


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 28
1 2018

Содержание

ТЕРЕХОВ С.В., ВАРЮХИН В.Н., МЕЛЬНИК Т.Н., ПЕТРЕНКО А.Г., ЮРЧЕНКО В.М. Термодинамическая концепция неравновесности. III. Реакция системы. Возникновение иерархий	5
ПРОКОФЬЕВА О.В., ПРИЛЕПО Д.В., БОКУЧАВА Г.Д., ИСЛА- МОВ А.Х., САПРОНОВ А.Н., ДОРОШКЕВИЧ А.С. Формирование в металлах внутренней архитектуры с субмикро- и крупнокристалли- ческими компонентами методом винтовой экструзии	13
ЭФРОС Б.М., КОНАКОВА И.П., ЭФРОС Н.Б., ТЮТЕНКО В.С. Влия- ние теплой гидроэкструзии на структуру и свойства композитов на основе алюминиевых сплавов	23
ПИЛИПЕНКО Е.А., ТРОИЦКАЯ Е.П., ГОРБЕНКО Е.Е. <i>Ab initio</i> тео- рия фазовых переходов в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe	30
МЕТЛОВ Л.С., КОЛЕДОВ В.В., ШАВРОВ В.Г. Магнитоструктурные фазовые переходы в сплавах Гейслера	46

<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	54
<i>МЕТЛОВ Л.С., ПОЙМАНОВ В.Д.</i> Структурные и магнитные фазовые переходы в материалах с кубической структурой	62
<i>КОВАЛЕНКО О.В., РАССОЛОВ С.Г.</i> Кинетика процесса кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в широком диапазоне скоростей нагрева	76
<i>РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В., ГУРОВ Д.А.</i> Спектр электромагнитных возбуждений в неидеальной цепочке микропор в условиях однородной упругой деформации	87
<i>БОЙЛО И.В.</i> Эффект резистивных переключений в манганитах лантана с нелинейностью во взаимосвязи между локальным сопротивлением и дефицитом кислорода	96
<i>ВАРЮХИН Д.В., ПОСТОЛ П.Н.</i> Термостат для работы скважинного прибора в высокотемпературных скважинах	105
<i>ИЗОТОВ А.И., КИЛЬМАН Г.В., ШАЛАЕВ Р.В.</i> Лабораторная установка для работы со сверхкритическими флюидами	112
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О.</i> Измерение критических параметров сверхпроводниковых соленоидов при температурах выше 4.2 К	118

Contents

<i>TEREKHOV S.V., VARYUKHIN V.N., MELNIK T.N., PETRENKO A.G., YURCHENKO V.M.</i> Thermodynamical concept of non-equilibrium. III. System reactions. Emergence of hierarchies	5
<i>PROKOF'EVA O.V., PRILEPO D.V., BOKUCHAVA G.D., ISLAMOV A.Kh., SAPRONOV A.N., DOROSHKEVICH A.S.</i> Formation of the inner architecture with ultrafine- and coarse-grained components in metals by twist extrusion	13
<i>EFROS B.M., KONAKOVA I.P., EFROS N.B., TYUTENKO V.S.</i> Effect of hot hydroextrusion on the structure and the properties of composites based on aluminum alloys	23
<i>PILIPENKO E.A., TROITSKAYA E.P., GORBENKO Ie.Ie.</i> <i>Ab initio</i> theory of phase transitions in compressed crystals of the Ne–Xe series	30
<i>METLOV L.S., KOLEDON V.V., SHAVROV V.G.</i> Magnetic structure phase transitions in Heusler alloys	46

<i>TEREKHOV S.V.</i> Thermodynamic model of a blurred phase transition in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass	54
<i>METLOV L.S., POIMANOV V.D.</i> Structural and magnetic phase transitions in materials of cubic structure	62
<i>KOVALENKO O.V., RASSOLOV S.G.</i> Kinetics of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy crystallization in a wide range of heating rates	76
<i>RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNYK K.V., GUROV D.A.</i> Spectrum of electromagnetic excitations in a nonideal chain of micropores under homogeneous elastic deformation	87
<i>BOYLO I.V.</i> Resistive switching effect in lanthanum manganites characterized by nonlinearity in the relationship between the local resistivity and the oxygen deficiency	96
<i>VARYUKHIN D.V., POSTOL P.N.</i> Thermostat for operation of a down-hole tool in high-temperature downholes	105
<i>IZOTOV A.I., KILMAN G.V., SHALAEV R.V.</i> Laboratory facility for working with supercritical fluids	112
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O.</i> Measurement of critical parameters of superconducting solenoids at the temperature above 4.2 K	118

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

С.В. Терехов¹, В.Н. Варюхин¹, Т.Н. Мельник¹,
А.Г. Петренко², В.М. Юрченко¹

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОСТИ. III. РЕАКЦИЯ СИСТЕМЫ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ИЕРАРХИЙ

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 1 июня 2017 года

Показано, что различные отклики неравновесной системы на внешнее воздействие можно смоделировать с помощью потенциалов термодинамических полей. Проведено сравнение экспериментальных и теоретических диаграмм напряжение–деформация для металлов и пластмасс. Предложена схема возникновения бесконечной и конечной иерархий необратимых процессов.

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

1. Введение: отклик неравновесной системы

Реакция неравновесной системы на внешнее воздействие проявляется в виде отклика, который можно отобразить с помощью потенциалов термодинамических полей [1,2]. Использование преобразований системы отсчета в Q -области расширенного пространства (обозначения и определения приведены в [1]), а также суммы указанных потенциалов позволяют смоделировать зависимость среднего (в силу того, что локальные области системы обладают отличающимися друг от друга параметрами, а процессы имеют противоборствующий характер) интенсивного потенциала от сопряженного независимого аргумента и управляющего внешнего параметра. Зависимости потенциала φ от обобщенной координаты q (рис. 1) имеют вид: резонансов (например, резонансное поглощение световой энергии валентными электронами структуры стекловолокна [3, рис. 3.23]); фрактального роста потенциала, характерного для вольт-амперных характеристик структур на сферических металлических кластерах [4; 5, рис. 2]; шумов со степенной зависимостью спектра мощности [6; 7, рис. 10.3], которые возникают в системах с различной физической природой; реакции упругопластического материала на деформацию [8; 9, рис. 1.1].

Разнообразие откликов неравновесной системы на внешнее воздействие демонстрирует универсальный характер потенциалов термодинамических по-

лей. Определенные соотношения между внешними управляющими параметрами модели позволяют, в частности, строить кривые зависимости приложенного напряжения σ от деформаций ξ [9,10] и скоростей их изменения $\dot{\xi}$. Следует отметить, что похожие между собой диаграммы напряженного состояния неравновесной системы возникают при разных способах деформирования материала, например при сдвиге и кручении [11], а также при реализации различных процессов на более низком уровне организации, в частности метастабильной системы. В данной работе термодинамическое состояние системы отображается с помощью феноменологической модели, для которой численные значения параметров взяты из экспериментальных данных.

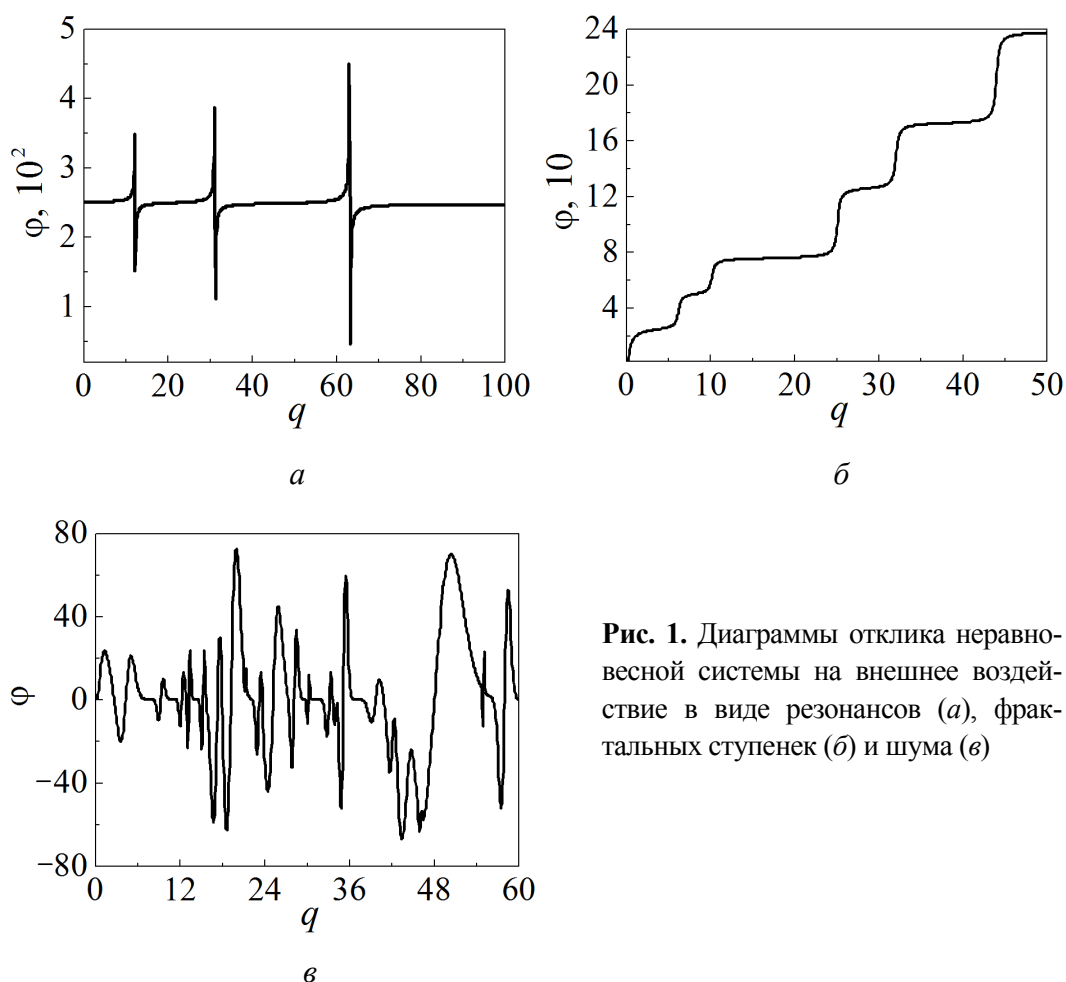


Рис. 1. Диаграммы отклика неравновесной системы на внешнее воздействие в виде резонансов (а), фрактальных ступенек (б) и шума (в)

2. Диаграммы механических состояний реальных материалов

Диаграммы состояния для кристаллов с дефектами различной размерности были получены авторами для термодинамического потенциала с учетом полей деформации (управляющий внешний параметр – поле напряжений). Теоретические аналоги экспериментальных диаграмм напряжение σ –деформация ε для алюминия (рис. 2, кривая 1) и стали 18Х2Н4МА (кривая 2) [12, с. 120] рассчитывали соответственно по формулам

$$\sigma(\xi) = 10 \operatorname{arctg}(0.01\xi) + 6 \operatorname{arctg}(0.2\xi),$$

$$\sigma(\xi) = 1.4\xi \exp(-0.02\xi^2) + 89 \operatorname{arctg}(1.9\xi) + \operatorname{arctg}(0.007\xi) + \ln \left[1 - \left(\frac{\xi}{88} \right)^2 \right].$$

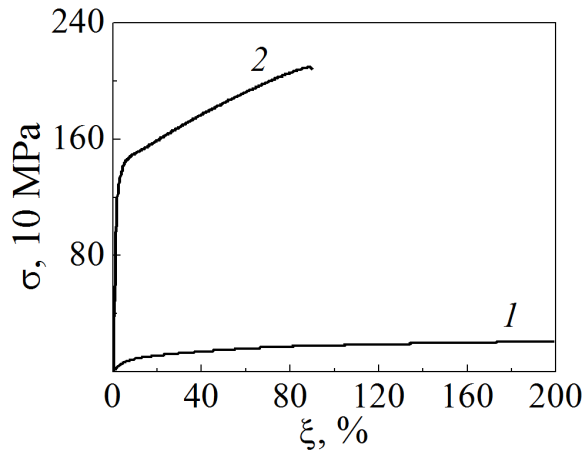
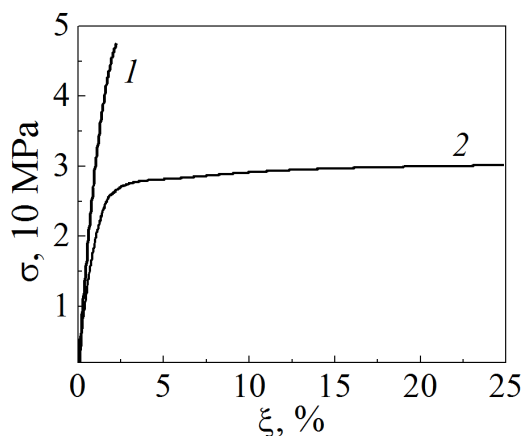


Рис. 2. Теоретические диаграммы напряжение σ –истинное удлинение ξ для алюминия (кривая 1) и стали 18X2H4MA (кривая 2)

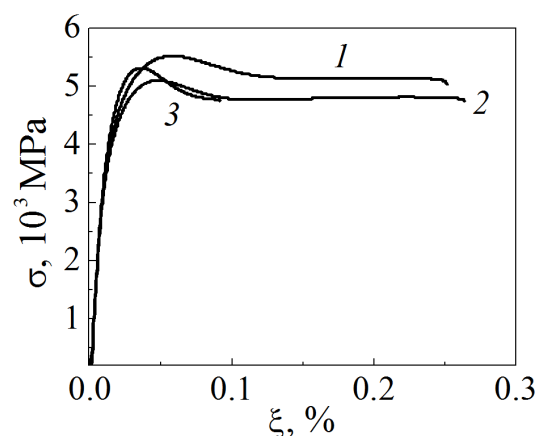
Теоретические формулы позволяют описывать диаграммы напряжение–деформация не только для металлов и сплавов, но и для других материалов, например пластмасс. На рис. 3,а показаны теоретические кривые для полистирола, экспериментальные данные для которых приведены в [13, с. 398]. Вычисления напряжений для полистирола (кривая 1) и ударопрочного полистирола (кривая 2) проводили соответственно по формулам

$$\sigma(\xi) = \xi \exp(-0.09\xi^2) + 3.3 \operatorname{arctg}(0.74\xi) + 0.01 \ln \left[1 - \left(\frac{\xi}{2.2} \right)^2 \right],$$

$$\sigma(\xi) = 0.17\xi \exp(-0.09\xi^2) + 1.62 \operatorname{arctg}(0.74\xi) + 0.22 \operatorname{arctg}(24\xi).$$



а



б

Рис. 3. Теоретические диаграммы напряжение σ –деформация ξ : а – для полистирола (кривая 1) и ударопрочного полистирола (кривая 2); б – для парафина: 1 – 0.007, 2 – 0, 3 – 0.042 [14, с. 86]

На рис. 3,б приведены теоретические зависимости напряжения от деформации для пираллина, которые рассчитывали по формулам (экспериментальные кривые см. в [14, с. 86]):

$$\begin{aligned}\sigma_1(\xi) &= 2560\xi \exp(-250\xi^2) + 332\operatorname{arctg}(145\xi) + 2.6 \ln \left[1 - \left(\frac{\xi}{0.25} \right)^2 \right], \\ \sigma_2(\xi) &= 3300\xi \exp(-400\xi^2) + 320\operatorname{arctg}(145\xi) + 2 \ln \left[1 - \left(\frac{\xi}{0.26} \right)^2 \right], \\ \sigma_3(\xi) &= 6300\xi \exp(-700\xi^2) + 325\operatorname{arctg}(145\xi) + 1.2 \ln \left[1 - \left(\frac{\xi}{0.09} \right)^2 \right].\end{aligned}$$

Теоретические кривые соответствуют экспериментальным данным для конкретных образцов. Однако основным недостатком полученных выражений является отсутствие связи феноменологических коэффициентов с такими параметрами материалов, как, например, модуль Юнга, коэффициент всестороннего сжатия и другие константы. Для нахождения этой связи необходимо развитие микроскопической теории неравновесных процессов пластических течений с малой скоростью и медленным разрушением материала.

