i = a_i(x^1, x^2, x^3)$ – компоненты векторного поля \mathbf{a} , являющиеся функциями переменных пространства R^3), то действие оператора \tilde{d} переводит данную 1-форму в 2-форму в R^3 : Λ

$$\tilde{d}\varphi = c_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + c_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + c_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (20)$$

Здесь c_1, c_2, c_3 – компоненты вектора \mathbf{c} , которые определяются как

$$c_1 = \frac{\partial a_3}{\partial x^2} - \frac{\partial a_2}{\partial x^3}, \quad c_2 = \frac{\partial a_1}{\partial x^3} - \frac{\partial a_3}{\partial x^1}, \quad c_3 = \frac{\partial a_2}{\partial x^1} - \frac{\partial a_1}{\partial x^2}. \quad (21)$$

В традиционном векторном исчислении эти компоненты определяют ротор: $\mathbf{c} = \text{rota}$.

Если рассмотреть 2-форму в R^3

$$\psi = \omega((b_1, b_2, b_3), \tilde{dx}_1, \tilde{dx}_2, \tilde{dx}_3) = b_1 \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3 + b_2 \tilde{dx}_3 \wedge \tilde{dx}_1 + b_3 \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 \quad (22)$$

(где b_i – зависящие от x^1, x^2, x^3 компоненты некоторого вектора), то действие оператора внешнего дифференцирования на такую форму переводит ее в 3-форму в R^3 :

$$\tilde{d}\psi = c \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3. \quad (23)$$

Эта 3-форма характеризуется величиной

$$c = \frac{\partial b_1}{\partial x^1} + \frac{\partial b_2}{\partial x^2} + \frac{\partial b_3}{\partial x^3}, \quad (24)$$

которая в векторном анализе аналогична скаляру (дивергенции) $c = \text{div} \mathbf{b}$.

2.4. Формализм интегрирования

Формы связаны с элементом объема на n -мерном многообразии. В качестве формы объема можно выбрать любую n -форму. Выбор диктуется условиями задачи. Двумерная площадь – вырожденный объем трехмерного пространства.

Интегрирование функции на многообразии сводится по существу к умножению значения функции на объем малого координатного элемента, а затем – к суммированию полученных чисел.

Если $\tilde{\omega}$ – это n -форма в области U n -мерного многообразия M с координатами $\{x^1, x^2, \dots, x^n\}$, то существует такая функция $f(x^1, x^2, \dots, x^n)$, что $\tilde{\omega} = f \tilde{dx}^1 \wedge \dots \wedge \tilde{dx}^n$, а интеграл $\tilde{\omega}$ по U , по определению, есть величина

$$\int \tilde{\omega} \equiv \int f(x^1, \dots, x^n) dx^1 \dots dx^n \equiv \int f(x^1, \dots, x^n) \tilde{dx}^1 \wedge \dots \wedge \tilde{dx}^n. \quad (25)$$

В случае двух измерений на двумерном многообразии переменных λ, μ на языке дифференциальных форм интеграл будет иметь вид

$$\int \tilde{\omega} \equiv \int f(\lambda, \mu) d\lambda d\mu \equiv \int f(\lambda, \mu) \tilde{d}\lambda \wedge \tilde{d}\mu. \quad (26)$$

Замена переменных, или переход к новым координатам x, y , осуществляется по правилам внешнего дифференцирования сложных функций

$$\tilde{d}\lambda = \tilde{d}\lambda(x, y) = \frac{\partial \lambda}{\partial x} \tilde{d}x + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \tilde{d}y, \quad \tilde{d}\mu = \tilde{d}\mu(x, y) = \frac{\partial \mu}{\partial x} \tilde{d}x + \frac{\partial \mu}{\partial y} \tilde{d}y. \quad (27)$$

Учитывая антисимметричность оператора внешнего умножения Λ : $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y = -\tilde{d}y\Lambda\tilde{d}x$, $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}x = \tilde{d}y\Lambda\tilde{d}y = 0$, получаем переход от «площадки» $\tilde{d}\lambda\Lambda\tilde{d}\mu$ к $\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y$. В результате преобразований имеем

$$\tilde{d}\lambda\Lambda\tilde{d}\mu = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\tilde{d}x + \frac{\partial\lambda}{\partial y}\tilde{d}y \right) \Lambda \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\tilde{d}x + \frac{\partial\mu}{\partial y}\tilde{d}y \right) = \frac{\partial(\lambda,\mu)}{\partial(x,y)}\tilde{d}x\Lambda\tilde{d}y. \quad (28)$$

Таким образом, в исчислении дифференциальных форм интегралы от функции f по переменным λ, μ и x, y связаны традиционным способом – посредством якобиана перехода $\frac{\partial(\lambda,\mu)}{\partial(x,y)}$.

В то же время применение аппарата исчисления дифференциальных форм является чувствительным к выбору системы координат. Знак $\int \tilde{\omega}$, или знак якобиана, определяется базисом, который обусловлен исходной координатной системой. Другими словами, интеграл от формы $\tilde{\omega}$ зависит только от ориентации системы координат, а именно согласно общепринятому подходу следует опираться на один из двух базисов: «правый» или «левый».

Интегральные формулы традиционного векторного исчисления равносильны аналогичным интегральным формулировкам исчисления внешних дифференциальных форм. Так, соотношение из векторного анализа

$$\int_{\partial F} (\mathbf{a} \cdot d\mathbf{l}) = \int_F \text{rota} \cdot d\mathbf{S} \quad (29a)$$

соответствует

$$\int_{\partial F} \varphi = \int_F \tilde{d}\varphi, \quad (29b)$$

а формула

$$\int_{\partial G} (\mathbf{b} \cdot d\mathbf{S}) = \int_G \text{div} \mathbf{b} dx^1 dx^2 dx^3 \quad (30a)$$

аналогична

$$\int_{\partial G} \psi = \int_G \tilde{d}\psi. \quad (30b)$$

В приведенных формулах традиционные векторы в (29a) и (30a) соответствуют векторам исчисления форм в (29b) и (30b). Компоненты последних есть функции трех переменных (определенные в R^3).

2.5. Аспекты стандартного векторного и внешнего дифференциального исчислений в контексте теории поля

С целью более глубокого понимания фундаментальных основ такой математической дисциплины, как аппарат исчисления дифференциальных форм, коснемся формальных принципов стандартного векторного исчисления Гамильтона (ввел термины «скаляр», «вектор», «скалярное произведе-

ние», «внешнее произведение»), которые тесно связаны с математическим языком элементарных геометрических образов Грассмана (оперировал понятиями «линейный элемент», «плоскостной элемент», «внутреннее произведение», «внешнее произведение»). Эти принципы нашли применение в теории поля [4].

В стандартной теории поля понятия скаляра и вектора связывают с точками пространства, определяя тем самым скалярное и векторное поля. В частности, каждой точке x_1, x_2, x_3 трехмерного пространства R^3 соотносят определенный скаляр (функцию) $f(x_1, x_2, x_3)$, о которой говорят как о скалярном поле. Если же в этой точке прикладывается вектор \mathbf{a} с компонентами, зависящими от координат: $a_i(x_1, x_2, x_3)$, $i = 1, 2, 3$, то о совокупности этих векторов, характеризуемых полярной или аксиальной симметрией, говорят как о векторном поле.

Гамильтон показал, как проще всего описывать подобные полевые структуры методами стандартного дифференциального и интегрального исчисления. Основное положение подхода Гамильтона заключалось в том, что как дифференциалы $\{dx_1, dx_2, dx_3\}$, определяющие бесконечно малое перемещение точки в пространстве, так и дифференциальные символы $\left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right\}$ имеют характер компонент свободного вектора. То есть при переходе к новой системе координат старые компоненты переводятся в новые стандартным линейным преобразованием. Другими словами, с векторными символами $\left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right\}$ можно оперировать как с компонентами обычного вектора.

Путем символического «умножения» этого векторного символа Гамильтона на функцию $f(x_1, x_2, x_3)$, характеризующую скалярное поле, получаем вектор с компонентами $\left\{ \frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \frac{\partial f}{\partial x_3} \right\}$, который является векторным полем – градиентом исходного скалярного поля.

Изменение векторного поля \mathbf{a} в заданной точке пространства находится по правилам скалярного произведения, изначально называемого внутренним. Эта процедура определяет новое скалярное поле, называемое дивергенцией:

$$\text{div} \mathbf{a} = \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3}.$$

Стандартное векторное произведение двух векторов, определенное матричным способом, выражается, по терминологии Грассмана, через компоненты «плоскостного элемента». Векторное произведение сопоставляется с внешним умножением. По аналогии с обычным векторным исчислением внешнее умножение задает матрицу

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix},$$

из которой путем вычеркивания одного из столбцов можно составить три детерминанта:

$$\frac{\partial a_2}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2}.$$

Согласно геометрическим представлениям Грассмана они определяют некоторый «плоскостной элемент», другими словами, с позиции векторного исчисления Гамильтона, являются компонентами аксиального вектора. Этот вектор соответствует векторному полю аксиальной симметрии, называемому в традиционном векторном исчислении ротором (обозначается *rota*).

Таким образом, в упрощенном представлении формализация перехода от стандартного векторного исчисления к теории дифференциальных форм состоит в замене обычного дифференцирования d на внешнее дифференцирование \tilde{d} и введении операции \wedge , аналогичной векторному умножению. Каждая из этих операций обладает своими свойствами.

2.6. Особенности дифференциальных форм

Пфаффовы формы в пространстве R^2 применялись в термодинамике давно [1,2,11–18]. При этом использовалось стандартное дифференциальное исчисление. Основные свойства внешних дифференциальных форм отражены в прил. 1, 2. Отличие внешнего дифференциального исчисления от внутреннего, которое можно заметить во многих областях математики и физики [1–22], носит принципиальный характер. Наиболее наглядно это проявляется в дифференциальном, интегральном, векторном исчислениях, а наиболее эффективное применение находит в термодинамике.

Рассмотрим в пространстве R^2 переменных x, y пфаффову форму стандартного вида $\alpha = \alpha(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$, которая в исчислении внешних дифференциальных форм согласно [1–3] трансформируется в $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(x, y) = A(x, y)\tilde{d}x + B(x, y)\tilde{d}y$. Здесь коэффициенты $A(x, y)$ и $B(x, y)$ – по крайней мере дважды дифференцируемые функции; символы d и \tilde{d} – операторы внутреннего и внешнего дифференцирования соответственно (прил. 1, 2).

Сравнивая внешнее дифференцирование с внутренним, отметим следующий существенный фактор. Если рассматривать дифференциальное уравнение типа $dy/dx = f(x, y)$ с непрерывной правой частью, то ему можно поставить в соответствие непрерывную пфаффову форму вида $\alpha = dy - f(x, y)dx$ (т.е. $A(x, y) = 1$, $B(x, y) = -f(x, y)$). Данная дифференциальная форма имеет те же решения (множество точек x, y , в которых форма обращается в нуль), что и исходное дифференциальное уравнение (интегральные кривые). При этом решения пфаффовой формы могут и не являться инте-

гральными кривыми какого-либо дифференциального уравнения. То есть если дифференциальному уравнению всегда отвечает некая пфафова форма, то обратное может быть неверным. Так, например, решениями пфафовой формы $\alpha(x, y) = xdx + ydy$ служит семейство концентрических окружностей с центром в начале координат. Эти окружности не являются графиками никакой однозначной функции, способной служить решением дифференциального уравнения. Аналогичные утверждения верны и для внешнего дифференцирования.

Важными понятиями теории стандартных дифференциальных форм, которые в определенной мере переносятся на внешние дифференциальные формы, а в термодинамике играют первостепенную роль, являются такие понятия, как регулярность формы, ее полнота (иначе называемая точностью) и замкнутость [1–3].

Стандартная непрерывная пфафова форма в R^2 регулярна в точке $(x_0, y_0) \in G \subset R^2$, если хотя бы один из коэффициентов A или B отличен от нуля в этой точке. Особой называют точку, в которой форма α нерегулярна, т.е. $A = B = 0$.

В стандартном исчислении непрерывная пфафова форма называется полной или точной, если существует такая дифференцируемая функция $g = g(x, y)$, что $\alpha = dg$. В этом случае $A = \partial g / \partial x \equiv g_x$ и $B = \partial g / \partial y \equiv g_y$. Необходимым и достаточным условием полноты формы (которое называется также условием интегрируемости) является равенство смешанных производных $g_{xy} = g_{yx}$ ($A_y = B_x$). Если дифференциальная форма α является неполной, то ее можно сделать полной с помощью преобразования Эйлера. Для этого ее умножают на непрерывную функцию $h = h(x, y)$, называемую множителем Эйлера (интегрирующим множителем), который удовлетворяет соответствующему дифференциальному уравнению [1–3]. В результате дифференциальная форма $\varphi = h\alpha$ становится полной.

В качестве примера рассмотрим второе начало термодинамики, где фигурирует неполный дифференциал (пфафова форма) тепловой функции δQ , характеризующей теплообмен системы с термостатом. После умножения ее на интегрирующий множитель (обратную температуру T^{-1}) получаем полный дифференциал энтропии $dS = \delta Q / T$, который удовлетворяет условию полноты пфафовой формы: $\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x}$ (x, y – некоторые термодинамические переменные). Здесь $\alpha = \delta Q$, $h = T^{-1}$. В данном примере неполная пфафова форма есть $\alpha = \delta Q$, а полная – $\varphi = (1/T)\delta Q = dS$.

В исчислении внешних дифференциальных форм оперируют понятиями замкнутости и точности форм. Они заключаются в следующем. Если $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, то внешнюю дифференциальную форму $\tilde{\varphi}$ называют замкнутой (в локальном смысле, т.е. в точке). Форма $\tilde{\varphi}$ называется точной, если для нее существ-

вует такая дифференцируемая форма $\tilde{\psi}$, что $\tilde{d}\tilde{\psi} = \tilde{\phi}$. Из свойств оператора внешнего дифференцирования \tilde{d} как оператора, переводящего одну форму в другую по формуле $\tilde{\psi} = \tilde{d}\tilde{\phi}$, следует $\tilde{d}\tilde{\psi} = 0$ (если этот дифференциал существует) (прил. 1, 2).

Рассмотрим случай, когда внешняя дифференциальная форма в пространстве R^n ($n = 2, 3$) является замкнутой или точной.

В случае плоскости ($n = 2$) можно рассмотреть 1-форму (степени $p = 1$) вида $\tilde{\alpha} = A\tilde{d}x + B\tilde{d}y$. Если существует такая дважды дифференцируемая функция $f(x, y)$, что $A = \partial f / \partial x$, $B = \partial f / \partial y$, то эта форма является точной. Из определения замкнутости $\tilde{d}\tilde{\alpha} = 0$, антикоммутационных свойств операции внешнего умножения и свойств повторного применения оператора \tilde{d} (см. прил. 1, 2) после простых преобразований получим условие замкнутости формы $\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial x} = 0$ или $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.

По сути это известное условие интегрируемости дифференциальных уравнений в частных производных. Так, рассматривая систему дифференциальных уравнений в частных производных

$$\frac{\partial f}{\partial x} = A(x, y), \quad \frac{\partial f}{\partial y} = B(x, y),$$

перепишем ее в компактном виде

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = a_i,$$

где $x_i = \{x, y\}$, $a_i = \{A, B\}$, $i = 1, 2$. В свою очередь, это уравнение можно записать в свернутом виде

$$\tilde{d}f = \tilde{a},$$

где $\tilde{a} = a_x\tilde{d}x + a_y\tilde{d}y$ – это 1-форма с соответствующими компонентами.

Если f является решением последнего уравнения, то эта функция должна удовлетворять соотношению, которое получается из данного уравнения в результате повторного действия оператора \tilde{d} :

$$\tilde{d}(\tilde{d}f) = \tilde{d}a.$$

Левая часть этого выражения равна нулю в силу свойств внешнего дифференцирования (прил. 1, 2). Таким образом, мы имеем необходимое условие существования уравнения

$$\tilde{d}a = 0,$$

которое в компонентах согласно символике [2] имеет вид

$$a_{[i,j]} \equiv a_{i,j} - a_{j,i} = 0,$$

т.е.

$$\frac{\partial a_x}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial x} \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 0.$$

Каждая 2-форма ($p = 2$) на двумерном многообразии ($n = 2$), т.е. в R^2 , является замкнутой, поскольку ее внешний дифференциал, будучи 3-формой ($p = 3$), равен нулю в силу свойств внешнего дифференцирования. Другими словами, если 2-форма $\tilde{\varphi} = A\tilde{dx}\wedge\tilde{dy}$ такова, что $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$, то автоматически $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, так как $\tilde{d}\tilde{\varphi} = \tilde{d}(A\tilde{dx}\wedge\tilde{dy}) = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\tilde{dx} + \frac{\partial A}{\partial y}\tilde{dy}\right)\wedge\tilde{dx}\wedge\tilde{dy} = 0$. Положив $\tilde{\psi} = a\tilde{dx} + b\tilde{dy}$, из уравнения $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ получим дифференциальное уравнение в частных производных для коэффициентов $a(x, y)$ и $b(x, y)$ вида $\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial y} = A$.

В соответствии с вышеприведенным определением пфаффа 1-форма общего вида $\tilde{\varphi} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \tilde{dx}_i$ является точной, если существует дважды дифференцируемая функция f , для которой $\tilde{\varphi} = \tilde{d}f$ и $\varphi_i = \partial f / \partial x_i$. Когда $n = 3, p = 1$, к рассматриваемым формам можно применить язык традиционного векторного исчисления. На этом языке точная форма $\tilde{\varphi}$ соответствует потенциальному векторному полю, т.е. градиенту скалярного поля: $\boldsymbol{\varphi} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}\right) \equiv \nabla f$. Таким образом, чтобы 1-форма $\tilde{\varphi}$ была точной (на физическом языке – чтобы векторное поле $\boldsymbol{\varphi}$ было потенциальным), должно выполняться равенство $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, или $\tilde{d}\tilde{d}f = 0$. На языке прямого векторного анализа это условие потенциальности поля записывается в виде $\nabla \times \boldsymbol{\varphi} \equiv \text{rot} \boldsymbol{\varphi} = 0$ или в компонентах: $\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_2} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_1} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_3} - \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_2} = \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_1} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_3} = 0$.

В случае трехмерного пространства R^3 ($n = 3$) 2-форма ($p = 2$) общего вида $\tilde{\varphi} = \varphi_1 \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3 + \varphi_2 \tilde{dx}_3 \wedge \tilde{dx}_1 + \varphi_3 \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2$ с коэффициентами $\varphi_i = \varphi_i(x_1, x_2, x_3)$ является внешним дифференциалом пфаффовой формы $\tilde{\psi} = \psi_1 \tilde{dx}_1 + \psi_2 \tilde{dx}_2 + \psi_3 \tilde{dx}_3$ с коэффициентами $\psi_i = \psi_i(x_1, x_2, x_3)$ в том, и только в том случае, если из $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ следует $\varphi_1 = \frac{\partial \psi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \psi_2}{\partial x_3}$, $\varphi_2 = \frac{\partial \psi_1}{\partial x_3} - \frac{\partial \psi_3}{\partial x_1}$, $\varphi_3 = \frac{\partial \psi_2}{\partial x_1} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x_2}$. На языке стандартного векторного анализа это означает, что вектор $\boldsymbol{\psi}$ является векторным потенциалом поля $\boldsymbol{\varphi}$, который выражается формулой

$$\boldsymbol{\varphi} = \text{rot} \boldsymbol{\psi} \equiv [\nabla \boldsymbol{\psi}] \equiv \nabla \times \boldsymbol{\psi}.$$

Условие интегрируемости (существования решения соответствующих дифференциальных уравнений), записываемое на языке внешних дифференциальных форм в виде $\tilde{d}\tilde{\varphi} = 0$, приводит к соотношению

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \varphi_3}{\partial x_3} \equiv \operatorname{div} \Phi = 0.$$

Вариант $n = 3$, $p = 3$ соответствует следующему. Условие $\tilde{\varphi} = \tilde{d}\tilde{\psi}$ соединяет 2-форму ($n = 3$, $p = 2$) $\tilde{\psi} = \psi_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \psi_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + \psi_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2$ с 3-формой $\tilde{\varphi} = a \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3$, которая возникает в результате внешнего дифференцирования. В результате получается уравнение в частных производных вида $\frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi_3}{\partial x_3} = a$, которое на стандартном языке теории поля имеет вид $\operatorname{div} \Psi = a$.

1. Г. Грауэрт, И. Либ, В. Фишер, Дифференциальное и интегральное исчисление, Мир, Москва (1971).
2. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
3. В.А. Ильин, Э.Г. Позняк, Основы математического анализа, Т. 2, Наука, Москва (1973).
4. Ф. Клейн, Элементарная математика с точки зрения высшей, Т. 2. Геометрия, Наука, Москва (1987).
5. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, № 2, 6 (2017).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2(4), часть 1, 125 (2017).
7. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Матер. Междунар. научн. конфер. студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2017», Изд-во ДНУ, Донецк (2017), с. 183–185.
8. С.К. Водопьянов, Д.В. Исангулова, Исчисление внешних дифференциальных форм: Сборник задач и упражнений, Новосиб. гос. ун-т, Новосибирск (2012).
9. А.А. Виткин, Фундаментальные исследования № 8 (часть 7), 1571 (2014).
10. Н.С. Гусев, В.Л. Чернышев, Производная Ли, теорема Фробениуса, дифференциальные формы. Электронное учебное издание, МВТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (2011).
11. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
12. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
13. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
14. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
15. А.М. Федорченко, Введение к курсу статистической физики и термодинамики, Высшая школа, Киев (1973).
16. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
17. К.Б. Толпыго, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского ун-та, Киев (1966).
18. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
19. Б.Ф. Ормонт, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Высшая школа, Москва (1973).

20. М.А. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
21. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
22. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
23. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
24. К.Б. Толтыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950); Труды Ин-та физики АН УССР **5**, 28 (1954); УФЖ **2**, 242 (1957); УФЖ **4**, 72 (1959); ФТТ **3**, 943 (1961).
25. Г.А. Зарецкий, Т.И. Кучер, К.Б. Толтыго, УФЖ **20**, 924 (1975).
26. W. Cochran, Proc. Roy. Soc. **A253**, 260 (1959).
27. B.G. Dick, A.W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
28. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
29. Ф. Иона, Д. Ширани, Сегнетоэлектрические кристаллы, Мир, Москва (1965).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, D.A. Chervinskii

APPLICATION OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS. I. BASIC FRAMEWORKS OF THERMODYNAMICS AND THEORY OF POTENTIALS IN TERMS OF CALCULATION OF EXTERIOR DIFFERENTIAL FORMS

A review of the basic principles of calculation of exterior differential forms is presented in the paper. Application of mathematical apparatus to the thermodynamic differential forms is demonstrated. The used mathematical language is a result of evolution of standard vector analysis. It is shown in the paper that calculation of exterior differential forms allows physical concepts to describe physical phenomena more adequately (e.g., thermodynamic properties of a substance). By the example of thermodynamics, principles and effectiveness of calculation of exterior differential forms are illustrated. Possible use of the described mathematical apparatus is outlined, including wider abilities as compared to other mathematical physics methods applied to description of physical regularities. Generality of calculation of exterior differential forms, especially exterior multiplication and differentiation peculiarities are depicted. A series of standard thermodynamic problems is solved in new interpretation. In particular, simple complementary differential 2-forms of fundamental nature are obtained, which demonstrate mathematical compactness and physical interdetermination of thermodynamic variables describing thermal, mechanical and other properties of mono- and polyvariant systems. The methods of solution of the received equations are given. With basing on Pfaffian forms of the characteristic thermodynamic functions (i.e. potentials) in terms of exterior differential forms, some macroscopic properties of a homogeneous substance are described. It is shown that combination of calculation of differential forms and Jacobians method provides enhanced understanding of a problem to be solved.

Keywords: exterior differential forms, thermodynamic potentials, exterior multiplication, Maxwell's relations

PACS: 66.40.gd, 75.30.sg

В.И. Вальков¹, А.В. Головчан^{1,2}

БАРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИГАНТСКОГО МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СИСТЕМАХ С СИЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО И СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2017 года

Проведен теоретический анализ магнитокалорических свойств систем, обладающих магнитоупорядоченными переходами 1-го рода парамагнетизм–ферромагнетизм, в которых магнитоупорядоченная и разупорядоченная фазы обладают различными типами симметрии кристаллической решетки. Показано, что в зависимости от характера сочетания низкосимметричной ромбической R_{nma} и высокосимметричной гексагональной $R_{63}/m\bar{3}c$ фаз с ферромагнитным (FM) порядком взаимодействие между параметрами магнитного и структурного порядка может приводить к усилению или ослаблению магнитокалорических характеристик системы. Гидростатическое давление, которое может стимулировать или подавлять изоструктурный или магнитоупорядоченный переход, становится в этом случае инструментом управления величиной магнитокалорического эффекта (МКЭ).

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, пниктиды, полугейслеровы сплавы, магнитные фазовые переходы

Введение

Изменение температуры ΔT системы при ее адиабатическом намагничивании (размагничивании) называют магнитокалорическим эффектом [1]. В основе механизма МКЭ лежит сохранение полной энтропии системы $S(T, P, B)$ как функции температуры T , давления P и индукции магнитного поля B при изменении магнитного поля в адиабатических условиях. Так, при постоянном внешнем давлении изменение температуры ΔT пропорционально изменению магнитоактивной части энтропии $\Delta S_m(T, P, B)$:

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta S_m(T, P, \Delta B)}{C_{P,B}/T} = \frac{-[-S_m(T, P, 0) + S_m(T, P, B_0)]}{C_{P,B}/T}.$$

Для магнитоупорядоченных материалов, в частности ферромагнетиков, у которых FM-порядок возникает в результате магнитоструктурного перехода, максимальное значение ΔT достигается вблизи температуры перехода за счет включения в $\Delta S_m(T, P, B)$ дополнительных энтропийных вкладов [2].

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу магнитополевых изменений энтропии в системах, в которых температуры магнитных, структурных и магнитоструктурных переходов сильно зависят от внешнего давления.

Экспериментальные данные

Пниктиды на основе MnAs [3] и полугейслеровы германиды на основе MnNiGe (в частности, $\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{NiGe}$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{Fe}$) [5–7], $\text{MnCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Ge}$ [8] и др.) относятся к классу материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, действие которых основано на МКЭ, сопровождающем индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок. На фоне всех различий химического состава пниктидов и германидов стоит сфокусировать внимание на следующих общих важных особенностях этих систем.

1. При температурах ниже температуры кристаллизации высокотемпературное парамагнитное (PM) состояние реализуется в гексагональной кристаллической решетке типа $\text{NiAs}(\text{B8}_1)$ (пниктиды) и Ni_2In (германиды) с группой симметрии $P6_3/mmc$.

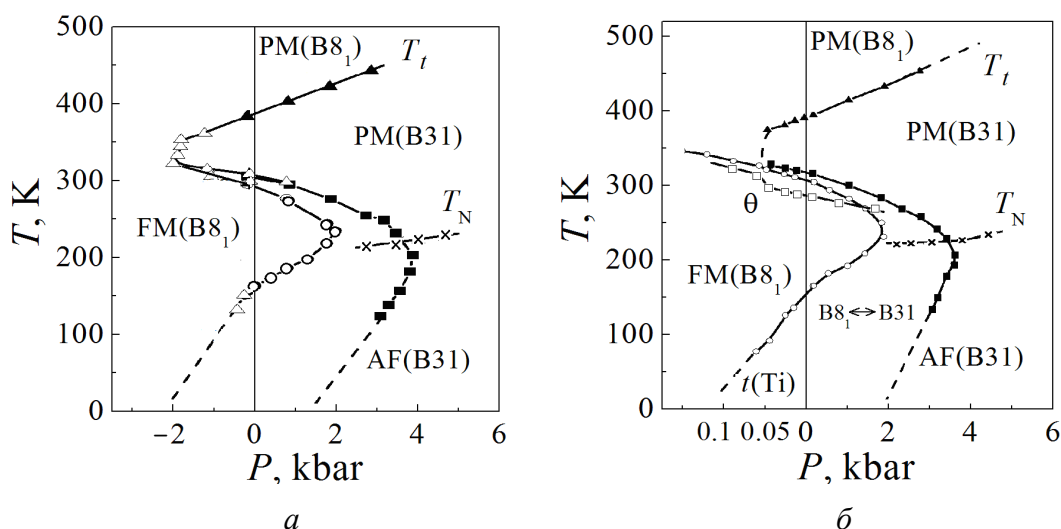


Рис. 1. Обобщенная P – T (а) и совмещенные x – T (б) магнитные фазовые диаграммы MnAs [9,10]: \circ , \blacksquare – температуры возникновения (исчезновения) фазы FM(B8₁) при фазовых переходах 1-го рода FM(B8₁) ↔ PM(B31) ($T_t > T > T_N$), FM(B8₁) ↔ AF(B31) ($T_N > T$); \blacktriangle – температуры T_t парамагнитного структурного перехода 2-го рода PM(B8₁) ↔ PM(B31); \triangle – температуры возникновения фазы FM(B8₁), найденные методом экстраполяции критических полей индуцирования переходов PM(B31) ↔ FM(B8₁), AF(B31) ↔ FM(B8₁) к нулевому полю; \times – температуры Нееля T_N ; \square – парамагнитная температура Кюри ($\theta = \theta_{\text{hex}}$)

2. Последующее понижение температуры вызывает структурные РМ-переходы типа смещения $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{orth})$. Эти переходы, приводящие к изменению симметрии решетки от гексагональной к ромбической (группа симметрии P_{nma}), реализуются как оптические смещения u_i ионов i из положений равновесия в гексагональной структуре [9,10]. Ромбическая структура имеет тип $\text{MnP}(\text{B31})$ (пниктиды), TiNiSi (германиды).

3. Переход к РМ-структуре типа $\text{MnP}(\text{B31})$ в пниктидах является переходом 2-го рода. При увеличении давления температура этого перехода T_t возрастает ($\partial T_t / \partial P \approx +4 \text{ K/kbar}$) [9] (рис. 1, а, б).

4. Напротив, возникновение ромбической РМ-структуры типа TiNiSi в германидах реализуется как переход 1-го рода и сопровождается гигантской объемной стрикцией $\sim 4\%$. Температуры лабильности T_{t_1} , T_{t_2} этих переходов понижаются с ростом давления $\partial T_{t_1} / \partial P > \partial T_{t_2} / \partial P \approx -23 \text{ K/kbar}$ [8] (рис. 2).

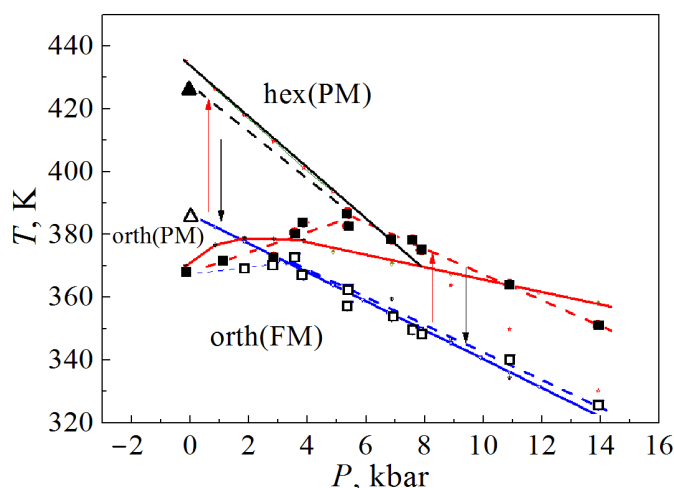


Рис. 2. Совмещенные экспериментальная (символы) и теоретическая (линии) P – T -диаграммы $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ [14]: \square (\blacksquare) – температуры возникновения (исчезновения) ромбической фазы FM(TiNiSi); Δ (\blacktriangle) – температуры T_{t_1} (T_{t_2}) возникновения (исчезновения) парамагнитной ромбической фазы PM(TiNiSi) при парамагнитном структурном переходе 1-го рода $\text{PM}(\text{Ni}_2\text{In}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{TiNiSi})$

5. Коренное различие между германидами и пниктидами проявляется в характере сопряжения FM-порядка с ромбической симметрией. В пниктидах при атмосферном давлении ромбическая структура не совместима с высокоспиновой ($\mu_h \approx 3.4\mu_B$) FM-фазой (рис. 3, а). В германидах возникновение ромбической симметрии в результате РМ-перехода 1-го рода $\text{PM}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PM}(P_{nma})$ способствует стабилизации высокоспинового FM-состояния FM(P_{nma}) (рис. 3, б). Согласно рис. 3, б РМ-температура Кюри ромбической фазы θ_{orth} , которая практически совпадает с температурой возникновения FM-порядка, превосходит РМ-температуру Кюри для гексагональ-

ной фазы θ_{hex} . В пниктидах, напротив, поведение обратной магнитной восприимчивости ($\partial\chi_{\text{orth}}^{-1}/\partial T < 0$) при температурах ниже температуры возникновения ромбической фазы T_i исключает возникновение FM-порядка (рис. 3,а).