3. Иерархия необратимых процессов

Наличие в локальной области пространственно-временного континуума источников (стоков) обобщенных координат (или потенциалов в термодинамическом фазовом пространстве) с интенсивностью σ_i и действие на целлу (локальную область системы) внешних термодинамических сил \mathbf{Y}_i порождают возможность построения иерархических структур путем реализации самозацепляющихся процессов. Для построения простейшей модели иерархичности рассмотрим систему неоднородных уравнений вида (1.14) (первая цифра – номер литературного источника, а вторая – номер формулы из работы), записанную в безразмерных величинах

$$\begin{cases} \frac{\partial q_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \sigma_i, \\ \frac{\partial \mathbf{J}_i}{\partial \tau} + \nabla q_i = -\mathbf{Y}_i, \end{cases} \quad (1)$$

где $\tau = \frac{c_{(i)}t}{\tau_0}$ – безразмерное время, $c_{(i)}$ – характерная скорость процесса изменения

независимой переменной типа i , τ_0 – время реакции системы,

$\mathbf{J}_i = q_i \frac{\mathbf{c}_{(i)}}{c_{(i)}}$ – безразмерный поток обобщенного аргумента i . Подействуем на

первое уравнение системы (1) оператором локальной производной по времени $\partial/\partial \tau$, а на второе уравнение – оператором расходимости div (с учетом тождеств

ва $\text{div}(\nabla) \equiv \Delta$, где $\Delta = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}$ – оператор Лапласа). Из второго установленного уравнения вычтем первое, получим неоднородное волновое уравнение Даламбера (см., напр., [15])

$$\square q_i = -\rho_i, \quad (2)$$

здесь $\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2}$ – оператор Даламбера, а величину $\rho_i = \text{div} \mathbf{Y}_i + \frac{\partial \sigma_i}{\partial \tau}$ можно интерпретировать как плотность «зарядов» типа i .

Если применить к первому уравнению системы (1) оператор Гамильтона ($\nabla = \sum_{k=1}^3 \mathbf{e}_k \frac{\partial}{\partial x_k}$), а ко второму уравнению – оператор локальной производной по времени $\partial/\partial \tau$, а затем вычесть из первого установленного уравнения второе, то получим уравнение Даламбера для потока типа i :

$$\square \mathbf{J}_i + \text{rot}(\text{rot} \mathbf{J}_i) = -\mathbf{j}_i, \quad (3)$$

здесь величина $-\mathbf{j}_i = \frac{\partial \mathbf{Y}_i}{\partial \tau} + \nabla \sigma_i$ – плотность «тока» типа i .

Из определений плотностей «зарядов» и «токов» типа i в (2) и (3) следует, что плотность источников σ_i и внешняя термодинамическая сила \mathbf{Y}_i удовлетворяют системе уравнений (1), т.е.

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{Y}_i = \rho_i, \\ \frac{\partial \mathbf{Y}_i}{\partial \tau} + \nabla \sigma_i = -\mathbf{j}_i. \end{cases} \quad (4)$$

Таким образом, появление волн в неравновесной системе указывает на порождение необратимыми процессами (1) новых неравновесных изменений (4). Повторное применение описанной процедуры к системе (4) приведет к появлению волновых уравнений для величин σ_i и \mathbf{Y}_i , что указывает на возникновение нового необратимого процесса. Бесконечное копирование процедуры порождает неограниченную иерархию неравновесных процессов. Ограниченная иерархия изменений возникает в случае пропорциональности величин, описывающих вновь образующиеся источники и внешние силы, величинам предыдущих поколений необратимых процессов, т.е. при выполнении, например, равенств $\sigma_i = \lambda q_i$ и $\mathbf{Y}_i = \lambda \mathbf{J}_i$ (где λ – число), которые являются частным случаем соотношения, полученного в рамках линейной теории Онзагера [16]. Из (4) видно, что выполнение указанных соотношений для величин второго поколения необратимых процессов приводит к равенствам $\rho_i = \lambda \sigma_i = \lambda^2 q_i$ и $\mathbf{j}_i = \lambda \mathbf{Y}_i = \lambda^2 \mathbf{J}_i$. Следовательно, для n -го поколения неравновесных процессов будут выполняться равенства

$$\rho_{i(n)} = \lambda \sigma_{i(n)} = \lambda^n q_i, \quad \mathbf{j}_{i(n)} = \lambda \mathbf{Y}_{i(n)} = \lambda^n \mathbf{J}_i. \quad (5)$$

Формулы (5) демонстрируют масштабирование исходных величин при переходе от одного поколения необратимых явлений к другому. При значении параметра $|\lambda| < 1$ иерархия неравновесных процессов с ростом номера поколения вырождается в распространение волны исходных величин при отсутствии «зарядов» и «токов» типа i . При $\lambda = 1$ процесс является самоподдерживающимся для исходных величин, а при $\lambda = -1$ – для зеркальных функций $-q_i$ и $-\mathbf{J}_i$. В случае $|\lambda| > 1$ иерархия необратимых явлений при переходе с одного уровня на другой вызывает в неравновесной системе существенный рост «зарядов» и «токов» типа i , чему должна препятствовать внешняя среда, в которой также протекают транспортные процессы.

Реакцией неравновесной системы на изменения внешних управляющих параметров является формирование иерархии спектра времен релаксации (или спектра частот), которых может быть, в том числе, и счетное число. Бесконечный спектр частот наблюдается при динамических процессах типа турбулентности, эволюции биологических организмов и др., а ограниченный – при рождении солитонов, концентрационных волн и аналогичных образований. Рождение иерархических структур может приводить к необратимости во времени неравновесных процессов. Появление в неравновесной системе иерархических структур указывает на образование бесконечной или ограниченной цепочки событий со звеньями вида «случайные блуждания + изменения потоков во времени = волна». Реализация бесконечной цепочки характеризуется бесконечным спектром частот, регистрируемых в системе, а осуществление ограниченной цепочки, в частности, может приводить к образованию уединенных волн.

4. Заключение

Термодинамическая концепция неравновесности позволяет предположить, что синергетические системы могут образовывать объекты определенной структуры, возникающие в областях нелинейного поведения или неравновесности. Их отклик на внешнее воздействие, в частности, можно представить в такой последовательности: неравновесность – производство энтропии – поиск устойчивого состояния – самоорганизация – переструктурирование – снижение уровня неравновесности – уменьшение производства энтропии – объект с новыми количественными и качественными признаками. Такая последовательность с определенной вероятностью может реализоваться в системах с положительной обратной связью при достижении управляющими параметрами пороговых значений (точка бифуркации (ветвления)), что приводит к когерентной реакции компонентов системы на изменившиеся внешние условия. Переход через точку бифуркации может сопровождаться, в частности, появлением автоколебательных движений, которые характеризуются сложным спектром. Из возникших структурных единиц производится от-

бор наиболее стабильных объединений частиц (кластеров), которые затем клонируются по всей системе с использованием скейлинговых (масштабных) преобразований.

Для теоретического описания явлений и процессов в синергетической системе были предложены модели, опирающиеся на построения Онзагера, Пригожина, Олемского, Цаллиса и др. Однако оставался неисследованным вопрос об описании неравновесности на основе отклонений установленных термодинамических соотношений от их классических формулировок (термодинамическая концепция неравновесности). Предложенный подход позволяет сохранить все достижения равновесной термодинамики и расширить феноменологический метод на неравновесные объекты.

В представленном цикле работ применение преобразования Лежандра к неравновесной энтропии дало возможность ввести понятие функции неравновесности. Эта функция зависит от потенциалов термодинамических полей и определяет отклонение выражения для энтропии от ее классического вида. При стремлении системы к равновесию функция неравновесности и ее дифференциал обращаются в нуль, а формула для равновесной энтропии и уравнение Дюгема–Гиббса приобретают ранее установленный вид. Вблизи точки термодинамического равновесия функция неравновесности линейным образом зависит от потенциала теплового поля, что указывает на теплообменный характер неравновесного состояния при подходе системы к термодинамическому равновесию.

Физико-математический подход позволил установить существование ряда моделей компенсации неравновесности. В частности, в модели перекрестной компенсации асимметричного типа показано, что производство энтропии дает возможность снизить уровень неравновесности, которая, в свою очередь, подавляет рост производства энтропии в расширенном пространстве. Следовательно, хаотизация в синергетической системе подавляется возникновением упорядоченных структур.

В рамках предложенной концепции были получены следующие результаты: в конкретных примерах, в частности, установлена нетождественность понятия «неравновесность» с такими понятиями, как «открытость системы» и «необратимость процессов»; проведена классификация состояний неравновесной системы; получены кинетические уравнения эволюции потенциалов термодинамических полей в термодинамическом фазовом пространстве; продемонстрирована возможность появления динамических эффектов и нового инварианта движения, который определяется суммой энтропии и функции неравновесности; найдены функциональные зависимости интенсивных потенциалов термодинамических полей от их экстенсивных аргументов, что позволило смоделировать для конкретных примеров различные отклики синергетической системы на внешнее воздействие. Полученные результаты указывают на перспективность данного направления исследований в области построения теории синергетических систем.

1. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, А.Г. Петренко, В.М. Юрченко, ФТВД **27**, № 1, 103 (2017).
2. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, А.Г. Петренко, В.М. Юрченко, ФТВД **27**, № 2, 83 (2017).
3. А.Н. Игнатов, Оптоэлектроника и нанофотоника, Лань, Санкт-Петербург (2011).
4. В.В. Погосов, Е.В. Васютин, В.П. Курбацкий, А.В. Бабич, А.В. Коротун, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **5**, 39 (2007).
5. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
6. Ш.М. Коган, УФН **145**, 285 (1985).
7. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
8. Ж.-П. Пуарье, Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах, Мир, Москва (1988).
9. В.В. Селиванов, Механика разрушения деформируемого тела, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва (1999).
10. С.В. Терехов, В.Н. Саяпин, ФТВД **24**, № 3–4, 39 (2014).
11. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, Изд-во иностр. лит., Москва (1954).
12. Я.Б. Фридман, Механические свойства металлов. Ч.1. Деформация и разрушение, Машиностроение, Москва (1974).
13. Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева, Материаловедение, Машиностроение, Москва (1980).
14. А.А. Ильющин, В.С. Ленский, Соппротивление материалов, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1959).
15. Ф.М. Морс, Г. Феибах, Методы теоретической физики, Т.1, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
16. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).

S.V. Terekhov, V.N. Varyukhin, T.N. Melnik, A.G. Petrenko, V.M. Yurchenko

THERMODYNAMICAL CONCEPT OF NON-EQUILIBRIUM. III. SYSTEM REACTIONS. EMERGENCE OF HIERARCHIES

It is shown that different responses of a non-equilibrium system on external influence can be modeled by means of potentials of thermodynamic fields. Comparison of experimental and theoretical stress-strain diagrams is carried out for metals and plastics. A scheme of the origin of infinite and finite hierarchy of irreversible processes is offered.

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

Fig. 1. Response diagrams of a non-equilibrium system to external influence in the form of resonances (*a*), fractal steps (*b*) and noise (*e*)

Fig. 2. Theoretical stress σ –effective elongation ξ diagrams in aluminum (curve 1) and steel 18X2H4MA (curve 2)

Fig. 3. Theoretical stress σ –strain ξ diagrams: *a* – in polystyrene (curve 1) and high-impact polystyrene (curve 2); *b* – in pyraline: 1 – 0.007, 2 – 0, 3 – 0.042 [14, p. 86]

PACS: 83.50.Uv, 81.40.-z

О.В. Прокофьева¹, Д.В. Прилепо¹, Г.Д. Бокучава², А.Х. Исламов²,
А.Н. Сапронов¹, А.С. Дорошкевич²

ФОРМИРОВАНИЕ В МЕТАЛЛАХ ВНУТРЕННЕЙ АРХИТЕКТУРЫ С СУБМИКРО- И КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

²Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна,
Московская область, Россия

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2017 года

Методом винтовой экструзии (ВЭ) показана возможность формирования в металлических материалах внутренней архитектуры типа оболочка–сердечник, сочетающей в себе области с крупнокристаллической (КК) и субмикрокристаллической (СМК) структурами. Теоретическое обоснование такой возможности базируется на феноменологической континуальной RVA-модели (Refinement versus Voids Accutulation), а экспериментально она проиллюстрирована на заготовках из медного сплава марки М1 с шестигранной формой поперечного сечения.

Ключевые слова: интенсивные пластические деформации, винтовая экструзия, субмикрокристаллическая структура, архитектурный материал, гибрид, нейтронография

Введение

Традиционно процессы, относящиеся к классу интенсивных пластических деформаций [1], были нацелены на формирование в материале однородных по объему субмикро- или нанокристаллических структур. Однако в последние годы актуальность приобрело направление исследований, связанное с формированием на базе СМК-структур гибридных или архитектурных материалов, обладающих усовершенствованными функциональными свойствами в сравнении с монокомпонентными аналогами. Понятие гибридности предполагает наличие в материале двух и более составляющих, комбинация которых и обеспечивает ему приобретение новых свойств, не присущих ни одному из компонентов в отдельности [2,3]. При этом особую роль приобретает геометрия взаимного расположения составляющих, изменяя которую можно регулировать свойства гибрида. Если речь идет о материале однородного химического состава, в структуре которого создается комбинация разных фаз или структурных состояний, такой материал относится к архитектурным.

Предшествующими исследованиями показаны хорошие перспективы для металлических материалов, комбинирующих области с СМК- и КК-структурами в пределах одной заготовки. В частности, обладая всеми преимуществами объемных СМК-металлов (сочетание высокого предела текучести с приемлемой пластичностью), такие архитектурные материалы приобретают более высокие значения равномерного удлинения до образования шейки при растяжении (см., напр., [4]). Это повышает устойчивость материала к перегрузкам в случае использования его в конструкциях ответственного назначения, поскольку малое равномерное удлинение – один из недостатков однородных СМК-материалов, снижающий их конкурентоспособность.

Внутренняя СМК–КК-архитектура может быть сформирована в металлах с помощью процессов интенсивной пластической деформации. В данной работе продемонстрирована возможность получения методом ВЭ коаксиальной двухкомпонентной структуры с СМК-оболочкой и КК-сердцевинной. Такой архитектурный материал сможет найти применение в любой области промышленности, где востребованы изделия стержневого типа и критичным является снижение веса без потери в прочностных свойствах элемента конструкции. Например, изготовление рулевой тяги транспортных средств (автомобилей, самолетов) из архитектурного титанового сплава позволит уменьшить вес всей конструкции, что, в свою очередь, будет способствовать снижению выброса CO_2 . Также материал может использоваться в виде пластин, нарезанных из получаемого стержня, либо найдет применение только СМК-составляющая заготовки, тогда как остальная ее часть будет служить расходуемой технологической оснасткой, возобновляемой путем переплава.

Принцип формирования методом ВЭ материала с внутренней архитектурой

Идея предлагаемого метода получения СМК–КК-архитектур в материале основана на эффекте снижения интенсивности фрагментации металлов при циклической деформации [5–8]. Этот эффект связан с тем, что при реверсировании деформации происходит разрядка дислокационных скоплений, приводящих к образованию высокоугловых границ. Измельчение зерен при деформации обратного знака начинается лишь после формирования новых дислокационных зарядов достаточной величины. Поэтому реверсирование приводит к «люфтам» по деформации, снижающим ее эффективность в плане фрагментации. Если амплитуда деформации не достаточна для формирования необходимых дислокационных зарядов за половину цикла нагружения, то высокоугловые границы не образуются. Следовательно, при циклической деформации фрагментация имеет порог по амплитуде [9].

При ВЭ деформация циклическая, с амплитудой, убывающей от периферии образца к его оси [10,11]. Если максимальное значение амплитуды больше порога, а минимальное – меньше, то фрагментация будет происходить, лишь начиная с определенного удаления от оси образца. Это позволяет соз-

дать СМК-структуру во внешнем слое образца, сохранив крупные зерна в его приосевой зоне. Многопроходная обработка ВЭ в таком случае будет приводить лишь к дальнейшему измельчению внешних слоев заготовки без изменения КК-состояния центральной зоны. Необходимые для этого параметры ВЭ можно определить на основе математического моделирования процесса.

Для прогнозирования структуры и свойств металлов при больших деформациях может быть использована, в частности, феноменологическая континуальная RVA-модель, развитая в работе [7]. Она позволяет рассчитать такие важные показатели структуры, как характерный размер зерен и микропористость (поврежденность) металла, определяющие его механические характеристики. В работе [12] RVA-модель была применена для расчета процесса ВЭ, а в [9] она была скорректирована путем внесения поправки, учитывающей пороговый характер фрагментации. В этой же работе адекватность RVA-модели была проверена при расчете матрицы, для которой в [13] получены экспериментальные данные. На качественном уровне предложенное модельное описание согласуется с результатами эксперимента, согласно которому после 7 проходов ВЭ через матрицу с углом ската винтовой линии 36° в большей части сечения образца оставалась КК-структура. В то же время согласно предшествующим экспериментам на матрицах с углами ската $50\text{--}60^\circ$ после 3–5 проходов формировалась достаточно однородная СМК-структура во всем объеме образца (напр., [14,15]).

Получение методом ВЭ шестигранника со структурой СМК-оболочка–КК-сердечник

Указанный принцип получения материала с внутренней архитектурой СМК-оболочка–КК-приосевая зона был реализован на заготовках с сечением в форме правильного шестигранника, прошедших деформационную обработку методом ВЭ. Такое сечение выбирали из принципа наибольшей симметрии среди широко используемых в промышленности профилей. Близость к форме круга в данном случае необходима для снижения деформации, накапливаемой за один проход ВЭ по сечению заготовки. Следствием этого будет снижение амплитуды деформации в центральной зоне заготовки ниже порогового значения. Второй параметр, необходимый для формирования в сечении СМК- и КК-зон, – это малый угол ската винтовой линии, не превышающий 40° согласно данным [9,13].

Расчет деформированного состояния металла при ВЭ через шестигранную матрицу выполнен методом конечных элементов (МКЭ) в программном комплексе Deform 3D с использованием модели Мизеса без учета деформационного упрочнения (рис. 1,а). На основе полученного в расчете распределения деформаций и при помощи скорректированной RVA-модели определен средний размер зерна в каждой точке сечения образца. Параметры RVA-модели приняты теми же, что и в работе [12]. На рис. 1,б сопоставлены данные МКЭ-расчета деформации E с размером зерна D , рассчитанным по RVA-мо-

дели. Видно, что в центральной зоне заготовки вплоть до середины радиуса сохраняется исходный средний размер зерна в $100\text{ }\mu\text{m}$, а формирование СМК-структуры прогнозируется во внешних слоях заготовки толщиной в несколько миллиметров. Численная оценка площади центральной КК-зоны показала, что она составляет не менее 60% площади шестигранного сечения заготовки. При этом на СМК-оболочку приходится лишь $\sim 10\%$, тогда как остальная область сечения представляет собой градиентный переходный слой.

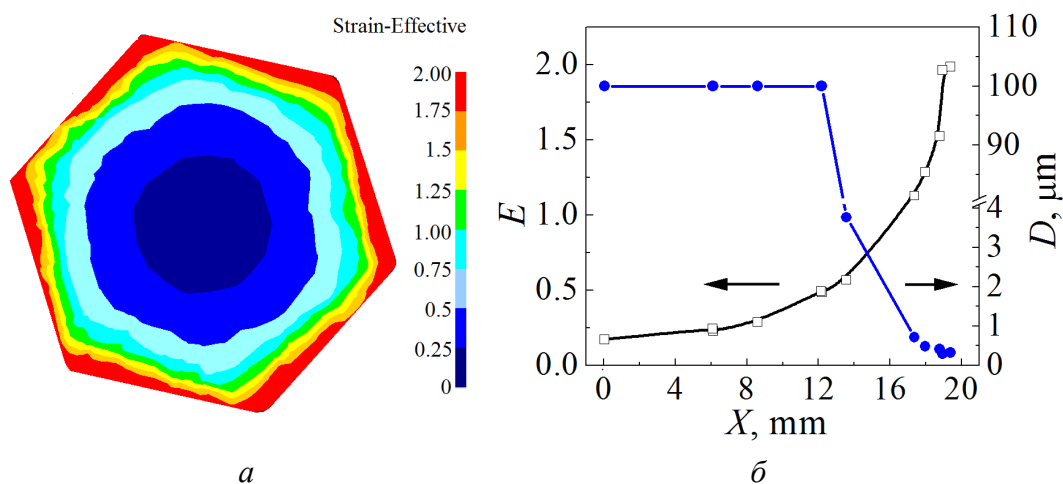


Рис. 1. Результаты математического моделирования характеристик материала в поперечном сечении заготовки после 1 прохода ВЭ: *a* – распределение накопленной деформации (Мизеса) по сечению, *б* – изменение накопленной деформации E и размера зерна D вдоль радиуса заготовки

Математическим моделированием показано, что положение границы СМК–КК можно изменять для одной и той же формы профиля, варьируя угол ската винтового канала матрицы. С его увеличением СМК–КК-граница сдвигается к оси заготовки, и соответственно доля КК-сердечника в объеме заготовки уменьшается вплоть до полного исчезновения.

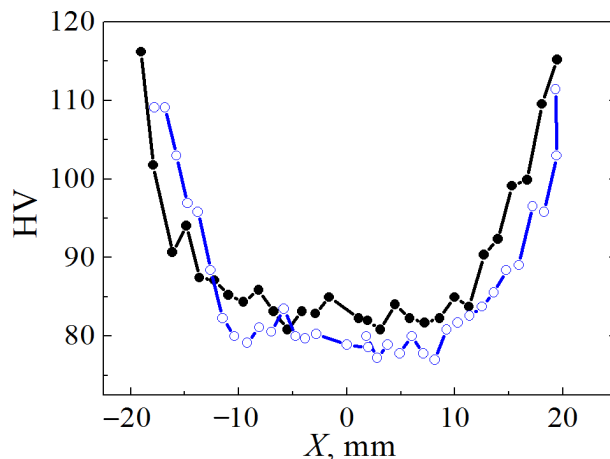


Рис. 2. Зависимость твердости по Виккерсу от координаты вдоль диаметра сечения шестигранной заготовки: \circ – 1 проход ВЭ, \bullet – 4 прохода ВЭ

Экспериментальную проверку модельных расчетов проводили на заготовках из медного сплава М1 шестигранного сечения с внешним диаметром 40 mm и длиной 80 mm. Деформационную обработку методом ВЭ осуществляли как при комнатной температуре, так и в условиях подогрева через винтовую матрицу с углом ската винтовой линии 40°.

Оценку распределения прочностных свойств по сечению деформированных заготовок проводили путем измерения твердости по Виккерсу вдоль диаметра шестигранной заготовки (рис. 2). Кривые демонстрируют снижение HV от поверхности к сердцевине заготовки с резким перепадом от максимума в приповерхностных слоях к минимуму в центральной зоне сечения, что согласуется с модельными представлениями. При этом сравнение твердости заготовок, полученных за 1 и 4 прохода ВЭ, позволило подтвердить упомянутый выше эффект сохранения при многопроходной обработке внутренней архитектуры, сформированной на 1-м проходе. Для более наглядного сопоставления расчетных данных с экспериментальными на рис. 3 представлены распределение по сечению накопленной деформации Мизеса и распределение HV, построенное на основе серии измерений (пользуясь симметрией сечения, данные приводим на четвертях шестигранника). Хорошо заметно, что распределения на обеих картинах близки по характеру – максимальные значения как деформации, так и твердости сосредоточены преимущественно в углах шестигранника.

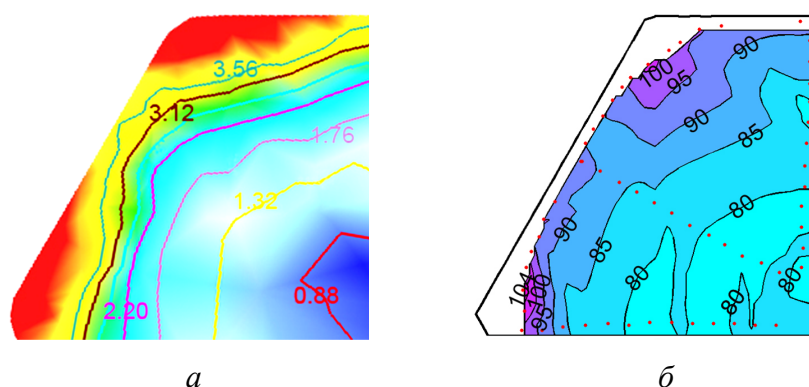


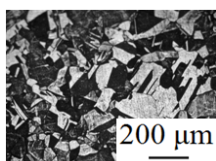
Рис. 3. Распределения по сечению шестигранной заготовки, подвергнутой 4 проходам ВЭ: *а* – накопленной деформации, полученной МКЭ-расчетом, *б* – твердости по Виккерсу (точками отмечены места замеров)

Также посредством измерений твердости установлено, что более выраженная внутренняя архитектура в заготовке формируется при отсутствии подогрева в процессе обработки ВЭ. В этом случае разница между минимальным и максимальным значениями твердости составляет ~ 30 HV.

Результаты по твердости находятся в согласии с данными оптической микроскопии поперечного сечения архитектурной заготовки. На рис. 4,*а* для наглядности представлен панорамный снимок микроструктуры образца в направлении от края сечения к его центру. В приведенном масштабе хорошо



a



б

Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения заготовки, деформированной в 4 прохода ВЭ: *a* – панорамный снимок 5 mm по диаметру шестигранника в направлении от края к центру сечения (слева направо), *б* – центр сечения

заметен переход от мелкозернистой структуры в приповерхностной области (слева) к более крупному зерну уже на расстоянии 5 mm от края сечения (справа). Для сравнения на рис. 4,*б* показана центральная зона сечения в том же масштабе. На качественном уровне можно утверждать, что микроструктура в области, удаленной примерно на 5 mm от поверхности заготовки, практически не отличается от микроструктуры центральной зоны сечения.

Для получения более детальной информации о внутренней структуре архитектурного материала проведен ряд нейтронографических экспериментов на исследовательском импульсном реакторе на быстрых нейтронах ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, РФ). В частности, с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов, который позволяет получать информацию о характерном размере и распределении структурных неоднородностей на наноуровне в объеме материала [16,17], измерены образцы, вырезанные из центральной и приповерхностной областей сечения заготовки после 4 проходов ВЭ, а также образец исходного недеформированного материала (рис. 5).