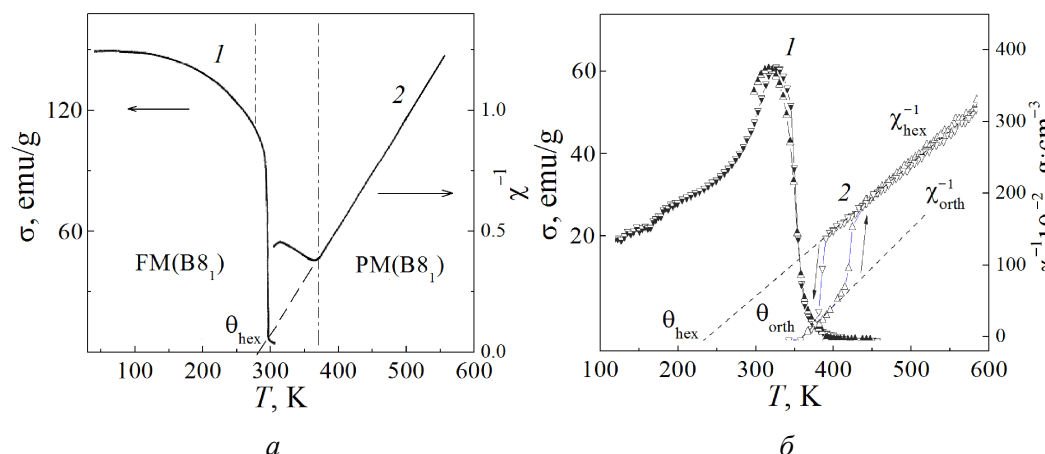


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности σ (кривая 1) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (кривая 2) в MnAs (а) [9] и отожженном Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe (б) [11], измеренные в магнитных полях $B = 1$ Т (а) и $B = 0.86$ Т (б). Незачерненные символы соответствуют нагреву, зачерненные – охлаждению образцов; на рис. 3,а область между штрихпунктирными линиями соответствует парамагнитной ромбической фазе PM(B31); на рис. 3,б χ_{orth}^{-1} , χ_{hex}^{-1} – соответственно ромбическая (TiNiSi) и гексагональная (Ni₂In) ветви обратной восприимчивости χ^{-1} ; θ_{hex} , θ_{orth} – парамагнитные значения температуры Кюри соответственно для гексагональной и ромбической фаз

Анализ магнитокалорических свойств пниктидов и германидов

Практический интерес к системам на основе MnAs и MnNiGe, сосредоточенный на прикладном использовании МКЭ, сопряжен с принципиальными вопросами взаимосвязи магнитокалорических свойств и структурных РМ-переходов в таких системах. Данная взаимосвязь обусловлена одинаковой основой, на которой базируются представления о МКЭ и структурном переходе. Действительно, оба эти физические явления связаны с изменением энтропии системы как следствие изменения симметрии магнитной и кристаллической подсистем. Из самых общих соображений только на основе «граничных» условий можно показать, в каких случаях величина МКЭ усиливается или ослабляется за счет совмещения магнитного и структурного переходов. При этом если объемные деформации по-разному влияют на стабилизацию параметров магнитного и структурного порядков, то внешнее давление становится инструментом формирования оптимальных магнитокалорических характеристик системы.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Для изобарического процесса полное изменение энтропии $dS(B, T, P)$ описывается выражением

$$dS = \left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P} dT + \left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB. \quad (1)$$

Из условия адиабатичности $dS(B, T, P) = 0$ находим

$$-\left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB = \left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P} dT = (C_{P, B}/T) dT.$$

Тогда при слабой зависимости изобарической теплоемкости от магнитного поля $C_{P, B}(B) \approx C_{P, B}(0)$ изменение температуры системы определяется изменением магнитоактивной части энтропии $dS_m = \left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB$:

$$dT = \frac{-dS_m(T, P, B)}{\left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P}} = \frac{-dS_m(T, P, B)}{C_{P, B}/T}. \quad (2)$$

Отсюда

$$\Delta T = \int_0^{B_0} \frac{-\left[\frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB}{C_{P, B}/T_{B, P}} \approx \frac{-\Delta S_m(T, P, \Delta B)}{C_{P, B}/T} = \frac{-[-S_m(T, P, 0) + S_m(T, P, B_0)]}{C_{P, B}/T}. \quad (3)$$

Выражение для магнитоактивной части $S_m(T, P, B)$ в системе, испытывающей магнитоструктурные переходы, имеет вид

$$S_m(T, P, B) = -(\partial G_m / \partial T)_{B, P} \equiv -[\partial G_m(y, \varphi, \omega, T, B) / \partial T]_{B, P}, \quad (4)$$

где G_m – термодинамический потенциал системы без учета фонового вклада, который формирует первый член в выражении (1); $y(T, P, B)$ и $\varphi(T, P, B)$ – параметры магнитного и структурного порядков; $\omega(P, T, B)$ – относительное изменение объема.

Изменения параметров магнитного и структурного порядков, сопровождающие магнитоструктурные переходы, описывают изменение магнитной и кристаллической симметрии системы и напрямую ответственны за изменение магнитоактивной части энтропии. Для понимания роли каждого из явлений, сопровождающих процессы намагничивания исследуемых систем, удобно аддитивную функцию $S_m(T, P, B)$ представить в виде суммы трех характерных слагаемых:

$$S_m(T, P, B) = S_y(T, P, B) + S_\varphi(T, P, B) + S_\omega(T, P, B). \quad (5)$$

Будем отсчитывать энтропию от наиболее симметричной гексагональной фазы. Тогда в самом общем случае каждое из слагаемых в (5) можно представить в виде разложения в степенной ряд по параметрам порядка и объемной деформации

$$\begin{aligned}
 S_y(T, P, B) &= S_0(T, P, B) - \sum_n a_n y^{2n}, \quad a_n > 0, \\
 S_\phi(T, P, B) &= S_0(T, P, B) - \sum_{nm} b_n \phi^{2m}, \\
 S_\omega(T, P, B) &= \frac{\alpha}{\kappa} \omega, \quad \alpha > 0, \quad \kappa > 0.
 \end{aligned} \tag{6}$$

В формулах (6) учитывается понижение симметрии системы при возникновении магнитного y и структурного ϕ параметров порядка и, как следствие, уменьшение энтропии. Рост относительного объема ω при положительных коэффициентах объемного расширения α и сжимаемости κ , напротив, увеличивает энтропию.

Изменение энтропии будем определять следующим образом: $\Delta S_m(T, P, \Delta B) = S_m(B = 0) - S_m(B = B_0)$, где $S_m(B = 0)$ соответствует РМ-фазе $y = 0$ и температура больше температуры исчезновения (лабильности) FM-фазы ($T > T_2$); $S_m(B = B_0)$ соответствует индуцированному магнитным полем состоянию, когда максимальное значение поля B_0 превышает величину критического поля индуцированного перехода РМ \leftrightarrow FM ($B_0 > B_{lk}$). При этом результаты могут оказаться различными для пниктидов и германидов.

Вначале рассмотрим случай для пниктидов. Например, в MnAs при атмосферном давлении ($P = 0$) в диапазоне температур, ограниченном температурами лабильности FM-фазы T_2 и температурой лабильности ромбической фазы $T_l = 394$ К, исходное для нашего случая РМ-состояние соответствует ромбической структуре, описываемой конечным значением параметра $\phi(y = 0, T \geq T_2) \neq 0$. В поле с индукцией $B = B_0 \geq B_{k1}$ происходит индуцированный магнитным полем магнитоструктурный переход РМ(orth) \rightarrow \rightarrow FM(hex), который в терминах параметров порядка соответствует переходу РМ($y = 0, \phi(T) > 0$) \rightarrow FM($y = y(T, B_{k1}), \phi(T) = 0$) (рис. 4). При этом не только исчезает ромбическая фаза $\phi = 0$, возникает намагниченность $y = y(T, B_0)$, но и увеличивается удельный объем $\omega = \omega_{FM} > \omega_{PM}$. Тогда температурная зависимость изменения энтропии $\Delta S_m(T, P, \Delta B) = S_m(B = 0) - S_m(B = B_0)$ при нарастании магнитного поля от $B = 0$ до $B = B_0$ определяется выражением

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y(B_0, T)^{2n} - \sum_{nm} b_n \phi(T)^{2m} - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{FM}(y, T) - \omega_{PM}(0, T, \phi)]. \tag{7}$$

Как видно из (7), правая часть является суммой разнознаковых слагаемых. И если вклад от изменения спиновой конфигурации (первое слагаемое) работает на увеличение $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, то магнитоструктурный (второе слагаемое) и магнитострикционный (третье слагаемое) вклады уменьшают значение $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ и соответственно МКЭ.

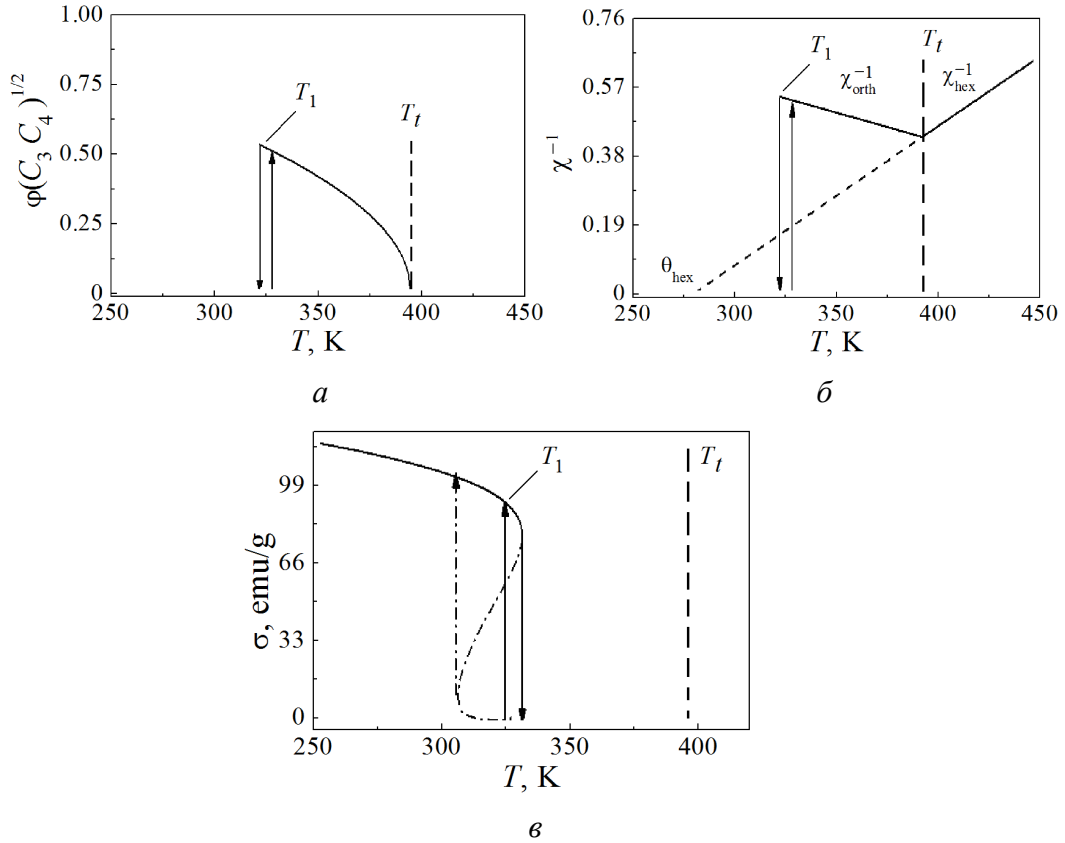


Рис. 4. Теоретические расчетные температурные зависимости параметра структурного порядка ϕ (а), обратной восприимчивости χ^{-1} (б) и намагниченности σ (в) для MnAs в магнитных полях $B = 0.01$ Т. Величины $\chi^{-1}(T)$, $\phi(T)$ приведены в безразмерных единицах; штрихпунктирные линии соответствуют изоструктурному магнитному фазовому переходу $\text{PM}(\phi = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\phi = 0)$. Стрелочки вверх (вниз) определяют температуры возникновения T_1 (исчезновения T_2) гексагональной фазы $\text{FM}(\phi = 0)$ при магнитоструктурных переходах 1-го рода $\text{PM}(\phi \neq 0) \leftrightarrow \text{FM}(\phi = 0)$

Совершенно иная ситуация наблюдается в германидах, в которых ромбическая структура и ФМ-порядок взаимообусловлены и поддерживают друг друга (см. рис. 3). Поэтому для магнитоструктурных переходов $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth})$ уменьшение структурной ($\text{hex} \rightarrow \text{orth}$) и магнитной ($\text{PM} \rightarrow \text{FM}$) симметрий должно приводить к одинаковым знакам для вкладов $\Delta S_y(T, P, \Delta B)$ и $\Delta S_\phi(T, P, B)$. В этом случае для $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y(B_0, T)^{2n} + \sum_{nm} b_n \phi(B_0, T)^{2m} - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{\text{FM}}(B_0, T) - \omega_{\text{PM}}(0, T)]. \quad (8a)$$

Например, для $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ ярко выраженные магнитоструктурные переходы 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth})$ наблюдаются только под давле-

нием $P \geq 6$ kbar или при атмосферном давлении, но после специальной термообработки. При $P \leq 6$ kbar в отожженных сплавах реализуются изоструктурные переходы 1-го и 2-го рода $PM(orth) \rightarrow FM(orth)$. В этом случае для изоструктурных процессов намагничивания получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y(B_0, T)^{2n} + \sum_{nm} b_n \left(\varphi(B_0, T)^{2m} - \varphi(0, T)^{2m} \right) - \frac{\alpha}{\kappa} \left[\omega_{FM}(B_0, T, \varphi) - \omega_{PM}(0, T, \varphi) \right]. \quad (86)$$

Выражения (7) и (8) отличаются знаками вкладов изменения энтропии структурной конфигурации $\Delta S_\varphi(T, P, B)$.

Эти результаты, полученные только на основе сведений о симметрии исходного (парамагнитного) и конечного (ферромагнитного) состояний системы, позволяют понять роль различных вкладов в полное изменение магнитоактивной части энтропии системы.

В плане усиления МКЭ в этих материалах имеет смысл проанализировать возможность подавления или стимуляции каким-либо образом влияния магнитоупругого вклада. Оценку удобно провести по температурной зависимости $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ и других магнитокалорических характеристик, рассчитанных в рамках модели взаимодействующих параметров магнитного y и структурного φ порядков [11], в которой выражение свободной энергии имеет вид

$$G = -a \left[1 + \lambda_0 u_{ll} + \lambda_z u_{zz} - \lambda \varphi^2 - \lambda_1 u_{ll} \varphi^2 - u_{ll} (\lambda_5 \varphi^4 + \Lambda_6 y^2) \right] y^2 - TS(y) - M_0 y H + \\ + \left[\frac{1}{2} u_{ll}^2 k_0 + \frac{1}{2} k_z u_{zz}^2 + \frac{1}{2} k_{0z} u_{zz} u_{ll} + \frac{1}{2} k_1 (u_{xx} - u_{yy})^2 + P u_{ll} - T (v_0 u_{ll} + v_z u_{zz}) \right] + \\ + \left[\frac{1}{2} A (T - T'_i) \varphi^2 + \frac{1}{4} B \varphi^4 + \frac{1}{6} C \varphi^6 \right] + \left[\varphi^2 (\Lambda_0 + \Lambda_5 \varphi^2) u_{ll} + \varphi^2 \Lambda_z u_{zz} + \varphi^2 \Lambda_1 (u_{xx} - u_{yy}) \right], \quad (9)$$

где $a = 0.9 N k T_0$; N – число магнитоактивных ионов на единицу объема; k – постоянная Больцмана; $y = M / M_0$; $S(y)$ – энтропия спиновой конфигурации для $s = 3/2$; M_0 – намагниченность насыщения; H – внешнее магнитное поле; в первых квадратных скобках заключены инварианты обменного, магнитоупругого и магнитоупругого взаимодействия; во вторых скобках размещены инвариантные комбинации, описывающие упругую энергию, энергию давления P и решеточную энтропию для гексагональной решетки; в третьих и четвертых скобках приведены выражения, описывающие структурный переход и взаимодействие параметра структурного порядка $\varphi = (u_1 - u_2 + u_3 - u_4) / 4a_{\text{hex}} \sqrt{3}$ с упругими деформациями u_{ik} ; T_0 , T'_i – температуры спонтанных магнитного и структурного переходов при отсутствии всех вышеуказанных взаимодействий. Слагаемое $\varphi^2 \Lambda_1 (u_{xx} - u_{yy})$ в (9), опи-

сывающее взаимодействие между структурным параметром порядка и ромбическими искажениями ($u_{xx} - u_{yy}$) гексагональной решетки как целого, ответственно за нарушение соотношения $c_{\text{orth}} - b_{\text{orth}}\sqrt{3} = 0$ при возникновении смещений атомов марганца u_1, u_2, u_3, u_4 из положений равновесия в гексагональной структуре [11].

Уравнения состояния $\partial G / \partial u_{\parallel} = 0$, $\partial G / \partial (u_{xx} - u_{yy}) = 0$, $\partial G / \partial u_{zz} = 0$, $\partial G / \partial \varphi = 0$, $\partial G / \partial y = 0$ позволяют определить различные типы зависимостей равновесных величин u_{\parallel} , u_{zz} , $(u_{xx} - u_{yy})$, φ , y и из сравнения с экспериментальными данными оценить знаки и величины большей части коэффициентов λ_i , $\Lambda_i v_0$, v_1 . В качестве примера на рис. 5 приведен ряд характерных экспериментальных и теоретических зависимостей, позволяющих провести адекватную оценку возможностей теории в плане полуколичественного описания исследуемых магнитных и магнитокалорических явлений.

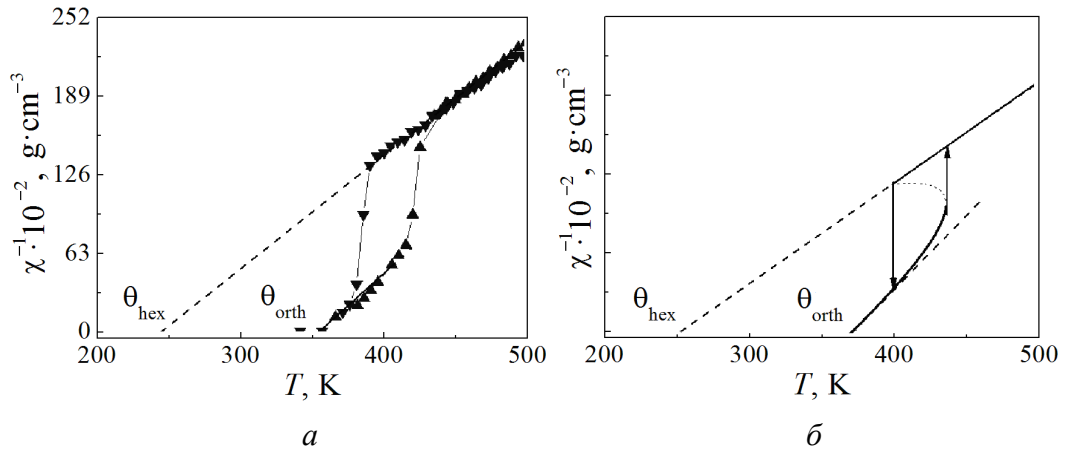


Рис. 5. Экспериментальные (а) [11] и теоретические (б) температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} , измеренные при нагреве (▲) и охлаждении (▼) отожженного образца $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ в магнитных полях $B = 0.86$ Т при атмосферном давлении

На рис. 6 представлены рассчитанные в рамках модели изобарические температурные зависимости основных магнитокалорических характеристик $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, $\Delta Q(T, P, \Delta B) = T\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, $\Delta T(T, P, \Delta B) = \Delta S_m(T, P, \Delta B)/(C_{P,B}/T)$, $\Delta S_m \equiv S_m(T, P, B=0) - S_m(T, P, B=B_0)$.

Из определения $S_m \equiv -\partial G / \partial T$ находим выражение для полной магнитоактивной составляющей энтропии системы

$$S(T) \equiv Nk \ln(2S+1) - S_y(y) - \frac{1}{2} A \varphi(T)^2 + (v_0 u_{\parallel} + v_z u_{zz}) . \quad (10)$$

В формуле (10) значения параметров порядка и деформаций соответствуют равновесным значениям для заданных величин температуры, давления и индукции.

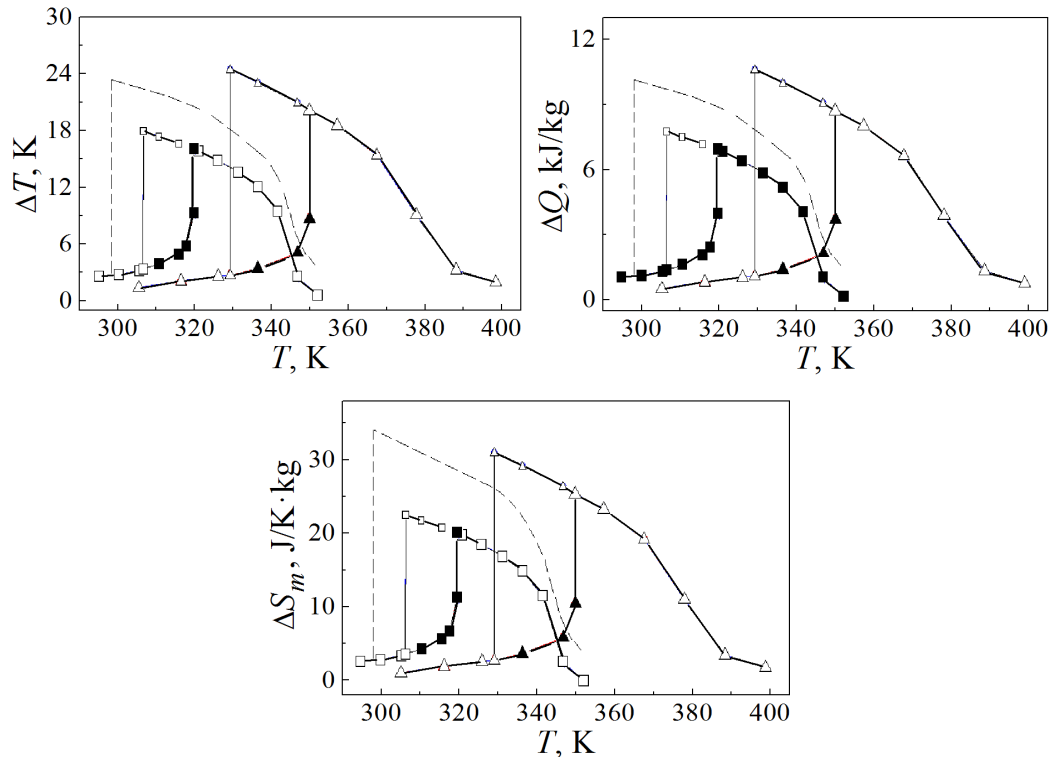


Рис. 6. Возрастание основных магнитокалорических характеристик в MnAs при барическом подавлении структурного перехода $PM(\varphi \neq 0) \leftrightarrow PM(\varphi = 0)$. Зачерненные (незачерненные) символы соответствуют изобарическим изменениям соответствующих характеристик при увеличении (уменьшении) температуры в модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков; $\blacksquare, \square - P = 0$; $\blacktriangle, \triangle - P = -2.8$ kbar; штриховая линия соответствует расчетам в изоструктурной модели ($\varphi(T) \equiv 0$) при атмосферном давлении. Все вычисления проводились при изменениях поля $\Delta B = 10$ Т

При атмосферном давлении ($P = 0$), когда структурный вклад является магнитоактивным и процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются магнитоструктурными переходами $PM(orth) \leftrightarrow FM(hex)$, модельные зависимости ΔS_m близки к экспериментальным ΔS [12]. При гидростатическом расширении ($P = -2.8$ kbar) ромбическая структура становится неустойчивой во всем диапазоне температур ($\varphi(T) = 0$). В этом случае процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются изоструктурными фазовыми переходами 1-го рода $PM(y = 0, \varphi(T) \equiv 0) \leftrightarrow FM(y > 0, \varphi(T) \equiv 0)$. Значения магнитокалорических характеристик при этом существенно увеличиваются, а сами зависимости смещаются в область более высоких температур. На практике подобная ситуация может быть достигнута для образцов системы $Mn_{1-x}Ti_xAs$ (см. рис. 1,б). Из этого рисунка видно, что при $x = 0.06$ магнитное упорядочение еще реализуется как переход 1-го рода $PM(hex) \leftrightarrow FM(hex)$, но целиком в пределах гексагональной симметрии $P6_3/mmc$ [13].

Ранее уже отмечалось, что для германидов ситуация с МКЭ должна быть иной. Так, при атмосферном давлении для отожженного образца $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ магнитное разупорядочение реализуется как изоструктурный переход $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$. Изменение энтропии $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, рассчитанное по соотношению Максвелла для изоструктурного намагничивания, представлено на рис. 7. Здесь же приведена зависимость $\Delta S(T, P, \Delta B)$ для закаленного образца, в котором МКЭ сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$. Как видно из графиков, изменение $\Delta S(T, P, \Delta B)$ при магнитоструктурном намагничивании (размагничивании) существенно превышает аналогичную величину при изоструктурном намагничивании. При теоретическом описании эти два случая реализуются для двух значений давления: $P = 0$ и 9 kbar (рис. 8).

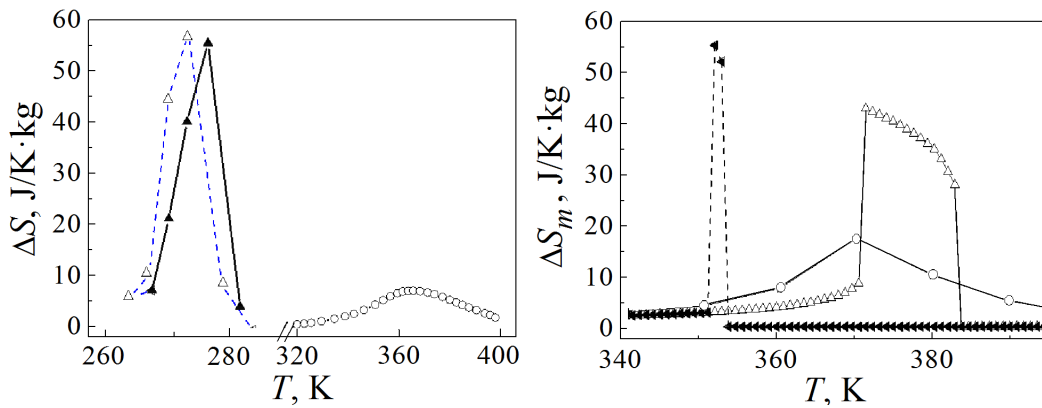


Рис. 7. Экспериментальные зависимости $\Delta S = S(T, B = 0) - S(T, B = 9 \text{ T})$ для $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$: Δ , \blacktriangle – закаленный образец, в котором изменение магнитного поля ($\Delta B = 9 \text{ T}$) сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$ [14]; \circ – отожженный образец, в котором изменение поля сопровождается переходом 2-го рода без изменения симметрии кристаллической структуры $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$

Рис. 8. Возрастание $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$ при барическом стимулировании магнитоструктурных переходов $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$: \circ – нагрев (охлаждение) при $P = 0$; Δ (\blacktriangleleft) – нагрев (охлаждение) под давлением $P = 9 \text{ kbar}$ при изобарическом изменении поля $\Delta B_0 = 0-9 \text{ T}$ (теория)

В условиях промежуточного давления ($P = 7 \text{ kbar}$) теория предсказывает еще более нетривиальное поведение зависимости $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$. При нагревании в этой зависимости (рис. 9) можно четко выделить две составляющие. Согласно теоретической P – T -диаграмме на рис. 2 плоская площадка в пределах температурного диапазона 375–383 К соответствует изоструктурному перемангничиванию, которое сопровождается изоструктурным переходом 1-го рода $\text{PM}(\phi_{\text{PM}} \neq 0, \text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\phi_{\text{FM}} \neq 0, \text{orth})$. За пределами данного

диапазона температур спонтанное существование ромбического состояния невозможно, поэтому размагничивание сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода $\text{FM}(\varphi_{\text{FM}} \neq 0, \text{orth}) \leftrightarrow \text{PM}(\varphi_{\text{PM}} = 0, \text{hex})$. Отчетливо видно, что магнитоструктурная составляющая почти на $10 \text{ J/(K} \cdot \text{kg)}$ больше изоструктурной. Здесь в отличие от первого случая (см. рис. 7, 8) сравнение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов является более адекватным, поскольку оба процесса перемагничивания сопровождаются переходом 1-го рода. Эти результаты качественно подтверждаются исследованиями магнитокалорических свойств сплава $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$, проведенными в [12] при атмосферном давлении (рис. 10). Можно предположить, что при этом свойства данного сплава в какой-то степени дублируют свойства сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под давлением, поскольку увеличение содержания хрома приводит к сжатию решетки. Легко видеть, что для обоих случаев (рис. 7–10) наблюдается прежде всего качественное согласие между структурными особенностями теоретических $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ и экспериментальных $\Delta S(T, P, \Delta B)$ зависимостей. Это свидетельствует об адекватности рассматриваемого теоретического подхода и достоверности последующих выводов.

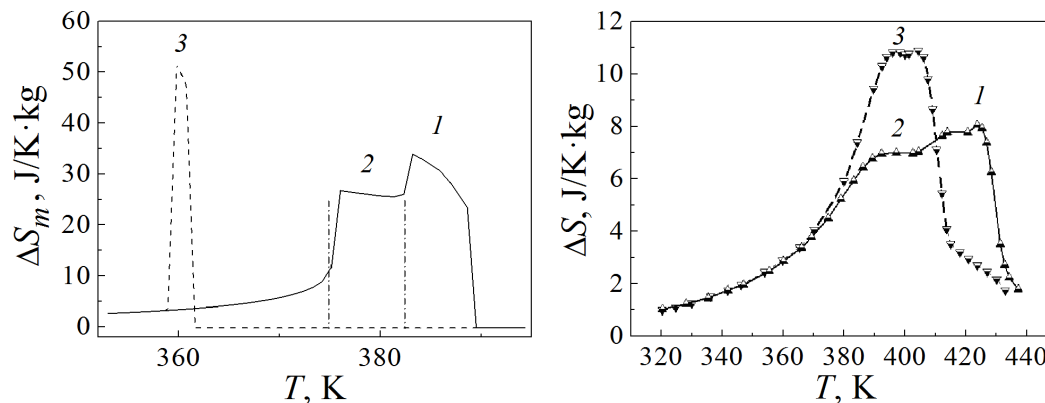


Рис. 9. Возникновение разделения изоструктурного и магнитоструктурного вкладов в $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$ под давлением в условиях нагрева (1, 2) и охлаждения (3); штрихпунктирные линии выделяют изоструктурный вклад (2) в ΔS_m при нагревании; расчеты проведены для давления $P_0 = 7 \text{ kbar}$ при изменении магнитного поля $\Delta B_0 = 0\text{--}9 \text{ T}$

Рис. 10. Разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов в $\Delta S(T, \Delta B_0)$ в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при атмосферном давлении [12]; — — — — нагрев, — — — — охлаждение при изменении магнитного поля $\Delta B_0 = 0\text{--}9 \text{ T}$. Участки 1, 2, 3 соответствуют теоретическим позициям 1, 2, 3 на рис. 9

Выводы

На основе теоретического анализа систем с сильным взаимодействием параметров магнитного и структурного порядков можно сделать следующие выводы.

1. Для усиления магнитокалорических свойств пниктидов на основе MnAs целесообразно ослабить влияние структурной составляющей в процессах перемagnичивания данных материалов. Этому может способствовать легирование Ti, которое моделирует воздействие отрицательного давления на образец и подавляет ромбическую фазу во всем диапазоне температур.

2. Усиление магнитокалорических свойств германидов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$, напротив, связано с барическим совмещением структурно-симметричного и магнитного переходов. В этом случае сжатие образца путем легирования, закалки или прямого воздействия гидростатического давления приводит к вовлечению гексагональной и ортогональной фаз в формирование максимальной величины магнитоактивной составляющей энтропийного вклада.

1. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
2. А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин, УФН **158**, 553 (1989).
3. В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская, ФТТ **54**, 1865 (2012).
4. А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, ФНТ **39**, 1350 (2013).
5. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД **23**, № 3, 15 (2013).
6. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФТВД **23**, № 3, 23 (2013).
7. J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski, JMMM **38**, 205 (1983).
8. Н.В. Мушников, УФН **182**, 450 (2012).
9. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
10. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, ДАН СССР **246**, 862 (1979).
11. В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная, ФТТ **59**, 266 (2017).
12. A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Goląb, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, Journal of Alloys and Compounds **726**, 978 (2017).
13. Б.М. Тодрис, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, ДонФТИ, Донецк (1978).
14. И.Ф. Грибанов, В.И. Вальков, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, В.В. Бурховецкий, в сб. трудов XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», Махачкала, Россия (2017), с. 73–76.

V.I. Valkov, A.V. Golovchan

BARIC PECULIARITIES OF GIANT MAGNETOCALORIC EFFECT IN THE SYSTEM CHARACTERIZED BY STRONG INTERACTION OF MAGNETIC AND STRUCTURAL ORDER PARAMETERS

A theoretical analysis of magnetocaloric properties is carried out in the case of the systems characterized by the first-order magnetostructural phase transitions of paramagnetism–ferromagnetism type, where the magnetically ordered phase and the disordered one are associated with different types of the symmetry of the crystal lattice. It is shown that,

depending on the nature of the combination of the low-symmetry orthorhombic P_{nma} phase and the hexagonal $P6_3/mmc$ phase of higher symmetry with the ferromagnetic order, the interaction between the magnetic and structural order parameters can result in an increase or a reduction of magnetocaloric characteristics of the system. Being able to stimulate or suppress the isostructural or magnetostructural transition, hydrostatic pressure becomes a tool for controlling the magnitude of the magnetocaloric effect (MCE) in this case.