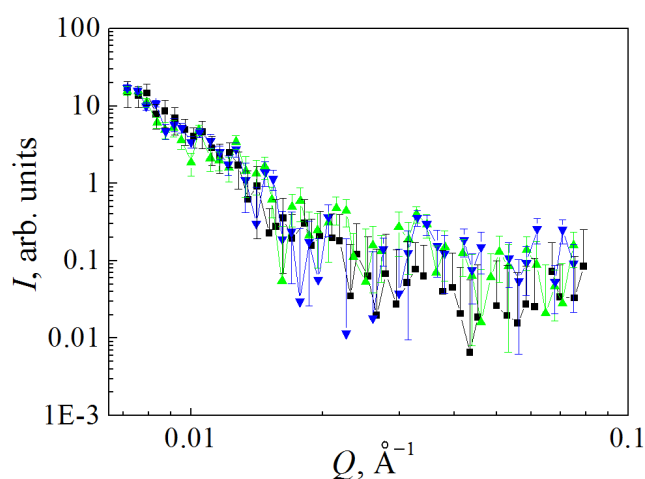


Рис. 5. Зависимость дифференциального сечения нейтронного рассеяния от вектора рассеяния Q для исходного материала (■) и участков деформированной заготовки – центра (▼) и края (▲) сечения

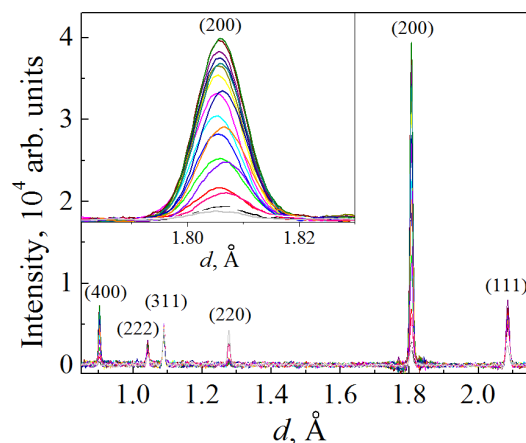


Рис. 6. Дифракционные спектры, измеренные при различных значениях координаты X вдоль диаметра образца (скан по линии L_1). На вставке показано изменение положения и амплитуды пика (200) в зависимости от координаты X

Анализ полученных кривых позволил сделать вывод об отсутствии неоднородностей (микропор, трещин) на масштабах 2–100 nm для всех рассмотренных образцов при незначительном выделении примесей в виде преципитатов со средним размером ~ 20 nm.

С целью оценки особенностей микроструктуры, механических остаточных напряжений, а также кристаллографической текстуры получаемого материала на нейтронном фурье-стресс-дифрактометре [18,19] исследован образец, вырезанный из заготовки после 4 проходов ВЭ. С помощью сканирования небольшим рассеивающим объемом $2 \times 2 \times 7$ mm вдоль диаметра образца измерены дифракционные спектры (рис. 6) при различных значениях координаты X (сканы по линиям L_1 и L_2 см. на вставке рис. 8). Анализ интен-

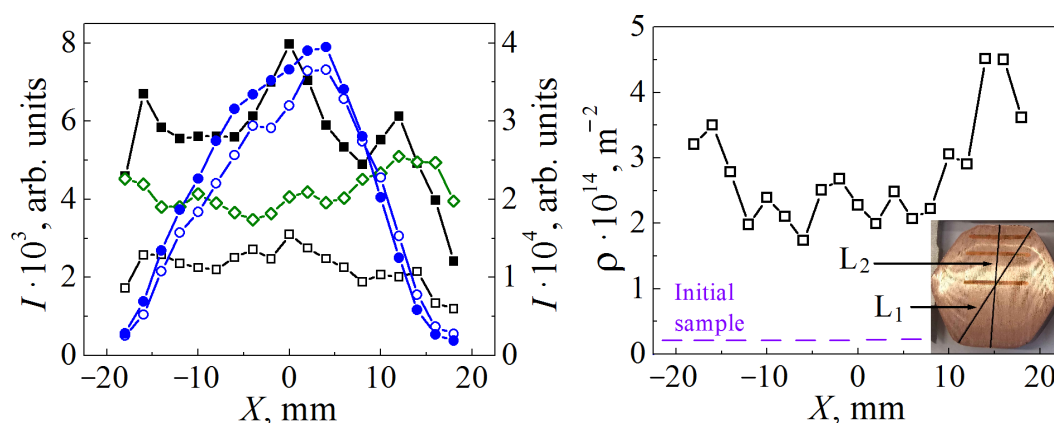


Рис. 7. Зависимость амплитуды различных пиков (hkl) от координаты X вдоль диаметра образца (скан по линии L_1). Значения амплитуды для пика (200) приведены на правой шкале ординат, для всех остальных пиков – на левой шкале: ■ – (111), □ – (222), ● – (200), ○ – (400), ◇ – (311)

Рис. 8. Зависимость плотности дислокаций в образце от координаты X (скан по линии L_1). На вставке – сечение измеряемого образца с указанием линий замеров L_1 и L_2

сивностей дифракционных пиков, проведенный по полученным спектрам, выявил наличие сильной аксиальной текстуры в образце (рис. 7). В центре образца ($X = 0$) текстура наиболее сильная, что видно по изменению интенсивностей пиков (200) и (400) в зависимости от координаты.

Изучение величины и характера распределения остаточных напряжений в сечении позволило заключить, что уровень их невысок (не превышает условного предела текучести материала, равного в исходном состоянии 250 МПа) при слабо выраженном градиенте остаточных напряжений. Также из уширений дифракционных пиков получены оценки плотности дислокаций в исследуемом материале (рис. 8). Выявленный при этом градиент плотности дислокаций в направлении от центра к краю сечения подтверждает наличие сформированной в заготовке внутренней архитектуры.

Выводы

На примере медного сплава М1 показана возможность формирования методом ВЭ архитектурного материала, сочетающего в себе СМК-оболочку и КК-сердечник.

Посредством измерений твердости установлено, что более выраженная внутренняя архитектура в заготовке формируется при отсутствии подогрева в процессе обработки ВЭ. В этом случае разница между минимальным и максимальным значениями твердости составляет ~ 30 HV. Результаты по твердости находятся в согласии с данными оптической микроскопии поперечного сечения архитектурной заготовки.

Характер распределения остаточных напряжений в сечении указывает на то, что уровень их невысок (не превышает условного предела текучести материала). Выявленный градиент плотности дислокаций в направлении от центра к краю сечения подтверждает наличие сформированной в заготовке внутренней архитектуры. Результаты исследования структуры и прочностных свойств полученного материала находятся в хорошем согласии с данными математического моделирования.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Я.Е. Бейгельзимеру за ценные консультации и к.т.н. Р.Ю. Кулагину за помощь в проведении расчетов методом конечных элементов.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
2. *M.F. Ashby*, Materials Selection in Mechanical Design, Butterworth-Heinemann, Oxford (2010).
3. *M. Ashby*, Scr. Mater. **68**, 4 (2013).
4. *Y.L. Wang, A. Molotnikov, M. Diez, R. Lapovok, H.-E. Kim, J.T. Wang, Y. Estrin*, Mater. Sci. Eng. **A639**, 165 (2015).
5. *D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto, N. Tsuji*, Mater. Sci. Eng. **A499**, 427 (2009).

6. H. Petryk, S. Stupkiewicz, Mater. Sci. Eng. **A444**, 214 (2007).
7. Y. Beygelzimer, Mech. Mater. **37**, 753 (2005).
8. О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо, ФТВД **23**, № 1, 116 (2013).
9. О.В. Прокофьева, Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю. Кулагин, Ю.З. Эстрин, В.Н. Варюхин, Металлы № 2, 76 (2017).
10. Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, R. Kulagin, J. Mater. Process. Tech. **209**, 3650 (2009).
11. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, R. Kulagin, D. Orlov, ФТВД **25**, № 3–4, 8 (2015).
12. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Прокофьева, В.Н. Варюхин, Металлы № 1, 30 (2006).
13. M. Latypov, E.Y. Yoon, D.J. Lee, R. Kulagin, Y. Beygelzimer, M.S. Salehi, H.S. Kim, Metallurg. Mater. Trans. **A45**, 2232 (2014).
14. Y. Beygelzimer, D. Orlov, A. Korshunov, S. Synkov, V. Varyukhin, I. Vedernikova, A. Reshetov, A. Synkov, L. Polyakov, I. Korotchenkova, Solid State Phenom. **114**, 69 (2006).
15. A. Reshetov, A. Korshunov, A. Smolyakov, Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, I. Kaganova, A. Morozov, Mater. Sci. Forum. **667**, 851 (2011).
16. P. Donnadieu, E. Carsughi, A. Redjaimia, C. Diot, G. Lapasset, J. Appl. Cryst. **31**, 212 (1998).
17. R. Lapovok, D. Tomus, J. Mang, Y. Estrin, T.C. Lowe, Acta Mater. **57**, 2909 (2009).
18. G.D. Bokuchava, V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, E.S. Kuzmin, V.V. Zhuravlev, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov, Appl. Phys. **A74** [Suppl1], s86 (2002).
19. Г.Д. Бокучава, П. Петров, И.В. Панушкин, Поверхность № 11, 22 (2016).

*O.V. Prokof'eva, D.V. Prilepo, G.D. Bokuchava, A.Kh. Islamov,
A.N. Sapronov, A.S. Doroshkevich*

FORMATION OF THE INNER ARCHITECTURE WITH ULTRAFINE- AND COARSE-GRAINED COMPONENTS IN METALS BY TWIST EXTRUSION

An ability of twist extrusion (TE) to form in metals an inner architecture of the shell-core type that combines the areas of coarse-grained and ultrafine-grained structures is demonstrated. Theoretical substantiation of the ability is based on a phenomenological continual RVA-model (Refinement versus Voids Accumulation). Experimental illustration is performed using the billets of copper alloy characterized by hexagonal cross-section.

Keywords: severe plastic deformation, twist extrusion, ultrafine-grained structure, architected material, hybrid, neutron diffraction analysis

Fig. 1. Results of modeling the characteristics of material over the cross-section of the billet after 1 TE pass: *a* – accumulated strain (von-Mises) distribution over the cross-section, *b* – accumulated strain *E* and grain size *D* along the billet radius

Fig. 2. Vickers hardness vs the coordinate along the cross-section diameter of a hexagonal billet: ○ – 1 TE pass, ● – 4 TE passes

Fig. 3. Distributions over the cross-section of a hexagonal billet after 4 TE passes: *a* – accumulated strain calculated by the finite element method, *b* – Vickers hardness (the points mark the positions of measurements)

Fig. 4. Microstructure of the cross-section of the billet deformed by 4 TE passes: *a* – panoramic photo of 5 mm along the diameter of the hexagon directed from the edge to the center of the cross-section (from left to right), *b* – center of the cross-section

Fig. 5. Differential cross-section of neutron scattering vs scattering vector Q in the initial (■) and the deformed billet – the center (▼) and the edge of the cross-section (▲)

Fig. 6. Diffraction spectra measured at varied X coordinate along the diameter of the sample (scan along L_1 line). The inset demonstrates X coordinate dependence of the position and the amplitude of (200) peak

Fig. 7. X coordinate dependence of different peaks (hkl) along the diameter of the sample (scan along L_1 line). The amplitude of peak (200) is marked on the right-side ordinate scale, the amplitudes of the rest of the peaks are marked on the left-side one: ■ – (111), □ – (222), ● – (200), ○ – (400), ◇ – (311)

Fig. 8. X coordinate dependence of the dislocation density (scan along L_1 line). The inset: cross-section of the tested sample; the lines of measurements L_1 and L_2 are marked

PACS: 81.20.Jz, 83.70.Dk

Б.М. Эфрос¹, И.П. Конакова², Н.Б. Эфрос¹, В.С. Тютенко¹

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОЙ ГИДРОЭКСТРУЗИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

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

²Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 12 января 2018 года

Изучены структура и механические свойства композиционных материалов, полученных из пористого алюминия А97 и пористого алюминиевого сплава АЛ2, насыщенных дисперсными частицами рутила (TiO₂). Исследованы изменения формы, размеров и объема пор в материалах после тепловой гидроэкструзии. Получены кривые деформационного упрочнения композиционных материалов в температурном диапазоне от 20 до 500°C и скорости упрочнения $1.5 \cdot 10^{-2} - 10 \text{ s}^{-1}$. Показано, что композиционные материалы, полученные из пористого сплава АЛ2, обладают высокими терморезистивными свойствами.

Ключевые слова: пористые алюминиевые сплавы, композиты, теплая гидроэкструзия, механические свойства

Введение

Перспективы развития во многих отраслях промышленности в значительной степени связаны с разработкой и внедрением композиционных материалов [1]. Одним из наиболее перспективных путей создания этих материалов является использование литейных технологий, позволяющих изменять в широких пределах форму и размеры изделий. Оригинальный метод получения литых пористых материалов разработан в НПО «Пористые композиционные материалы» Уральского политехнического института [2]. Изготовленные по данной технологии материалы обладают сквозной пористостью, что позволяет насыщать их дисперсными частицами оксидов и карбидов и получать в итоге композитные материалы по технологии, описанной в работах [3,4].

В данной работе проведено исследование структуры и свойств композитных материалов, изготовленных из литого пористого алюминия А97 и литого алюминиевого сплава АЛ2, насыщенных дисперсными частицами TiO₂.

Материалы и методика проведения эксперимента

В качестве материала матрицы композитов применяли технически чистый алюминий марки А97 и литейный алюминиевый сплав АЛ2 стандартно-

го химического состава. Выплавку пористых заготовок проводили с использованием оригинального метода реолитья [2], а их насыщение частицами TiO_2 (с объемной долей до 0.2) – по технологии, описанной в работе [4].