Keywords: magnetocaloric effect, pnictides, half-Heusler alloys, magnetic phase transitions

Fig. 1. Generalized P – T (a) and combined x – T (b) phase diagrams of MnAs [9,10]: \circ (\blacksquare) – the temperature of appearance (disappearance) of the FM($B8_1$) phase at the first-order transitions FM($B8_1$) \leftrightarrow PM($B31$) ($T_i > T > T_N$), FM($B8_1$)–AF($B31$) ($T_N > T$); \blacktriangle – the temperatures T_i of the second-order paramagnetic structural transition PM($B8_1$) \leftrightarrow PM($B31$); Δ – the temperatures of appearance of the FM($B8_1$) phase calculated by extrapolation of the critical fields of induction of the transitions PM($B31$) \leftrightarrow FM($B8_1$), AF($B31$) \leftrightarrow FM($B8_1$) to zero field; \times – Neel temperatures T_N ; \square – paramagnetic Curie temperature ($\theta = \theta_{\text{hex}}$)

Fig. 2. Combined experimental (symbols) and theoretical (lines) P – T -diagrams for Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe [14]: \square (\blacksquare) – the temperatures of appearance (disappearance) of the rhombic phase of FM(TiNiSi); Δ (\blacktriangle) – the temperatures of appearance (disappearance) of the paramagnetic rhombic PM(TiNiSi) phase T_{t_1} (T_{t_2}) at the first-order paramagnetic structural transition PM(Ni₂In) \leftrightarrow PM(TiNiSi); the lines are the values calculated within the frameworks of the theory of interacting magnetic and structural order parameters

Fig. 3. Temperature dependences of magnetization σ (curve 1) and reverse magnetic susceptibility χ^{-1} (curve 2) in MnAs (a) [9] and in annealed Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe (b) [11] that were measured in magnetic fields $B = 1$ T (a) and $B = 0.86$ T (b). Open and black symbols are associated with heating and cooling of the samples, respectively; in Fig. 3, a , the area between the dot-and-dash lines is related to the paramagnetic rhombic phase PM($B31$); in Fig. 3, b χ_{orth}^{-1} , χ_{hex}^{-1} are the rhombic (TiNiSi) and hexagonal (Ni₂In) branches of the reverse susceptibility χ^{-1} , respectively; θ_{hex} , θ_{orth} are the paramagnetic value of Curie temperature in the hexagonal and rhombic phase, respectively

Fig. 4. Theoretical calculated temperature dependences of the structural order parameter φ (a), reverse susceptibility χ^{-1} (b) and magnetization σ (c) in MnAs in the magnetic field $B = 0.01$ T. The values of $\chi^{-1}(T)$, $\varphi(T)$ are in dimensionless units; dot-and dash lines are related to isostructural magnetic phase transition PM($\varphi = 0$) \leftrightarrow FM($\varphi = 0$). The arrows up (down) mark the temperatures of appearance T_1 (disappearance T_2) of the hexagonal phase FM($\varphi = 0$) at the first-order magnetic and structural phase transitions PM($\varphi \neq 0$) \leftrightarrow FM($\varphi = 0$)

Fig. 5. Experimental (a) [11] and theoretical (b) temperature dependences of the reverse magnetic susceptibility χ^{-1} measured in the course of heating (\blacktriangle) and cooling (\blacktriangledown) of the annealed sample of Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe in magnetic field $B = 0.86$ T at atmospheric pressure

Fig. 6. Increase in the basic magnetocaloric characteristics of MnAs under baric suppression of the structural transition PM($\varphi \neq 0$) \leftrightarrow PM($\varphi = 0$). Black (open) symbols correspond to isobaric variations of the related characteristics when the temperature rises (drops down) in the model of interacting magnetic and structural order parameters; \blacksquare , \square – $P = 0$; \blacktriangle , \triangle – $P = -2.8$ kbar; dashed line marks calculations within the isostructural

model ($\varphi(T) \equiv 0$) at atmospheric pressure. The calculations were carried out with the field increment $\Delta B = 10$ T

Fig. 7. Experimental dependences $\Delta S = S(T, B = 0) - S(T, B = 9 \text{ T})$ in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$:

Δ , \blacktriangle – quenched sample, an increment of the magnetic field ($\Delta B = 9$ T) is accompanied by the first-order phase transition $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$ [14]; \circ – annealed sample, the field increment is accompanied by the second-order transition without a change in the symmetry of the crystal structure $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$

Fig. 8. Increase in $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$ under baric stimulation of magneto-structural transitions $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$: \circ – heating (cooling) at $P = 0$; \blacktriangle (\blacktriangleleft) – heating (cooling) under pressure of $P = 9$ kbar and isobaric increment of the field $\Delta B_0 = 0\text{--}9$ T (theory)

Fig. 9. Appearance of separation of the isostructural and magnetostructural contributions to $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$ under pressure in the course of heating (1, 2) and cooling (3); dot-and-dash lines single out the isostructural term (2) in ΔS_m under heating; the calculations were carried out at the pressure of $P_0 = 7$ kbar and the increment of the magnetic field $\Delta B_0 = 0\text{--}9$ T

Fig. 10. Experimental separation of the isostructural and magnetostructural contributions to $\Delta S(T, \Delta B_0)$ in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ at atmospheric pressure [12]; — — — — heating, — — — — cooling at the increment of the magnetic field $\Delta B_0 = 0\text{--}9$ T. Areas 1, 2, 3 correspond to the theoretical positions 1, 2, 3 in Fig. 9

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

Ю.Н. Вьюненко¹, Е.А. Хлопков², Г.А. Волков³

УПРАВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫМИ СВОЙСТВАМИ «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЫШЦ» ИЗ СПЛАВА TiNi

¹ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, РФ

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, РФ

³Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, РФ

Статья поступила в редакцию 18 октября 2017 года

Исследованы деформационно-силовые характеристики кольцевых силовых пучковых элементов (КСПЭ) из сплавов TiNi при развитии эффекта памяти формы в процессе термоциклирования. Показана возможность регулирования этих характеристик путем варьирования температурных интервалов работы и изменения химического состава КСПЭ. Установлено, что одинаковое механическое воздействие на «металлические мышцы» при разных температурах приводит к значительным изменениям их силовых возможностей.

Ключевые слова: эффект памяти формы, кольцевые силовые пучковые элементы, деформационно-силовые свойства, температурные режимы работы, никелид титана

Работа КСПЭ в установках «ШеР» показала перспективность использования «металлических мышц» в технологических процессах [1]. Однако во время наблюдения за поведением силовых элементов в технологических операциях были отмечены особенности в развитии деформационных явлений в области температур мартенситных превращений, претерпеваемых материалом КСПЭ. В условиях силового взаимодействия «металлических мышц» с пакетом обрабатываемых изделий при нагреве наблюдается формоизменение, направленное противоположно эффекту памяти формы [2]. Это явление зависит от уровня силового контакта [2] и скорости изменения температуры [3]. Кроме того, на деформационно-силовые характеристики «металлических мышц» оказывают влияние их химический состав [4] и режимы термомеханической обработки КСПЭ [5]. Перечисленные факторы могут быть использованы при разработке способов управления поведением силовых элементов.

В работах [6,7] представлены результаты исследования деформационных свойств образцов из никелида титана при частичном переходе материала из мартенситного состояния в аустенитное или в обратном направлении. Авторы указанных работ добивались этого остановкой нагрева (или охлаждения) при различных температурах внутри интервала превращения, что приводило

к изменению деформационных эффектов. Следствием анализа указанных данных стала гипотеза о возможности использования частичного мартенситного превращения в качестве фактора, управляющего работой «металлических мышц». Для проверки такого предположения была проведена серия опытов по определению деформационно-силовых характеристик КСПЭ при развитии эффекта памяти формы во время термоциклирования с различной степенью перевода материала силовых элементов в мартенситное состояние.

Конструкция «металлических мышц» в виде КСПЭ представляет собой бухту различной формы, состоящую из нескольких витков проволоки. Деформационно-силовые характеристики КСПЭ исследовали с помощью динамометра ЛИНД (рис. 1). Поскольку в технологических устройствах типа «ШеР» используется пара «металлических мышц», проводили испытания одновременно двух силовых элементов 1, расположенных в параллельных плоскостях симметрично относительно контртела 2.

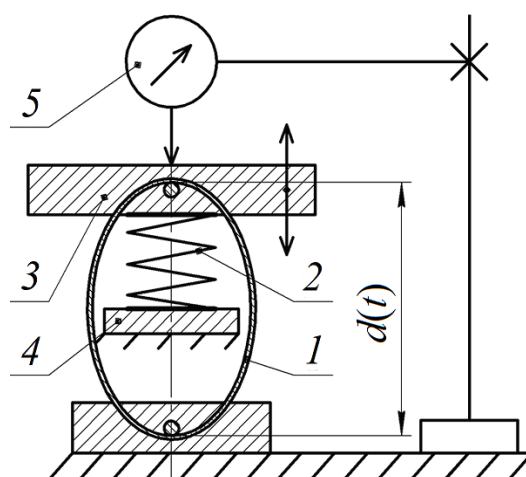


Рис. 1. Схема нагружения КСПЭ в динамометре ЛИНД: 1 – КСПЭ, 2 – контртело (спиральная пружина), 3 – подвижная пластина, 4 – регулирующая подвижная пластина, 5 – измерительная система; $d(t)$ – характеристический размер КСПЭ

Силовое воздействие на «металлические мышцы» регулировали сжатием контртела, которое определялось изменением расстояния между подвижными пластинами 3 и 4. Необходимо отметить, что после достижения требуемого уровня сопротивления контртела нижнюю пластину 4 жестко фиксировали. Температурную зависимость деформационно-силовых параметров определяли, нагревая ЛИНД в термостате от 293 до 403 К. Охлаждение до 279 и 271 К проводили в холодильных камерах.

Исследованные силовые элементы изготовлены из проволоки диаметром 2 mm. Материалы проволоки – сплавы никелида титана с содержанием Ni 50.45 и 50.35 at.%. Конструкция КСПЭ состояла из пяти круговых витков. Их внутренний диаметр равен 63 mm. Предварительно силовые элементы отработали в технологических операциях не менее 30 раз с целью стабилизации температурных интервалов прямого и обратного превращений [8,9].

«Металлические мышцы» устанавливали в ЛИНД при комнатной температуре после нагрева в свободном состоянии до 403 К и охлаждения до 271 К. В динамометре КСПЭ и контртело приводили в состояние силового взаимо-

действия. При этом происходило изменение формы силовых элементов (рис. 2) от исходной формы круга (*a*). Во всех экспериментах условия нагрева и охлаждения сохранялись постоянными. Зависимость температуры от времени приведена на рис. 3.

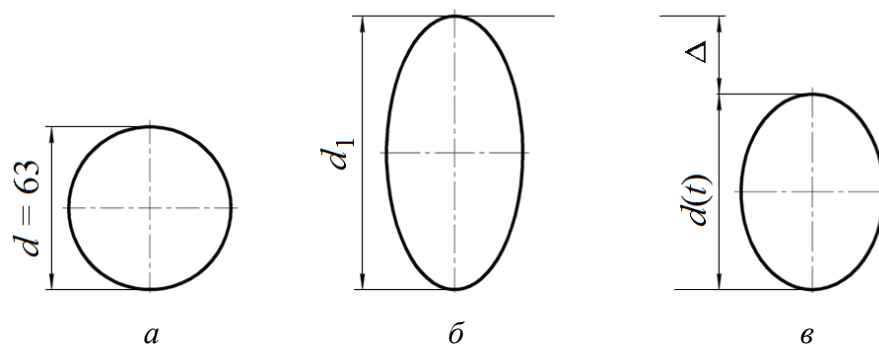


Рис. 2. Формы КСПЭ на различных стадиях эксперимента: *a* – круговая (исходная), *б* – эллиптическая (после начального деформирования), *в* – эллиптическая (в процессе восстановления формы)

Охлаждение силовых элементов вместе с ЛИНДом проводили в изотермических условиях холодильных камер. При минимальной температуре «металлические мышцы» выдерживали не менее 10 h. В этих температурных условиях наращивали силовое воздействие на КСПЭ и выполняли следующий термоцикл. Во время нагрева следили за изменением величины $\Delta = d_1 - d(t)$ (см. рис. 2), что позволило оценивать формовосстановление, обусловленное эффектом памяти формы, и генерацию усилий «металлическими мышцами». При повышении силового воздействия на КСПЭ перед нагревом увеличивается значение d_1 . Вторая стадия возрастания этой величины отмечена в термоцикле во время охлаждения. После реализации эффекта памяти формы при нагреве в процессе понижения температуры до интервала прямого превращения материал силовых элементов оказывается в состоянии, свойством которого является пластичность превращения. Это позволяет контртелу не только восстановить значение d_1 , но и, как правило, заметно его увеличить.

Графики на рис. 4 иллюстрируют развитие деформационных процессов при силовом взаимодействии КСПЭ с контртелом на уровнях 250 N (I) и 430 N (II). Для сплава с содержанием Ni 50.45 at.% (рис. 4, I, II, *a*) формоизменение КСПЭ начинается практически сразу с повышением тем-

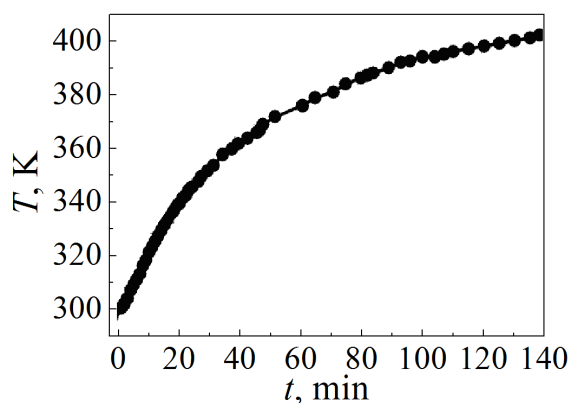


Рис. 3. Временная зависимость температуры КСПЭ в процессе нагревания в термостате

пературы. При понижении температуры деформационной подготовки «металлических мышц» к работе происходит возрастание максимального значения Δ при $T = 403$ К. Лишь при начальном силовом взаимодействии с контртелом $F_0 = 430$ N разница в конечной величине Δ на кривых 1 и 2 (рис. 4, II, a) существенно меньше, чем при $F_0 = 250$ N (рис. 4, I, a). Обращает на себя внимание и тот факт, что при обоих значениях F_0 при минимальной температуре термоциклов $T_{\min} = 279$ и 271 К различия в деформационных характеристиках КСПЭ (TiNi50.45 at.%) в результате действия эффекта памяти формы незначительны в сравнении с разницей в величинах Δ при $T_{\min} = 299$ К.

Кривые 1 на рис. 4, I, II, б показывают изменение во времени параметра Δ при $T_{\min} = 299$ К для сплава TiNi50.35 at.%. В отличие от двух других температурных интервалов термоциклирования в данном случае деформационные

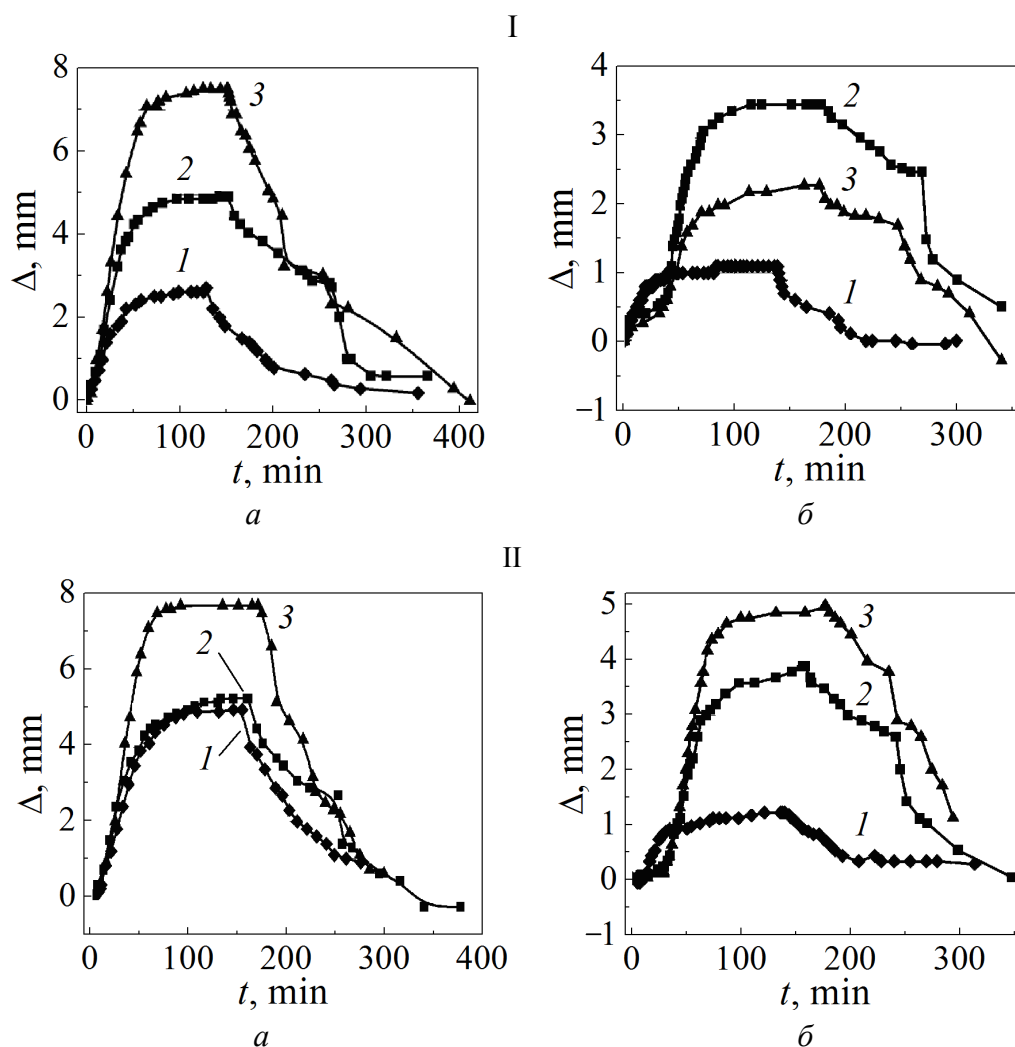


Рис. 4. Развитие эффекта памяти формы КСПЭ из сплавов TiNi50.45 at.% (a) и TiNi50.35 at.% (б) в течение времени t при нагрузке $F \sim 250$ N (I) и $F \sim 430$ N (II) при различных температурах T , К: кривые 1 (♦) – 299, кривые 2 (■) – 279, кривые 3 (▲) – 271

процессы начинаются одновременно с нагревом установки ЛИНД в термостате при силе противодействия $F = 250$ и 430 N. Различие в изменении параметра Δ при нагреве для этих опытов невелико. Деформационные эффекты формовосстановления КСПЭ на этапе повышения температуры от 279 K (кривые 2 на рис. 4, I, б) и от 271 K (кривые 3, там же) существенно больше. Процесс интенсивного деформирования начинается через $20\text{--}30$ min после начала нагрева. При силовом взаимодействии с контртелом $F \sim 250$ N на этапе роста температуры от 271 K в результате эффекта памяти формы параметра $\Delta = 2.3$ mm (кривая 3, рис. 4, I, б). В аналогичной ситуации после деформирования КСПЭ при 279 K $\Delta = 3.5$ mm (кривая 2, рис. 4, I, б).

Иное соотношение параметров формовосстановления наблюдается при силовом контакте «металлических мышц» и контртела $F \sim 430$ N. При нагреве силовых элементов от 279 K максимальное значение $\Delta_{\max} = 4$ mm (кривая 2, рис. 4, II, б), а после деформирования КСПЭ при 271 K нагрев приводит к росту Δ до 5 mm (кривая 3, рис. 4, II, б). Таким образом, при меньшем усилии противодействия развитию эффекта памяти формы нагрев от 279 K дает большую степень восстановления формы по сравнению с термоциклом, имеющим $T_{\min} = 271$ K (рис. 4, I, б). При усилии $F \sim 430$ N соотношение значений Δ противоположное.

В отличие от исследований, проводимых на традиционных образцах, деформирование «металлических мышц» описываемой конструкции вызывает индивидуальное распределение полей напряжений и деформаций почти в каждом проволоочном сечении. Видимо, и соотношение аустенитной и мартенситной фаз во всех трех случаях различно. По данным, приведенным в [10], при 299 K материал обеих химических композиций КСПЭ может находиться полностью в аустенитном состоянии. В пользу этого можно привести зависимости d_1 от приложенной силы F , полученные в изотермических условиях (рис. 5). Кривые 1 на рис. 5, а и б показывают почти линейную взаимо-

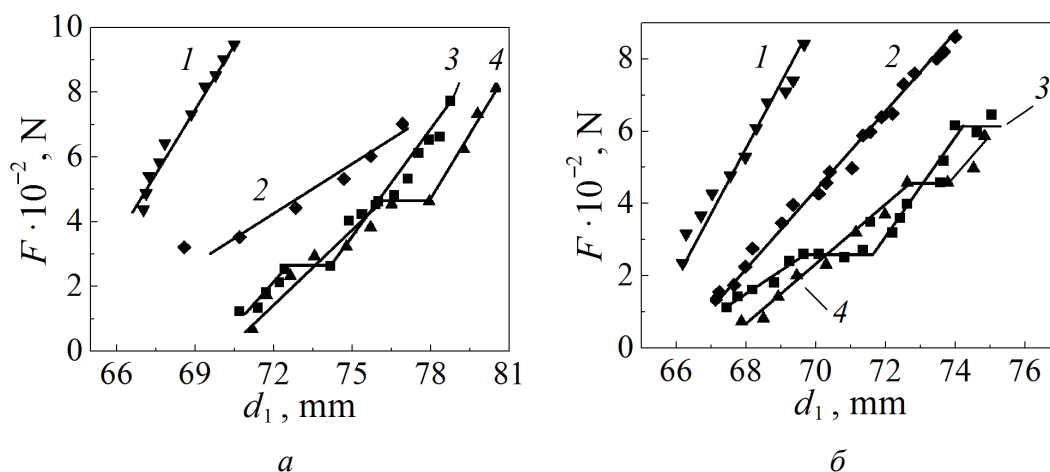


Рис. 5. Взаимозависимость размера d_1 и растягивающего усилия F для КСПЭ из сплавов TiNi50.45 at.% (а) и TiNi50.35 at.% (б) при различных температурах T , K: кривые 1 (∇) – 403 , кривые 2 (\blacklozenge) – 299 , кривые 3 (\blacksquare) – 279 , кривые 4 (\blacktriangle) – 271

зависимость F и d_1 при 403 К. Близким к линейному является и соотношение этих параметров при 299 К. Однако при такой температуре коэффициент пропорциональности линейной зависимости $F(d_1)$ в 2 раза меньше для сплава TiNi50.35 at.%. Для сплава TiNi50.45 at.% изменение этого коэффициента равно приблизительно 2.5. Это может быть результатом «дефекта» модуля упругости, отмечаемого в никелиде титана вблизи температур превращения [11].

В отличие от первых двух кривых на рис. 5, указывающих на высокотемпературное состояние материала, графики, отражающие соотношение F и d_1 при температурах 279 К (кривые 3) и 271 К (кривые 4), оказались намного сложнее. Участки взаимосогласованного роста d_1 и F чередуются с наличием «площадок текучести», когда d_1 увеличивается при почти постоянном значении F . Их можно наблюдать при $F \sim 250$ Н на кривой 3, рис. 5,а и б и при $F \sim 590$ Н на кривой 3, рис. 5,б. На кривой 4, рис. 5,а такой участок отмечается при $F \sim 470$ Н, а на кривой 4, рис. 5,б аналогичную площадку можно наблюдать при $F \sim 440$ Н. По-видимому, наличие такой «площадки текучести» при $F \sim 250$ Н привело к тому, что в аналогичном силовом взаимодействии КСПЭ с контртелом формовосстановление после деформирования при 279 К оказывается значительней эффекта, полученного после нагружения силовых элементов из TiNi50.35 at.% при 271 К.

Такое соотношение деформационных эффектов сохраняется до уровня начального силового воздействия на КСПЭ $F_0 = 330$ Н (кривая 2, рис. 6,б). Дальнейший рост начальной нагрузки на «металлические мышцы» приводит к тому, что формовосстановление при нагреве от 271 К становится больше (кривая 3, рис. 6,б). Кривая 1 на рис. 6,б показывает, что при нагружении КСПЭ при 299 К деформационный эффект варьируется от 1 до 1.8 мм. Таким образом, генерация дополнительного усилия варьируется от 100 до 175 Н. Это может быть использовано в технологических процессах, требующих строгого ограничения силового воздействия на обрабатываемые объекты.

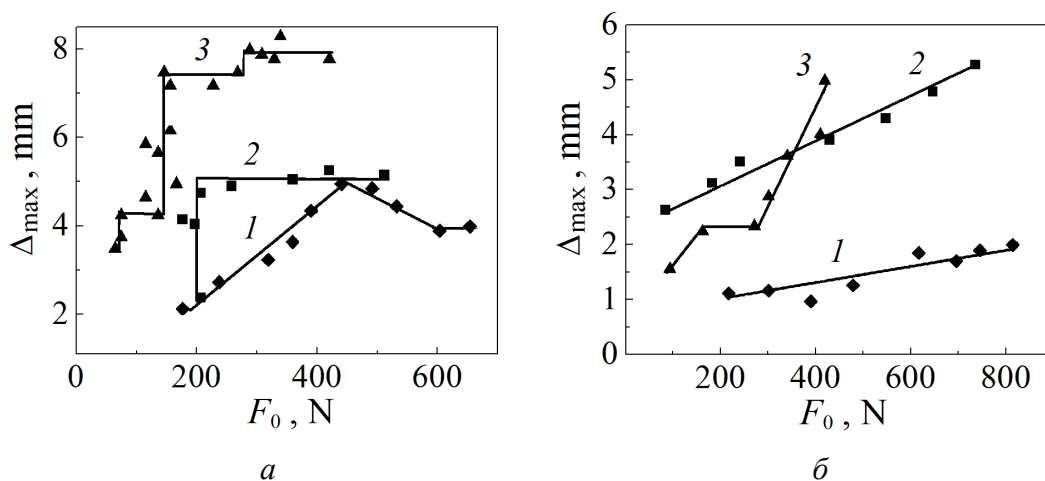


Рис. 6. Зависимость максимального значения параметра Δ от начального усилия F_0 при различных температурах T , К: кривые 1 (♦) – 299, кривые 2 (■) – 279, кривые 3 (▲) – 271

Для сплава TiNi50.45 at.% «площадка текучести» при $F_0 = 250$ N может обеспечивать значительный прирост величины Δ при минимальной температуре цикла $T_{\min} = 279$ K (см. рис. 4, I, a, кривая 2). Для этого сплава характерна также близость к постоянству величины прироста силового взаимодействия с контртелом при $F_0 > 200$ N как при $T_{\min} = 271$ K, так и при $T_{\min} = 279$ K (рис. 6, a). А при 299 K обнаружен максимум деформационного эффекта вблизи значения $F_0 = 450$ N. Превышение этого уровня F_0 приводит к возникновению силового воздействия на КСПЭ со стороны контртела $F \sim 950$ N, препятствующего нарастанию деформаций эффекта памяти формы.

Таким образом, полученные данные показывают эффективность управления деформационно-силовыми параметрами «металлических мышц» посредством задания условий подготовки их к работе в области температур прямого мартенситного перехода.

Приведенные результаты также свидетельствуют о возможности разработки приводов и силовых конструкций, использующих «дефект» модулей упругости.

1. Ю.Н. Вьюненко, Матер. Междунар. симп. «Перспективные материалы и технологии», УО «ВГТУ», Витебск (2011), с. 182–184.
2. А.А. Тихомиров, И.В. Артемьев, Ю.Н. Вьюненко, Тр. конф. «XXI Петербургские чтения по проблемам прочности», Соло, Санкт-Петербург (2014), с. 248–250.
3. Ю.Н. Вьюненко, Матер. Междунар. симп. «Перспективные материалы и технологии», НШ «ВГТУ», Витебск (2015), с. 291–293.
4. Ю.Н. Вьюненко, Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки **18**, 2023 (2013).
5. Ю.Н. Вьюненко, Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки **21**, 791 (2016).
6. Ю.И. Паскаль, Л.А. Монасевич, ФММ **52**, 1011 (1981).
7. С.П. Беляев, М.Ю. Демина, Л.Н. Курзенева, Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки **3**, 300 (1998).
8. А.И. Лотков, В.Н. Гришков, С.В. Анохин, А.В. Кузнецов, Изв. вузов. Физика **25**, № 10, 11 (1982).
9. S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka, Acta Metall. **34**, 2045 (1986).
10. И.М. Корнилов, Е.В. Качур, О.К. Белоусов, ФММ **32**, 420 (1971).
11. Ю.Н. Вьюненко, Б.С. Крылов, В.А. Лихачев, Ю.И. Мещеряков, ФММ **49**, 1032 (1980).

Yu.N. V'yunenko, E.A. Khlopkov, G.A. Volkov

THE CONTROL OF DEFORMATION-POWER PROPERTIES OF THE TiNi «METAL MUSCLES»

The deformation-power characteristics of ring-shaped bundle force elements (RBFE) made of the TiNi alloys are tested under progressing shape memory effect in the course of thermal cycling. The possibility of the control of these parameters by variation of the

temperature ranges of operation and chemical composition of is RBFE demonstrated. It is found that the same mechanical impact on the “metal muscles” at varied temperature results in substantial difference in the power abilities.

Keywords: shape memory effect, ring-shaped bundle force elements, deformation-power properties, temperature modes, titanium nickelide

Fig. 1. RBFE's strain scheme in dynamometer LIND: 1 – RBFE, 2 – counter-body (coil spring), 3 – movable plate, 4 – regulating movable plate, 5 – measuring system, $d(t)$ – characteristic size of RBFE

Fig. 2. RBFE shape at different stages of the experiment: a – round shape (the initial one), b – elliptic shape (after the initial deformation), c – elliptic shape (in the course of the shape recovery)

Fig. 3. Time dependence of the RBFE temperature in the course of heating within the thermostat

Fig. 4. Evolution of the shape memory effect in the RBFE made of the alloys of TiNi50.45 at.% (a) and TiNi50.35 at.% (b) during the time t under the strain $F \sim 250$ N (I) and $F \sim 430$ N (II) at the varied temperature T , K: curves 1 (♦) – 299, curves 2 (■) – 279, curves 3 (▲) – 271

Fig. 5. Interrelation of the size d_1 and tension force F effect in the RBFE made of the alloys of TiNi50.45 at.% (a) and TiNi50.35 at.% (b) at varied temperature T , K: curves 1 (▼) – 403, curves 2 (♦) – 299, curves 3 (■) – 279, curves 4 (▲) – 271

Fig. 6. The maximum of the parameter Δ vs the initial force F_0 at varied temperature T , K: curves 1 (♦) – 299, curves 2 (■) – 279, curves 3 (▲) – 271

PACS: 81.07.Bc, 62.20.de, 46.25.-y

И.К. Носолев, Н.В. Токий, В.В. Токий

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ВЫСОКО- И НИЗКОПРОВОДЯЩЕГО НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 10 июля 2017 года

Определены модули Юнга в керамических образцах, спеченных из нанопорошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y), имеющих высокую и низкую ионную проводимость. При упругом подходе в линейном приближении предложена теоретическая модель для описания влияния анионной примеси замещения на равномерное всестороннее растяжение (давление) зерен поликристалла. В нелинейном приближении этого подхода рассчитаны перенормированные модули. Показано, что полученные теоретические и экспериментальные результаты находятся в качественном согласии.

Ключевые слова: керамика, нанопорошки диоксида циркония, высокие давления, теория упругости, компоненты гибридных материалов, анионная примесь

Введение

В связи с применением нанотехнологий при производстве стабилизированного диоксида циркония и использованием его в качестве электролита в топливных элементах стала актуальной проблема увеличения ионной проводимости этого материала. Авторы [1] наблюдали эффект увеличения на 2–3 порядка ионной проводимости компактов из хлорсодержащих нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, по сравнению с образцами без хлора. В нашей работе [2] начато рассмотрение в рамках упругого подхода влияния анионных примесей хлора на упругие свойства (модуль Юнга) высокопроводящей компоненты гибрида на основе диоксида циркония. Там же приведен краткий обзор публикаций [3,4], посвященных этой проблеме.

Цель настоящей работы – рассмотрение в рамках упругого подхода влияния анионных примесей хлора и азота на модуль Юнга высоко- и низкопроводящей компонент гибрида на основе диоксида циркония.

1. Материалы и метод эксперимента

Используемый нами технологический процесс получения керамики из нанопорошка диоксида циркония описан в [5]. Как объект исследования мы использовали керамику, спеченную при температуре 1500°C из нанопорошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (в дальнейшем используем сокращение Z3Y), полу-

ченных методом соосаждения [5] с применением хлор- и азотсодержащего сырья [1], прокаленных при температуре 1000°C и обжатых при $P = 500$ МПа.

Измерения модуля Юнга осуществляли резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора [6,7]. Резонатор состоял из двух частей: пьезокварца, служащего для возбуждения и приема механических колебаний, и исследуемого образца. Пьезокварц представлял собой монокристаллический брусок размером $3 \times 3 \times 34$ мм, вырезанный таким образом, что в нем под действием переменного электрического напряжения возбуждались продольные механические колебания на частоте ~ 91 kHz. Измерения проводили при комнатной температуре. Погрешность измерения модуля упругости не более 1%.

2. Упругая модель примеси замещения аниона в зерне поликристалла

Для простоты рассмотрим сферическую модель зерна поликристалла, в центре которого помещен примесный анион (рис. 1). Определим деформацию полого шара, наружный и внутренний радиусы которого равны соответственно $D/2$ и R_0 . Внутри шара вставлен сферический анион (примесь) радиуса R_{imp} (давлением снаружи пренебрегаем). Вводим сферические координаты с началом в центре шара. Деформация \mathbf{u} направлена везде по радиусу и является функцией только от r . Поэтому $\text{rot} \mathbf{u} = 0$, и уравнение равновесия (7.5) [8] приобретает вид

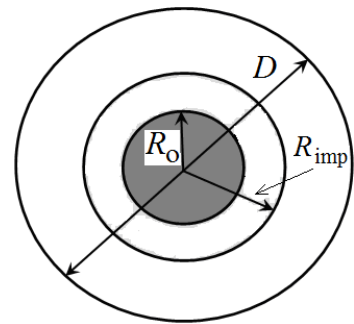


Рис. 1. Сферическая модель зерна поликристалла с примесью азота

$$\nabla \text{div} \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

откуда

$$\text{div} \mathbf{u} = \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u)}{dr} = \text{const} \equiv 3A \quad (2)$$

или

$$u = Ar + \frac{B}{r^2}. \quad (3)$$

Компоненты тензора деформации

$$u_{rr} = A - \frac{2B}{r^3}, \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = A + \frac{B}{r^3}. \quad (4)$$

Радиальное напряжение можно представить в виде компонент

$$\sigma_{rr} = 3KA - \frac{4\mu B}{r^3}, \quad \sigma_{\theta\theta} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3}, \quad \sigma_{\varphi\varphi} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3}. \quad (5)$$

Постоянные A и B определяем из граничных условий

$$\sigma_{rr} = 0 \text{ при } r = D/2, \quad u = R_{\text{imp}} - R_O \text{ при } r = R_O. \quad (6)$$

Отсюда для зерна размера $D \gg R_O$ находим

$$A = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{3KD^3}, \quad B = R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O). \quad (7)$$

Используя выражения (7) для A и B , получаем следующее распределение упругих напряжений по толщине шарового слоя вокруг примеси:

$$\sigma_{rr}^{\text{imp}} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3} - \frac{4\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{r^3}, \quad (8)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{\text{imp}} = \sigma_{\phi\phi}^{\text{imp}} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3} + \frac{2\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{r^3}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что примесь замещения аниона создает в кристаллите оксида однородное растяжение

$$p_{\text{imp}} = \frac{\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}}{3} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3}. \quad (10)$$

С учетом формулы (19) [4] для примесных катионов (в количестве n_Y) в зерне оксида Z_3Y размера $D \gg R_{Zr}$

$$p_{n_Y} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y. \quad (11)$$

Примесные катионы n_Y и анионы n_{Cl} и n_N в зерне размера $D \gg R_{Zr}$ создадут растяжение

– в высокопроводящей компоненте:

$$p_{YCl} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} (R_{Cl} - R_O) n_{Cl}, \quad (12)$$

– в низкопроводящей:

$$p_{YN} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} (R_N - R_O) n_N. \quad (13)$$

Для гибридной системы Z_3Y , содержащей одновременно высоко- и низкопроводящую компоненты в зерне размера $D \gg R_{Zr}$, выражение для однородного растяжения примет вид

$$p_{YClN} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} [(R_{Cl} - R_O) n_{Cl} + (R_N - R_O) n_N]. \quad (14)$$

3. Перенормированный модуль Юнга поликристалла диоксида циркония с примесями аниона в рамках упругого подхода

В изотропной модели, в первом приближении пренебрегая модулями упругости третьего порядка, получаем перенормированные модули Ляме [9]:

$$\tilde{\lambda} = \kappa\lambda + p, \quad \tilde{\mu} = \kappa\mu - p. \quad (15)$$

Зависимость параметра κ от p находим из соотношения

$$2p\kappa = (1 - \kappa^2)[2\mu + 3\lambda]. \quad (16)$$

При не очень высоких давлениях (растяжениях), когда $|\Omega| \ll 1$, в линейном по p приближении получаем

$$\kappa \approx 1 - \Omega, \quad (17)$$

где

$$\Omega = \frac{p}{2\mu + 3\lambda} = \frac{p}{3K}.$$

Следовательно, перенормированные модули Ляме будут

$$\tilde{\lambda} \approx \lambda + p - \Omega\lambda, \quad \tilde{\mu} \approx \mu - p - \Omega\mu, \quad (18)$$

а модуль Юнга

$$\tilde{E} = \frac{\tilde{\mu}(3\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}} \approx E - \frac{9pK}{3K + \mu}. \quad (19)$$

Для сравнения с экспериментально наблюдаемыми значениями, используя выражения для растяжений (12)–(14), получаем модули Юнга соответственно для высоко- и низкопроводящей компонент гибрида:

$$\tilde{E}_{YCl} = E - \frac{288K\mu}{(3K + \mu)D^3} \left[R_{Zr}^2 (R_Y - R_{Zr}) n_Y + R_O^2 (R_{Cl} - R_O) n_{Cl} \right], \quad (20)$$

$$\tilde{E}_{YN} = E - \frac{288K\mu}{(3K + \mu)D^3} \left[R_{Zr}^2 (R_Y - R_{Zr}) n_Y + R_O^2 (R_N - R_O) n_N \right]. \quad (21)$$

4. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты измерений амплитудных зависимостей модуля Юнга в керамических образцах, полученных спеканием высоко- и низкопроводящих компактов, приготовленных из нанопорошков на основе диоксида циркония, стабилизированного 3 mol% Y_2O_3 . Измерения проводили при комнатной температуре в широком (10^{-8} – 10^{-4}) диапазоне амплитуд относительной циклической деформации ϵ . За истинное принимали значение динамического модуля упругости, измеренного резонансным методом составного вибратора при наименьшей возможной в условиях конкретного

эксперимента амплитуде деформации. В нашем случае модули Юнга определены при амплитуде $\varepsilon = 10^{-8}$ и составили 205.9 и 212.25 GPa соответственно для высоко- и низкопроводящей компонент керамики. Из рис. 2 видно, что для исследуемых образцов зависимости $E(\varepsilon)$ не являются линейными. На каждой из кривых можно выделить два участка: 1) область так называемого амплитудно-независимого модуля упругости в диапазоне амплитуд 10^{-8} – $4 \cdot 10^{-7}$, в которой модуль E

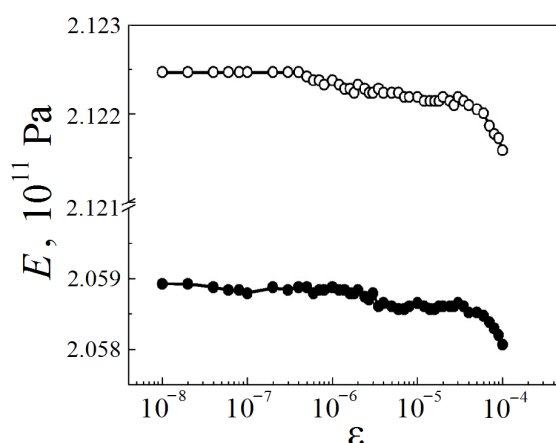


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга E от амплитуды деформации ε в низко- (\circ) и высокопроводящей (\bullet) компонентах керамики

не изменяется с ростом амплитуды деформации; 2) область амплитудно-зависимого модуля упругости, где E уменьшается с ростом деформации ε .

Анализ литературных данных [10] показывает, что $R_{Cl} > R_N > R_O$, откуда следует, что $\hat{E}_{YCl} < \hat{E}_{YN}$. Это подтверждается результатами нашего эксперимента, согласно которому модуль Юнга в керамике, полученной из высокопроводящего нанопорошка, оказывается меньше, чем из низкопроводящего (рис. 2). Это, в свою очередь, свидетельствует о правильности предложенной теоретической модели, что позволит в дальнейшем, с учетом привлечения новых экспериментальных методов (рентгеноструктурный анализ, электронная и растровая микроскопия), значительно расширить исследования в данном направлении. В частности, используя полученные экспериментальные данные из основных уравнений предложенной модели, можно осуществить оценку содержания анионов примеси в образцах, приготовленных из различного сырья, что позволит продвинуться в понимании механизмов, контролирующих электрофизические свойства керамик на основе диоксида циркония.

Заключение

При упругом подходе в линейном приближении предложена теоретическая модель для описания влияния анионной примеси замещения на равномерное всестороннее растяжение (давление) зерен поликристалла. В нелинейном приближении этого подхода рассчитаны перенормированные модули упругости.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что модуль Юнга в керамиках, спеченных из хлорсодержащих нанопорошков, которые в компактах в виде таблеток обнаруживают высокую ионную проводимость, меньше, чем в образцах из компактов с низкой ионной проводимостью, не содержащих хлор. Это указывает на возможность применения предложенной теоретической модели для установления механизма наблюдаемого явления.

На экспериментальных зависимостях $E(\epsilon)$ выявлено два характерных участка: линейный, в котором модуль Юнга не изменяется с увеличением амплитуды деформации ϵ , и нелинейный, где E уменьшается с ростом ϵ . Для получения дальнейшей информации о влиянии анионных примесей на высоко- и низкопроводящую компоненты Z3Y представляется целесообразным проведение измерений амплитудных зависимостей внутреннего трения.

1. O.S. Doroshkevych, A.V. Shylo, O.V. Saprukina, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, L.A. Ahkozov, World Journal of Condensed Matter Physics **2**, 1 (2012).
2. И.К. Носолев, Н.В. Токий, В.В. Токий, Вестник ЛГУ им. В. Даля № 2(4), ч. 1, 78 (2017).
3. Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко, ФТТ **53**, 1732 (2011) [Phys. Solid State **53**, 1827 (2011)].
4. Б.И. Перекрестов, В.В. Токий, Н.В. Токий, Г.К. Волкова, ФТТ **56**, 647 (2014) [Phys. Solid State **56**, 673 (2014)].
5. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова, Наука та інновації **1**, № 3, 76 (2005).
6. С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
7. В.Я. Платков, И.К. Носолев, Изв. АН, Сер. физическая **57**, № 1, 26 (1993).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
9. А.М. Косевич, Дислокации в теории упругости. Влияние дислокаций на механические свойства кристаллов, Наукова думка, Киев (1978).
10. А.Г. Рябухин, Эффективные ионные радиусы. Тр. XVI Менделеевского съезда, Изд. РАН, Москва (1998), т. 1, с. 261.

I.K. Nosolev, N.V. Tokiy, V.V. Tokiy

ELASTIC PROPERTIES OF THE CERAMICS MADE OF HIGH- AND LOW-CONDUCTIVITY NANOPOWDERS OF ZIRCONIA STABILIZED BY YTTRIUM

Young's modules are evaluated in ceramic samples sintered of the $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y) nanopowders characterized by high and low ionic conductivity. Within the framework of the linear approximation of the elastic approach, a theoretical model is proposed for description of the effect of an anionic substitutional impurity on the uniform omniradial stretching (pressure) of polycrystalline grains. In the nonlinear approximation of this approach, renormalized modules are calculated. It is shown that the obtained theoretical and experimental results are in qualitative agreement.

Keywords: ceramics, zirconia nanopowders, high pressure, elasticity theory, components of hybrid materials, anionic impurity

Fig. 1. Spherical model of a polycrystal grain with an admixture of nitrogen

Fig. 2. Strain dependence of the Young's modulus $E(\epsilon)$ in low- (○) and high-conductivity (●) ceramic components

PACS: 61.43.Dg, 81.07.Bc, 81.10.Aj, 66.30.-h

О.В. Коваленко¹, Е.А. Свиридова¹, С.В. Васильев^{1,2},
В.В. Бурховецкий¹, В.И. Ткач¹

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

Статья поступила в редакцию 28 сентября 2017 года

Методами рентгенографического анализа и измерения электросопротивления изучены изменения структуры и кинетика нанокристаллизации металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ в изотермических условиях и при нагреве со скоростью 0.167 K/s. По результатам анализа экспериментальных данных в рамках опубликованных ранее моделей определены параметры аррениусовских температурных зависимостей эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей нанокристаллизацию. Установлено, что «пороговые» (при температурах начала кристаллизации) значения эффективных коэффициентов диффузии для сплавов $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ составляют $2.6 \cdot 10^{-19}$ и $3.1 \cdot 10^{-19}$ m^2/s соответственно. Данные значения лежат в границах диапазона $10^{-18} - 10^{-20}$ m^2/s , установленного ранее для ряда металлических стекол, и свидетельствуют о существенной роли зарождения в процессе нанокристаллизации. Это предположение подтверждено более низкими расчетными значениями плотности нанокристаллов Al при температурах начала кристаллизации по сравнению с экспериментально определенной плотностью в конце нанокристаллизации.

Ключевые слова: металлические стекла, нанокристаллизация, структурные параметры, аналитические модели, эффективные коэффициенты диффузии, пороговые значения, зарождение и рост

1. Введение

Термическая устойчивость аморфного состояния в металлических стеклах определяется скоростью процесса кристаллизации, связанной со скоростями зарождения и роста кристаллов. В качестве количественной характеристики термической устойчивости стекол в условиях непрерывного нагрева широко используется температура начала кристаллизации T_{ons} . Этот экспериментально измеряемый параметр имеет важное практическое значение как верхняя граница температурного интервала сохранения структуры и, следовательно, комплекса физических свойств, присущих аморфной фазе. С дру-

гой стороны, процессы зарождения и роста кристаллов имеют диффузионную природу, что подразумевает наличие связи между T_{ons} и значениями коэффициента диффузии при этой температуре. Следует иметь в виду, что применительно к процессу кристаллизации речь идет о потоках атомов через границу раздела фаз и соответственно коэффициенты, характеризующие данный процесс, отличаются от коэффициентов диффузии, описывающих случайные блуждания атомов.

Экспериментальные измерения коэффициентов диффузии на межфазной границе невозможны, а разработанные до настоящего времени теоретические модели не позволяют описать этот процесс количественно даже для чистых металлов [1]. Однако логично предположить, что для анализа термической устойчивости металлических стекол могут быть использованы величины эффективных коэффициентов диффузии D_{eff} , определяющей скорости зарождения и роста кристаллов в аморфных фазах. Численные значения этих коэффициентов находят из анализа экспериментальных оценок скоростей зарождения и роста кристаллов или кинетики кристаллизации в рамках соответствующих теоретических моделей [2–9].

Анализ температурных зависимостей D_{eff} для ряда металлических стекол на основе Fe и Al с различной термической устойчивостью [8,9] показал [10], что их значения при температурах начала кристаллизации («пороговые» значения) лежат в относительно узком диапазоне: 10^{-18} – 10^{-20} м²/с. В работе [10] также было установлено, что объемные плотности кристаллов N_{ons} (сформированных в процессе нагрева до T_{ons}) в стеклах с минимальными пороговыми коэффициентами $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ составляют 10^{23} – 10^{24} м⁻³, а в стеклах с максимальными $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ значения N_{ons} существенно ниже: 10^{20} м⁻³ (в случае первичной кристаллизации) и 10^{17} м⁻³ (в случае эвтектической кристаллизации). На основании полученных результатов было выдвинуто предположение [10], что термическая устойчивость стекол с высокими значениями $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ лимитируется процессом зарождения кристаллов, а с низкими значениями – процессом роста.

Результаты работы [10] базируются на анализе зависимостей $D_{\text{eff}}(T)$ для девяти стекол (5 на основе Al и 4 на основе Fe), кристаллизующихся по первичному механизму, и трех стекол на основе Fe, кристаллизующихся по эвтектическому механизму. Для проверки корректности этих результатов и сделанных на их основе выводов представляется целесообразным расширить круг анализируемых стекол. С этой целью в настоящей работе проведены экспериментальные исследования процесса первичной нанокристаллизации двух стекол на основе Al ($\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$) и установлены температурные зависимости $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, с использованием которых оценены плотности кристаллов, сформированных при T_{ons} .

Следует отметить, что процесс нанокристаллизации стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ изучался в работах [11,12], в то время как для стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, обладающего

высокой склонностью к аморфизации [13], результаты таких исследований в литературе отсутствуют.

2. Материалы и методы исследования

Быстроохлажденные образцы лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (шириной 10 mm и толщиной 38 и 50 μm соответственно) получены методом спиннингования расплава в атмосфере He. Более подробно методика приготовления сплавов алюминия с редкоземельными и переходными металлами и параметры процесса спиннингования расплавов описаны в более ранних работах [8,12]. Структуру аморфных и частично закристаллизованных образцов изучали рентгенографически в $\text{Co } K_\alpha$ -излучении на стандартном автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М. Средние размеры кристаллов L частично закристаллизованных образцов рассчитывали по ширине линии (111) по формуле Селякова–Шеррера с учетом геометрического вклада [14], а долю закристаллизованного объема – по отношению площадей остаточной аморфной матрицы A_a и нанокристаллов A_{cr} : $X = A_{\text{cr}}/(A_{\text{cr}} + A_a)$ [15].

Термическую устойчивость аморфных структур лент $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ устанавливали по термограммам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученным на аппарате NETZSCH DSC 404 при линейной скорости нагрева 0.167 K/s. Температуры начала кристаллизации аморфных фаз определяли по стандартной методике как точки пересечения касательных в точке перегиба максимумов скорости тепловыделения на термограммах ДСК с линией фона [16]. О кинетике изотермической нанокристаллизации судили по изменениям электросопротивления R (стандартный четырехзондовый потенциометрический метод на постоянном токе) с автоматической регистрацией в компьютере значений падения напряжения, измеренных при двух направлениях тока. Кинетическую кривую $X(T)$ строили путем нормирования значений $R(T)$ на измеренную рентгенографически долю нанокристаллов в образце, нагретом до температуры завершения процесса нанокристаллизации.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгенографические исследования быстроохлажденных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ показали (рис. 1), что они имеют аморфную структуру без видимых признаков кристалличности. Термограммы ДСК ленточных образцов содержат два максимума тепловыделения (рис. 2), что свидетельствует о двухстадийном характере перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние, типичном для подавляющего большинства металлических стекол на основе Al.

Для анализа процессов, происходящих в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ на первой стадии кристаллизации, свежеприготовленные образцы подвергали нагреву со скоростью 0.167 K/s до температур окончания первой стадии кристаллизации с последующим быстрым охлаждением на воздухе.

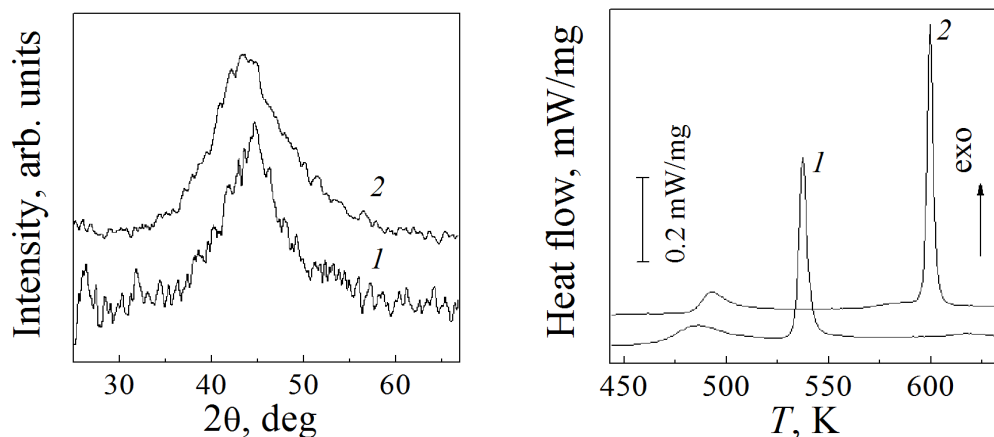


Рис. 1. Дифракционные картины свежеприготовленных быстроохлажденных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (2)

Рис. 2. Термограммы ДСК аморфных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (2), полученные при скорости нагрева 0.167 K/s

Диффрактограммы термообработанных образцов представляли собой суперпозицию аморфного гало, соответствующего остаточной аморфной матрице, и широких рефлексов (111) и (200) Al (рис. 3). Анализ этих картин показал, что доля закристаллизованного объема, средние размеры нанокристаллов алюминия и их объемная плотность N в образце ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, нагретом до температуры 502 K, составили соответственно 0.33, 20 ± 1.5 nm и $7.9 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, а в ленте $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после нагрева до температуры 580 K – соответственно 0.29, 19.8 ± 1.5 nm и $7.3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Отметим, что параметры нанокомпозитных структур, сформированных в исследованных стеклах, лежат в диапазоне значений, типичном для аморфных сплавов на основе Al (см., напр., [4,5,7–9,11]).

Как указано выше, значения T_{ons} определяли по стандартной методике анализа термограмм ДСК, пример которой для стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ показан на рис. 4. Из рисунка видно, что найденная таким образом температура T_{ons} лежит несколько выше температуры, при которой скорость тепловыделения отклоняется от линии фона. Это означает, что при T_{ons} в объеме образца формируется некоторое количество кристаллической фазы X_{ons} . Кроме того, из рис. 4 следует, что значение X_{ons} может быть определено путем сопоставления термограммы ДСК (dX/dT) с кинетической кривой $X(T)$, полученной интегрированием термографической кривой и нормированной на долю объема, закристаллизованного на первой стадии. Анализ, проведенный для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, показал, что при нагреве со скоростью 0.167 K/s до температур T_{ons} , составляющих соответственно 467 ± 1 K (рис. 4) и 492 ± 1 K, в них образуется практически одинаковая доля нанокристаллов Al, равная 0.006. Оцененные таким образом значения X_{ons} для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ практически совпадают с аналогичными оценками для ряда сте-

кол на основе Al [10], и, как показано в этой работе, наличие 0.6% нанокристаллов Al в аморфной матрице не проявляется визуально на дифракционных картинах.

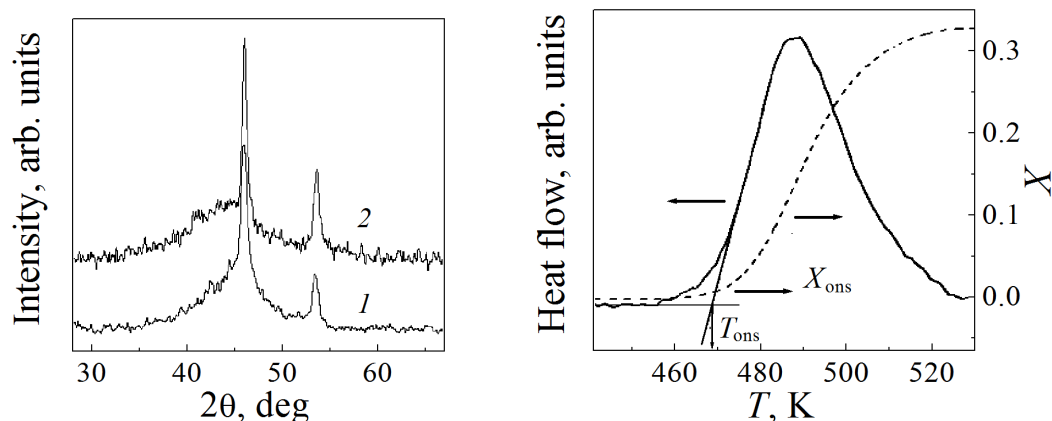


Рис. 3. Дифрактограммы лент после нагрева до температур завершения первичной кристаллизации: 1 – $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (502 K); 2 – $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (580 K)

Рис. 4. Схема определения доли закристаллизованного объема при температуре начала кристаллизации по термограмме ДСК ленты сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, показанной на рис. 2 ($T_{\text{ons}} = 467$ K, $X_{\text{ons}} = 0.006$)

Для определения значений эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов в аморфных сплавах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, были проведены изотермические отжиги быстроохлажденных лент и установлены изменения средних размеров нанокристаллов Al и доли кристаллической фазы в зависимости от времени изотермических выдержек. Как видно из результатов, представленных на рис. 5, средние размеры нанокристаллов алюминия $L(t)$ изменяются по кривым с насыщением. В то же время быстрое возрастание доли закристаллизованного объема $X(t)$ на начальных стадиях нанокристаллизации сменяется слабым, практически линейным ростом в зависимости от длительности выдержки (рис. 6). Из рис. 5,а следует, что средние размеры нанокристаллов Al, формирующихся в аморфном сплаве $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при температурах 447–487 K, в пределах погрешности практически не зависят от температуры отжига и составляют 14.5 ± 1 nm. Эти значения несколько выше, чем приведенные в работе [11] средние размеры нанокристаллов (10–11 nm) в образцах стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, отожженных при существенно более низких (383–403 K) температурах. Нанокристаллы Al, которые формируются в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при температуре 486 K, несколько крупнее (23.4 ± 1 nm) (рис. 5,б), а их относительная доля возрастает от 0.22 до 0.36 при увеличении температуры отжига от 486 до 525 K (рис. 6).

Аналогичный характер изменений $L(t)$ и $X(t)$ наблюдался в целом ряде стекол на основе Al и Fe [8,9], и, как показано в этих работах, экспериментальные данные могут быть удовлетворительно аппроксимированы в

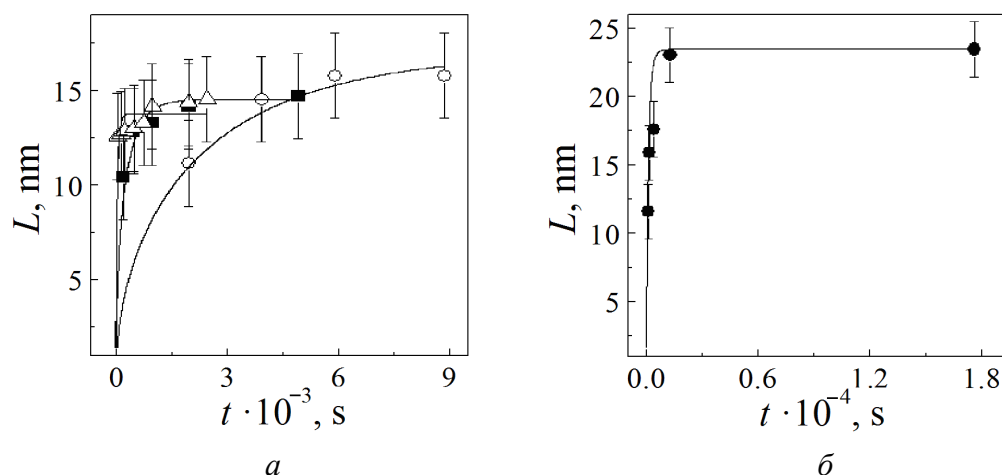


Рис. 5. Изменения средних размеров нанокристаллов алюминия L в процессе отжига ленты $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (а) при температурах 447 (○), 459 (■), 487 К (△) и ленты $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (б) при 486 К (●). Сплошные линии – расчет $L(t)$ по уравнению (1)

рамках приближенного решения [6,17] модели Хэма [18], описывающей рост массива кристаллов, состав которых отличен от состава матрицы. В рамках этой модели снижение скорости роста кристаллов до нуля обусловлено столкновением диффузионных зон (оболочек, обогащенных атомами легирующих элементов, выталкиваемых растущими кристаллами).

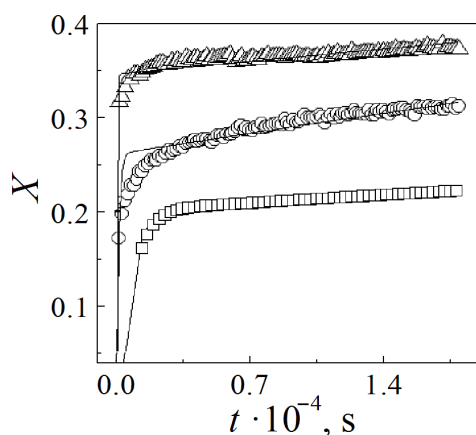


Рис. 6. Изменения доли нанокристаллов алюминия X , образующихся в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в процессе изотермического отжига при температурах 487 (□), 506 (○) и 525 К (△). Сплошные линии – расчет $X(t)$ по уравнению (2)

Строгое решение задачи Хэма имеет достаточно сложную форму, включающую трансцендентные уравнения [4,18], что затрудняет его использование для анализа экспериментальных данных. Для этой цели более удобным является полученное в работе [6] приближенное соотношение

$$R_H(t) = L(t)/2 \approx \sqrt{2/3} \lambda_H R_s \left[1 - \exp\left(-3\lambda_H D_{\text{eff}} t / R_s^2\right) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $2R_s$ – расстояние между растущими кристаллами; D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, контролирующей рост нанокристаллов; $\lambda_H = \left[(C_i - C_0) / (C_i - C_p) \right]^{1/3}$ – множитель, зависящий от концентрации при-

месей в кристалле C_p , в исходной аморфной матрице C_0 и на границе растущего кристалла C_i . В предположении, что концентрация легирующих элементов на границе нанокристалла составляет $C_i = 2C_0 - C_p$ [8], и с учетом того, что концентрация редкоземельных и переходных металлов C_p в нанокристаллах Al близка к нулю, значение параметра λ_H для сплавов на основе Al составляет 0.794.

Ввиду того, что уравнение (1) было выведено для завершающих этапов процесса нанокристаллизации, когда столкновение диффузионных зон имеет существенное значение, величину $2R_s$ можно оценить как $(6/\pi N_f)^{1/3}$, где N_f – объемная плотность кристаллов в конце первой стадии кристаллизации. В свою очередь, величина N_f может быть рассчитана из рентгеноструктурных данных: $N_f = 6X_f/\pi L_f^3$ (где L_f – конечный средний размер нанокристалла), откуда $2R_s = L_f/X_f^{1/3}$. С другой стороны, из уравнения (1) следует, что конечные (предельные) размеры нанокристаллов непосредственно связаны с величиной R_s соотношением $L(t \rightarrow \infty) = (8/3)^{1/2} \lambda_H R_s$, т.е. среднее расстояние между нанокристаллами в 1.54 раза больше среднего диаметра.

Однако подгонка расчетных кривых $2R_H(t)$ к экспериментально оцененным зависимостям $L(t)$, приведенным на рис. 5, показала, что наилучшее согласие достигается при небольшой корректировке значений в пределах $(1.5-1.6)L_f$. Расчеты свидетельствуют, что уравнение (1) корректно описывает характер изменений средних размеров нанокристаллов, а сплошные линии, представленные на рис. 5, были рассчитаны для значений $D_{\text{eff}} = 4.0 \cdot 10^{-19}$, $1.48 \cdot 10^{-18}$ и $5.8 \cdot 10^{-18}$ м²/с для сплава Al₉₀Y₁₀ при температурах соответственно 447, 459 и 487 К и для $D_{\text{eff}} = 3.8 \cdot 10^{-19}$ м²/с для Al₈₇Ni₈La₅ при 486 К.

В отличие от кривых $L(t)$ объемная доля нанокристаллов $X(t)$ в стекле Al₈₇Ni₈La₅ на завершающей стадии нанокристаллизации непрерывно возрастает (рис. 6), что свидетельствует о наличии процесса зарождения. Как было показано в работах [8,9,17], наблюдаемые изменения могут быть описаны уравнением

$$X(t) \approx 1 - \exp \left\{ - (4\pi/3) \left[NR_H^3(t) + J_f R_H^3(t)t \right] \right\}, \quad (2)$$

где N – объемная плотность нанокристаллов, сформированных из зародышей, имеющих в системе к началу кристаллизации; J_f – скорость зарождения на конечных стадиях кристаллизации. Отметим, что кинетическое уравнение (2) базируется на предположении, что основной вклад в долю превращенного объема обусловлен диффузионно-контролируемым ростом центров, образовавшихся или в процессе закалки расплава и/или при нагреве до температуры отжига. В то же время вклад от нанокристаллов, зародившихся в процессе изотермической выдержки, относительно невелик, что характерно для процесса нанокристаллизации стекол на основе Al [19].

Анализ дифрактограмм лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, отожженных при температурах 487, 506 и 525 К в течение 18000 с (рис. 6), показал, что объемные плотности нанокристаллов в них составляют соответственно $(1.1, 1.2 \text{ и } 1.33) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Расчеты с использованием этих значений и величин D_{eff} и J_f как подгоночных параметров свидетельствуют, что уравнение (2) корректно описывает форму экспериментальных зависимостей $X(t)$.

Полученные в результате подгонки значения D_{eff} лежат в диапазоне $4.0 \cdot 10^{-19} - 5.8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ (рис. 7). Примечательно, что значение D_{eff} , определенное для стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ по изменениям $L(t)$ при 486 К, практически совпадает со значением, оцененным по аппроксимации кинетической кривой, что подтверждает возможность использования менее трудоемкого метода оценки эффективных коэффициентов диффузии по кривым $X(t)$. Полученные подгонкой кривых $X(t)$ значения скоростей зарождения нанокристаллов Al в стекле $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ на завершающих стадиях нанокристаллизации при температурах 487, 506 и 525 К составляют соответственно $(2, 9 \text{ и } 6) \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Оценки объемной плотности кристаллов, зародившихся в процессе всей изотермической выдержки ($N_n = J_f t_{\text{ann}}$), дают значения $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$, которые на порядок величины ниже значений N_f , оцененных по данным рентгеноструктурного анализа, что подтверждает корректность предположений, лежащих в основе уравнения (2).

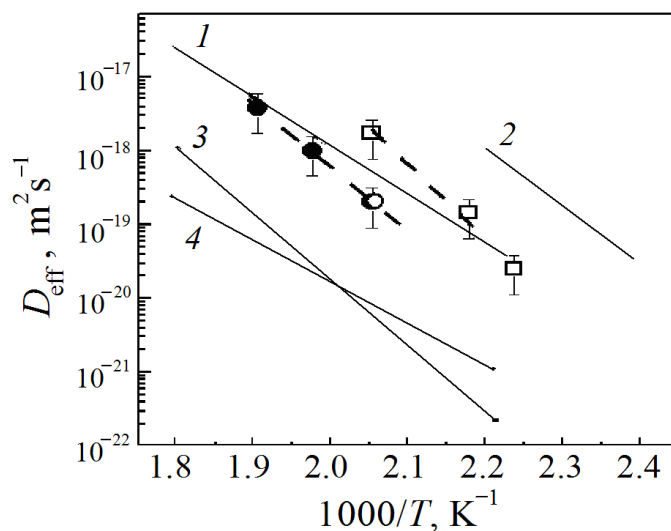


Рис. 7. Эффективные коэффициенты диффузии, контролирующей нанокристаллизацию сплавов на основе алюминия: $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$, оцененные по изменениям $L(t)$ (\square), и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, оцененные по $L(t)$ (\circ) и по $X(t)$ (\bullet). Штриховые линии – линейные аппроксимации по методу наименьших квадратов с корреляционным фактором ≥ 0.85 . Сплошные линии 1 и 2 – коэффициенты соответственно самодиффузии кристаллического алюминия [21] и диффузии, контролирующей нанокристаллизацию сплава $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ [7]; 3, 4 – эффективные коэффициенты диффузии сплавов соответственно $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ [8]

Как видно из результатов, представленных на рис. 7, значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при различных температурах, удовлетворительно аппроксимируются зависимостями типа Аррениуса, что типично для коэффициентов само- и гетеродиффузии [20]. Определенные методом наименьших квадратов значения предэкспоненциальных множителей D_0 и энергий активации Q составляют соответственно $574 \pm 470 \text{ м}^2/\text{с}$ и $22960 \pm 2285 \text{ К}$ для сплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $(1.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$ и $19825 \pm 640 \text{ К}$ – для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (таблица). Из сравнения с литературными данными (рис. 6) следует, что абсолютные значения эффективных коэффициентов диффузии для обоих сплавов практически совпадают с коэффициентом самодиффузии кристаллического Al [21], лежат несколько ниже значений D_{eff} для бинарного стекла $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$, определенных по кинетике нанокристаллизации [7], но несколько выше, чем D_{eff} для стекол $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ [8]. Из результатов, приведенных в таблице, обращают на себя внимание существенные (~ 13 порядков) различия предэкспоненциальных множителей D_0 в уравнениях, описывающих температурные зависимости D_{eff} . Следует отметить, что эта особенность характерна и для температурных зависимостей коэффициентов гетеродиффузии в металлических стеклах, величина D_0 которых лежит в еще более широком диапазоне значений от 10^{-15} до $10^{15} \text{ м}^2/\text{с}$, в то время как в кристаллических сплавах этот диапазон намного уже (10^{-6} – $10^2 \text{ м}^2/\text{с}$) [20]. Причина столь существенных различий величины D_0 до настоящего времени не установлена и, вероятно, обусловлена неупорядоченным характером структуры стекол.

Подстановка экспериментально определенных значений T_{ons} для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в соответствующие аррениусовские зависимости $D_{\text{eff}}(T)$ показала, что нанокристаллизация этих стекол при скорости нагрева 0.167 К/с начинается при значениях D_{eff} , составляющих соответственно $(2.6 \text{ и } 3.1) \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$. Отметим, что расчет порогового значения D_{eff} для стекла $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ по данным, приведенным в [7], дал величину $4.9 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$, близкую к оценкам $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для исследованных нами стекол.

Сравнение сделанных в данной работе оценок с пороговыми значениями D_{eff} кристаллизующихся по аналогичному механизму стекол, приведенными в [8] и [9], показывает, что значения $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ лежат между величинами $2.9 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ для стекла $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $(2\text{--}6) \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ для группы стекол на основе Al и Fe (таблица).

Ввиду промежуточного положения значений $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ для исследованных в работе стекол представлялось интересным оценить факторы, лимитирующие их термическую устойчивость. Для этой цели было выполнено сравнение приведенных выше значений объемной плотности нанокристаллов в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ на завершающих стадиях нанокрис-

таллизации N_f с плотностью нанокристаллов при T_{ons} . Так как доля закристаллизованного объема X_{ons} (0.006) мала и не обнаруживается рентгенографически, объемную плотность нанокристаллов, сформированных при нагреве стекол до T_{ons} , оценивали расчетным путем [10] из соотношения

$$N_{\text{ons}} = 6X_{\text{ons}} / (\pi L_{\text{ons}}^3), \quad (3)$$

где X_{ons} и L_{ons} – соответственно объемная доля и средний диаметр нанокристаллов Al при T_{ons} .