Теплую гидроэкструзию осуществляли методом горячего гидродинамического выдавливания в интервале температур $T_{\text{HE}} \approx 450\text{--}550^\circ\text{C}$ со степенями вытяжки $\lambda \approx 1.6\text{--}10$ [5]. Характерной особенностью процесса является наличие теплового взаимодействия деформируемого образца и рабочей среды, в качестве которой могут использоваться различные квазижидкие среды. Существенное отличие данных рабочих сред от жидких состоит в наличии предельного напряжения сдвига σ_y , вследствие чего при значениях напряжения $\sigma > \sigma_y$ такие среды способны течь, а при $\sigma < \sigma_y$ они ведут себя подобно твердым телам.

Экспериментальные кривые деформационного упрочнения строили по результатам испытаний на сжатие образцов, изготовленных из экструдатов, в соответствии с ГОСТом 25.503–80 в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ и скоростей деформации $1.5 \cdot 10^{-2}\text{--}10 \text{ s}^{-1}$. Для испытаний на сжатие образец цилиндрической формы диаметром 6 mm и высотой 9 mm размещали между бойками в контейнере, который нагревали в печи типа КО-14 до температуры испытания, и выдерживали перед осадкой в течение 3 min. Для оценки деформации образцов, изготовленных из экструдатов, при испытании на сжатие использовали величину истинной деформации ε ($\varepsilon = \ln(h_0/h_i)$, где h_0 и h_i – соответственно начальная и текущая высоты деформированного образца).

Металлографическое исследование проводили с помощью автоматического анализатора структуры «EPIQUANT» и оптического микроскопа «NEOPHOT-32». Изломы образцов после испытания на сжатие изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе «SUPERPROBE JCSA-733». Идентификацию наблюдаемых в изломе образцов дисперсных частиц проводили с помощью специальной приставки – энергодисперсионного микроанализатора LINKAN-10000.

Пористость Θ литых материалов в исходном состоянии и после соответствующих обработок определяли по измерениям «кажущейся» плотности образцов методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–80). Измерения микротвердости образцов проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.49 N (ГОСТ 9450–76).

Результаты эксперимента и обсуждение

Анализ микроструктуры литого пористого алюминия свидетельствует, что поры имеют неправильную геометрическую форму, обусловленную технологией выплавки (метод реолитья). Количественный металлографический анализ показал, что объемная доля пор составила 53%, а их средний размер – 460 μm . Теплая гидроэкструзия приводит практически к полному залечиванию пор, при этом границы пор смыкаются, вытягиваясь вдоль направления выхода металла через матрицу. В поперечном сечении процесс залечи-

вания сопровождается изгибом и закручиванием границ, что обусловлено развитием процессов ротационной пластической деформации [6], осуществляющейся путем локальных разворотов соседних микрообластей. Теплая пластическая деформация под давлением композиционных материалов приводит практически к полному залечиванию пор, границы которых смыкаются вокруг дисперсных частиц TiO_2 . Средний размер данных частиц в исследованных материалах составил 8–10 μm , а их объемная доля – 7–9%.

На рис. 1 приведены кривые деформационного упрочнения образцов из экструдатов литых и металлооксидных материалов на основе пористого алюминия А97 и сплава АЛ2 (насыщенного частицами TiO_2) при испытании на сжатие в условиях комнатной температуры. Известно [7], что для большинства металлов и сплавов экспериментальные кривые упрочнения при сжатии в диапазоне степеней деформации ε от 0.1 до 1.25 с разными скоростями деформации могут быть аппроксимированы уравнением $\sigma = K\varepsilon^n$ (соотношение Холломоны). Вместе с тем анализ большого количества опытных данных [7] позволяет заключить, что кривые деформационного упрочнения описываются не одной, а несколькими стадиями, причем коэффициенты K и n изменяются с увеличением степени деформации. В работах [2,3] показано, что эти кривые можно описать с помощью двух стадий деформационного упрочнения. Проведенные исследования свидетельствуют, что аналогичным образом описываются и кривые деформационного упрочнения композиционных материалов.

Сравнение кривых деформационного упрочнения исследованных материалов при сжатии (рис. 1) показало, что в изученном интервале степеней деформации максимальным уровнем прочности обладает композиционный материал на основе литого пористого сплава АЛ2 (КМАЛ2), насыщенный дисперсными частицами TiO_2 . Необходимо отметить, что при осадке литых

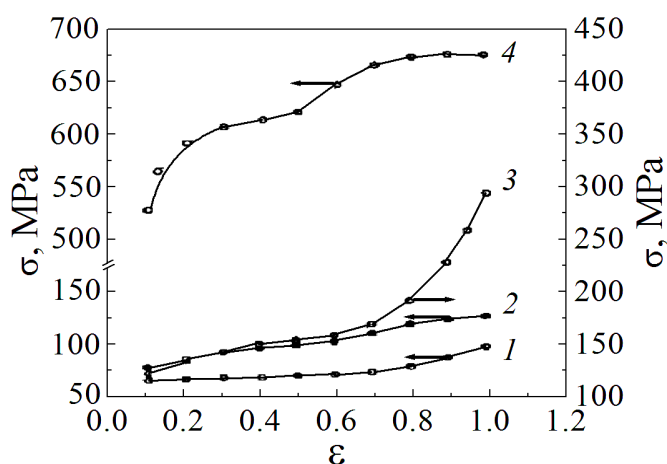


Рис. 1. Кривые деформационного упрочнения исследованных материалов ($T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$, скорость деформации при сжатии 10 s^{-1}): 1 – пористый алюминий А97; 2 – пористый сплав АЛ2; 3 – композиционный материал на основе литого пористого алюминия (КМА97); 4 – композиционный материал на основе литого пористого сплава АЛ2 (КМАЛ2)

пористых образцов и образцов композиционного материала на основе литого пористого алюминия А97 (КМА97) наблюдается плавное повышение значений σ с ростом степени деформации, а уровень прочности пористого сплава АЛ2 незначительно превышает уровень прочности пористого алюминия. Для композиционных материалов КМАЛ2 отмечается большая разница в значениях напряжений деформации при одинаковых ε . Так, например, для материалов КМАЛ2 и КМА97 при степени деформации $\varepsilon = 0.2$ разница в значениях σ составляет ~ 400 МПа, а при $\varepsilon = 1.0$ $\Delta\sigma \approx 300$ МПа.

На рис. 2 представлена зависимость плотности ρ исследованных материалов от степени деформации. Оказалось, что изменение ρ пористого материала характеризуется также двумя стадиями. При сжатии до $\varepsilon \approx 0.2-0.3$ не происходит заметного изменения величины ρ , однако с дальнейшим повышением степени деформации плотность начинает резко возрастать.

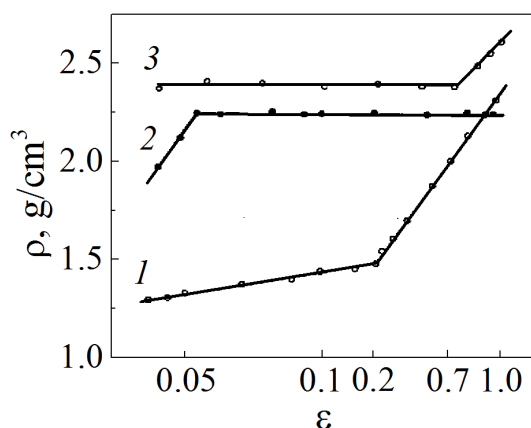


Рис. 2. Изменение плотности ρ литого пористого сплава АЛ2 (1), композиционных материалов КМАЛ2 (2) и КМА97 (3), насыщенных дисперсными частицами TiO_2 , в зависимости от степени деформации ε при сжатии

Таким образом, первая стадия деформационного упрочнения ($\varepsilon < \varepsilon_{\text{cast}}$) пористого материала может быть связана с увеличением плотности дислокаций в матрице (каркасе), когда отсутствуют заметные изменения плотности материала. На второй стадии деформационного упрочнения ($\varepsilon > \varepsilon_{\text{cast}}$) происходит интенсивное «залечивание» пор и увеличение ρ материала, что и обуславливает аномально-высокие значения коэффициентов деформационного упрочнения [2,3].

Для композиционного материала КМАЛ2 не наблюдается заметных изменений плотности в процессе пластической деформации. Деформация ε , соответствующая переходу между стадиями, составляет ~ 0.05 . Для композиционного материала КМА97 отмечается некоторое увеличение плотности ρ при степенях деформации $\varepsilon_d \geq 0.7$. Фрактографическое исследование изломов образцов свидетельствует не только о протекании процесса «залечивания» пор на данной стадии, но и наличии расслоения в изученном материале. Проведенный рентгеновский микроанализ частиц, присутствующих в изломе образцов КМА97, показал наличие в них большого количества титана, который является основной составляющей упрочняющей фазы – рутила.

Композиционный материал на основе алюминиевого сплава АЛ2 обладает высоким уровнем прочностных свойств при деформации на сжатие не только при комнатной, но и при более высоких температурах. На рис. 3 приведены кривые деформационного упрочнения композиционного материала КМАЛ2, полученные при температурах 300 и 500°C и скоростях сжатия $1.5 \cdot 10^{-2}$ – 10 s^{-1} , а также известных жаропрочных алюминиевых сплавов АК8 и САП1 по данным работы [9]. Повышение температуры испытаний и уменьшение скорости деформации способствуют снижению прочностных свойств, что связано с развитием процессов возврата. Видно, что при всех температурах испытания и скоростях деформации композиционный материал КМАЛ2 превосходит по уровню прочности известные сплавы.

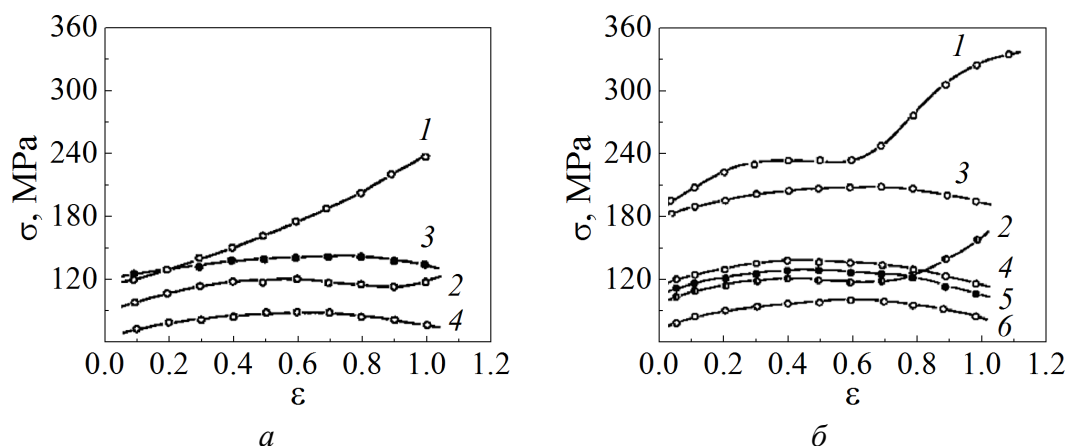


Рис. 3. Кривые деформационного упрочнения алюминиевых сплавов при скоростях деформации $1.5 \cdot 10^{-2}$ (а) и 10 s^{-1} (б): 1 – КМАЛ2, $T_{\text{def}} = 300^\circ\text{C}$; 2 – КМАЛ2, 500°C ; 3 – САП1, 350°C [9]; 4 – САП1, 450°C [9]; 5 – АК8, 300°C [9]; 6 – АК8, 500°C [9]

Необходимо отметить, что кривые деформационного упрочнения приведенных алюминиевых сплавов в зависимости от вида материала носят принципиально разный характер. В то время как для уже известных жаропрочных алюминиевых сплавов увеличение степени деформации приводит сначала к повышению, а затем к снижению уровня напряжений, причем эти изменения не очень значительны (рис. 3), для композиционного материала КМАЛ2 наблюдается постоянное возрастание уровня напряжений с увеличением степени деформации ϵ . Это возрастание наиболее заметно при температуре деформации 300°C .

Стандартные механические испытания на растяжение свидетельствуют, что композиционный материал КМАЛ2 обладает значительно более высоким уровнем прочностных свойств, чем КМА97. Так, например, временное сопротивление σ_t этих материалов составляет соответственно 250 и 70 МПа, а относительное удлинение δ – 5 и 6%. Аналогичные испытания на растяжение при температуре 300°C показали, что временное сопротивление исследованных материалов составляет 130 и 30 МПа, а относительное удлинение $\delta \approx 4$ и 5% соответственно.

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что композиты КМАЛ2 и КМА97, изготовленные из литых алюминиевых сплавов, насыщенных дисперсными частицами TiO_2 , методом реолитья с использованием теплой гидроэкструзии, могут применяться в качестве конструкционных жаропрочных материалов. Поскольку наилучший комплекс механических свойств получен для композита КМАЛ2 на основе литейного алюминиевого сплава АЛ2, который термически не упрочняется, можно заключить, что данный металломатричный композит имеет большой резерв в улучшении механических свойств, связанный с применением в качестве материала матрицы более сложнолегированных алюминиевых сплавов, упрочняющихся при термической обработке.

1. В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др., Композиционные материалы, Машиностроение, Москва (1990).
2. А.А. Емельянов, И.П. Конакова, Е.Л. Фурман, ФММ № 3, 136 (1992).
3. Б.М. Эфрос, И.П. Конакова, А.А. Емельянов, Я.Е. Бейгельзимер, Т.П. Заика, Н.В. Шишкова, В.М. Шепель, ФТВД 3, № 3, 115 (1993).
4. А.А. Емельянов, И.П. Конакова, Влияние пластической деформации и добавок дисперсного упрочнителя на структуру и свойства композиционных материалов на основе литых пористых алюминиевых сплавов. Применение композиционных материалов в народном хозяйстве, Солигорск (1992), с. 77.
5. Ю.Т. Антонишин, Т.М. Маслакова, В.П. Лесников, Б.М. Эфрос, ФТВД вып. 30, 55 (1989).
6. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
7. В.А. Кроха, М.З. Ерманок, Изв. АН СССР, Металлы № 1, 149 (1991).
8. Р. Хоникомб, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
9. П.Г. Полухин, Г.Я. Гун, А.М. Галкин, Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1976).