Поскольку на начальных стадиях кристаллизации столкновение диффузионных зон отсутствует, для расчета среднего размера нанокристалла, растущего в процессе нагрева с постоянной скоростью q , использовали соотношение [22]:

$$L_{\text{ons}} = 2\lambda_Z [D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})]^{1/2}, \quad (4)$$

где λ_Z – параметр, аналогичный λ_H , который для случая диффузионно-контролируемого роста свободного кристалла имеет вид [21,22]: $\lambda_Z = [2(C_i - C_0) / (C_i - C_p)]^{1/2}$; $t_{\text{eff}} = T^2 / qQ$. Отметим, что если параметр t_{eff} рассматривать как некоторое эффективное время термически активированного процесса при нагреве с постоянной скоростью, то уравнение (4) формально совпадает с классическим уравнением параболического роста в изотермических условиях [23]. Отметим, что применимость параметра t_{eff} для описания роста нанокристаллов в неизотермических условиях была показана в работе [17].

Расчеты $L(T_{\text{ons}})$ и N_{ons} дали значения соответственно 8.4 nm и $2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ для стекла $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и 9.3 nm и $1.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ – для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$. Как видно из данных таблицы, значения N_{ons} для исследованных в работе стекол также занимают промежуточное положение между значениями соответствующих параметров стекол $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ и хорошо укладываются на общую зависимость N_{ons} от $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ (рис. 8). Физическая природа приведенной на рис. 7 корреляции заключается в том, что, как следует из соотношения (4), размеры нанокристаллов при температурах начала кристаллизации пропорциональны $(D_{\text{eff}})^{1/2}$, в то время как значения доли кристаллических фаз первично кристаллизующихся стекол при T_{ons} лежат в относительно узком (0.006–0.017) диапазоне (таблица). Следовательно, величина N_{ons} должна быть убывающей функцией порогового значения эффективного коэффициента диффузии.

Из приведенных выше соотношений следует, что значения N_{ons} для каждого сплава описываются уравнением

$$N_{\text{ons}} = \frac{3}{4\pi} \frac{X_{\text{ons}}}{\lambda_Z^3 D_{\text{eff}}^{3/2}(T_{\text{ons}}) t_{\text{eff}}^{3/2}(T_{\text{ons}})}, \quad (5)$$

согласно которому объемная плотность кристаллов при T_{ons} пропорциональна $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})^{-3/2}$. Однако рассчитанный методом наименьших квадратов наклон эмпирической линейной зависимости на рис. 8, построенной для различных сплавов, заметно ниже и составляет -1.22 ± 0.11 . Это означает, что на корреляцию между N_{ons} и $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$ оказывает влияние эффективное время (T^2/qQ), значения которого, представленные в таблице, лежат в диапазоне от 221 s (для $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$) до 57 s (для $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$).

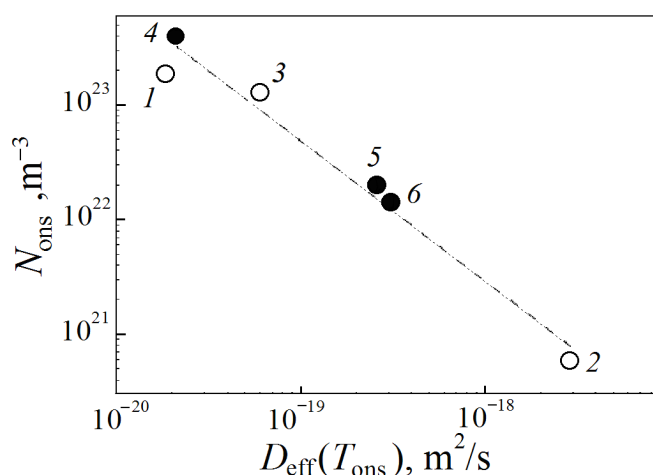


Рис. 8. Связь между объемной плотностью кристаллов, формирующихся при T_{ons} в сплавах на основе Fe (○) и Al (●), и пороговыми значениями эффективных коэффициентов диффузии. Номера точек на графике соответствуют номерам составов сплавов, приведенным в таблице. Штриховая линия – аппроксимация по методу наименьших квадратов

Из сопоставления приведенных в таблице расчетных значений объемной плотности нанокристаллов при T_{ons} и плотности нанокристаллов на завершающей стадии нанокристаллизации N_f , определенной по рентгенографическим данным, следует, что по мере уменьшения пороговых значений эффективного коэффициента диффузии различие между указанными параметрами снижается. Это означает, что вклад зарождения в процесс нанокристаллизации уменьшается и термическая устойчивость стекол с $D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}}) \leq 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ определяется скоростью диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов. Лимитирующее влияние скорости роста на термическую устойчивость характерно для металлических стекол, обладающих высокими скоростями зарождения кристаллов, что обусловлено прежде всего их химическим составом и особенностями аморфной структуры, в частности наличием кластеров, снижающих работу образования критических зародышей [19].

Таблица

Параметры, характеризующие термическую устойчивость, диффузионную подвижность и структуру стекол на основе Fe и Al, кристаллизующихся по первичному механизму

№ п/п	Сплав	T_{ons} , К	X_{ons}	D_0 , m^2/s	Q_D , К	$D_{\text{eff}}(T_{\text{ons}})$, m^2/s	λ_Z	$L(T_{\text{ons}})$, nm	N_{ons} , m^{-3}	N_f , m^{-3}	источ- ник
1	$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	778	0.009	$2.7 \cdot 10^{-11}$	16400	$1.9 \cdot 10^{-20}$	0.953	3.9	$1.9 \cdot 10^{23}$	$2.06 \cdot 10^{23}$	[8]
2	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Si}_6$	781	0.017	$6.0 \cdot 10^5$	41940	$2.9 \cdot 10^{-18}$	1.21	38.5	$5.8 \cdot 10^{20}$	$9.9 \cdot 10^{21}$	[9]
3	$\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{19.4}\text{Co}_{8.5}\text{Cr}_{5.7}\text{Mo}_{1.9}\text{B}_{14}\text{Si}_{5.5}$	741	0.010	$1.4 \cdot 10^{-2}$	29600	$6.3 \cdot 10^{-20}$	0.996	5.3	$8.2 \cdot 10^{22}$	$6.8 \cdot 10^{22}$	
4	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_4\text{Gd}_5$	505	0.006	$3.3 \cdot 10^{-9}$	13020	$2.1 \cdot 10^{-20}$	0.98	3.1	$3.9 \cdot 10^{23}$	$(1.8-4.4) \times 10^{23}$	[8]
5	$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	467		$5.7 \cdot 10^2$	22960	$2.6 \cdot 10^{-19}$	1.095	8.4	$2.0 \cdot 10^{22}$	$7.9 \cdot 10^{22}$	[*]
6	$\text{Al}_{87}\text{Ni}_{18}\text{La}_5$	492		$9.8 \cdot 10^{-2}$	19825	$3.1 \cdot 10^{-19}$	0.98	9.3	$1.4 \cdot 10^{22}$	$7.3 \cdot 10^{22}$	

[*] – результаты настоящей работы.

Полученные в работе результаты анализа процесса нанокристаллизации металлических стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, которые согласуются с данными аналогичных исследований и дополняют их, показывают, что эффективные коэффициенты диффузии, контролирующей процесс роста кристаллов, позволяют не только установить факторы, определяющие термическую устойчивость аморфной структуры, но и рассчитать структурные параметры стекол на начальных стадиях превращения, что открывает новые возможности для анализа механизмов кристаллизации.

4. Выводы

1. Экспериментально установлено, что кристаллизация металлических стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при нагреве со скоростью 0.167 K/s начинается при температурах соответственно 467 и 492 K, происходит в две стадии, на первой из которых формируются нанофазные композиты, состоящие из аморфной фазы нанокристаллов Al с размерами соответственно 20 и 19.8 nm, относительная доля которых составляет 0.33 и 0.29.

2. Проведены исследования изменений размеров нанокристаллов и кинетики их формирования в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в изотермических условиях в диапазонах температур соответственно 447–487 K и 486–525 K. Путем анализа экспериментальных данных в рамках приближенных аналитических моделей нанокристаллизации оценены значения эффективных коэффициентов диффузии, контролирующей рост нанокристаллов. Показано, что значения $D_{\text{eff}}(T)$ хорошо описываются уравнениями типа Аррениуса и согласуются с результатами, опубликованными в литературе.

3. Рассчитанные по полученным данным значения D_{eff} при температурах начала кристаллизации стекол $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ составляют соответственно $2.6 \cdot 10^{-19}$ и $3.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ и лежат в диапазоне пороговых значений D_{eff} (10^{-18} – $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$), установленном ранее для группы металлических стекол на основе Al и Fe, кристаллизующихся по аналогичному (первичному) механизму.

4. Расчеты объемной плотности нанокристаллов Al, сформированных в стеклах $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ в процессе нагрева со скоростью 10 K/min до температур начала кристаллизации, дали значения соответственно $2 \cdot 10^{22}$ и $1.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, которые хорошо коррелируют с ранее установленной эмпирической зависимостью N_{ons} от пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии для серии аморфных сплавов. Расчетные значения N_{ons} оказались примерно в 4–5 раз меньше определенных по рентгенографическим данным объемных плотностей нанокристаллов Al на завершающих стадиях нанокристаллизации исследованных стекол ($7.9 \cdot 10^{22}$ и $7.3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ соответственно), что указывает на заметный вклад зарождения в процесс нанокристаллизации. Последний результат согласуется с концепцией изменения фактора, лимитирующего термическую устойчивость аморфной структуры, от процесса зарождения к процессу роста при снижении пороговых значений эффективных коэффициентов диффузии от 10^{-18} до $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику С.Г. Рассолову за помощь в обработке экспериментальных данных.

1. *W.L. Chan, R.S. Averbach, Y. Ashkenazy*, Phys. Rev. **B82**, 1 (2010).
2. *U. Köster, U. Herold, H.-G. Hillerbrand, J. Denis*, J. Mater. Sci. **B15**, 2125 (1980).
3. *D.G. Morris*, Scripta Metallurg. **B16**, 585 (1982).
4. *D.R. Allen, J.C. Foley, J.H. Perepezko*, Acta Mater. **B46**, 431 (1998).
5. *D. Jacovkis, Y. Xiao, J. Rodriguez-Viejo, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera*, Acta Mater. **B52**, 2819 (2004).
6. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, T.N. Moiseeva, V.V. Popov*, J. Non-Cryst. Sol. **B351**, 1658 (2005).
7. *J. Antonowicz, E. Jezierska, M. Kedzierski, A.R. Yavari, L. Greer, P. Panine, M. Sztucki*, Rev. Adv. Mater. Sci. **B18**, 454 (2008).
8. *V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.K. Nosenko, V.V. Maksimov, T.N. Moiseeva, K.A. Svyrydova*, J. Non-Cryst. Sol. **B358**, 2727 (2012).
9. *V.I. Tkatch, V.K. Nosenko, T.N. Moiseeva, S.G. Rassolov, O.V. Kovalenko, M.S. Nizameev, K.A. Svyrydova*, J. Non-Cryst. Sol. **B430**, 108 (2015).
10. *В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев, О.В. Коваленко*, ФММ **118**, 806 (2017).
11. *J. Antonowicz, P. Jaskiewicz, L. Nowinski, K. Pekala*, J. Non-Cryst. Sol. **B329**, 77 (2003).
12. *С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, В.К. Носенко, И.В. Жихарев, Д.В. Матвеев, Е.А. Перишина, В.И. Ткач*, Металлофиз. новейшие технол. **37**, 1089 (2015).
13. *W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle*, Intermetallics **B14**, 348 (2006).
14. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
15. *P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski*, Scr. Mater. **B48**, 1537 (2003).
16. *V.B.F. Mathot*, Thermochim. Acta **B355**, 1 (2000).
17. *S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, K.A. Svyrydova, I.V. Zhikharev*, Phys. Stat. Sol. **B7**, 1340 (2010).
18. *F.S. Ham*, J. Phys. Chem. Sol. **B6**, 335 (1958).
19. *K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan*, J. Non-Cryst. Sol. **B317**, 71 (2003).
20. *F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H.R. Shrober, S.K. Sharma, H. Teichler*, Rev. Mod. Phys. **B75**, 237 (2003).
21. *T.E. Volin, R.W. Baluffi*, Phys. Stat. Sol. **B25**, 163 (1968).
22. *S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, N.I. Selyakova*, J. Appl. Phys. **B92**, 6340 (2002).
23. *H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler*, J. Appl. Phys. **B41**, 4404 (1970).

O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, S.V. Vasiliev, V.V. Burkhovetskii, V.I. Tkatch

EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS AND THE STRUCTURE OF THE $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ AND $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ METALLIC GLASSES AT THE ONSET CRYSTALLIZATION TEMPERATURES

The studies of the structural changes and nanocrystallization kinetics of the $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ metallic glasses at isothermal conditions and continuous heating at the rate of 0.167 K/s have been carried out by X-ray diffraction and electrical resistance measurements techniques. The analysis of the experimental data within the relevant analytical models has

been performed and the parameters of Arrhenius-type temperature dependencies of the effective diffusion coefficients governing nanocrystallization have been estimated. It has been established that the «threshold» (at the onset crystallization temperatures) values of the effective diffusivity are $2.6 \cdot 10^{-19}$ and $3.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ for the $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ alloys, respectively. These values are in the range of the limiting values of 10^{-18} and $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ established earlier for a number of metallic glasses. This fact indicates that nucleation plays a significant role in the nanocrystallization process. The assumption has been supported by essentially lower values of the calculated volume densities of the Al nanocrystals at the onset crystallization temperatures as compared to those experimentally found in the glasses at the end of nanocrystallization.

Keywords: metallic glasses, nanocrystallization, structural parameters, analytical models, effective diffusion coefficients, threshold values, nucleation and growth

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the as-prepared rapidly quenched ribbons of $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (1) and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (2)

Fig. 2. DSC thermograms of the amorphous $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (2) alloys measured during continuous heating at 0.167 K/s

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the amorphous $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (1) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (2) ribbons heated up to the temperatures corresponding to the end of primary crystallization (502 and 580 K, respectively)

Fig. 4. Scheme of determination of the volume fraction crystallized at the onset crystallization temperature for the DSC thermogram for the amorphous $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ ribbon shown in Fig. 2 ($T_{\text{ons}} = 467 \text{ K}$, $X_{\text{ons}} = 0.006$)

Fig. 5. Annealing time dependence of the average size of Al nanocrystals L in the $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ amorphous alloy (a) at the temperatures of 447 (○), 459 (■), 487 K (△) and in $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (b) at 486 K (●). The lines are the results of fitting of $L(t)$ curves by Eq. (1)

Fig. 6. Fraction of Al nanocrystals X formed in the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous alloy during isothermal annealing at the temperatures of 487 (□), 506 (○) and 525 K (△). The lines are the results of fitting of $X(t)$ curves by Eq. (2)

Fig. 7. The effective diffusion coefficients governing nanocrystallization of amorphous Al-based alloys: $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ estimated from the $L(t)$ (□) changes and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ estimated from $L(t)$ (○) and from $X(t)$ (●). The dashed lines are the linear approximations by the least square method with correlation factor ≥ 0.85 . The solid lines 1 and 2 represent the self-diffusion coefficient of crystalline Al [21] and the diffusivity governing nanocrystallization of amorphous $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$ [7]; 3 and 4 show the effective diffusion coefficients of the $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_3\text{Y}_2\text{Tb}_1$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_4\text{Fe}_4\text{Gd}_5$ glasses, respectively [8]

Fig. 8. Relation between the volume density of crystals formed at T_{ons} in amorphous Fe- (○) и Al-based (●) alloys and the threshold values of the effective diffusivity. Numbers in the plot correspond to the alloy compositions in the Table. The dashed line is the least square linear approximation

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов¹, Е.В. Несова²

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ ScSZr

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 30 августа 2017 года

Экспериментально исследовано влияние фазового состава на электропроводность образцов керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия в концентрации 8, 9.5 и 20 mol%, при их нагреве. Показано, что для образцов керамики с однородным фазовым составом на зависимости электропроводности от температуры гистерезисных и аномальных изменений не происходит. Обнаружен рост величины скачка электропроводности в области низких (600–630 K) температур для двухфазных образцов керамики как следствие увеличения в них количества β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре. Сделан вывод, что особенности электропроводности образцов в окрестности полиморфных фазовых переходов связаны с эффектом упорядочения кристаллической структуры зерен с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

Ключевые слова: диоксид циркония, электропроводность, фазовый состав, структурное упорядочение, низкотемпературная аномалия

Введение

Вследствие экстремально высокой электропроводности керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, достаточно широко используется в настоящее время в качестве электролита в топливных элементах, датчиках концентрации кислорода, электролизерах и других аналогичных устройствах.

Известно, что для диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, в интервале концентраций 10–13.5 mol% Sc_2O_3 при комнатной температуре стабильной является β -ромбоэдрическая фаза, переход в которую из кубической фазы ZrO_2 при охлаждении образца сопровождается резким уменьшением электропроводности материала [1]. Ромбоэдрическая фаза ZrO_2 образуется по существу в результате наследования структурных свойств примесных кластеров Sc–O–Sc [2].

Как известно, в твердых растворах объединение (или упорядочение) кластеров обычно сопровождается формированием структур [3,4] с уникальными

ми топологическими свойствами – они обладают достаточными степенями свободы в своей структуре, чтобы подстроиться под любые (в частности, «идеальную») длину и угол связи. Причина этого состоит в том, что определенные упорядоченные трехмерные (3D) атомные конфигурации минимизируют энергию механических напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров решеток между составляющими твердый раствор соединениями, тогда как случайное расположение атомов не дает такой минимизации. Очевидно, что в напряженных системах различные атомные конфигурации могут иметь совсем разные энтальпии при одном и том же атомном составе. Например, в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ образование фаз структурного упорядочения можно наблюдать при концентрациях в металлической подрешетке $x \approx 0.50$ [5]. Следствием этого является изменение не только кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору подобного состава. Аналогичные эффекты наблюдались также и для других материалов [6,7].

Несложно пересчитать, что примесные кластеры Sc–O–Sc занимают 1/3 от общего объема диоксида циркония, стабилизированного Sc_2O_3 (при концентрациях выше 9.3 mol%). Можно предположить, что под внешним воздействием (температура, давление, электрическое поле) становится возможным структурное упорядочение этих кластеров в зернах ромбоэдрической фазы керамики на основе диоксида циркония при концентрациях Sc_2O_3 выше 9.3 mol%.

Ранее [8] авторами настоящей работы было впервые экспериментально обнаружено аномальное скачкообразное изменение электропроводности в керамике состава $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ в интервале температур 600–630 K (рис. 1). Как показали рентгеновские исследования, низко-

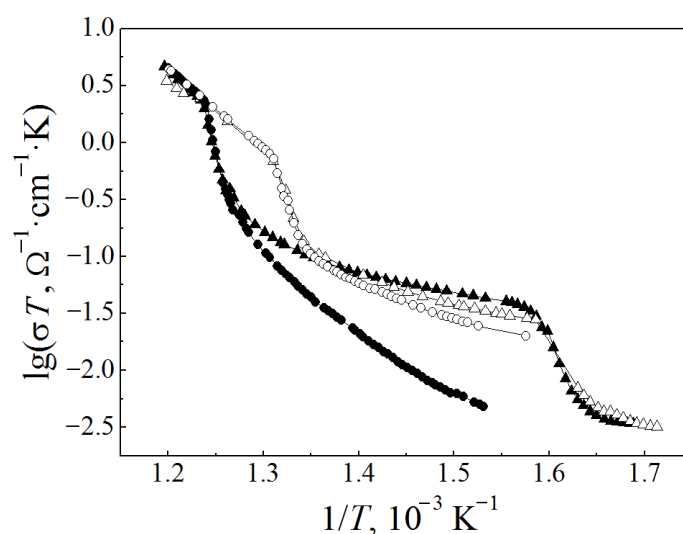


Рис. 1. Аррениусовские зависимости электропроводности керамики состава $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ в 1-м (\circ, \bullet) и 2-м ($\triangle, \blacktriangle$) циклах измерений: зачерненные значки – нагрев, незачерненные – охлаждение [8]

температурная аномалия электропроводности при нагреве материала связана с полиморфным переходом из кубической фазы в β -ромбоэдрическую (рис. 2). В дальнейшем [9] для керамики состава $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol\% La}_2\text{O}_3$ было экспериментально подтверждено, что такого рода эффект является следствием структурного упорядочения ее зерен ромбоэдрической фазы.

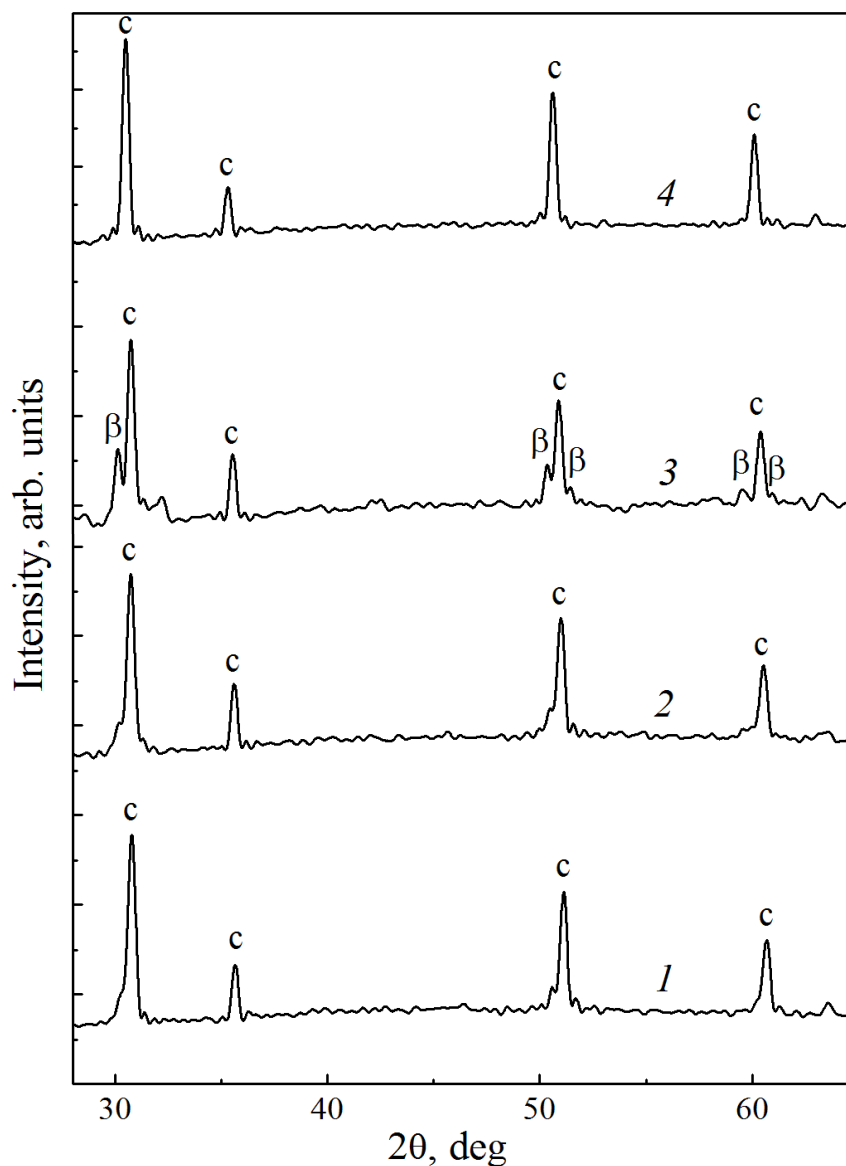


Рис. 2. Рентгеновский спектр образца состава $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ [8], полученный при температурах T , К: 1 – 293, 2 – 563, 3 – 763, 4 – 963

С учетом вышеупомянутых публикаций, а также исследований изменения фазового состава керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, с изменением температуры, выполненных S. Lukich [10], была сформулирована цель настоящей работы: рассмотреть влияние фазового состава на электропроводность образцов этой керамики при их нагреве.

Материалы и методики

В экспериментах исследовали образцы керамики диоксида циркония, стабилизированного 8, 9.5 и 20 mol% Sc_2O_3 . Для керамических образцов использовали порошки, приготовленные методом обратного совместного осаждения. Компактирование порошков проводили холодным изостатическим прессованием (ХИП) при давлении 1 ГПа. Подготовленные порошковые компакты спекали при температуре 1550°C в электрической печи в течение 2 h. Полученные образцы спеченной керамики всех изученных составов имели плотность, определенную по общепринятой методике, – примерно 85% от теоретической.

Измерения электропроводности исследуемых образцов керамики проводили двухконтактным методом. В качестве электрического контакта использовали серебро, которое наносили вжиганием на подготовленные поверхности образцов при температуре $\sim 723\text{ K}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены зависимости удельной электропроводности исследуемых образцов керамики от обратной температуры $\lg\sigma-1/T$ в режимах медленного нагрева и охлаждения со скоростью $\leq 2\text{ K/min}$.

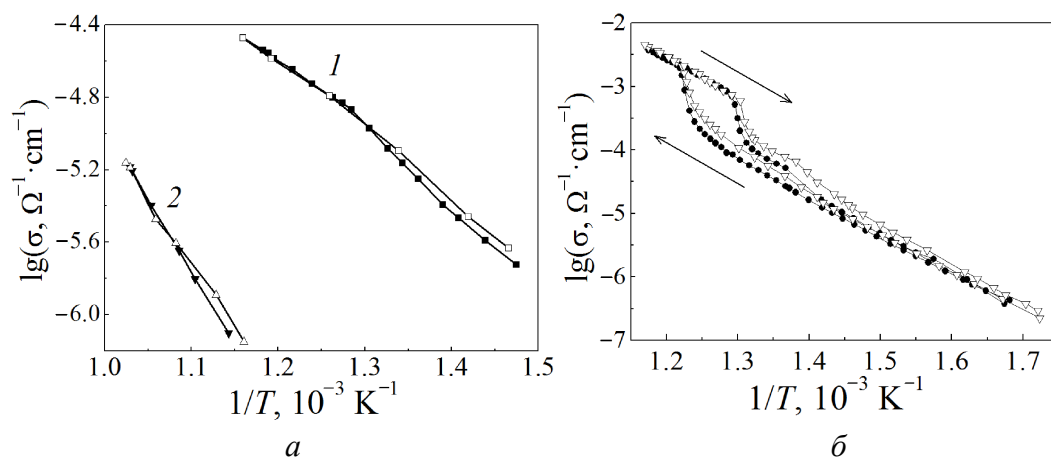


Рис. 3. Зависимости ионной проводимости керамики составов $\text{ZrO}_2 + 8\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (а, кривые 1), $\text{ZrO}_2 + 20\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (а, кривые 2) и $\text{ZrO}_2 + 9.5\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (б): зачерненные значки – нагрев, незачерненные – охлаждение

Из рис. 3,а видно, что исследуемые образцы керамики диоксида циркония, стабилизированного 8 и 20 mol% Sc_2O_3 , при их нагреве не проявляют гистерезисных и аномальных изменений. Отсутствие последних в низкотемпературной области на зависимостях $\lg\sigma-1/T$ связано с тем, что в процессе нагрева образцы не испытывали полиморфных переходов. Это является прямым следствием однородности их фазового состава [1]. Для образца керамики с содержанием 8 mol% Sc_2O_3 преимущественной фазой являлась кубическая, а с содержанием 20 mol% – γ -ромбоэдрическая фаза.

Образец керамики диоксида циркония, стабилизированного 9.5 mol% Sc_2O_3 , в области высоких (750–900 K) температур при нагреве демонстрирует скачкообразное изменение гистерезисного характера удельной электропроводности на кривых $\lg\sigma-1/T$ (рис. 3,б), что обусловлено полиморфным переходом материала из β -ромбоэдрической фазы в кубическую. При последующем охлаждении образца происходит обратный фазовый переход из кубической фазы в β -ромбоэдрическую, носящий гистерезисный характер. Особенностью данного перехода является формирование упорядоченной кристаллической структуры в зернах образца под действием механической нагрузки [11], о чем говорит изменение относительной величины пиков интенсивности на рентгеновских спектрах (рис. 4) (аналогом данного явления может служить эффект текстурирования). Вследствие такого упорядочения растет электропроводность образца.

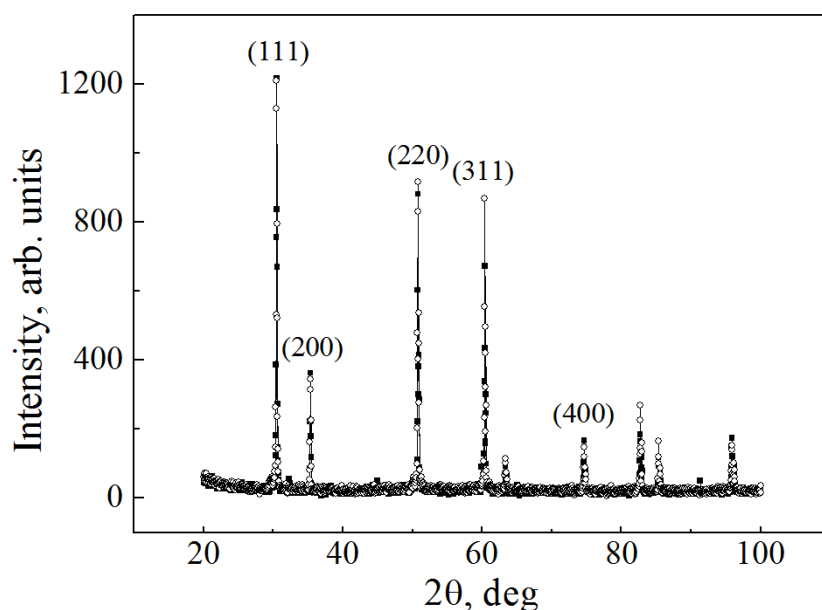


Рис. 4. Рентгеновские спектры образца $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$: исходного (●) и после проведения серии измерений ионной проводимости (○)

В области низких (600–630 K) температур обнаруживается небольшой скачок удельной электропроводности, связанный с переходом из кубической фазы в β -ромбоэдрическую (низкотемпературная аномалия электропроводности).

Сравнение с результатами ранее проведенных исследований показывает, что величина скачка электропроводности в области низкотемпературной аномалии определяется концентрацией стабилизирующей примеси (Sc_2O_3) и размерами зерен исследуемых образцов. С увеличением концентрации Sc_2O_3 и уменьшением размера зерна исследуемых образцов величина скачка электропроводности в данной области будет выше.

Выводы

Исследовано влияние фазового состава на электропроводность образцов керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия в концентрации 8, 9.5 и 20 mol%, при их нагреве. Экспериментально показано, что в случае однородного фазового состава образцов керамики и отсутствия в процессе их нагрева полиморфных переходов в исследуемом интервале температур гистерезисных и аномальных изменений электропроводности на кривых $\lg\sigma-1/T$ не наблюдается. В случае двухфазных образцов керамики с увеличением концентрации стабилизирующей примеси (Sc_2O_3) и уменьшением размера зерна исследуемых образцов происходит увеличение количества β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, что сопровождается ростом величины скачка электропроводности в области низких (600–630 K) температур на кривых $\lg\sigma-1/T$. Показано, что данный эффект связан с упорядочением кристаллической структуры зерен образца с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

1. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, *Solid State Ionics* **104**, 259 (1997).
2. J.A. Kilner, B.C.H. Steele, in: *Non-stoichiometric oxides*, O.T. Sorensen (ed.), Academic Press, New York (1981).
3. J.L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1400 (1986).
4. G.P. Srivastava, J.L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev.* **B31**, 2561 (1985).
5. П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, Т. Prutskij, *Физика и техника полупроводников* **47**, № 1, 3 (2013).
6. Jun Wang, Gang Lian, Haibin Si, Qilong Wang, Deliang Cui, Ching-Ping Wong, *ACS Nano* **10**, 405 (2016).
7. Chunshuang Yan, Gang Chen, Yongqiang Zhang, Dahong Chen, Jian Pei, Zhuangzhuang Qiu, *New J. Chem.* **40**, 6588 (2016).
8. V.I. Barbashov, G.G. Levchenko, E.V. Nesova, N.E. Pismenova, *ECS Transactions* **32(1)**, No. 5, 5 (2011).
9. V. Barbashov, N. Pismenova, E. Nesova, O. Radionova, *Phys. Status Solidi* **A209**, 727 (2012).
10. S. Lukich, *Vibrational and mechanical properties of 10 mol% Sc_2O_3 –1 mol% CeO_2 – ZrO_2 electrolyte ceramics for solid oxide fuel cells*, Orlando (2007).
11. В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, *Огнеупоры и техническая керамика* № 7–8, 26 (2016).

V.I. Barbashov, E.V. Nesova

EFFECT OF PHASE COMPOSITION ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE ScSZr CERAMICS

The effect of phase composition on the electrical conductivity of the ScSZr ceramics with scandia content of 8, 9.5 and 20 mol% was studied experimentally under heating. It is shown that in the samples of ceramics characterized by homogeneous phase composition, hysteresis loops and anomalous behavior of the temperature dependence of electrical

conductivity are not observed. In two-phase ceramic samples, a significant increase in the jump of electric conductivity is found at low (600–630 K) temperatures. This is due to increasing amount of the β -rhombohedral phase in these samples at room temperature. A conclusion is made that the specific features of the electrical conductivity of the samples in the vicinity of the polymorphic phase transitions are associated with ordering the crystal structure of grains in rhombohedral phase under mechanical load.

Keywords: zirconia, electric conductivity, phase composition, structural ordering, low-temperature anomaly

Fig. 1. Arrhenius dependences of electric conductivity in the $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ ceramics at the 1st (\circ , \bullet) and 2nd (Δ , \blacktriangle) cycles of testing: black signs – heating, open signs – cooling [8]

Fig. 2. X-ray spectrum of the $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ sample [8] registered at the temperature of T , K: 1 – 293, 2 – 563, 3 – 763, 4 – 963

Fig. 3. Dependences of ionic conductivity of the ceramics $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (a , curves 1), $\text{ZrO}_2 + 20 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (a , curves 2) and $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (b): black signs – heating, open signs – cooling

Fig. 4. X-ray spectra of the $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ sample: the original one (\bullet) and that after the series of measurements of ionic conductivity (\circ)

PACS: 75.50.Ss, 75.60.-d, 75.70.Kw

Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, В.В. Кононенко, Н.Б. Эфрос

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ ПОДМАГНИЧИВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

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

Статья поступила в редакцию 2 октября 2017 года

Экспериментально изучен ряд физических закономерностей, необходимых для оптимизации характеристик магнитных сенсоров, построенных по схеме автодина с преобразованием величины внешнего магнитного поля (МП) в частоту измерительного сигнала. Установлено, что конфигурация полей, обеспечивающая максимальный частотный отклик сенсора на вариацию внешнего поля, соответствует коллинеарной ориентации вектора возбуждающего высокочастотного (ВЧ) поля с вектором поля подмагничивания и с проекцией оси «тяжелого» намагничивания железиттриевого граната (ЖИГ) на кристаллографическую плоскость [111]. Зависимость амплитуды частотного отклика сенсора от величины поля подмагничивания, управляющего структурой магнитных доменов, является немонотонной и представляет собой набор широких пиков. Максимальная разрешающая способность сенсора достигается при двух значениях поля подмагничивания, соответствующих примерно середине интервалов МП, в которых с ростом поля вид доменной структуры изменяется от «паркетной» к «полосовой» и от «полосовой» к монокристаллической. При фиксированной величине поля подмагничивания для относительно малых значений внешнего поля сенсор демонстрирует практически линейную характеристику преобразования величины МП в частоту измерительного сигнала.

Ключевые слова: сенсор магнитного поля, пленки железиттриевого граната, феррозонд, магнитометр

Введение

К настоящему времени существенно расширился перечень задач, для решения которых необходимы измерения слабых и сверхслабых магнитных полей. Развитие систем аэрокосмической навигации, систем магнитного позиционирования и локализации, медицинской диагностики, сейсмологических исследований, охранных и мониторинговых систем требует создания сравнительно недорогих и высокочувствительных магнитных сенсоров с улучшенными техническими характеристиками. Для удовлетворения актуальных потребностей разработчики предлагают различные типы сенсоров на основе как традиционных, так и новых материалов, в том числе с использованием

новых физических принципов [1,2]. Интерес к магнитным сенсорам на базе эпитаксиальных пленок ЖИГ обусловлен возможностью создания недорогих и удобных для различных применений магнитометрических устройств.

В настоящее время предложено несколько вариантов построения высокочувствительных сенсоров МП на основе пленок ЖИГ. Наиболее изученным и готовым к практическому применению является феррозонд, в котором в качестве магнитоактивной среды используется намагниченная до насыщения пленка в форме диска [3,4]. При возбуждении пленки переменным МП, вращающимся в ее плоскости, в сигнале отклика можно выделить три компоненты измеряемого поля. Магнитометр, созданный на этом принципе, надежно контролирует сверхслабые магнитные поля с напряженностью 10^{-8} Ое [5,6], что является рекордом для некантовых магнитометров.

Альтернативный подход к созданию магнитных сенсоров основан на высокой чувствительности микроскопической структуры доменов пленки ЖИГ к воздействию внешнего МП. Такой режим работы реализуется при использовании возбуждающего ВЧ-поля с относительно малой амплитудой, когда пленка находится в далеком от насыщения состоянии. Направление, коллинеарное к вектору возбуждающего МП, имеет постоянную ориентацию по отношению к кристаллографическим осям пленки и к вектору поля подмагничивания. В простейшем случае такой сенсор может быть реализован по схеме автогенератора (автодина), в котором пленка ЖИГ является сердечником катушки индуктивности резонансного контура. В зависимости от величины внешнего МП пленка изменяет резонансную частоту и добротность контура, что позволяет регистрировать изменения поля по изменению амплитуды колебаний или рабочей частоты сенсора.

Экспериментальный образец магнитометра, созданного на основе автогенератора, продемонстрировал высокие значения динамического и частотного диапазонов МП (10^{-6} –5 Ое и 0–2 GHz соответственно) [7]. Этот принцип построения сенсоров был успешно применен при разработке многоканального магнитометра, предназначенного для мониторинга малых изменений МП в выделенной области пространства [8]. Тем не менее оптимизация характеристик сенсора в отношении обеспечения максимальной разрешающей способности, снижения уровня флуктуационных шумов, формирования диаграммы направленности и др. является многофакторной задачей, для решения которой требуются дополнительные, прежде всего экспериментальные, исследования. Среди наиболее важных факторов, влияющих на основные характеристики сенсора, следует отметить необходимость оптимизации размеров и формы пленки, конфигурации измерительных полей, рабочих частот, оптимальных величин возбуждающего поля и поля подмагничивания.

Кроме того, важно соблюсти определенную ориентацию кристаллографических осей пленки по отношению к вектору возбуждающего МП. Действительно, как нами было показано ранее [9], в зависимости от этой ориентации разрешающая способность (чувствительность) сенсора может изменять-

ся в несколько раз. Учет данного обстоятельства важен при производстве серии датчиков МП для обеспечения идентичных характеристик. Отметим также, что в работе [9] была обнаружена возможность формирования относительно узкой диаграммы направленности сенсора, на которую влияют форма пленки и условия ее взаимодействия с измерительными полями.

В отношении выбора размера реальных ЖИГ-пленок для оптимизации характеристик сенсоров следует иметь в виду еще одну особенность. Пленки в нулевом внешнем поле обладают семейством ориентационных состояний намагниченности, что приводит к сложному поведению магнитного момента при намагничивании пленки [10]. Фактически в ней образуются макроскопические блоки с отличающимся видом доменной структуры, что, в конечном счете, существенно влияет на характеристики сенсоров. Наличие таких блоков, по-видимому, вызвано не только большим макроскопическим размером пленки, но и наличием в ней структурных дефектов. Этот вопрос изучен пока недостаточно, хотя ясно, что производство высококачественных пленок и приготовление образцов с минимальным количеством структурных дефектов, играющих роль центров пиннинга доменных границ, представляют собой отдельную задачу.

В настоящей работе мы исследуем влияние условий взаимодействия эпитаксиальных пленок ЖИГ с «внутренними» полями сенсора (полями возбуждения и подмагничивания) на разрешающую способность сенсора, построенного по схеме автодина с преобразованием величины внешнего МП в частоту измерительного сигнала.

Результаты исследований и обсуждение

Схематически сенсор МП представляет собой автогенератор. В качестве активного элемента использована генераторная часть промышленно выпускаемого прибора Ш1-1 или миниатюрный генератор, собранный на одном транзисторе КТ-3130А и конструктивно размещенный вместе с резонансным контуром в отрезке металлического волновода 8-миллиметрового СВЧ-диапазона. Двусторонние ЖИГ-пленки в форме дисков диаметром 3 и 6.5 mm на монокристаллических подложках гадолиний-галлиевого граната толщиной 0.5 mm применяли в качестве сердечника катушек индуктивности, входящих в состав резонансного контура. Относительно большие величины МП контролировали магнитометром Ш1-8, а малые вариации поля рассчитывали по величине тока в модуляционных обмотках электромагнита. Рабочую частоту сенсора контролировали цифровым частотомером ЧЗ-57.

С точки зрения экспериментальной методики изменения частоты резонансного контура обусловлены изменением индуктивности катушки вследствие изменения магнитной проницаемости пленки, которую будем характеризовать эффективным значением $\mu_{\text{eff}} = L/L_0$. Поскольку катушка с пленкой представляет собой достаточно высокочастотную систему, резонансная частота контура может быть оценена по формуле Томсона $\omega_0 = (LC)^{-1/2}$. Тогда

измеряемая частота будет характеризовать эффективную магнитную проницаемость: $\mu_{\text{eff}}(H) = F_0/F(H)$, где $F_0 = \omega_0/2\pi$ – резонансная частота контура с катушкой без сердечника.

В литературе рассматривается несколько механизмов взаимодействия ЖИГ-пленок с возбуждающим ВЧ-полем при наличии доменной структуры [11]. Это взаимодействие ВЧ-поля с внутренними магнитными моментами доменов (прецессия магнитных моментов и вариация полей «размагничивания» на границах доменов), возбуждение колебаний в доменных стенках и движение доменных границ.

Для практического использования пленок в качестве чувствительного элемента важно знать, какая конфигурация полей является наиболее эффективной. Сразу следует отметить, что при нулевой величине поля подмагничивания H_{in} частотный отклик сенсора на малые вариации МП относительно мал, и, как будет показано ниже, он немонотонно повышается с ростом H_{in} . При постоянной величине H_{in} максимальная амплитуда отклика соответствует параллельной его ориентации с направлением, коллинеарным вектору ВЧ-поля, причем при нарушении этой конфигурации величина отклика убывает. Представленные ниже результаты измерений соответствуют именно такой геометрии полей.

На рис. 1 показана зависимость рабочей частоты сенсора на основе ЖИГ-пленки в форме диска диаметром ~ 3 mm от внешнего МП в больших пределах (от -200 до 200 Oe), достаточных для полного перемагничивания пленки. Как видим, по мере возрастания величины поля значительное уменьшение частоты (рост магнитной проницаемости) происходит на участке от 0 до ~ 30 Oe. При дальнейшем росте поля производная dF/dH изменяет знак, и наблюдается повышение частоты (уменьшение магнитной проницаемости) вплоть до величины поля 80 – 100 Oe. При больших значениях МП зависимость становится слабой, что свидетельствует о переходе пленки в состояние насыщения намагниченности. Таким образом, процесс перемагничивания пленки до насыщения происходит в пределах поля $-100 < H < 100$ Oe, а внутри этой области, в окрестности поля $H \approx 30$ и -30 Oe есть особые точки, где достигаются максимальная величина μ_{eff} и минимум добротности. Для выяснения связи наблюдаемой зависимости с процессом изменения вида доменной структуры мы провели дополнительное исследование.

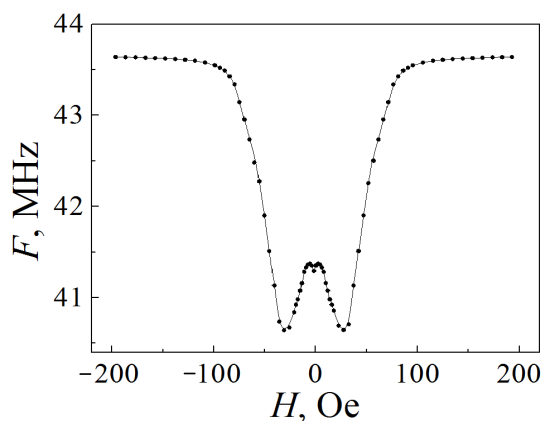


Рис. 1. Зависимость рабочей частоты сенсора от величины поля подмагничивания

На рис. 2 представлены изображения доменной структуры пленки при двух значениях постоянного МП. Для получения изображений был использован оптический поляризационный микроскоп (Axioscop 40 Pol Carl Zeiss), принцип действия которого основан на эффекте Фарадея. Контрастное изображение доменов в таком микроскопе можно получить только при наличии компонентов намагниченности доменов в нормальном к плоскости пленки направлении. То есть светлые и темные области на рис. 2 соответствуют доменам, имеющим в этом направлении компоненты намагниченности с противоположным направлением. При этом векторы намагниченности лежат в основном в плоскости пленки. Данный вопрос ранее рассматривался, например, автором работы [12].

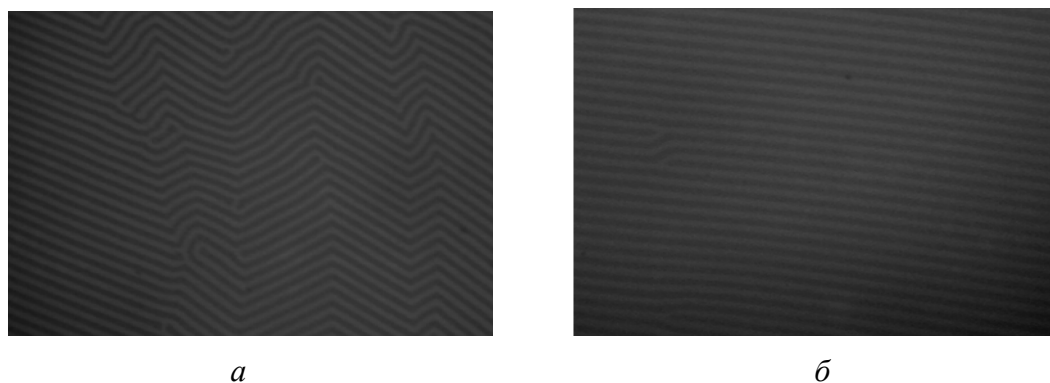


Рис. 2. Вид доменной структуры на участке пленки ЖИГ при величине внешнего магнитного поля $H = 0$ (а) и $H = 18$ Ое (б)

При нулевом поле подмагничивания наблюдается преимущественная ориентация полос доменов вдоль трех направлений в плоскости пленки (рис. 2,а), которые образуют между собой угол в 120° («паркетная» доменная структура). Ранее в работе [9] нами было установлено, что эти направления принадлежат семейству кристаллографических осей $\langle 112 \rangle$. При $H_{in} = 18$ Ое картина доменной структуры соответствует «полосовой» структуре (рис. 2,б). Направление полос близко к направлению внешнего МП. В полях $H_{in} > 30$ Ое контраст изображения ослабляется вследствие радикального уменьшения нормальных к плоскости пленки компонент намагниченности доменов, и при больших значениях поля наблюдение картины доменной структуры становится невозможным. Тем не менее, исходя из вида кривой, приведенной на рис. 1, следует заключить, что монодоменная структура формируется при возрастании полей до значений 80–100 Ое.

Отметим, что при $H_{in} = 0$ в пленке одновременно наблюдается набор макроскопических областей (блоков), в которых вид доменной структуры в большей или меньшей степени отличается. То есть оптимизация доменной структуры по принципу минимума энергии взаимодействия в реальной макроскопической пленке происходит как внутри блоков, так и между блоками. Исходя из практических наблюдений, модификация вида доменной структу-

ры с ростом МП происходит в такой последовательности: от «лабиринтной» и «паркетной» к «полосовой». Хотя в отдельных блоках эта последовательность может нарушаться. Подобный факт ранее отмечен в работе [12]. Дальнейший переход от «полосовой» к монодоменной структуре связан с подавлением (уменьшением доли) энергетически невыгодных доменов. Автор [12] выделяет два механизма, обусловленных смещением границ. В первом случае последовательно изменяется ширина светлых и темных полос, во втором – уменьшается длина отдельных энергетически невыгодных доменов.

Таким образом, в отношении зависимости, приведенной на рис. 1, следует выделить две области: $0 < H < 30$ Ое и $30 \text{ Ое} < H < 100$ Ое. В первой с ростом МП происходит сложное преобразование вида доменной структуры (внутри блоков и между ними), а во второй работает в основном механизм подавления энергетически невыгодных доменов в процессе перехода от «полосовой» к монодоменной структуре.

Далее рассмотрим полевые зависимости частотного отклика сенсора на основе пленки большего размера. В эксперименте использована двусторонняя пленка ЖИГ толщиной $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ в форме диска диаметром 6.5 mm. Кроме того, пленка является более дефектной, чем первая, она имеет ряд повреждений в виде царапин, полученных при механической обработке образца.

На рис. 3, I, а приведена зависимость частоты автогенератора от величины поля подмагничивания в интервале 0–25 Ое, а на рис. 3, I, б – зависимость частотного отклика ΔF от величины малых вариаций МП. Частотный отклик формируется в результате воздействия на пленку зондирующего сигнала, представляющего собой прямоугольные магнитные импульсы в форме меандра амплитудой 0.5 Ое и периодом 20 s. Как видно, зависимость $F(H)$ при большем разрешении нелинейна. Кроме того, в малых полях ($H < 6$ Ое) эта зависимость проявляет явный гистерезис. С точки зрения физики гистерезис отражает возможность многочисленных вариантов формирования доменной структуры в зависимости от конкретных условий и предыстории.

С ростом МП ($H > 6$ Ое) гистерезис становится менее выраженным. При этом зависимость частотного отклика сенсора $-\Delta F(H)$ является очень немонотонной – в виде трех последовательных пиков с разной амплитудой. Естественно предположить, что такой сложный вид зависимости $-\Delta F(H)$ вызван процессом модификации доменной структуры. Это возможно, если существенный вклад в величину магнитной проницаемости пленки дает механизм, связанный с движением (смещением) доменных границ. В таком случае природа нелинейности $F(H)$ и немонотонной зависимости $\Delta F(H)$ естественно объясняется наличием в пленке барьеров (центров пиннинга), препятствующих смещению доменных границ.

На рис. 3, II представлены зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3, I, в более широком интервале полей. Измерения проведены на той же пленке, но на более высоких частотах. Как видно, в интервале полей $H > 30$ Ое форма кривой $F(H)$ по сравнению с аналогичной зависимостью, приведен-

ной на рис. 1, является менее гладкой. Наличие явных искажений кривой в виде дополнительных перегибов естественно связать с дефектностью пленки большего размера и с наличием в ней центров пиннинга для смещения доменных границ. В результате в интервале полей $30 < H < 80$ Ое зависимость отклика $\Delta F(H)$ (рис. 3, II, б) имеет более сложный вид. Если участки зависимости $F(H)$ аппроксимировать двумя отрезками прямой линии (см. рис. 3, II, а), то с учетом их наклона расчетная величина частотного отклика получается в два-три раза меньше по амплитуде, чем максимальные экспериментально измеренные значения ΔF (рис. 3, II, б). Следовательно, наличие дефектов может повысить разрешающую способность сенсора при использовании оптимальной величины поля подмагничивания.

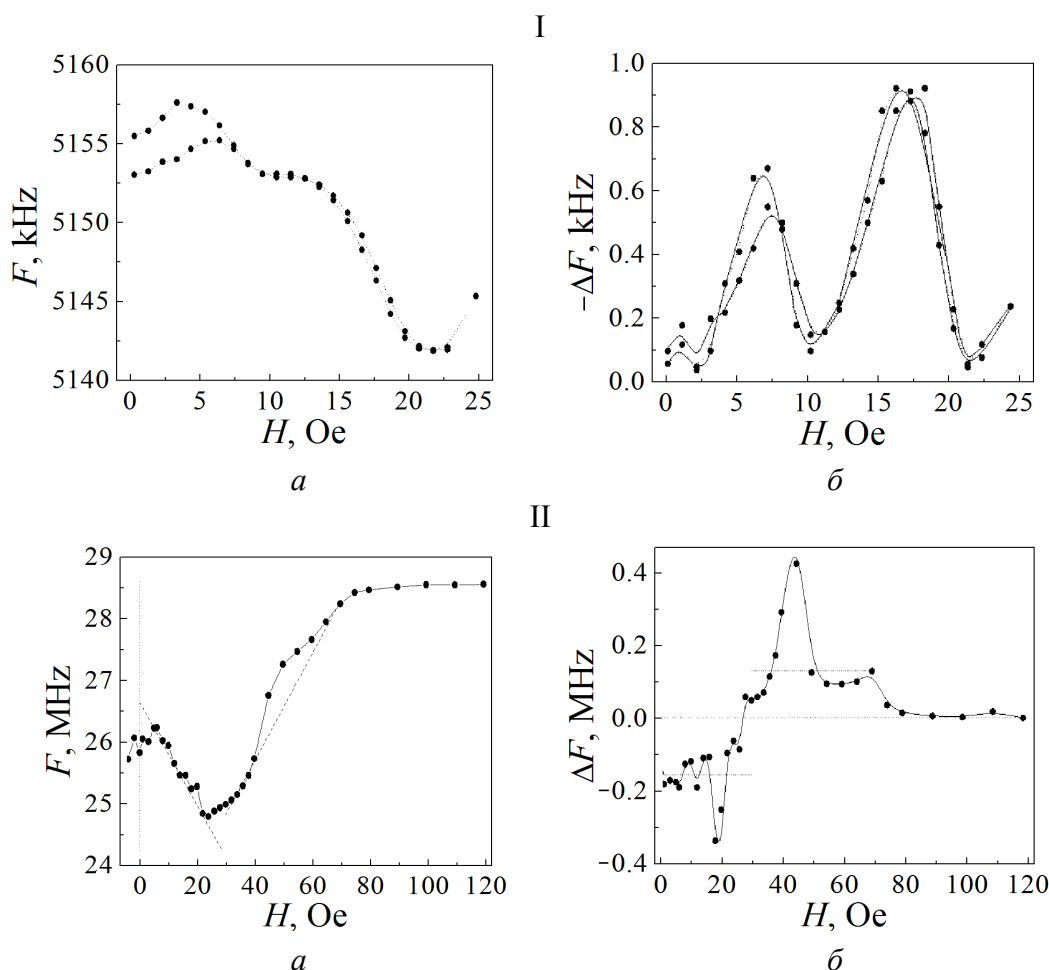


Рис. 3. Зависимость от величины магнитного поля рабочей частоты сенсора (а) и частотного отклика сенсора на малые вариации поля в различных интервалах полей (б): I – $H = 0\text{--}25$ Ое, II – $H = 0\text{--}120$ Ое

Отметим тот факт, что нелинейность зависимости $F(H)$ не является большим препятствием для контроля величины МП в интервале 30–80 Ое. В то же время эта возможность не представляет какого-либо практического интереса, поскольку в данной области хорошо работают другие сенсоры, на-

пример датчики Холла. Более интересной является область малых полей ($H < 1$ Ое). Для контроля малых значений внешнего магнитного поля поле подмагничивания устанавливается фиксированным, а сенсор по изменению рабочей частоты контролирует отклонение МП от этого значения. Для примера на рис. 4 приведена зависимость изменения частоты автодина от величины измеряемого поля при значении $H_{in} = 38$ Ое. Как видно, в этом режиме сенсор демонстрирует линейную характеристику преобразования относительно малых значений МП в частоту сенсора при достаточно высоком коэффициенте преобразования ($\Delta F/\Delta H \sim 10^5$ Hz/Ое).

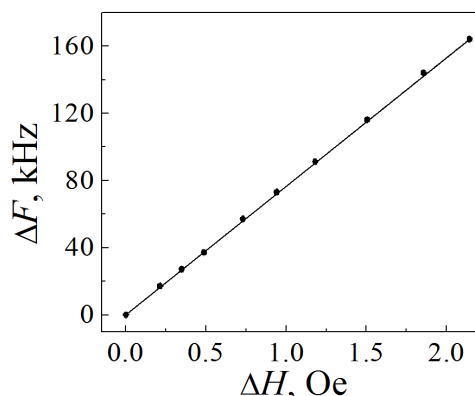


Рис. 4. Зависимость изменений рабочей частоты сенсора от величины внешнего МП

Выводы

1. Оптимальная конфигурация полей для работы сенсора соответствует коллинеарной ориентации вектора возбуждающего ВЧ-поля с вектором поля подмагничивания, причем максимальная разрешающая способность сенсора достигается при совпадении этой ориентации с проекцией оси «тяжелого» намагничивания ЖИГ на кристаллографическую плоскость [111].
2. Зависимость амплитуды частотного отклика сенсора от величины поля подмагничивания, управляющего структурой магнитных доменов, является немонотонной и представляет собой набор широких пиков. Максимальная разрешающая способность сенсора МП достигается при двух значениях поля подмагничивания, соответствующих примерно середине интервалов МП, в которых с ростом поля вид доменной структуры изменяется преимущественно от «паркетной» к «полосовой» и от «полосовой» к монодоменной.
3. При фиксированной величине поля подмагничивания для относительно малых значений внешнего МП сенсор демонстрирует практически линейную характеристику преобразования величины поля в частоту измерительного сигнала и высокий коэффициент преобразования ($\Delta F/\Delta H \sim 10^5$ Hz/Ое).
4. Из анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что важный вклад в эффективность преобразования величины МП в рабочую частоту сенсора обеспечивает физический механизм, связанный с движением (перемещением) доменных границ.

1. J.E. Lenz, Proc. IEEE **78**, 973 (1990).
2. С. Сысоева, Компоненты и технологии № 3, 18 (2011).
3. A. Garcia, C. Moron, M. Mora, Sensors and Actuators **81**, 204 (2000).
4. A. Garcia, C. Moron, IEEE Trans. Magn. **38**, 3312 (2002).

5. П.М. Ветошко, Н.А. Гусев, Д.А. Чепурнова, Е.В. Самойлова, И.И. Сыворотка, И.М. Сыворотка, А.К. Звездин, А.А. Коротаева, В.И. Белотелов, Письма в ЖТФ **42**, вып. 16, 64 (2016).
6. A.E. Rogachov, P.M. Vetoshko, N.A. Gusev, M.A. Kozhaev, A.R. Prokhorov, V.V. Popov, D.V. Dodonov, A.G. Shumilov, A.N. Shaposhnikov, V.N. Berzhansky, A.K. Zvezdin, V.I. Belotelov, Appl. Phys. Lett. **109**, 162403 (2016).
7. N.I. Mezin, G.S. Yarosh, B.R. Livshyts, 7th European Magnetic Materials and Applications Conference EMMA'98, Zaragoza, Spain (1998), Fr-P159.
8. Патент України на корисну модель № 38698, Магнітометр для контролю малих змін магнітного поля, М.І. Мезін, Ю.М. Ніколаєнко, Опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1.
9. Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, Н.Б. Эфрос, В.И. Каменев, ФТВД **24**, № 3–4, 73 (2014).
10. S.B. Ubizskii, JMMM **219**, 127 (2000).
11. А.Г. Гуревич, Ферриты на сверхвысоких частотах, Физматгиз, Москва (1960).
12. С.Б. Убізський, Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Електроніка № 397, 77 (2000).

Yu.M. Nikolaenko, N.I. Mezin, V.V. Kononenko, N.B. Efros

EFFECT OF MAGNETIC BIAS FIELD ON THE CHARACTERISTICS OF THE MAGNETIC SENSOR BASED ON YTTRIUM IRON GARNET FILMS

We have experimentally studied a number of physical laws that are necessary for optimizing the characteristics of magnetic sensors constructed with using the autodyne scheme with the conversion of the magnitude of the external magnetic field (MF) into the frequency of the measuring signal. It is shown that the field configuration providing the maximum frequency response of the sensor to a small variation of the external field is related to the collinear orientation of the vector of exciting high frequency (HF) field with the bias field vector as well as the projection of the «heavy» magnetization axis of yttrium iron garnet (YIG) on the crystallographic plane [111]. The bias field dependence of the frequency response amplitude of the sensor is a nonmonotonic function in the form of a set of wide peaks. The maximum resolving power of the sensor is achieved at two values of the bias field corresponding approximately to the middle of the MF intervals, in which the form of the domain structure changes from «parquet-like» to «strip-like» and from «strip-like» to «single domain» as the field increases. At a fixed value of the bias field and relatively small values of the external field, the sensor demonstrates almost linear characteristics of the conversion of the MP value to the frequency of the measurement signal.

Keywords: magnetic field sensor, iron yttrium garnet films, ferroprobe, magnetometer

Fig. 1. Bias magnetic field dependence of the sensor frequency

Fig. 2. Form of the domain structure at the YIG film region at the MF values $H = 0$ (a) and $H = 18$ Oe (δ)

Fig. 3. Magnetic field dependence of the sensor frequency (a) and the frequency response of the sensor to small variation of MF (δ): I – $H = 0$ –25 Oe, II – $H = 0$ –120 Oe

Fig. 4. External magnetic field dependence of the sensor frequency variation

PACS: 75.70.Kw, 75.70.-i, 77.80.Bh

Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, Е.Д. Бондарь, В.В. Смирнов

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РЕШЕТОК ЦМД В ОДНООСНОЙ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВОЙ ПЛЕНКЕ

Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 13 июля 2017 года

Изучены спонтанные фазовые переходы в доменной структуре феррит-гранатовой пленки в температурном интервале от точки компенсации до температуры Нееля. При изменении температуры фазовые переходы в доменной границе вызывают фазовые переходы в решетке цилиндрических магнитных доменов (ЦМД). Показано, что температурный интервал устойчивости решетки ЦМД зависит от структуры доменных границ.

Ключевые слова: феррит-гранатовая пленка, решетка ЦМД, фазовый переход, вертикальная блоховская линия

1. Введение

Неоднородные структуры ферритов-гранатов, т.е. магнитные доменные структуры, представляют собой периодически чередующиеся области с антипараллельным направлением намагниченности, разделенные доменными границами. Последние, в свою очередь, являются неоднородными структурами, в которых происходят изменения ориентации спинов от их направления в одном домене к их направлению в соседнем домене. Структура доменных границ зависит от выбранного кристаллографического направления пленки, ее толщины, температуры и действия магнитных полей. При рассмотрении распределения спинов в доменной границе предполагается, что при переходе через нее нормальная составляющая спинового магнитного момента не испытывает изменений, поскольку в данном случае полная магнитостатическая энергия минимальна. Намагниченность в доменной границе лежит в плоскости стенки, и на ее поверхности не возникают магнитные заряды. Это означает, что поворот спинов по толщине доменной границы можно уподобить винтовому вращению. Такие доменные стенки называются доменными границами Блоха и представляют собой наиболее общий тип доменных границ в ЦМД-материалах, поскольку они минимизируют энергию размагничивания. Симметрия допускает два возможных направления поворота намагниченности в доменной границе – право- и левовинтовое. В доменной границе Нееля спины распределяются с нарушением правила

непрерывности нормальной составляющей. При этом оказывается более выгодным поворот в плоскости, параллельной плоскости пленки.

В эпитаксиальных пленках с осью легкого намагничивания, перпендикулярной развитой поверхности пленки, доменная граница Блоха наблюдается в широком температурном интервале вплоть до температуры Нееля. И только при приближении к точке компенсации, где растут величины константы кубической анизотропии и характеристическая длина пленки, доменная граница Блоха переходит в доменную границу Нееля. Если в пленке формировать решетку ЦМД импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки, то создается доменная граница ЦМД, имеющая сложную структуру. В этой границе образуется большое число поворотов спинов лево- и правовинтовых направлений (полярностей). Линия, разделяющая два участка стенки Блоха с различными полярностями, проходит вертикально через пленку, и такую структуру назвали вертикальной блоховской линией (ВБЛ). Число линий Блоха в ЦМД должно быть четным, т.е. в стенке домена могут находиться только пары линий Блоха. Длина окружности ЦМД представляет собой граничное условие, которое заставляет линии Блоха сближаться до интервала $s = \pi d/2N$, где d – диаметр ЦМД, N – число оборотов спинов, s – расстояние между ВБЛ [1].

Для ЦМД с диаметром 4–13 μm получено максимальное значение $N = 90$, что соответствует 180 блоховским линиям.

При изменении температуры T изменяются магнитные характеристики феррита-граната: намагниченность насыщения $4\pi M_s$, характеристическая длина l , поверхностная плотность энергии доменных границ $\sigma = 4\pi M_s^2 l$. Это сказывается на особенностях доменной структуры: ее виде, фазовых переходах в ней, структуре доменных границ.

Определение механизма фазовых переходов в доменной структуре актуально как для фундаментальной физики, так и в прикладном плане, например в микроэлектронике и спинтронике. И в других твердых телах происходят процессы, подобные тем, что имеют место в феррит-гранатовых пленках: упорядочение и разупорядочение, фазовые переходы и т.д., но, к сожалению, они недоступны для непосредственного наблюдения и изучаются косвенными методами. Преимущества феррит-гранатовых пленок состоят в том, что в них возможна визуализация происходящих процессов благодаря эффекту Фарадея. Эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов – это прекрасный модельный объект для изучения механизма фазовых переходов в твердых телах.

Экспериментально было обнаружено, что изменение температуры пленки вызывает не только изменение доменных фаз, но и структурные преобразования в доменных границах, которые можно рассматривать как фазовые переходы. Таким образом, фазовые переходы в доменной структуре состоят из фазовых переходов в доменной границе и в самих доменах.

В работе исследованы равновесные и неравновесные решетки ЦМД. Поставлена цель – показать, что температурный интервал устойчивости неравновесной решетки ЦМД определяется структурой доменной границы.

Для исследования выбрана пленка с развитой поверхностью $\langle 111 \rangle$, выращенная методом жидкофазной эпитаксии на гадолиний-галлиевой подложке состава $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, при температуре Нееля $T_N = 437$ К и температуре магнитной компенсации $T_c = 120$ К. В условиях комнатной температуры пленка имеет фактор качества $Q > 5$. При такой величине Q в доменной границе действием импульсного магнитного поля создавали ВБЛ [1]. Доменную структуру наблюдали благодаря эффекту Фарадея.

2. Результаты и их обсуждение

Пленка имеет сильную одноосную анизотропию, вследствие чего в широком температурном интервале при $T > T_c$ наблюдается осевая фаза, т.е. создаются ЦМД. В отсутствие поля смещения гексагональная решетка ЦМД формируется импульсным магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки. Затем импульсное поле выключается. Такая решетка является равновесной при температуре формирования. При эксперименте в качестве критериев равновесности применяются два условия: 1) решетка сохраняется неограниченное время при температуре формирования; 2) ее можно вновь создать с теми же параметрами (диаметром ЦМД и периодом решетки a). На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитных характеристик пленки. Под действием импульсного магнитного поля формируются жесткие доменные границы с большим количеством ВБЛ. В жестких доменах имеются две силы (сила отталкивания ВБЛ и магнитостатическая сила), которые уравниваются сжимающими силами поверхностного натяжения стенки Блоха.

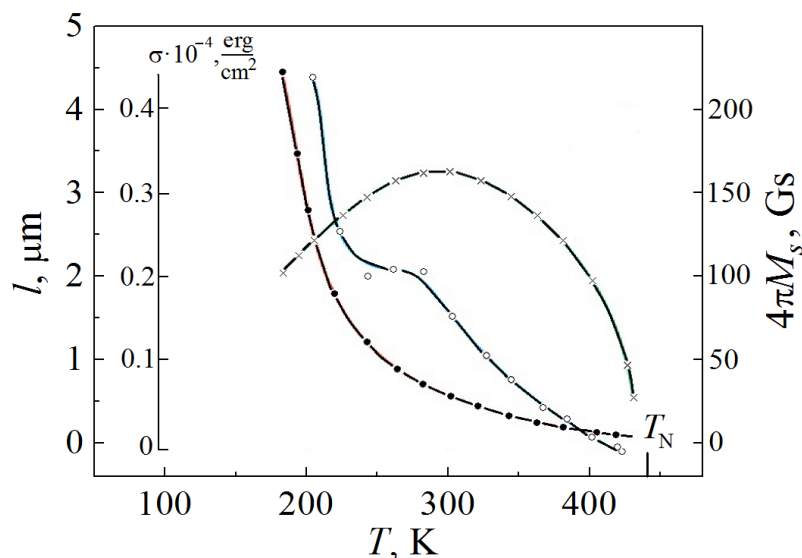


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности насыщения $4\pi M_s$ (\times), характеристической длины l (\bullet) и плотности энергии доменной границы σ (\circ)

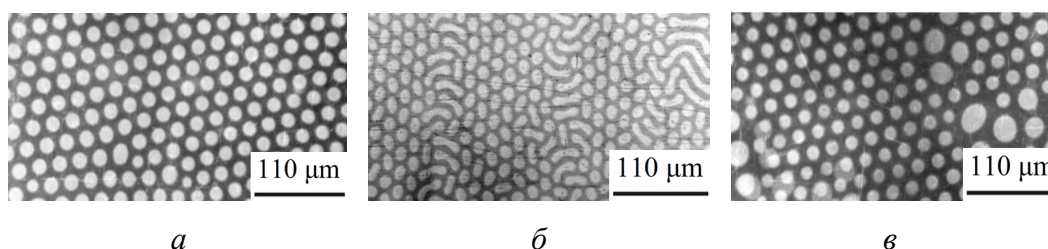


Рис. 2. Виды доменных структур пленки: *a* – решетка ЦМД при $T = 300$ К; *б*, *в* – фазовые переходы в решетке при нагревании соответственно при T_1 и T_3

При $T = 300$ К образуется решетка ЦМД (рис. 2,*a*). Это равновесная решетка при температуре формирования T_f [2]. Температурные зависимости периода решетки $a(T)$ и диаметра ЦМД $d(T)$ подобны зависимости $l(T)$. Согласно [1] в границе ЦМД создаются ВБЛ. В решетке ЦМД, как в любой термодинамической системе, происходит перераспределение сил таким образом, чтобы был минимум энергии. Поэтому в доменных границах ЦМД, составляющих решетку, импульсным магнитным полем формируется хотя и большое число блоховских линий, но, тем не менее, их количество меньше, чем в одиночных доменах. Благодаря силам, действующим на доменную границу и температурным зависимостям характеристик пленки (см. рис. 1), при $T = 300$ К создавали максимальное число блоховских линий в доменной границе (точка *A* на рис. 3). Для равновесной решетки ЦМД температурная зависимость числа ВБЛ изображена кривой *l* на рис. 3.