В.М. Efros, I.P. Konakova, N.B. Efros, V.S. Tyutenko

EFFECT OF HOT HYDROEXTRUSION ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON ALUMINUM ALLOYS

The structure and the mechanical properties of composite materials obtained from porous aluminum A97 and porous alloy AL2 saturated by dispersible particles of TiO_2 have been studied. Form modifications, size and volume of pores in tested materials after hot hydrodynamic extrusion have been investigated. Deformation hardening curves of composition materials within the temperature range of 20–500°C at the strain rate of $1.5 \cdot 10^{-2}$ – 10 s^{-1} have been obtained. It is shown that composition materials obtained from porous alloy AL2 are of high hot-resistance properties.

Keywords: porous aluminum alloys, composites, hot hydroextrusion, mechanical properties

Fig. 1. Deformation hardening curves of the tested materials ($T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$, deformation rate of compression is 10 s^{-1}): 1 – porous aluminum A97; 2 – porous alloy AL2; 3 – composite based on casted porous aluminum (KMA97); 4 – composite based on casted porous alloy AL2 (KMAL2)

Fig. 2. Density ρ of casted porous alloy AL2 (1), composites KMAL2 (2) and KMA97 (3), saturated by dispersed particles of TiO_2 vs degree of deformation ε under compression

Fig. 3. Deformation hardening curves of aluminum alloys at the deformation rate of $1.5 \cdot 10^{-2}$ (a) и 10 s^{-1} (б): 1 – KMAL2, $T_{\text{def}} = 300^\circ\text{C}$; 2 – KMAL2, 500°C ; 3 – SAP1, 350°C [9]; 4 – SAP1, 450°C [9]; 5 – AK8, 300°C [9]; 6 – AK8, 500°C [9]

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

Е.А. Пилипенко¹, Е.П. Троицкая¹, Е.Е. Горбенко²

AB INITIO ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЖАТЫХ КРИСТАЛЛАХ РЯДА Ne–Xe

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

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2017 года

Представлены ab initio расчеты фононных частот сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) с учетом многочастичного взаимодействия в модели деформируемых атомов в широком интервале давлений. В потенциале отталкивания, наряду с рассмотренным ранее трехчастичным взаимодействием, связанным с перекрытием электронных оболочек атомов, исследуются трехчастичные силы, обусловленные взаимной деформацией электронных оболочек соседних атомов в дипольном приближении. Показано, что учет деформации электронных оболочек атомов приводит к «размягчению» «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки при сжатиях, равных 0.77, 0.72, 0.69, 0.61 соответственно для Ne, Ar, Kr и Xe. «Размягчение» продольной моды в точках L и X наблюдается для всех кристаллов, а в Kr и Xe «размягчаются» и поперечные моды T_1 в направлении Σ и в точке L.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, высокое давление, фононные частоты, абсолютная неустойчивость

1. Введение

Наиболее удобными объектами для изучения ряда фундаментальных проблем физики твердого тела являются кристаллы инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe, поскольку они представляют собой относительно простую систему – состоят из атомов с замкнутыми электронными оболочками и содержат один атом в элементарной ячейке. Кроме того, благодаря своим структурным и упругим свойствам они являются хорошими моделями для изучения фазовых переходов в твердом теле под давлением и сейсмической неустойчивости земной коры и планет (в особенности газовых планет-гигантов).

Интенсивное экспериментальное изучение атомных свойств КИГ в настоящее время связано с развитием технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиваться высоких давлений [1,2]. Как известно, все КИГ (кроме Ne) имеют ГЦК-структуру, при нормальном давлении стабильную до 100 GPa [3]. В отличие от других КИГ кристаллический Ne сохраняет ГЦК-структуру

вплоть до сжатия металлизации $u = \Delta V/V_0 = 0.77$ ($\Delta V = V(p \neq 0) - V_0$, V_0 – объем при $p = 0$) (см. [4,5] и ссылки там). С использованием техники ячеек алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) Ag был сжат при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [6,7]. В работе [8] на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) авторы предсказывают для Ag переход из ГЦК- в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру приблизительно при 220 GPa, стабильную до 2 ТПа. Металлизация ГПУ-Ag предсказана вблизи 510 GPa. Исследование Kr с помощью современной техники ячеек алмазных наковален до 55 GPa не показало структурных фазовых переходов [9,10]. Теоретические расчеты предсказывают для Kr ГЦК–ГПУ-переход при 130 GPa и металлизацию при $p_m = 310$ GPa [11,8]. Эксперимент показал, что Xe под действием давления переходит в ГПУ-структуру при 75 GPa [12], а металлизация осуществляется при 132 GPa [13].

Применение для изучения фононных спектров метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей (inelastic X-ray scattering – IXS) вместо спектроскопических методов неупругого нейтронного рассеяния дает возможность использовать технику ячеек алмазных наковален и, как следствие, расширить диапазон давлений до 100 GPa и выше (см. обзор [14]). Одним из первых методом IXS в DAC был изучен кристалл Ag при давлении до 20 GPa [15].

В цикле работ [16–18] в рамках модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении на основе парного неэмпирического потенциала отталкивания, исследовались фононные дисперсионные кривые ряда Ne–Xe под давлением. Важность учета многочастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек атомов в квадрупольном приближении для адекватного описания упругих свойств КИГ под давлением была показана в [19–22].

В настоящей работе на основе квантовомеханической модели деформируемых и поляризуемых атомов проведены *ab initio* расчеты фононных частот КИГ с учетом всех видов трехчастичных взаимодействий в широком интервале давлений. Цель работы – исследовать влияние трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек на структурные переходы и абсолютную неустойчивость в этих кристаллах при высоких давлениях.

2. Короткодействующая часть адиабатического потенциала в модели деформируемых атомов

В модели Толпыго потенциальная энергия U решетки получена в виде (см. обзор [23] и ссылки там):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \beta^l \mathbf{P}^l - \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, \mathbf{P}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают деформацию электронных оболочек в дипольном приближении (α – коэффициент дипольной поляризуемости);

следующий член – силы Ван-дер-Ваальса; K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l между собой; последнее слагаемое представляет короткодействующее отталкивание E_{sr} .

Уравнения колебаний решетки для смещений атомов \mathbf{u}^l и их дипольных моментов \mathbf{P}^l запишутся как

$$m\ddot{u}_\alpha^l = -\frac{\partial U}{\partial u_\alpha^l}, \quad \frac{\partial U}{\partial P_\alpha^l} = 0, \quad (2)$$

где m – масса электрона.

В работе [19] предложен метод представления короткодействующего потенциала отталкивания E_{sr} в виде разложения по степеням малого параметра – интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов S :

$$E_{sr} = E^{(0)}(S^2) + W_2(S^2) + W_3(S^3) + W_4(S^4) + W_5(S^5) + W_6(S^6). \quad (3)$$

Здесь слагаемые $E^{(0)}$ и W_2 содержат только двухцентровые интегралы и соответствуют парному взаимодействию; W_3 – поправка третьей степени по S , которая содержит трехцентровые интегралы и соответствует трехчастичным взаимодействиям. W_4 – поправка четвертой степени по S смешанного типа, состоит из одно-, двух-, трех- и четырехцентровых интегралов. Поправка пятой степени W_5 состоит только из трехцентровых интегралов, а поправка шестой степени W_6 – только из двухцентровых.

Двухцентровые кулоновские интегралы точно рассчитаны на основе таблиц Клементи и Роегги [24]. Полученные при этом закономерности использованы для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов произведениями соответствующих интегралов перекрытия.

Тогда для случая, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник и при $S \ll 1$, трехчастичный потенциал W_3 можно привести к простой форме, а именно

$$W_3 = -\sum_{ll''} \left(S(r^{ll''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''} \right|, \quad (4)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{ll''}$ – наибольший из интегралов перекрытия между внешними np -орбиталями электронов. В отличие от парного потенциала $W_2(r^{ll''})$ трехчастичный потенциал W_3 зависит не только от $r^{ll'}$ и $r^{ll''}$, но и от $(\mathbf{r}^{ll'} \mathbf{r}^{ll''})$. Аргумент функции $f(r_1)$ представляет собой медиану рассматриваемого треугольника l, l', l'' . В данном случае $r_1 = r^{ll'} \cos \frac{\pi}{6} = a \frac{\sqrt{6}}{2}$. При всестороннем сжатии углы сохраняются, изменяется только постоянная решетки a .

3. Уравнения колебаний с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек в дипольном приближении

Выполняя дифференцирование в уравнениях движения (2), подставляя все переменные $\mathbf{r}^I = e\mathbf{u}^I$, \mathbf{P}^I в виде плоских волн $\exp\{ikr - i\omega t\}$ и суммируя по l'' , получаем уравнения для амплитуд p_α , P_α с учетом рассмотренного трехчастичного взаимодействия W_3 (4) в виде

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = & hP_x \mu(\mathbf{k}) + g \left[P_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} P_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + Hp_x \mu(\mathbf{k}) + G \left[p_x v_x(\mathbf{k}) + \sum_{\beta \neq x} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) \right] + \\ & + V_t p_x (1 - \cos k_y \cos k_z) + B \sum_{\beta} p_\beta \chi_{x\beta}(\mathbf{k}), \\ 0 = & \frac{P_x}{A} + hp_x \mu(\mathbf{k}) + gp_x v_x(\mathbf{k}) + g \sum_{\beta}^{(2)} p_\beta \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \varphi_{x\beta}(\mathbf{k}) P_\beta. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь введены безразмерные частоты $\Omega = \omega \sqrt{ma^3 / e^2}$ и следующие функции безразмерного волнового вектора $\mathbf{k} = a\mathbf{K}$:

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{k}) = & 3 - \sum_{\gamma < \beta} \cos k_\gamma \cos k_\beta, \\ v_x(\mathbf{k}) = & 2 - \cos k_x \sum_{\beta \neq x} \cos k_\beta, \\ \tau_{x\beta}(\mathbf{k}) = & \sin k_x \sin k_\beta. \end{aligned} \quad (6)$$

Они возникают при суммировании по ближайшим соседям. Сравнительно дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса после суммирования по решетке дают функции $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ [25], а дальнедействующие кулоновские силы – функции $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ [26].

Кроме того, введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H = H_0 + \delta H = & \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} + \delta H, \\ G = G_0 + \delta G = & \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2 V_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right] + \delta G, \end{aligned} \quad (7)$$

где $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$.

Параметры короткодействующих сил между вторыми соседями F , E и параметр Ван-дер-Ваальса B имеют вид

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \quad (8)$$

Деформация электронных оболочек в дипольном приближении описывается параметрами h и g [16]; A – безразмерная поляризуемость атома.

Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для W_3 (4). Они имеют вид

$$\delta H = -\frac{16a^3}{e^2} S(r_0) [2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)], \quad (9)$$

$$\delta G = -\frac{16a^3}{e^2} [2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)], \quad (10)$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, $r_1 = a\sqrt{6}/2$, e – заряд электрона, $S_1, S_2, S_3, f_1, f_2, f_3$ выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S(r)$ по модулю аргумента.

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}. \quad (11)$$

В табл. 1 представлены параметры, которые были получены ранее для расчета фононных спектров, упругих свойств и уравнения состояния (см. [22,27–29] и ссылки там).

Выражения для квадратов собственных частот в симметричных направлениях \mathbf{k} с учетом рассмотренных трехчастичных сил, обязанных перекрытию электронных оболочек атомов, приведены в [19].

4. Абсолютная неустойчивость ГЦК-решетки кристаллов инертных газов

При структурных ГЦК–ГПУ-переходах в кристаллах Ar, Kr и Xe ГЦК-решетка становится менее энергетически выгодной, чем ГПУ, но остается еще устойчивой. Здесь мы рассмотрим случай, когда ГЦК-решетка становится абсолютно неустойчивой, т.е. когда исчезает минимум ее потенциальной энергии.

Условие устойчивости решетки кристалла относительно механических воздействий состоит в следующем: необходимо, чтобы ее энергия представляла собой положительно определенную квадратичную форму при разложении деформации в ряд по параметрам [30].

В общем случае произвольной деформации это условие эквивалентно требованию положительности квадрата фононных частот. Мнимость частоты означает, что смещение атомов решетки под действием малой деформации будет экспоненциально (а не периодически) изменяться со временем. Для потенциальной энергии кристалла «размягчение» «критических» колебаний соответствует уплощению ее минимума, определяющего колебания атомов возле положения равновесия, абсолютная неустойчивость – вырождению минимума в прямую, а мнимость частоты – образованию максимума энергии.

Исследование абсолютных неустойчивостей представляет собой интерес в тех случаях, когда фазовые переходы первого рода, которые могут предшествовать абсолютной неустойчивости структуры, близки к ней. В данном

Таблица 1

Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E , трехчастичного взаимодействия δG , δH , V_t и деформации электронных оболочек g , h в зависимости от сжатия u

u	p , GPa	H_0	G_0	B	F	E	δG	δH	V_t	g	h	A
		$\times 10^2$										
Ne												
0	-0.037	-1.280	9.190	4.240	-0.130	1.000	0.050	-0.024	-0.028	-6.837	2.396	0.0352
0.1	0.164	-1.860	13.330	5.060	-0.200	1.464	0.084	-0.041	-0.046	-9.918	3.482	0.0391
0.2	0.659	-2.830	20.100	6.160	-0.300	2.210	0.146	-0.072	-0.080	-14.954	5.298	0.0440
0.3	1.886	-4.530	31.730	7.690	-0.480	3.510	0.261	-0.132	-0.143	-23.607	8.480	0.0503
0.4	5.098	-7.720	52.930	9.940	-0.830	5.920	0.487	-0.252	-0.266	-39.380	14.452	0.0587
0.5	14.304	-14.22	94.470	13.47	-1.540	10.850	0.957	-0.510	-0.521	-70.286	26.620	0.0704
0.6	44.67	-28.98	183.950	19.54	-3.240	22.330	1.995	-1.107	-1.082	-136.856	54.250	0.0880
0.7	169.62	-68.03	403.930	31.57	-8.190	54.940	4.448	-2.613	-2.392	-300.528	127.35	0.1184
0.76	441.47	-125.09	703.87	45.79	-16.43	107.78	7.403	-4.57	-3.953	-523.872	234.24	0.1483
Ar												
0	-0.204	-4.700	38.580	15.61	-0.030	0.420	1.012	-0.503	-0.564	-14.098	4.368	0.0868
0.1	0.27	-7.360	57.600	18.60	-0.070	0.820	1.633	-0.823	-0.907	-21.056	6.860	0.0965
0.2	1.459	-11.810	88.130	22.64	-0.150	1.650	2.692	-1.384	-1.491	-32.200	11.004	0.1085
0.3	4.398	-19.540	139.190	28.28	-0.320	3.390	4.528	-2.385	-2.498	-50.862	18.200	0.1240
0.4	11.926	-33.790	229.370	36.57	-0.750	7.380	7.763	-4.226	-4.270	-83.804	31.458	0.1447
0.5	32.716	-61.980	400.800	49.55	-1.880	17.290	13.490	-7.680	-7.402	-146.454	57.708	0.1736
0.6	97.918	-123.97	762.540	71.87	-5.300	45.130	23.397	-14.217	-12.819	-278.628	115.416	0.2170
0.7	351.101	-284.20	1659.02	116.11	-17.793	140.013	38.778	-26.128	-21.254	-606.172	264.572	0.2894

Продолжение таб. 1

u	p , GPa	H_0	G_0	B	F	E	δG	δH	V_t	g	h	A
		$\times 10^2$										
Kr												
0	−0.036	−6.700	55.500	22.22	−0.004	0.320	2.616	−1.297	−1.437	−18.080	5.088	0.1084
0.1	0.648	−10.500	80.840	26.48	−0.030	0.760	4.064	−2.063	−2.234	−26.320	8.000	0.1204
0.2	2.209	−16.640	119.350	32.00	−0.110	1.710	6.387	−3.336	−3.512	−38.864	12.640	0.1355
0.3	5.771	−26.830	179.630	40.26	−0.300	3.770	10.154	−5.484	−5.582	−58.496	20.384	0.1548
0.4	14.136	−44.420	277.880	52.05	−0.790	8.400	14.549	−9.136	−8.913	−90.480	33.760	0.1806
0.5	35.205	−76.560	447.440	70.54	−2.080	19.036	26.125	−15.562	−14.388	−145.696	58.176	0.2167
0.6	93.455	−140.40	766.380	102.32	−5.790	47.560	40.886	−26.341	−22.546	−249.584	106.704	0.2709
0.68	222.995	−244.75	1265.54	148.41	−14.177	105.56	53.452	−48.696	−30.120	−412.064	186.015	0.3371
Xe												
0	0.187	−9.690	82.620	32.20	−0.130	0.490	6.155	−3.051	−3.300	−15.468	4.824	0.1378
0.1	1.109	−15.300	118.300	38.38	−0.140	0.160	9.072	−4.767	−5.042	−22.152	7.632	0.1531
0.2	3.056	−24.100	169.400	46.70	−0.110	0.810	13.801	−7.433	−7.628	−31.728	12.024	0.1722
0.3	7.215	−38.100	243.110	58.35	−0.050	3.370	21.103	−11.744	−11.611	−45.504	18.972	0.1968
0.4	16.257	−60.490	349.730	75.44	−0.600	9.760	32.117	−18.717	−17.656	−65.472	30.12	0.2296
0.5	36.603	−97.140	505.280	102.23	−2.3400	26.010	47.859	−29.790	−26.377	−94.584	48.384	0.2755
0.6	84.429	−158.80	737.480	148.28	−7.7600	69.540	67.203	−45.939	−37.010	−138.048	79.08	0.3444

подразделе исследованы характер абсолютной неустойчивости и влияние на него деформации электронных оболочек и трехчастичного взаимодействия.

До сих пор в уравнениях колебаний решетки мы учитывали короткодействующие трехчастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атомов, без учета их деформации. В работе [31] рассмотрено трехчастичное взаимодействие, связанное с деформацией электронных оболочек.

Выражения для квадратов собственных частот в симметричном направлении \mathbf{k} [001] с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил приведем в безразмерных переменных Ω и \mathbf{k} :

$$\begin{aligned}\Omega_L^2 &= 2(G_0 + \delta G + H_0 + \delta H)(1 - \cos k_z) + 2(F + E) \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{zz} + \left[A_1 - \frac{(2h + 2g)^2}{A^{-1} - \varphi_{zz}} \right] (1 - \cos k_z)^2, \\ \Omega_T^2 &= (G_0 + \delta G + 2(H_0 + \delta H) + V_t)(1 - \cos k_z) + 2F \sin^2 k_z + \\ &+ B\chi_{xx} + \left[B_1 - \frac{(2h + g)^2}{A^{-1} - \varphi_{xx}} \right] (1 - \cos k_z)^2.\end{aligned}\quad (12)$$

(Для остальных направлений см. [31, формулы (35), (36)].)

Напомним, что параметры δG , δH и V_t описывают трехчастичные короткодействующие силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек (недеформированных) атомов [19]. Как видим, влияние этого трехчастичного взаимодействия сказывается при всех \mathbf{k} , включая величину наклона ветвей при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Параметры A_1 и B_1 описывают трехчастичные силы, связанные с взаимной деформацией электронных оболочек. Эти слагаемые фактически не дают новой зависимости от \mathbf{k} по сравнению с рассмотренной ранее «парной» деформацией электронных оболочек в дипольном приближении (и не дают вклада в упругие модули). Оценивать их вклад в энергию фононов в дальнейшем будем, увеличив параметры g и h на 10% для Ne, на 15 – для Ar, 25 – для Kr и на 30% – для Xe, подобно тому какой вклад вносят δG и δH соответственно в G_0 и H_0 .

На рис. 1 представлены фононные частоты $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ в симметричном направлении волнового вектора \mathbf{k} Ne ($u = 0.76$), Ar ($u = 0.7$), Kr ($u = 0.68$) и Xe ($u = 0.6$). Три группы кривых соответствуют трем вариантам (моделям) расчетов $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$: в модели MT_0 учитывается трехчастичное взаимодействие в короткодействующем потенциале отталкивания ($\delta G \neq 0$, $\delta H \neq 0$, $V_t \neq 0$), но не учитывается деформация электронных оболочек ($A_i = B_i = C_i = D_i = F_i = 0$, $g = h = 0$); в модели MT_1 добавляется учет деформации электронных оболочек в «парном» приближении ($A_i = \dots = F_i = 0$, $g \neq 0$, $h \neq 0$); в модели MT_2 учитываются все рассмотренные трехчастичные силы.

Как ожидалось, наибольшее «размягчение» фононных частот получается при учете деформации электронных оболочек в парном и трехчастичном

приближениях, причем для Ne, Ar, Kr и Xe «размягчаются» продольные моды в точках X и L. В Kr и Xe наряду с указанным «размягчением» наблюдается «размягчение» поперечной моды T_1 в направлении $[110]$ и вырожденной поперечной моды T в точке L.

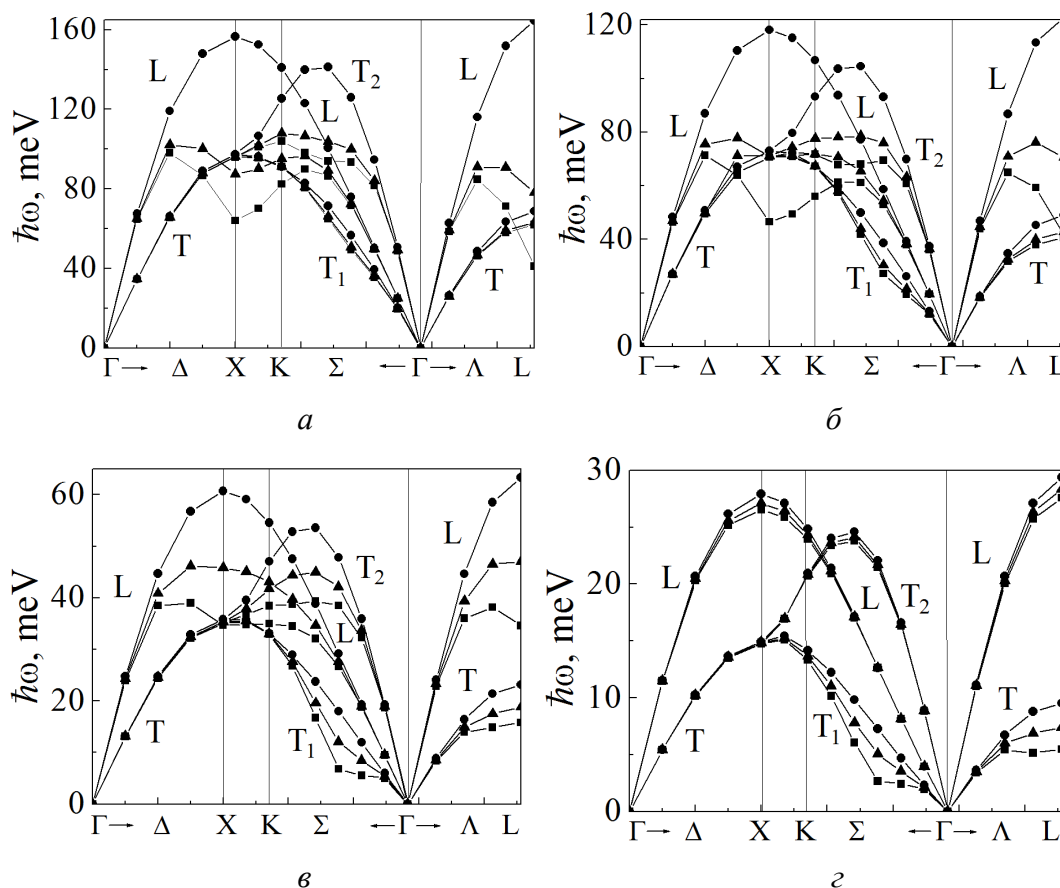


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} для Ne (a) при сжатии $u = \Delta V/V_0 = 0.76$, для Ar (б) при $u = 0.7$, для Kr (в) при $u = 0.68$ и для Xe (з) при $u = 0.6$: ■ – расчеты настоящей работы в модели MT_2 с учетом всех рассмотренных трехчастичных сил; ▲ – в модели MT_1 с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек; ● – в модели MT_0 с учетом трехчастичных сил за счет перекрытия электронных оболочек, но без учета их деформации

В работе [31] сравнивались результаты расчетов $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ предыдущих работ [16–18], в которых учтена деформация электронных оболочек, но не учтены трехчастичные силы. Было показано, что для Ar ($u = 0.6$), Kr ($u = 0.6$) и Xe ($u = 0.5$) результаты этих расчетов близки к расчетам в модели MT_1 , в Ne ($u = 0.7$) они практически совпадают.

В табл. 2 представлены численные значения $\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ при различном сжатии в тех точках зоны Бриллюэна, где визуально наблюдается наибольшее «размягчение» фононных частот (рис. 1). Как видно из таблицы, наибольший

Таблица 2

**Частоты $\hbar\omega_{\lambda k}$ (meV) в различных моделях и относительный вклад γ при различных степенях сжатия
для КИГ в точках высокой симметрии и направлении Σ**

Теория		$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT ₀ (M2)				$\hbar\omega_{\lambda\mathbf{k}}$ в модели MT ₂ (M2a)				γ , %		
Ne												
u		0	0.3	0.7	0.76	0	0.3	0.7	0.76	0	0.7	0.76
p , GPa		−0.04	1.886	169.62	441.47	0.04	1.886	169.62	441.47			
\mathbf{k}, λ												
X [0;0;1]	L	7.135	21.667	105.99	156.51	7.111	17.195	79.594	64.059	0.34	24.9	59.07
	T	4.838	16.450	66.561	97.389	4.836	11.189	65.626	95.871	0.04	1.4	1.56
L [1/2;1/2;1/2]	L	7.338 (7.09)	21.407 (18.33)	110.9 (108.13)	164.45	7.309 (7.08)	20.734 (18.11)	79.105 (74.7)	41.147	0.4 (0.14)	28.67 (30.92)	74.98
	T	3.646 (3.13)	13.348 (7.65)	46.79 (41.03)	68.731	3.646 (3.18)	13.115 (7.65)	45.616 (42.81)	62.017	0 (1.6)	2.51 (4.34)	9.77
K [3/4;3/4;0]	L	6.508	20.222	95.656	140.91	6.491	19.501	77.465	82.423	0.26	19.02	41.51
	T1	4.602	16.153	62.192	91.235	4.601	15.729	62.166	91.164	0.02	0.04	0.08
	T2	5.899	18.817	84.934	125.35	5.891	18.229	77.27	104.013	0.14	9.02	17.02
Ar												
u		0	0.3	0.6	0.7	0	0.3	0.6	0.7	0	0.6	0.7
p , GPa		−0.20	4.398	97.918	351.101	0.204	4.398	97.918	351.101			
\mathbf{k}, λ												
X [0;0;1]	L	8.531	21.492	69.107	118.09	8.462	20.893	55.695	46.552	0.81	19.41	60.58
	T	5.722	13.761	42.955	73.033	5.711	13.695	42.145	70.561	0.19	1.89	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	8.537 (8.42)	21.887 (21.54)	71.398 (70.05)	122.81	8.459 (8.39)	21.218 (21.06)	56.461 (57.81)	41.687 (68.41)	0.91 (0.36)	20.92 (17.47)	66.06
	T	3.884 (3.87)	9.105 (8.97)	28.462 (27.06)	49.029	3.884 (3.87)	9.103 (8.96)	27.688 (27.61)	40.581 (48.27)	0 (0.03)	2.72 (2.03)	17.23
K [3/4;3/4;0]	L	7.828	19.582	62.617	106.778	7.776	19.134	52.575	55.986	0.66	16.04	47.57
	T1	5.276	12.629	39.498	67.356	5.271	12.607	39.439	67.356	0.09	0.15	0
	T2	6.835	16.976	54.374	93.223	6.805	16.735	49.507	71.71	0.44	8.95	23.08