Если решетку ЦМД сформировать при 300 К, а затем изменять температуру пленки, то решетка сохраняется (хотя является уже неравновесной) в температурном интервале T_1 – T_3 , на обеих температурных границах которого

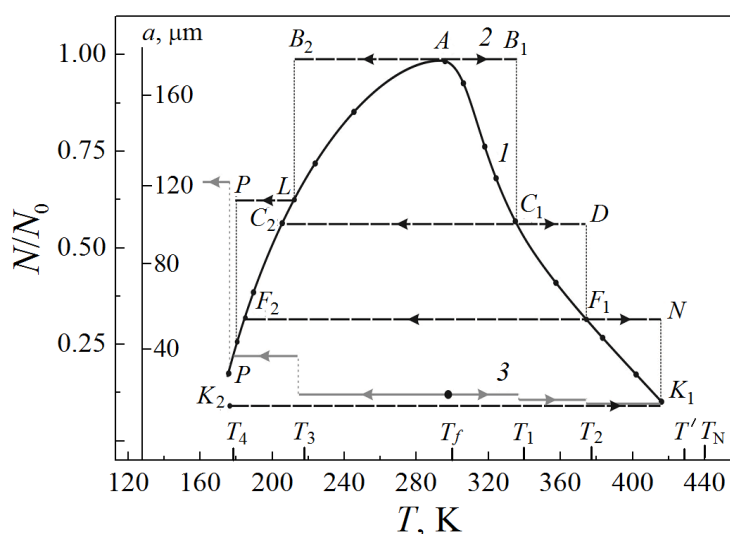


Рис. 3. Температурные зависимости параметров решеток ЦМД: *1*, *2* – N/N_0 ВБЛ в доменной границе соответственно равновесной и неравновесной решетки; *3* – период неравновесной решетки

происходят фазовые переходы. При T_1 в решетке ЦМД наблюдается фазовый переход первого рода в двухфазную структуру с сохранением числа доменов (см. рис. 2,б), вызванный фазовым переходом в доменной границе. При этом число ВБЛ в доменной границе уменьшается путем аннигиляции (точка C_1 на рис. 3). При T_3 в решетке происходит фазовый переход первого рода в новую решетку ЦМД с уменьшением числа доменов (рис. 2,в) [3]. При этом в доменной границе происходит фазовый переход с уменьшением числа ВБЛ путем раскручивания (точка C_2 на рис. 3). В исследуемом температурном интервале наблюдается несколько таких фазовых переходов в доменной границе и в решетке ЦМД [2]. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Таблица

Механизм фазовых переходов первого рода в доменной границе

Температурный интервал	Изменение магнитных характеристик пленки с изменением температуры	Механизм фазового перехода
$T_f - T_1$	$T \uparrow, M_s \downarrow, l \downarrow, \sigma \downarrow \Rightarrow d \downarrow, a \downarrow, N \downarrow$	Путем аннигиляции
$T_f - T_3$	$T \downarrow, M_s \downarrow, l \uparrow, \sigma \uparrow \Rightarrow d \uparrow, a \uparrow, N \downarrow$	Путем раскручивания

Из рис. 3 видно, что температурные интервалы устойчивости ΔT неравновесных решеток ЦМД зависят от числа ВБЛ в доменной границе. Так, при максимальном числе ВБЛ (точка A на рис. 3) температурный интервал устойчивости равен B_1-B_2 , при меньшем числе ВБЛ (точка C_1) этот интервал увеличивается (C_2-D). При простой блоховской стенке, которая создается при $T = 0.98T_N$ [3], температурный интервал устойчивости максимален (K_1-K_2).

Выводы

Структура доменной границы ЦМД очень чувствительна к температурному изменению параметров пленки. В ней происходят спонтанные фазовые переходы первого рода, которые вызывают фазовые переходы в решетке ЦМД. Механизм фазовых переходов в доменной границе при нагревании и охлаждении пленки имеет существенные отличия. Число ВБЛ в доменной границе при нагревании уменьшается путем аннигиляции, а при охлаждении – путем раскручивания. Температурный интервал устойчивости ЦМД зависит от структуры доменной границы. С уменьшением числа ВБЛ в доменной границе температурный интервал устойчивости решетки ЦМД увеличивается. Решетка ЦМД с простой блоховской стенкой наиболее устойчива и сохраняется в широком температурном интервале.

1. *А. Малоземов*, Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами, Мир, Москва (1982).
2. *Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, А.В. Безус*, ФТТ **45**, 1645 (2003).
3. *Ю.А. Сирюк, А.В. Безус*, ФТТ **55**, 547 (2013).

Ju.A. Siryuk, A.V. Bezus, E.D. Bondar, V.V. Smirnov

THERMAL STABILITY OF BUBBLE LATTICES IN AN UNIAXIAL FERRITE-GARNET FILM

Spontaneous phase transitions in the domain structure of a ferrite-garnet film in the temperature range from the point of magnetic compensation to the Neel temperature have been studied. The phase transitions in the domain wall cause phase transitions in the bubble lattice at the temperature change. It is shown that the temperature range of stability of the bubble lattice depends on the structure of domain walls.

Keywords: ferrite-garnet film, bubble lattice, phase transition, vertical Bloch line

Fig. 1. Temperature dependences of saturation magnetization $4\pi M_s$ (\times), characteristic length l (\bullet) and the energy density of a domain boundary σ (\circ)

Fig. 2. Types of domain structures in a film: a – bubble lattice at $T = 300$ K; $\bar{\sigma}$, σ – phase transition in a lattice under heating at T_1 and T_3 , respectively

Fig. 3. Temperature dependences of the parameters of bubble lattices: $1, 2$ – N/N_0 vertical Bloch lines in the domain boundary of an equilibrium and nonequilibrium lattice; 3 – period of a nonequilibrium lattice

PACS: 06.30.Bp, 68.37.Hk, 78.66.-w

Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос,
И.Ю. Решидова, А.А. Тихий, И.В. Жихарев, В.В. Фарапонов

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ LSMO-ПЛЕНОК

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

Статья поступила в редакцию 21 августа 2017 года

Экспериментально изучены особенности контроля наноразмерной толщины пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) с помощью гравиметрического метода и SEM-изображений бокового скола пленки. Предложен косвенный метод контроля толщины пленок, основанный на анализе данных по относительному содержанию атомов в пленочных структурах, которое регистрируется энергодисперсионным спектрометром со стороны пленки. Для оценки малых толщин $d < 100$ нм теоретически рассмотрена возможность контроля толщины пленок по величине коэффициента пропускания оптического излучения с длиной волны 633 нм.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, легированные манганиты, сканирующий электронный микроскоп, гравиметрический метод, энергодисперсионный спектрометр, наноразмерная толщина

Тонкие эпитаксиальные пленки и многослойные пленочные структуры широко используются в промышленном производстве целого ряда устройств электронной техники. В частности, пленочные технологии применяются для изготовления элементов СВЧ- и ИК-техники, полупроводниковых микросхем, элементов устройств энергонезависимой цифровой памяти, а также дисков магнитной памяти, работающих в персональных компьютерах [1–3]. Кроме того, в настоящее время технология выращивания эпитаксиальных пленочных структур магнетронным методом является важным инструментом научных исследований новых перспективных материалов, в том числе многослойных и на основе многокомпонентных химических соединений [4–7]. Технология изготовления тонких пленок постоянно совершенствуется благодаря развитию методов контроля наиболее важных характеристик, определяющих полезные свойства с точки зрения практических применений.

Структура материала пленки обычно характеризуется рентгеновскими методами и методами электронной микроскопии высокого разрешения. Элементный состав контролируют методами энергетического дисперсионного анализа, которыми снабжены некоторые электронные микроскопы, например JSM-6490LV фирмы Jeol, Япония. Контроль количественных ха-

рактических в отношении магнитных, электропроводящих и оптических свойств зависит от точности определения толщины пленок. Тем не менее надежный контроль толщины тонких пленок, как свидетельствует наш опыт, не является простым, поскольку существующие возможности каждого метода ограничены.

Во многих научных публикациях отмечается, что толщина тонких пленок, изготовленных магнетронным методом, оценивается исходя из длительности процесса ее нанесения. Действительно, если поток нейтральных частиц от мишени к подложке остается во времени неизменным, то и следует ожидать, что толщина пленки будет расти линейно в зависимости от времени экспозиции. При этом подразумевается, что скорость роста пленки постоянна, и она калибрована по результатам прямых измерений хотя бы для одного значения толщины.

При неизменной геометрии расположения подложки в рабочей камере скорость роста пленки зависит от давления газовой среды, мощности питания магнетрона и качества керамической мишени. Твердые, хорошо спеченные керамические мишени LSMO выходят на режим стабильного массопереноса в течение 4–6 ч, т.е. изначально мишень распыляется слабее. В дальнейшем в масштабе десятков часов работы установки скорость роста пленок периодически следует уточнять. Как это реализовать практически? Отметим, что в данной работе мы не рассматриваем оптические методы контроля на основе эллипсометрии [8,9] и интерференционной микроскопии [10,11], которые требуют специализированного оборудования.

Для контроля толщины тонких эпитаксиальных LSMO-пленок нами рассмотрены четыре возможности, связанные с измерением прямых и косвенных характеристик. К прямым методам контроля следует отнести оценку толщины пленки по SEM-изображению торца пленочной структуры и вычисление усредненной толщины на основе измерений массы пленки. В качестве косвенных методов мы рассматриваем возможность оценки толщины исходя из атомного состава, который формально регистрирует SEM на поверхности пленки, а также оценку по величине коэффициента пропускания оптического излучения через пленочную структуру.

Для тестирования этих возможностей была изготовлена серия пленочных структур магнетронным методом. Технология выращивания эпитаксиальных пленок подробно описана в работах [4,5]. Каждая пленка получена путем распыления керамической мишени $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ на нагретую до $T \approx 600^\circ\text{C}$ монокристаллическую подложку SrTiO_3 . Давление газовой смеси в рабочей камере магнетрона поддерживалось на уровне 10^{-2} – $5 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Наиболее надежным способом оценки представляется измерение толщины пленки по SEM-изображению торца пленочной структуры. Поскольку диаметр сфокусированного электронного пучка в SEM JSM-6490LV составляет примерно 10 nm, толщину пленки в ~ 100 nm и более можно надежно контролировать. Это, в свою очередь, должно гарантировать отсутствие гру-

бой ошибки. Для получения надежного результата пленочную структуру необходимо разделить в поперечном направлении. Для этого на подложке с тыльной стороны предварительно делается пропил примерно на половину толщины подложки, а после выращивания пленки пленочная структура в этом месте механически разламывается. Эта процедура дает лучший результат при охлаждении пленочной структуры до температуры жидкого азота, хотя нет гарантии того, что скол пленки по всей толщине будет плоским в масштабе нескольких нанометров.

На рис. 1,*а* приведено изображение поперечного скола пленочной структуры с относительно толстой (~ 600 nm) пленкой, которое является недостаточно четким. Причиной размытости изображения могут быть неудачный пространственный рельеф поперечного скола пленочной структуры, а также низкая электропроводность материала подложки. Тем не менее изображение пленки и подложки характеризуется достаточным контрастом. В случае пленок меньшей толщины получение контрастного изображения является отдельной задачей.

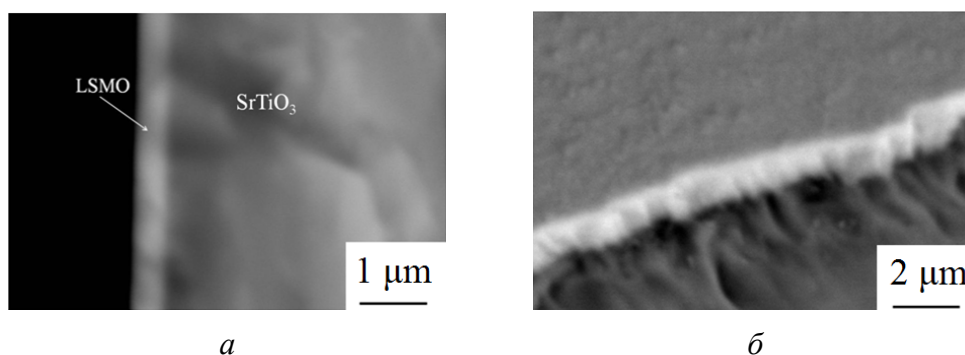


Рис. 1. SEM-изображение поперечного скола пленочной структуры (*а*) и поврежденного участка пленки на поверхности пленочной структуры (*б*)

Альтернативную возможность демонстрирует рис. 1,*б*, на котором приведено SEM-изображение механически поврежденного участка пленки. Повреждение в виде царапины сделано острым металлическим щупом, при этом часть пленки сколота и удалена. Изображение актуального края пленки на рис. 1,*б* получено путем наклона плоскости пленки на угол 30° . Наличие нескольких изображений пленки гарантирует отсутствие грубой ошибки, тем не менее нечеткое изображение на рис. 1,*а* не может претендовать на получение высокой точности.

Рассмотрим возможность практической оценки толщины пленки исходя из ее массы. Процедура измерения предполагает взвешивание подложки без пленки, а затем – с пленкой. Далее, используя массу пленки Δm , можно вычислить среднюю толщину d пленки в соответствии с выражением

$$d = \Delta m / \rho S,$$

где ρ и S – соответственно плотность материала пленки и площадь поверхности пленки (подложки).

Надежность оценки зависит в основном от точности контроля массы, которая, в свою очередь, определяется площадью подложки и толщиной пленки. Современные весы с цифровым дисплеем, например «Ohaus Analytical plus» (Швейцария), позволяют контролировать пять знаков (10^{-5} g). Учитывая наши возможности получения равнотолщинных пленок размером 1×1 cm с точностью не хуже $\sim 5\text{--}10\%$ [6], массу пленки площадью 1 cm^2 и толщиной 100 nm нетрудно оценить величиной $5.6 \cdot 10^{-5}$ g. При этом плотность LSMO принята равной 5.6 g/cm^3 . То есть оценка толщины такой пленки возможна. На практике мы использовали подложки значительно меньшего размера: $d = 1 \text{ mm}$ и $S \sim 3 \times 7 \text{ mm}$ (точность измерения площади использованных подложек была не хуже 2%). В результате для двух пленок со временем экспозиции 120 и 60 min масса пленок оценена величинами Δm , равными соответственно $9 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ g, что соответствует толщине пленок 608 и 340 nm.

Результат оценки толщины пленок описанными методами приведен на рис. 2. Значительный разброс данных свидетельствует о невысокой точности оценок. Отметим, что оценка толщины исходя из массы пленки может быть завышена из-за осаждения материала пленки, в том числе и на боковые поверхности подложки. Повысить точность оценки толщины пленки с размером 100 nm и меньше на основе результатов измерения ее массы при использовании указанного оборудования невозможно. Более оптимистичным представляется развитие способа получения четкого изображения пленки на торце пленочной структуры.

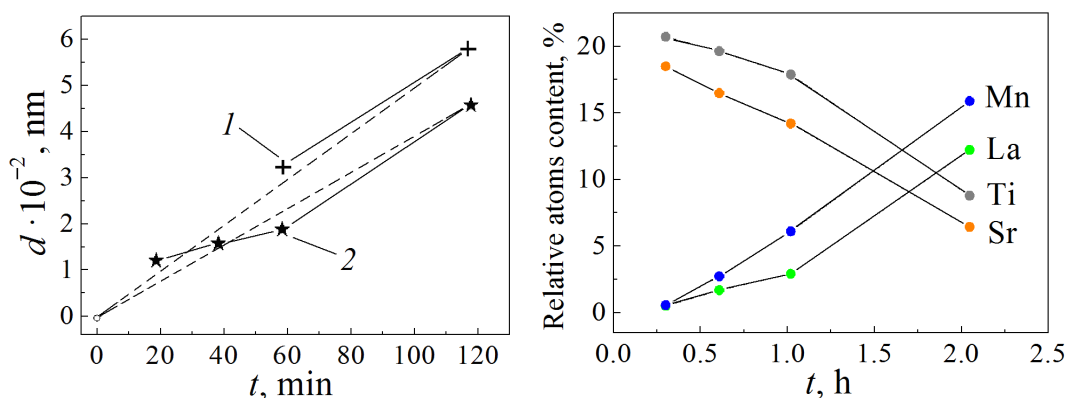


Рис. 2. Результат оценки толщины пленок по их массе (+) и по SEM-изображению торца пленочной структуры (★) в зависимости от времени их нанесения

Рис. 3. Изменение относительного атомного содержания пленочной структуры LSMO-пленок на SrTiO_3 -подложках, измеренного методом энергетического дисперсионного анализа со стороны пленки, в зависимости от длительности нанесения пленок магнетронным методом

Теперь рассмотрим возможность контроля толщины пленок доступными косвенными методами. На рис. 3 приведены результаты измерений атомного содержания в исследуемых пленочных структурах с помощью энергодисперсионного спектрометра (model INCA Energy-350), входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490LV. Принцип контроля заключается в дисперсионном анализе рентгеновского излучения от участка поверхностного слоя образца, подвергнутого воздействию электронного пучка.

Область с возбужденным состоянием вещества характеризуется микроскопическим размером – до 5 μm по глубине. Поэтому при наличии пленки детектор регистрирует наличие атомов, содержащихся и в пленке, и в подложке. По мере роста толщины пленки регистрируемое анализатором содержание атомов изменяется: в подложке – убывает, а в пленке – увеличивается. В принципе этот факт можно использовать для оценки толщины. Достоинство такой оценки – удобство измерений, поскольку они являются штатными, количественными и не требуют какой-либо доработки прибора и программного обеспечения.

В то же время зависимость относительной концентрации Mn (см. рис. 3) нелинейна. Поэтому калибровочная кривая должна быть достаточно подробной. Отметим также, что при толщинах в десятки нанометров контроль становится практически невозможным, что, по-видимому, связано с шумовым порогом чувствительности детектора. Отметим, что в обычной экспериментальной работе описанный метод является полезным, поскольку при наличии архивных данных по относительному содержанию атомов в пленочных структурах можно уточнить толщину исследованных ранее пленок.

В заключение рассмотрим принципиальную возможность оценки толщины пленок исходя из коэффициента пропускания t_{opt} оптического излучения через пленочную структуру. Такой метод может быть эффективным для оценки толщин $d < 100$ nm. На рис. 4 представлены расчетные значения коэффициента t_{opt} для излучения длиной волны 633 nm в зависимости от толщины пленки. Расчеты выполнены с учетом интерференции в пленке для двух характерных случаев: 1) показатель преломления пленки $n = 2.3\text{--}2.5$, коэффициент экстинкции $\alpha = 0.15$; 2) $n = 1.8\text{--}2$, $\alpha = 0.5$. Такие величины параметров, исходя из нашего опыта, соответствуют LSMO-пленкам до и после термообработки в кислородсодержащей атмосфере при $T = 900^\circ\text{C}$.

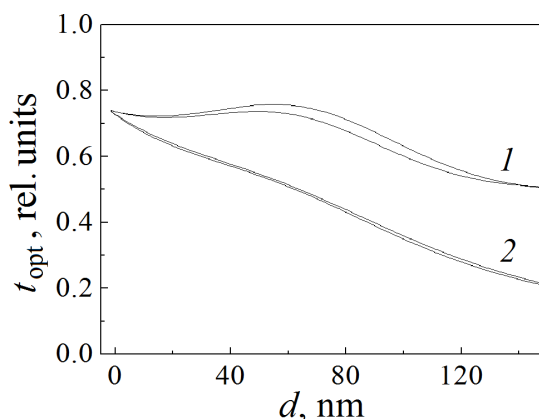


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания оптического излучения с длиной волны 633 nm от толщины пленок до (кривые 1) и после (2) термообработки

Как видно на рис. 4, для пленок, подвергнутых термообработке (кривые 2), коэффициент пропускания монотонно изменяется по мере изменения толщины пленки в интервале $10 < d < 150$ nm, что демонстрирует принципиальную возможность косвенного контроля толщины. Тем не менее такая же зависимость коэффициента пропускания для пленок без термообработки (кривые 1) является немонотонной. Следовательно, метод перспективен для оценки малых (< 100 nm) толщин, однако при работе со слабопоглощающими пленочными слоями его возможности ограничены.

Авторы благодарят доктора физ.-мат. наук В.Д. Окуневу за полезные обсуждения результатов.

1. В.В. Груздов, Ю.В. Колковский, Ю.А. Концевой, Контроль новых технологий в твердотельной СВЧ электронике, ТЕХНОСФЕРА, Москва (2016).
2. Jagan Singh Meena, Simon Min Sze, Umesh Chand, Tseung-Yue Tseng, Nanoscale Research Letters **9**:526 (2014); DOI: 10.1186/1556-276X-9-526.
3. J.H. Kim, A.M. Grishin, Appl. Phys. Lett. **87**, 033502 (2005).
4. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
5. Патент України на корисну модель № 49697, Вакуумна установка для магнетронного розпилення мішеней, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9.
6. 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).
7. Патент України на корисну модель № 100008, Конструкційний тепловий матеріал з низькою теплопровідністю, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Н.Ю. Старостюк, Н.Б. Ефрос, Н.В. Шишкова, Опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.
8. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчинова, Ю.М. Николаенко, Ю.Ф. Ревенко, И.Ю. Решидова, И.В. Жихарев, ФНТ **40**, 968 (2014).
9. А.А. Тихий, В.А. Грицких, С.В. Кара-Мурза, Ю.М. Николаенко, И.В. Жихарев, Оптика и спектроскопия **112**, 329 (2012).
10. <https://filmetrics.com>.
11. Г.Н. Вишняков, Г.Г. Левин, В.Л. Минаев, И.Ю. Цельмина, Оптика и спектроскопия **115**, 1039 (2013).

Yu.M. Nikolaenko, V.V. Burkhovetskii, A.S. Korneevets, N.B. Efros,
I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, I.V. Zhikharev, V.V. Faraponov

THE FEATURES OF METHODS FOR THE THICKNESS CONTROL OF THIN EPITAXIAL LSMO FILMS

The features of measurement of nanoscale thickness of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) films by the gravimetric method as well as with the help of the SEM images of film cross-section were investigated experimentally. We proposed a new indirect method of the film thickness control using analysis of the relative content of atoms in the film structure, which is registered by the energy dispersive spectrometer from the film side. For the es-

timation of small thickness $d < 100$ nm, we considered theoretically the possibility of the film thickness control the using values of transmission coefficient of optic radiation with the wavelength of 633 nm.

Keywords: epitaxial films, doped manganites, scanning electron microscope, gravimetric method, energy dispersive spectrometer, nanoscale thickness

Fig. 1. SEM image of the cross-section of the film structure (*a*) and a damaged region of film at the surface of film structure (*b*)

Fig. 2. The result of estimation of the film thickness on the basis of the film mass (+) and with using SEM image of the film cross-section (★) with respect to the deposition time

Fig. 3. Variation of the relative atom content of the LSMO film structure on the SrTiO_3 substrate measured by the energy dispersive spectrometer with respect to the time of deposition by magnetron method

Fig. 4. Film thickness dependence of the transmission coefficient of optic radiation of 633 nm in wavelength before (curve 1) and after heat treatment (2)

PACS: 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.40.lk, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Д.О. Федюк

СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЕ МАГНИТНЫЕ СИСТЕМЫ ГИРОТРОНОВ

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

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2017 года

Представлены результаты разработки и исследований трех конструкций сверхпроводниковых магнитных систем (СМС) гиротронов с заданным распределением поля вдоль оси на расстоянии до ± 400 мм и длиной зоны однородности от 50 до 200 мм. Первая СМС с диаметром внутреннего отверстия 180 мм обеспечивает зону однородного магнитного поля длиной 160 мм. Вторая СМС с диаметром отверстия 200 мм состоит из основного соленоида и сверхпроводниковой катодной обмотки, которая установлена под соленоидом и служит для коррекции магнитного поля в области расположения катода гиротрона. Исследовано магнитное взаимодействие индуктивно связанных короткозамкнутых основной и катодной обмоток, определено влияние поля последней на величину и однородность магнитного поля в центральной зоне соленоида. Третья СМС обеспечивает возможность получения двух и более зон однородного магнитного поля различной длины. Это достигается за счет выполнения системы из нескольких основных секций и дополнительных компенсирующих обмоток благодаря применению различных способов их подключения.

Ключевые слова: сверхпроводниковая магнитная система, обмотки соленоида, однородность и распределение магнитного поля, длина зоны однородности, обмотка защиты, индуктивность и взаимная индуктивность, сверхпроводниковый ключ, гиротрон

Введение

Успешное освоение миллиметрового диапазона длин волн с помощью мазеров на циклотронном резонансе, в частности гиротронов, связано с разработкой в 60-х гг. XX ст. сверхпроводников с высокими критическими параметрами, применяемых для изготовления СМС. Для работы гиротронов необходимы сильные магнитные поля, индукция которых в миллиметровом диапазоне длин волн составляет несколько тесла, а объем – сотни и тысячи кубических сантиметров [1–3]. СМС предназначены для создания в рабочей зоне вдоль оси гиротрона магнитного поля, которое обеспечивает формирование винтовых потоков электронов в области катода, генерацию СВЧ-излучения в области резонатора и вывод пучка электронов на коллектор гиротрона. К таким системам предъявляются следующие требования.

1. Неоднородность магнитного поля на цилиндрической поверхности, по которой движется пучок электронов внутри резонатора гиротрона, должна быть не более 0.5–1.0%, а распределение поля вдоль оси СМС (особенно в области катода и коллектора гиротрона) должно соответствовать конструктивным особенностям последнего [1]. «Провалы» в кривой распределения поля в центральной зоне более 0.1% недопустимы ввиду угрозы возникновения магнитных пробок.

2. Возможность изменения длины однородного участка магнитного поля в центральной зоне СМС (области расположения резонатора гиротрона в зависимости от того, в каком режиме работает прибор – режиме генератора или усилителя), а также возможность работы СМС при пониженном уровне жидкого гелия, вызванном конструктивными особенностями криостатов для гиротронов.

Ниже приведены конструкции нескольких СМС, которые используются в комплексе аппаратуры для гиротронов.

В расчетах однородных магнитных полей в малых объемах при $a \leq R$ (где a – характерный размер зоны однородности поля, R – внутренний радиус обмотки СМС) используется известный метод разложения поля в ряд по полиномам Лежандра [4]. Намного сложнее удовлетворить требованиям к распределению поля за границами центральной зоны, особенно за пределами СМС, например в областях пространства, где располагается катод и коллектор гиротрона, т.е. при $a \geq R$. Обычно в этих областях отклонение магнитного поля от заданного не должно превышать 2–3%. Для расчета СМС гиротронов разработано программное обеспечение, позволяющее вычислять распределение поля вдоль оси системы соосных обмоток и сравнивать его с заданным, рассчитывать коэффициенты внутренних и внешних рядов системы таких обмоток, компоненты магнитного поля в любой точке пространства, в том числе внутри обмоток с произвольным расположением осей, а также вычислять индуктивность и взаимную индуктивность системы обмоток.

1. Сверхпроводниковая магнитная система № 1

Данная СМС предназначена для создания в отверстии диаметром 180 mm магнитного поля с индукцией не менее 3 Т, длиной однородного участка поля 160 mm и строго заданным распределением вдоль оси на длине ± 400 mm за пределами центральной зоны. При диаметре внутреннего отверстия 180 mm наружный диаметр обмотки составляет 208 mm, а длина – 370 mm. Высокая однородность магнитного поля на длине 160 mm достигается за счет выполненного в обмотке СМС наружного корректирующего паза, а требуемое распределение поля за пределами центральной зоны – путем выбора размера наружного диаметра и длины обмотки при заданном внутреннем диаметре.

Обмотка СМС выполнена сверхпроводниковым проводом диаметром 0.7 mm из сплава НТ-50, намотанным на каркас из алюминиевого сплава Д16Т, и содержит 12 сплошных слоев до уровня наружного паза и 4 неполных слоя, образующих паз. Для стабилизации температуры обмотки при неполном ее

погружении в жидкий гелий между слоями на всю длину проложены медные прокладки каждая толщиной 0.05 mm и шириной 30 mm с зазором 5 mm в количестве 270 штук. Также для стабилизации температуры обмотка помещена в медный цилиндр.

Для защиты системы от повреждений в момент перехода ее из сверхпроводникового в нормальное состояние используется схема защиты обмотки [5], приведенная на рис. 1. В обмотке соленоида 1, закороченной сверхпроводниковым ключом 2, элемент защиты выполняется в виде однослойной обмотки 3 и через переключатель 4 соединен с ключом 2. Обмотка 3 намотана латунным проводом диаметром 0.72 mm с высокой электро- и теплопроводностью и расположена внутри обмотки 1 под наружным пазом.

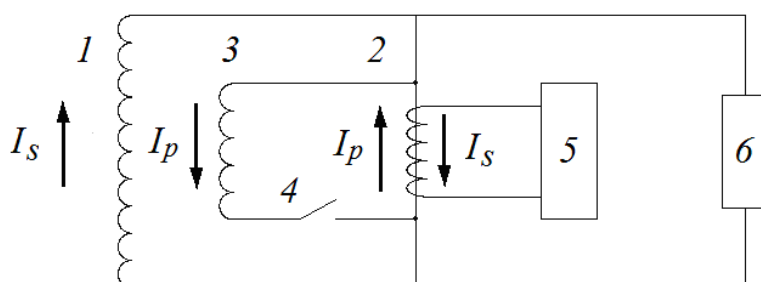


Рис. 1. Электрическая схема защиты СМС № 1: 1 – обмотка соленоида; 2 – сверхпроводниковый ключ; 3 – обмотка защиты; 4 – переключатель; 5, 6 – блоки питания соответственно ключа и соленоида; I_s – сверхпроводящий ток, I_p – ток защиты

При запитке обмотки 1 током от источника питания 6 сначала размыкают сверхпроводниковый ключ 2 подачей тока в его нагреватель от источника питания 5. Чтобы исключить тепловыделение в обмотке 3 (за счет индуктивной связи с обмоткой 1), ее во время запитки размыкают переключателем 4. По достижении заданного значения тока в обмотке 1 ключ 2 «замораживают», переключатель замыкают, а источники питания 5 и 6 выключают. При повышении температуры обмотки 1 выше критической (например, за счет скачков магнитного потока, понижения уровня жидкого гелия в криостате ниже допустимого) часть ее переходит в нормальное состояние. В индуктивно связанной короткозамкнутой обмотке 3 наводится ток, направленный встречно направлению тока в обмотке 1, в результате чего общий ток через ключ 2 уменьшается, а в предельном случае может быть равен нулю. Это исключает возможность повреждения или перегорания сверхпроводящего ключа 2.

С другой стороны, в обмотке 3 при протекании тока выделяется тепловая мощность. Поскольку эта обмотка расположена в обмотке 1, последняя нагревается выше критической температуры и остальная ее часть переходит в нормальное состояние. Таким образом, происходит лавинообразный процесс перехода в нормальное состояние всей обмотки 1. Высокая скорость распространения тепла из обмотки 3 в обмотку 1 обеспечивается медными прокладками, установленными между слоями последней.

В случае, когда обмотка I состоит из нескольких секций, обмотка 3 выполняется в виде нескольких обмоток, расположенных в каждой секции обмотки I и подключенных параллельно сверхпроводниковому ключу 2 .

Распределение магнитного поля вдоль оси СМС в центральной однородной зоне измеряли автодинным ЯМР-магнитометром [6], а за пределами этой зоны на длине ± 400 мм – датчиком Холла типа ПХЭ 2602118А, который предварительно был откалиброван в магнитном поле с индукцией до 5 Т по ЯМР-магнитометру.

Магнитная постоянная СМС составила 0.0196 Т/А, критический ток – 153 А, магнитная индукция – 3 Т, а запасенная энергия магнитного поля – 52 кДж. Неоднородность магнитного поля на длине 160 мм в центральной зоне СМС составила 0.8%, максимальное отклонение поля от заданного на длине ± 400 мм не превышало 2%, а в области магнитного поля с индукцией $0.1B_0$, где располагаются катод и коллектор гиротрона, – не более 0.9%.

Изучена работа СМС при частичном ее погружении в жидкий гелий. Система установлена в рабочем гелиевом криостате со сквозным вертикальным каналом диаметром 140 мм [7]. При общей высоте СМС около 400 мм гелиевая емкость криостата имеет высоту 500 мм, поэтому по истечении определенного промежутка времени верхняя часть обмотки соленоида оголяется. Экспериментально установлено, что при токе в обмотке 84.1 А обеспечивается надежная безаварийная работа СМС до уровня, при котором обмотка погружена в жидкий гелий всего лишь на 25–30 мм, а остальная часть (примерно 350 мм) находится в парах гелия. С этого уровня жидкого гелия производили дозаправку криостата гелием, при этом ток из СМС не выводили.

2. Сверхпроводниковая магнитная система № 2

Отличительной особенностью конструкции СМС № 2 является то, что, кроме основной обмотки для возбуждения необходимого значения однородного магнитного поля, она дополнительно содержит сверхпроводниковую катодную обмотку для коррекции распределения магнитного поля в области катода гиротрона.

С целью уменьшения длины СМС при сохранении величины, однородности и пространственного распределения магнитного поля вдоль оси системы обмотка соленоида выполнена с двумя внутренними и двумя наружными корректирующими пазами. Кроме того, так как систему устанавливали в рабочем криостате со сквозным вертикальным каналом диаметром 160 мм, внутренний диаметр обмотки увеличили до 200 мм. Наружный диаметр при этом составил 233 мм, а длина – 336 мм. Глубина внутренних пазов составила 4.5 мм, наружных – 9 мм, что соответствовало высоте 6 и 12 слоев обмотки из провода диаметром 0.7 мм. Длина внутренних пазов 39 мм, расстояние между ними 22 мм; длина наружных пазов 53 мм, расстояние между ними 66 мм. Число витков обмотки соленоида 7290, а его магнитная постоянная 0.0212 Т/А.

Катодная обмотка изготовлена из сверхпроводникового провода диаметром 0.5 mm, размещена под обмоткой соленоида и имеет внутренний диаметр 265 mm, наружный – 290 mm, длину – 30 mm. При общем числе витков 1225 магнитная постоянная обмотки составляет 0.0050 T/A.

Конструктивно соленоид и катодная обмотка расположены на одном каркасе с расстоянием между центрами 325 mm и электрически закорочены сверхпроводниковыми ключами. Внешний вид СМС представлен на рис. 2.

В процессе испытаний соленоид не переводили в нормальное состояние и критический ток не определяли. При токе 160 А обеспечивалась устойчивая работа соленоида в магнитном поле с индукцией 3.4 Т. Неоднородность магнитного поля в центральной зоне на длине 160 mm составила не более 0.6%, а отклонение поля от заданного в области расположения катода и коллектора гиротрона не превышало 0.5%, в остальной области – не более 0.9%. В катодную обмотку вводили ток ± 15 А и производили коррекцию поля соленоида в области катода гиротрона.

Исследованы также электродинамические процессы в СМС, состоящей из двух индуктивно связанных короткозамкнутых сверхпроводниковых обмоток. В работе с такой системой сначала вводят ток в обмотку соленоида и возбуждают заданное значение магнитного поля, после чего ее замыкают ключом. Затем вводят ток в катодную обмотку и производят коррекцию магнитного поля в области расположения катода гиротрона, после чего ее также замыкают ключом. Следует отметить, что магнитное поле катодной обмотки проявляется в области расположения не только катода гиротрона, но и соленоида (поле рассеяния). Воздействие магнитного поля катодной обмотки на поле соленоида двоякое. Во-первых, вследствие наложения поля катодной обмотки поле соленоида изменяется. Во-вторых, за счет индуктивной связи при воздействии поля катодной обмотки в короткозамкнутой обмотке соленоида наводится ток, который создает дополнительное магнитное поле.

При вводе в катодную обмотку тока величиной 15 А в ее центре создается магнитное поле с индукцией 0.075 Т. Магнитное поле рассеяния катодной обмотки в центре соленоида (на расстоянии 325 mm от центра катодной обмотки) равно 0.0045 Т [4]. С другой стороны, при вводе тока в катодную обмотку в короткозамкнутой обмотке соленоида индуцируется дополнительный ток ΔI_s .

Из закона сохранения потокосцепления для замкнутой цепи с нулевым сопротивлением следует, что

$$L_s \Delta I_s + M I_{c.c} = 0, \quad (1)$$

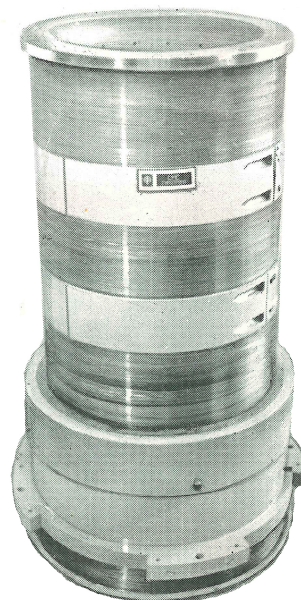


Рис. 2. Внешний вид соленоида

где L_s – индуктивность соленоида, M – взаимная индуктивность соленоида с катодной обмоткой, $I_{c.c}$ – ток в катодной обмотке.

Тогда из выражения (1) имеем

$$\Delta I_s = -\frac{MI_{c.c}}{L_s}. \quad (2)$$

Согласно [8] взаимная индуктивность между основной и катодной обмотками $M = 0.14$ Н. Подставляя в выражение (2) значения $I_{c.c} = 15$ А, $I_s = 100$ А и $L_s = 5$ Н, находим, что изменение тока в соленоиде $\Delta I_s = 0.4$ А. Это соответствует изменению магнитного поля соленоида на -0.0085 Т. Тогда суммарное абсолютное изменение магнитного поля в центре соленоида равно -0.004 Т, а относительное – около $2 \cdot 10^{-3}$ при индукции поля соленоида 2.0 Т. Однородность поля в центральной зоне соленоида на длине 160 мм изменяется на уровне $4 \cdot 10^{-3}$.

Силу магнитного взаимодействия соленоида и катодной обмотки определяли из выражения [4]:

$$F = -\text{grad}U = -I_s I_{c.c} \Delta M / \Delta z, \quad (3)$$

где U – энергия взаимодействия обмоток, ΔM – изменение взаимной индуктивности при изменении расстояния между обмотками на Δz .

При максимальном токе в соленоиде 160 А и токе в катодной обмотке 15 А сила магнитного взаимодействия равна ~ 1000 Н.

3. Сверхпроводниковая магнитная система № 3 с изменяемой длиной однородного участка магнитного поля

Для работы гиротрона с заданными характеристиками используется СМС, которая обеспечивает заданную длину однородного участка магнитного поля в центральной зоне и строго заданное распределение поля вне этой зоны на длине ± 400 мм. С экономической точки зрения выгодно использовать всего лишь одну СМС (и соответственно один криостат), которая дает возможность изменять длину однородного участка магнитного поля при настройке и испытаниях гиротронов с отличающимися характеристиками.

Сверхпроводниковая магнитная система, позволяющая реализовать такую возможность и получать три разных по длине зоны однородного магнитного поля, представлена на рис. 3,а. Кривые распределения поля вдоль оси Z приведены на рис. 3,б.

Система содержит три основные секции 1–3 и четыре компенсирующие обмотки 4–7 [10]. Секции выполнены с одинаковыми внутренними и наружными диаметрами; обмотки имеют одинаковые размеры и установлены во внутренних отверстиях на торцах основных секций. Каждая секция, начиная со второй, подключена своим началом к концу предыдущей секции, а концом – к своей компенсирующей обмотке. Так, секция 2 началом подключена к концу секции 1, а концом – к компенсирующей обмотке 6. Секция 3 началом соединена с концом секции 2, а концом – со своей компенсирующей

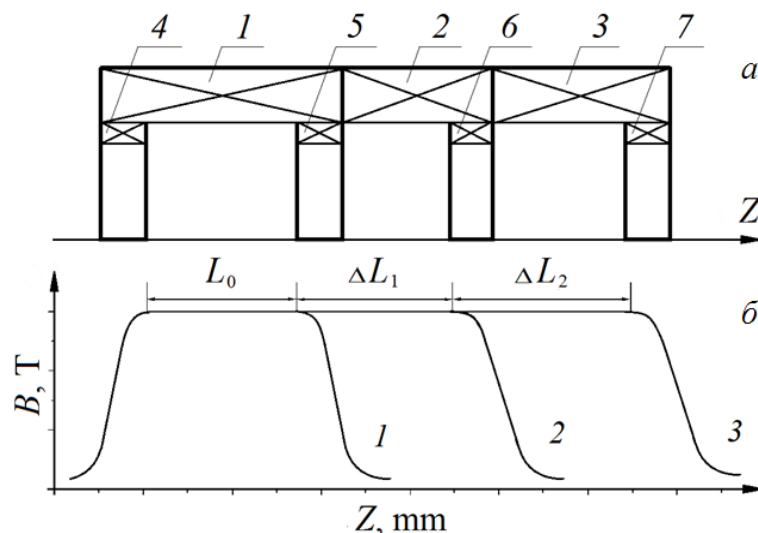


Рис. 3. СМС № 3: *a* – схема системы в разрезе: 1–3 – основные секции, 4–7 – компенсирующие обмотки; *б* – распределение магнитного поля вдоль оси Z : 1 – при длине зоны однородности L_0 , 2 – при $L_0 + \Delta L_1$, 3 – $L_0 + \Delta L_1 + \Delta L_2$

обмоткой 7. При таком соединении основных секций и компенсирующих обмоток образуются три соленоида с внутренними корректирующими пазми.

Электрическая схема соединения обмоток СМС представлена на рис. 4. Данная СМС работает следующим образом. Если необходимо возбудить магнитное поле с длиной зоны однородности участка L_0 (см. рис. 3, б, кривая 1), размыкают все три ключа СПК1–СПК3 и с помощью клемм С1 и С2 вводят ток в секцию 1 и компенсирующие обмотки 4 и 5. Затем сначала замыкают ключ СПК1, а через 3–5 с – СПК2 и СПК3. Магнитное поле вдоль оси Z на длине L_0 будет однородным, так как оно создается соленоидом с внутренним корректирующим пазом, образованным секцией 1 и обмотками 4 и 5, установленными на торцах секции 1, размеры которых предварительно рассчитаны из условия получения однородного магнитного поля.

Если требуется увеличить длину зоны однородного магнитного поля вдоль оси Z с L_0 до $L_0 + \Delta L_1$ (см. рис. 3, б, кривая 2), ток вводят в секции 1 и 2 и компенсирующие обмотки 4 и 6 через клеммы С1 и С3, предварительно разомкнув все три СПК. После окончания ввода тока сначала замыкают ключ

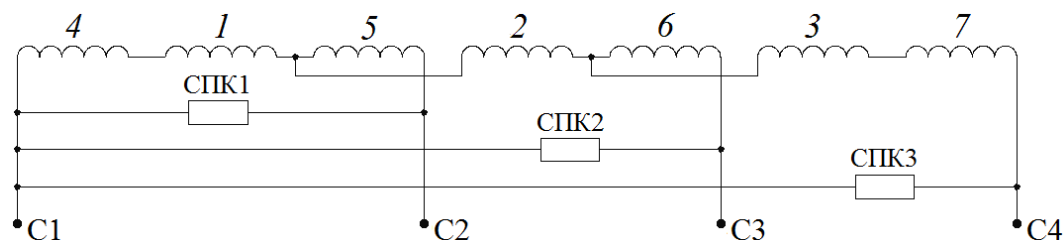


Рис. 4. Электрическая схема соединений обмоток СМС № 3: 1–3 – секции соленоида; 4–7 – компенсирующие обмотки; СПК1–СПК3 – сверхпроводниковые ключи

СПК2, а затем – СПК1 и СПК3. При этом компенсирующую обмотку 5 от источника питания отключают.

Аналогично возбуждают магнитное поле с длиной зоны однородности $L_0 + \Delta L_1 + \Delta L_2$. В этом случае ток вводят в секции 1–3 и компенсирующие обмотки 4 и 7. При этом компенсирующие обмотки 5 и 6 отключены от источника питания. Распределение магнитного поля характеризуется кривой 3 на рис. 3,б. Необходимо отметить, что при изменении длины соленоида на заданную величину на столько же изменяется и длина внутреннего паза, более того, на столько же изменяется и длина зоны однородности магнитного поля.

По предложенной разработке были изготовлены две СМС с изменяемой длиной зоны однородного магнитного поля: 1) с длиной зоны однородности 50 и 70 mm, 2) 140 и 200 mm. Параметры СМС приведены в таблице.

Таблица

СМС	Длина зоны однородности магнитного поля, mm	Размеры соленоида, mm			Размеры внутреннего паза, mm		Индукция магнитного поля, Т
		диаметр		длина	диаметр	длина	
		внутренний	наружный				
1	50	90	146	134	109.5	66	5.0
	70			154		86	5.3
2	140	140	170	260	155	192	3.2
	200			320		252	

Обмотка первой СМС изготовлена из сверхпроводникового провода диаметром 0.5 mm, обмотка второй – из провода диаметром 0.38 mm. Однородность магнитного поля в центральной зоне первой СМС на длине 50 и 70 mm равна $5 \cdot 10^{-3}$ Ое, а максимальное отклонение измеренного распределения поля от расчетного на длине ± 300 mm от центра не превышает 0.6%.

Однородность магнитного поля в центральной зоне второй СМС составила $5.5 \cdot 10^{-3}$ на длине 140 mm и $6 \cdot 10^{-3}$ Ое – на длине 200 mm. Система установлена в гелиевом криостате [9] с «теплым» горизонтальным каналом диаметром 90 mm и входит в состав комплекса аппаратуры гиротрона.

Выводы

1. Проведены разработка и исследование нескольких конструкций СМС для гиротронов, которые создают сильное магнитное поле в больших объемах с однородностью на уровне 10^{-3} Ое на длине от 50 до 200 mm и заданным распределением вдоль оси на длине ± 400 mm.

2. Исследована работа СМС при пониженном уровне жидкого гелия в рабочем криостате со сквозным «теплым» вертикальным каналом диаметром 140 mm, в котором устанавливается гиротрон. Экспериментально определено, что при погружении СМС всего лишь на 25–30 mm в жидкий гелий (остальная часть обмотки высотой около 350 mm находится в парах гелия) она обеспечивает безаварийную работу.

3. На второй СМС, состоящей из двух короткозамкнутых индуктивно связанных основной и катодной обмоток, исследовано их магнитное взаимодействие и влияние магнитного поля катодной обмотки на величину и однородность поля в центральной зоне и на распределение поля за пределами этой зоны на длине ± 400 mm. Определена сила магнитного взаимодействия этих обмоток, которая составила 2000 N при токе в соленоиде 160 A и в катодной обмотке 15 A.

4. Разработана и изучена конструкция СМС, позволяющая с помощью одного соленоида реализовать возможность получения нескольких зон однородного магнитного поля различной длины. Это достигается за счет выполнения СМС из нескольких основных секций и дополнительных компенсирующих обмоток путем различных способов их подключения. На одной СМС реализована возможность получения двух зон однородного магнитного поля длиной 50 и 70 mm, на второй – двух зон однородного поля длиной 140 и 200 mm.

Выражаем благодарность А.Я. Лаптиенко за непосредственное участие и содействие в реализации поставленной задачи.

1. Т.Н. Бородачева и др., в кн.: Гиротрон, А.В. Гапонов-Грехов (ред.), ИПФ АН СССР, Горький (1981), с. 229–235.
2. Д.К. Хуан, Дж.Р. Уилсон, ТИИЭР № 8, 189 (1981).
3. Y.H. Hsu, J.R. Purcell, P. Prater, IEEE Transactions on Magnetics, MAG-19, № 3, 365 (1983).
4. Д.Б. Монтгомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
5. А.с. 680511, Сверхпроводящая магнитная система, В.В. Сухой, Н.В. Таряник, А.Я. Лаптиенко, В.И. Курочкин, опубл. 15.10.1987.
6. А.А. Глущенко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
7. А.Я. Лаптиенко, Н.В. Таряник, Б.А. Левитан, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 7, 44 (1986).
8. П.Л. Калантаров, Л.А. Цейтлин, Расчет индуктивностей, Энергоатомиздат, Ленинград (1986).
9. Н.В. Таряник, А.Я. Лаптиенко, В.В. Шапаренко, В.П. Демчук, О.И. Кучеев, ПТЭ № 5, 259 (1989).
10. А.с. 1653464, Устройство для создания однородного магнитного поля, Н.В. Таряник, А.Я. Лаптиенко, В.И. Зонзов, Н.С. Шестакин, опубл. 01.02.1991.

D.V. Varyukhin, N.V. Taryanik, D.O. Fedyuk

SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEMS OF GYROTRONS

The results of development and testing of three designs of superconducting magnetic systems (SMS) of gyrotrons with controlled field distribution along the axis at the distance up to ± 400 mm and within the zone of uniformity ranging from 50 to 200 mm in length are presented. The first SMS characterized by internal opening of 180 mm in diameter provides the zone of magnetic field uniformity 160 mm long. The second SMS (the diameter is 200 mm) is composed by the basic solenoid and superconducting cathode coil mounted below the solenoid and aimed at correction of the magnetic field in the area of location of gyrotron cathode. Magnetic interaction of inductively coupled short-circuit primary and cathode windings is studied; the effect of the field of cathode winding on the magnitude and uniformity of magnetic field in the central zone of the solenoid is established. The third SMS provides possibility of realization of two and more zones of uniform magnetic field of varied length. This configuration is achieved due to design of the system composed by a number of basic sections and additional compensating windings due to different methods of hooking up applied.

Keywords: superconducting magnetic system, solenoid windings, uniformity and distribution of magnetic field, length of uniformity zone, protective turns, inductance and mutual inductance, superconducting key, gyrotron

Fig. 1. Electrical scheme of protection of SMS No.1: 1 – solenoid winding; 2 – superconducting key; 3 – protective turns; 4 – switch; 5, 6 – power units of the solenoid and the superconducting key, respectively; I_s – superconducting current, I_p – protection current

Fig. 2. Exterior of the solenoid

Fig. 3. SMS No. 3: *a* – scheme of the system in section: 1–3 – basic sections, 4–7 – compensating windings; δ – magnetic field distribution along Z axis: 1 – the length of the uniformity zone is L_0 , 2 – the length is $L_0 + \Delta L_1$, 3 – $L_0 + \Delta L_1 + \Delta L_2$

Fig. 4. Electrical scheme of connections of the windings of SMS No. 3: 1–3 – sections of the solenoid; 4–7 – compensating windings; SCK1–SCK3 – superconducting keys

Авторский указатель за 2017 год

Almasan Valer (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Balasoïu Maria (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Cygan S. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Jaworska L. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Klimczyk P. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Krasnyuk I.B., Melnik T.N., Yurchenko V.M. Self-stochasticity in boundary value problems of quantum mechanics	2	51
Melnik T.N. (см. Krasnyuk I.B.)	2	51
Tokiy N.V., Tokiy V.V. The activation energy of twinning for copper in Voigt approximation	1	36
Tokiy V.V. (см. Tokiy N.V.)	1	36
Yurchenko V.M. (см. Krasnyuk I.B.)	2	51
Аскеров Э.Б. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Барбашов В.И., Несова Е.В. Влияние фазового состава на электропроводность керамики ScSZr	4	94
Барбашов В.И., Несова Е.В. Моделирование методом молекулярной динамики твердых растворов диоксида циркония, легированного примесью иттрия	2	73
Бачериков Ю.Ю. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Безус А.В. (см. Сирюк Ю.А.)	4	110
Беличко Д.Р., Носолев И.К., Даниленко И.А., Волкова Г.К. Влияние высокого гидростатического давления и температуры на упругие свойства керамики на основе ZrO ₂	2	118
Белоусов Н.Н. (см. Варюхин В.Н.)	3	80
Белоусов Н.Н., Выюненко Ю.Н. Особенности инициирования теплового и светового эффектов в условиях ультразвукового воздействия	1	16
Бережная Л.В. (см. Букин Г.В.)	2	14
Бондарь Е.Д. (см. Сирюк Ю.А.)	4	110
Борзенко А.П. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	124
Букин Г.В., Бережная Л.В., Макмак И.М. Спиновый переход ионов Fe ²⁺ в координационном соединении с двумерной структурой Fe[bipy(ttr) ₂] _∞ ⁰	2	14
Букин Г.В., Дроботько В.Ф., Забродский В.В., Соколов С.А., Севаторов Н.Н., Букина Я.Г., Бухтиярова И.П., Кохан Т.П. Исследование влияния гидростатического давления на экстракцию компонентов из семян энотеры двулетней (<i>Oenothera biennis</i> L.)	3	51
Букина Я.Г. (см. Букин Г.В.)	3	51

Бурховецкий В.В. (см. Варюхин В.Н.)	3	80
Бурховецкий В.В. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Бурховецкий В.В. (см. Коваленко О.В.)	4	79
Бурховецкий В.В. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Бурховецкий В.В. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	124
Бурховецкий В.В. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Бутько В.Г., Гусев А.А. Структурные, электронные и магнитные свойства нанопроводов железа. Первопринципные расчеты	2	5
Бухтиярова И.П. (см. Букин Г.В.)		51
Вальков В.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Вальков В.И., Головчан А.В. Барические особенности гигантского магнитокалорического эффекта в системах с сильным взаимодействием магнитного и структурного параметров порядка	4	50
Варюхин В.Н. (см. Ивченко В.А.)	3	46
Варюхин В.Н. (см. Мирошниченко С.В.)	3	5
Варюхин В.Н. (см. Мясникова Л.П.)	1	7
Варюхин В.Н. (см. Терехов С.В.)	1	103
Варюхин В.Н. (см. Терехов С.В.)	2	83
Варюхин В.Н., Мороз Т.Т., Бурховецкий В.В., Шкуратов Б.Е., Изотов А.И., Белоусов Н.Н. Особенности структуры и магнетосопротивления сплава $Ni_{64.4}Zr_{35.6}$ в аморфном и закристаллизованном состояниях	3	80
Варюхин Д.В. (см. Постол П.Н.)	2	130
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Дворников Е.А., Федюк Д.О. Лабораторный сверхпроводниковый соленоид с однородным магнитным полем и индукцией 9.2 Т	3	149
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Дворников Е.А., Федюк Д.О. Сверхпроводниковые соленоиды для радиоспектрометра электронного парамагнитного резонанса	2	98
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Дворников Е.А., Федюк Д.О., Лаптиенко А.Я. Сверхпроводниковая магнитная система криомагнитного сепаратора	1	137
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Федюк Д.О. Сверхпроводниковые магнитные системы гиротронов	4	123
Василенко Т.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Васильев С.В. (см. Коваленко О.В.)	4	79
Васильев С.В., Ткач В.И., Свиридова Е.А., Лимановский А.И., Цветков Т.В. Анализ нестационарного характера изотермического процесса зарождения кристаллов в металлических стеклах	1	63
Волков Г.А. (см. Вьюненко Ю.Н.)	4	65
Волкова Г.К. (см. Беличко Д.Р.)	2	118
Вьюненко Ю.Н. (см. Белоусов Н.Н.)	1	16

Вьюненко Ю.Н., Хлопков Е.А., Волков Г.А. Управление деформационно-силовыми свойствами «металлических мышц» из сплава TiNi	4	65
Гангало А.Н. (см. Шемченко Е.И.)	2	27
Глазунов А.А. (см. Малашенко В.В.)	1	147
Глазунова В.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.)	4	50
Горбенко Е.Е. (см. Пилипенко Е.А.)	2	37
Гребнева Е.А. Полимеразно-таутомерная модель радиационно-индуцированной нестабильности генома: мишенные задерживающиеся мутации замены оснований при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей <i>цис-син</i> циклобутановые тиминовые димеры	3	131
Григорьев С.В. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.)	2	5
Даниленко И.А. (см. Беличко Д.Р.)	2	118
Дворников Е.А. (см. Варюхин Д.В.)	1	137
Дворников Е.А. (см. Варюхин Д.В.)	2	98
Дворников Е.А. (см. Варюхин Д.В.)	3	149
Дворников Е.В. (см. Постол П.Н.)	2	130
Дмитренко В.Ю. (см. Эфрос Б.М.)	1	28
Дорошкевич А.С., Логунов А.И., Шило А.В., Любчик А.И., Кириллов А.К., Троицкий Г.А., Василенко Т.А., Зеленьяк Т.Ю., Бачериков Ю.Ю., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Суворов Д.А., Исламов А.Х., Дорошкевич В.С., Холмуродов Х.Т., Аскеров Э.Б., Мададзада А.И., Balasoiu Maria, Almasan Valer, Набиев А.А., Константинова Т.Е. Комплексное исследование ВГД-уплотненной наноструктурированной системы на основе ZrO ₂ в аспекте сенсорных применений	3	18
Дорошкевич В.С. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Драгунов И.Е. Равновесные доменные структуры в ферромагнитных пленках и мультислоях со слабым отклонением намагниченности от легких осей	3	116
Дроботько В.Ф. (см. Букин Г.В.)	3	51
Дроботько В.Ф. (см. Мясникова Л.П.)	1	7
Жихарев И.В. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Забродский В.В. (см. Букин Г.В.)	3	51
Заворотнев Ю.Д., Пашинская Е.Г., Томашевская Е.Ю. Пространственное изменение модуля магнитного вектора в кристаллах при интенсивной пластической деформации кручением	3	32
Зеленьяк Т.Ю. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Ивченко В.А., Эфрос Б.М., Ульянов А.Н., Эфрос Н.Б., Тютенко В.С., Варюхин В.Н. Атомная структура и физико-механические свойства никеля после пакетной гидроэкструзии	3	46

Изотов А.И. (см. Варюхин В.Н.)	3	80
Изотов А.И., Кильман Г.В., Сироткин В.В., Шалаев Р.В., Прудников А.М. Влияние обработки сверхкритическим флюидом на оптические свойства пленок нитрида углерода	2	22
Исламов А.Х. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Каменев В.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Кильман Г.В. (см. Изотов А.И.)	2	22
Кириллов А.К. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Кириченко В.И. (см. Шемченко Е.И.)	2	27
Коваленко О.В., Свиридова Е.А., Васильев С.В., Бурховецкий В.В., Ткач В.И. Эффективные коэффициенты диффузии и структура металлических стекол $Al_{90}Y_{10}$ и $Al_{87}Ni_8La_5$ при температурах начала кристаллизации	4	79
Кононенко В.В. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Константинова Т.Е. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Корнеевец А.С. (см. Николаенко Ю.М.)	1	90
Корнеевец А.С. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Коршунов Л.Г. (см. Эфрос Б.М.)	1	28
Кохан Т.П. (см. Букин Г.В.)	3	51
Кравченко З.Ф. (см. Мезин Н.И.)	2	137
Кравченко З.Ф. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Лаптиенко А.Я. (см. Варюхин Д.В.)	1	137
Лимановский А.И. (см. Васильев С.В.)	1	63
Линник А.И. (см. Прудников А.М.)	1	77
Линник А.И. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Логунов А.И. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Любчик А.И. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Мададзада А.И. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Мазур А.С. (см. Тарасенко Т.Н.)	3	101
Макмак И.М. (см. Букин Г.В.)	2	14
Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Глазунов А.А., Носов М.А. Особенности дислокационной динамики при лазерном воздействии на твердые растворы	1	147
Малашенко Т.И. (см. Малашенко В.В.)	1	147
Маликина Т.Д. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Марихин В.А. (см. Мясникова Л.П.)	1	7
Медведев Ю.В. (см. Николаенко Ю.М.)	1	90
Мезин Н.И. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Мезин Н.И., Кравченко З.Ф., Старостюк Н.Ю. Спонтанный магнитный переход в керамике $BiFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$	2	137
Мельник Т.Н. (см. Терехов С.В.)	1	103
Мельник Т.Н. (см. Терехов С.В.)	2	83

Метлов Л.С. Концепция основного локально-неравновесного состояния	1	42
Метлов Л.С., Мышляев М.М., Петренко А.Г. Моделирование коэффициентов скоростной чувствительности напряжения течения и деформационного упрочнения	2	62
Метлов Л.С., Пойманов В.Д. Спонтанные и наведенные магнитные переходы в сверхтонких пленках железиттриевого граната	3	63
Мирошниченко С.В., Варюхин В.Н. Анализ сложного напряженно-деформированного состояния металла, возникающего при воздействии интенсивного пластического деформирования методом реверсивной закрытой прошивки	3	5
Мороз Т.Т. (см. Варюхин В.Н.)	3	80
Мышляев М.М. (см. Метлов Л.С.)	2	62
Мясникова Л.П., Варюхин В.Н., Марихин В.А., Дроботько В.Ф., Письменова Н.Е., Терехов С.А. Изменения в насцентной структуре сверхвысокомолекулярного полиэтилена при компактизации и спекании	1	7
Набиев А.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Несова Е.В. (см. Барбашов В.И.)	2	73
Несова Е.В. (см. Барбашов В.И.)	4	94
Николаенко Ю.М., Бурховецкий В.В., Корнеевец А.С., Эфрос Н.Б., Решидова И.Ю., Тихий А.А., Жихарев И.В., Фараонов В.В. Особенности методов контроля толщины тонких эпитаксиальных LSMO-пленок	4	116
Николаенко Ю.М., Медведев Ю.В., Эфрос Н.Б., Корнеевец А.С., Старостюк Н.Ю. Управление неоднородным состоянием в эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$	1	90
Николаенко Ю.М., Мезин Н.И., Кононенко В.В., Эфрос Н.Б. Влияние поля подмагничивания на характеристики магнитного сенсора на основе пленок железиттриевого граната	4	101
Нисс В.С. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Носов М.А. (см. Малашенко В.В.)	1	147
Носолев И.К. (см. Беличко Д.Р.)	2	118
Носолев И.К., Токий Н.В., Токий В.В. Упругие свойства керамики из высоко- и низкопроводящего нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием	4	73
Пасько М.И. (см. Прудников А.М.)	1	77
Пашинская Е.Г. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	32
Петренко А.Г. (см. Метлов Л.С.)	2	62
Петренко А.Г. (см. Терехов С.В.)	2	83
Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. Упругие модули Фукса второго порядка и их производные по давлению для		

сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов	2	37
Письменова Н.Е. (см. Мясникова Л.П.)	1	7
Пойманов В.Д. (см. Метлов Л.С.)	3	63
Постол П.Н., Варюхин Д.В., Дворников Е.В., Федюк Д.О. Криостат замкнутого цикла для мессбауэровских измерений на базе пульсационной трубы	2	130
Прохоров А.А., Черныш Л.Ф., Прохоров А.Д. Основное состояние примесных ионов Cr^{3+} в кристаллах алюмоборатов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	3	90
Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.)	3	90
Прудников А.М. (см. Изотов А.И.)	2	22
Прудников А.М., Шалаев Р.В., Линник А.И., Сироткин В.В., Пасько М.И. Структурная модификация пленок нитрида углерода под влиянием термообработки	1	77
Решидова И.Ю. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Румянцев В.В., Федоров С.А. Распространение электромагнитных возбуждений в деформированном массиве микрорезонаторов	1	54
Свиридова Е.А. (см. Васильев С.В.)	1	63
Свиридова Е.А. (см. Коваленко О.В.)	4	79
Севаторов Н.Н. (см. Букин Г.В.)	3	51
Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Бурховецкий В.В., Борзенко А.П. Влияние равноканального углового прессования в дробном режиме на структуру и свойства меди М06	2	124
Сироткин В.В. (см. Изотов А.И.)	2	22
Сироткин В.В. (см. Прудников А.М.)	1	77
Сирюк Ю.А., Безус А.В., Бондарь Е.Д., Смирнов В.В. Температурная стабильность решеток ЦМД в одноосной феррит-гранатовой пленке	4	110
Смирнов В.В. (см. Сирюк Ю.А.)	4	110
Соколов С.А. (см. Букин Г.В.)	3	51
Старостюк Н.Ю. (см. Мезин Н.И.)	2	137
Старостюк Н.Ю. (см. Николаенко Ю.М.)	1	90
Суворов Д.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Судник Л.В. (см. Урбанович В.С.)	2	108
Тарасенко Т.Н., Линник А.И., Вальков В.И., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Мазур А.С. Магнитные неоднородности в LaMnO_3 при слабом ($\leq 10\%$) легировании ионами Bi^{3+} : диагностика методом измерений мнимой части магнитной восприимчивости	3	101
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	1	137
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	2	98
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	3	149

Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	4	123
Терехов С.А. (см. Мясникова Л.П.)	1	7
Терехов С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпространства. V. Поле гипердвойных кватернионов	3	69
Терехов С.В., Варюхин В.Н., Мельник Т.Н., Петренко А.Г., Юрченко В.М. Термодинамическая концепция неравновесности. II. Состояния неравновесной системы и их эволюция	2	83
Терехов С.В., Варюхин В.Н., Мельник Т.Н., Юрченко В.М. Термодинамическая концепция неравновесности. I. Функция неравновесности. Модели компенсации	1	103
Тихий А.А. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Ткач В.И. (см. Васильев С.В.)	1	63
Ткач В.И. (см. Коваленко О.В.)	4	79
Ткаченко В.М. (см. Сенникова Л.Ф.)	2	124
Токий В.В. (см. Носолев И.К.)	4	73
Токий Н.В. (см. Носолев И.К.)	4	73
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	32
Троицкая Е.П. (см. Пилипенко Е.А.)	2	37
Троицкий Г.А. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Тютенко В.С. (см. Ивченко В.А.)	3	46
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	1	28
Ульянов А.Н. (см. Ивченко В.А.)	3	46
Урбанович В.С., Нисс В.С., Григорьев С.В., Klimczyk P., Jaworska L., Cygan S., Судник Л.В., Маликина Т.Д. Физико-механические свойства β -Si ₃ N ₄ , спеченного при высоких давлениях	2	108
Фарапонов В.В. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.)	1	54
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	1	137
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	2	98
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	3	149
Федюк Д.О. (см. Варюхин Д.В.)	4	123
Федюк Д.О. (см. Постол П.Н.)	2	130
Хлопков Е.А. (см. Вьюненко Ю.Н.)	4	65
Холмуродов Х.Т. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	1	117
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	4	5
Цветков Т.В. (см. Васильев С.В.)	1	63
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	1	117
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	4	5
Черныш Л.Ф. (см. Прохоров А.А.)	3	90
Шалаев Р.В. (см. Изотов А.И.)	2	22
Шалаев Р.В. (см. Прудников А.М.)	1	77
Шелест В.В., Христов А.В., Червинский Д.А. Применение исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике.		

Часть 1. Основные положения термодинамики и теория потенциалов в представлении исчисления внешних дифференциальных форм	4	5
Шелест В.В., Червинский Д.А., Христов А.В. 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	1	117
Шемченко Е.И., Кириченко В.И., Гангало А.Н. Люминесценция и модель роста нанокolonарных пленок $CN_x:Eu_yO_z$, полученных на магнетроне постоянного тока	2	27
Шилов А.В. (см. Дорошкевич А.С.)	3	18
Шкуратов Б.Е. (см. Варюхин В.Н.)	3	80
Эфрос Б.М. (см. Ивченко В.А.)	3	46
Эфрос Б.М., Коршунов Л.Г., Эфрос Н.Б., Дмитренко В.Ю., Тютенко В.С. Структура и свойства гибридных материалов типа «сэндвич» на основе высокоазотистого сплава. 2. Прочностные и трибологические свойства	1	28
Эфрос Н.Б. (см. Ивченко В.А.)	3	46
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	1	90
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	4	116
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.)	1	28
Юрченко В.М. (см. Терехов С.В.)	1	103
Юрченко В.М. (см. Терехов С.В.)	2	83

Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миныхов, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подписуточные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подписуточную подпись.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 30.11.2017 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.58. Уч.-изд. л. 12.56. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.