Продолжение таб. 2

Kr												
<i>u</i>		0	0.3	0.6	0.68	0	0.3	0.6	0.68	0	0.6	0.68
<i>p</i> , GPa k,λ		−0.04	5.771	93.455	222.995	0.04	5.771	93.455	222.995			
X [0;0;1]	L	6.524	15.220	42.390	60.684	6.432	14.577	33.198	34.671	1.41	21.68	42.87
	T	4.294	9.461	25.162	35.811	4.276	9.373	24.66	35.063	0.42	2	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	6.519 (6.38)	15.504 (15.15)	43.965 (42.86)	63.337	6.421 (6.36)	14.807 (14.83)	33.889 (38.28)	34.627	1.5 (0.31)	22.92 (10.69)	45.33
	T	2.899 (2.94)	6.164 (6.19)	16.192 (15.65)	23.172	2.898 (2.94)	6.163 (6.18)	15.142 (15.96)	15.830	0.03 (0)	6.48 (1.98)	31.68
K [3/4;3/4;0]	L	5.974	13.823	38.197	54.559	5.903	13.326	31.166	35.013	1.19	18.41	35.83
	T1	3.983	8.728	23.223	33.052	3.973	8.696	23.215	32.964	0.25	0.03	0.27
	T2	5.170	11.853	32.757	47.034	5.127	11.571	29.331	38.417	0.83	10.46	18.32
k [3/8;3/8;0]	L	3.463	7.746	20.651	29.179	3.45	7.666	19.694	26.699	0.38	4.63	8.50
	T1	2.209	4.632	12.349	17.989	2.209	4.625	10.887	6.809	0	11.84	62.15
	T2	4.870	11.624	33.109	47.835	4.83	11.347	29.471	38.498	0.82	10.99	19.52
Xe												
<i>u</i>		0	0.3	0.5	0.6	0	0.3	0.5	0.6	0	0.5	0.6
<i>p</i> , GPa k,λ		0.187	7.215	36.603	84.429	0.187	7.215	36.603	84.429			
X [0;0;1]	L	5.746	12.462	21.105	27.904	5.701	12.319	20.339	26.546	0.78	3.63	4.87
	T	3.700	7.456	11.807	14.933	3.692	7.441	11.810	14.731	0.22	0.03	1
L [1/2;1/2;1/2]	L	5.732	12.691	21.885	29.374	5.683	12.415	20.939	27.572	0.85	4.32	6.13
	T	2.481	4.752	7.402	9.515	2.481	4.736	6.872	5.478	0	7.16	42.43
K [3/4;3/4;0]	L	5.243	11.276	18.929	24.848	5.207	11.094	18.388	23.952	0.69	2.86	3.61
	T1	3.462	6.929	11.065	14.163	3.458	6.928	10.981	13.306	0.12	0.76	6.05
	T2	4.501	9.528	15.902	20.948	4.479	9.436	15.703	20.734	0.49	1.25	1.02
k [3/8;3/8;0]	L	2.995	6.214	9.990	12.625	2.989	6.192	9.96	12.620	0.2	0.3	0.04
	T1	1.881	3.476	5.433	7.254	1.881	3.452	4.863	2.673	0	10.49	63.15
	T2	4.28	9.474	16.371	22.066	4.26	9.367	15.031	21.460	0.47	8.19	2.75

Примечание: $\gamma = [(\omega(\text{MT}_0) - \omega(\text{MT}_2)) / \omega(\text{MT}_0)] \cdot 100\%$.

вклад деформации электронных оболочек наблюдается в продольную моду $\hbar\omega_{\lambda k}$ в точке L для Ne (74.98%) и Ar (66.06%). Для Kr этот вклад (45.33%) сравним с вкладом в симметричном направлении Σ (точка k [3/8;3/8;0]) для поперечной моды T_1 (62.15%). Именно в этой точке для Xe наблюдается наиболее значительный (63.15%) вклад деформации электронных оболочек и гораздо меньший для поперечной моды $\hbar\omega_{\lambda k}$ в точке L.

Для Ne, Ar, Kr в точке L даны в скобках результаты расчетов энергии фононов $\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели M2 (без учета трехчастичных сил и деформации электронных оболочек) и в модели M2a (без трехчастичных сил, но с учетом деформации электронных оболочек в парном приближении) [32]. Сравнение значений $\hbar\omega_{\lambda k}$ для Ne ($u = 0.7$), Ar ($u = 0.6$) и Kr ($u = 0.6$), полученных в моделях MT₀ и M2, показывает, что энергия фононов несколько растет при включении трехчастичных сил, обязанных перекрытию электронных оболочек для всех сжатий. Результаты расчетов в моделях MT₂ и M2a показывают уменьшение $\hbar\omega_{\lambda k}$ при учете трехчастичных сил за счет деформации электронных оболочек, которое компенсируется ростом в модели MT₀. Таким образом, получаются значения γ , близкие к рассчитанным ранее [32].

5. Поведение модулей упругости второго порядка сжатых кристаллов инертных газов

Если пренебречь тем, что произошел фазовый ГЦК–ГПУ-переход, то, как показано в предыдущем подразделе, при давлениях больше критических $p > p_c$ для сжатий u , равных 0.61 ($p_c = 92$ GPa) и 0.69 ($p_c = 252$ GPa) для Xe и Kr соответственно, наблюдается обращение в нуль частоты «критической» ветви Σ_{T_1} в точке k [3/8;3/8;0] (рис. 1, в, г), т.е. наступает абсолютная неустойчивость, указывающая на необходимость фазового перехода. Для легких кристаллов Ne и Ar стремление $\hbar\omega_{\lambda k}$ к нулю для сжатий соответственно 0.77 ($p_c = 526$ GPa) и 0.72 ($p_c = 469$ GPa) проявилось на границе зоны Бриллюэна (рис. 1, а, б и табл. 2).

Подчеркнем, что рассмотрение одной лишь механической устойчивости не решает вопрос о реальной структуре кристалла, которая для фазовых переходов, происходящих под действием давления, определяется термодинамическим потенциалом. Как правило, абсолютным неустойчивостям предшествуют фазовые переходы первого рода, поэтому критические сжатия указывают лишь верхнюю границу по сжатию для фазового перехода.

Исходя из общей теории устойчивости кристаллов, можно предположить, что при приближении к структурному фазовому переходу в точке перехода и после нее модули упругости могут претерпевать заметные изменения. Для фазовых переходов второго рода в рамках феноменологической теории можно показать, как будут изменяться модули упругости под действием различных деформаций [33]. Для рассматриваемых структурных фазовых переходов первого рода такой теории не существует, и информацию о поведении модулей упругости при структурном переходе и вблизи него можно получить с помо-

щью неэмпирических расчетов. В связи с этим развитая квантовомеханическая модель деформированных и поляризованных атомов была применена к исследованию поведения модулей упругости КИГ под действием давления [20–22].

По определению изотермическими модулями упругости являются коэффициенты разложения свободной энергии $F(\Omega, T)$ в ряд по степеням тензора деформации $u_{\alpha\beta}$, нормированные на равновесный объем кристалла (модули Браггера C_{ik}). Для рассматриваемых здесь кубических кристаллов только три упругие постоянные второго порядка C_{ik} отличны от нуля: C_{11} , C_{12} и C_{44} . Под давлением в ультразвуковых экспериментах непосредственно измеряются модули упругости типа Бирча B_{ik} . Пользуются также модулями упругости типа Фукса V_{ik} , поскольку параметры деформации, по которым при этом разлагается свободная энергия, имеют наглядный физический смысл. В связи со сказанным существует возможность выделить чисто сдвиговые модули V_{33} , V_{44} и модуль всестороннего сжатия V_{11} .

В работе [34] были рассмотрены модули упругости типа Фукса для ГЦК-кристаллов ряда Ne–Xe при $T = 0$. Зависимость модуля $V_{11}(p)$, определяющего наклон при $\mathbf{k} \rightarrow 0$ продольных фононных ветвей, достаточно сильная и не нарушает монотонность в ряду Ne, Ar, Kr, Xe в отличие от сдвигового модуля V_{33} . Характер объемной зависимости модуля V_{44} , определяющего наклоны поперечных фононных ветвей [100] и [110], отличается от характера подобной зависимости $V_{33}(\Omega)$.

В Xe при сжатиях $u = 0.6$ сдвиговой модуль V_{44} обращается в нуль. Это указывает на появление абсолютной неустойчивости и необходимости фазового перехода. Действительно, такой переход был экспериментально обнаружен в [35]. Это переход из промежуточной плотноупакованной в ГПУ-фазу при 75 GPa непосредственно перед металлизацией, происходящей при $u = 0.65$ (132 GPa) [13].

6. Заключение

В 2001 г. в работе [36] получено большое отклонение от соотношения Коши δ для Ag в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК-кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов [22]. По мнению авторов [37, с. 12], большое отклонение от соотношения Коши в Ag показывает, что «...вклад нецентральных многочастичных сил становится все более важным при повышении давления и этот вклад не может быть далее рассмотрен как малая поправка к двухчастичным потенциалам».¹

¹ «...the contribution of the non-central many-body force becomes more and more important at higher pressures, and it cannot be treated any longer as a small correction to the two-body potentials».

В наших исследованиях упругих свойств КИГ под давлением с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек было показано, что эти эффекты вносят небольшой вклад в модули упругости, которые могут быть достаточно хорошо описаны с помощью эффективного парного потенциала [22]. Иными словами, трехчастичное взаимодействие на фоне парного взаимодействия все же остается малым даже при больших давлениях.

То же самое мы видим и в фононных спектрах, представленных в настоящей работе. Трехчастичные силы за счет перекрытия электронных оболочек малы как при нулевом, так и ненулевом давлении и наиболее заметны в Хе. Кроме этого, в настоящей работе оценивалась роль трехчастичных сил, обусловленных взаимной деформацией электронных оболочек. Эти эффекты оказались более значительными. Они ярко проявились в «размягчении» критических фононных мод во всех кристаллах ряда Ne–Хе при соответствующих сжатиях.

В работе [38] авторы представили *ab initio* исследование динамики ГЦК-Хе на основе DFT. Найдено, что для Хе в ГЦК-фазе все фононные моды монотонно растут с повышением давления до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в точках X и L начинают «размягчаться». К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [38] не представлены. В [18] мы сравнили наши результаты с расчетами [38]. Было показано, что значения частот примерно такие же, как в [18]. Однако в отличие от авторов [38] мы показали, что в точках X и L «размягчаются» продольные моды для Ne, Ar и Kr. Как видно из рис. 1, в, г, в случае Kr и Хе «размягчаются» поперечные моды в точке L и в направлении Σ (мода T_1), причем при значительно меньшем давлении, чем указано в работе [38].

Для всех КИГ наблюдается такое же несоответствие p_c , рассчитанных нами (см. табл. 2) и полученных авторами [8,11] на основе DFT. Аргументами в пользу наших результатов являются экспериментально полученные для Хе давление ГЦК–ГПУ-перехода, равное 75 GPa, и металлизация при 128–132 GPa [35,13].

На наш взгляд, завышенные значения p_c , полученные в DFT, могут означать некорректный учет деформации электронных оболочек. Модель Толпыго позволяет явно учесть эту деформацию в парном и трехчастичном приближениях, что и приводит к «размягчению» «критических» колебаний и абсолютной неустойчивости ГЦК-кристаллов инертных газов при высоких давлениях.

1. R.J. Hemley, H.K. Ashcroft, Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
3. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).
4. N.H. March, in: Advances in high pressure research, Vol. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
5. Е.В. Зароченцев, Е.П. Трошцкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
6. L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).

7. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
8. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
9. И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стужиов, ЖЭТФ **65**, 371 (1987).
10. A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
11. J. Hama, K. Suito, Phys. Lett. **A140**, 117 (1989).
12. H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson, Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
13. K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
14. M. Krish, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
15. F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
16. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
17. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
19. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, ФТТ **53**, 1555 (2011).
20. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **54**, 1172 (2012).
21. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **55**, 347 (2013).
22. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, ФТТ **55**, 2218 (2013).
23. Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФНТ **42**, 526 (2016).
24. F. Clementi, C. Roetti, Roothan-Hartree-Fock atomic wave functions. At. Data Nucl. Data Table **14**, № 3–4, 177 (1974).
25. М.А. Белоголовский, К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
26. И.Г. Заславская, К.Б. Толыго, УФЖ **1**, 226 (1956).
27. Е.Е. Горбенко, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк (2008).
28. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
29. Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, ФТТ **60**, 151 (2018).
30. М. Борн, Х. Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, Изд-во иностр. лит., Москва (1958).
31. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **57**, 114 (2015).
32. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, 25 (2006).
33. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статическая физика, Часть 1, Наука, Москва (1976).
34. Е.Е. Горбенко, Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко, ФТТ **59**, 126 (2017).
35. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.F. Lox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
36. H.S. Shimizu, H. Tashiro, S. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
37. T. Iitaka, T. Ebisuzaki, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
38. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 075504 (2002).

E.A. Pilipenko, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko

AB INITIO THEORY OF PHASE TRANSITIONS IN COMPRESSED CRYSTALS OF THE Ne–Xe SERIES

Ab initio calculations of phonon frequencies of compressed rare-gas crystals (RGC) have been performed with taking into account the many-body interaction in the model of deformable atoms over a wide pressure range. In the short-range repulsive potential, along with the previously considered three-body interaction associated with the overlap of the electron shells of atoms, the three-body forces generated by the mutual deformation of the electron shells of the nearest-neighbor atoms have been investigated in the dipole approximation. It is shown that the inclusion of the deformation of the electron shells of atoms results in softening of the «critical» modes and absolute instability of the fcc-lattice for the values of the compression equal to: 0.77, 0.72, 0.69, 0.61 for Ne, Ar, Kr, and Xe, respectively. The «softening» of the longitudinal mode at points L and X is observed for all the rare-gas crystals, whereas the transverse mode T_1 is also «softened» in direction Σ and at point L for solid Kr and Xe.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interactions, deformation of the electron shells, high pressure, phonon frequencies, absolute instability

Fig. 1. Phonon dispersion curves in the symmetrical directions of the wave vector \mathbf{k} for Ne (a) at the compression $u = \Delta V/V_0 = 0.76$, for Ar (б) at $u = 0.7$, for Kr (в) at $u = 0.68$, and for Xe (г) at $u = 0.6$: ■ – calculations performed in this work within the MT₂ model with taking into account all the considered three-body forces; ▲ – calculations performed within the MT₁ model with taking into account the three-body forces due to the overlap of electron shells; ● – calculations within the MT₀ model with taking into account the three-body forces due to the overlap of electron shells but without inclusion of the deformation of the electron shells

PACS: 64.70.Kb, 75.50.Cc

Л.С. Метлов^{1,2}, В.В. Коледов³, В.Г. Шавров³

МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

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

²Донецкий национальный университет

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2017 года

Проведен анализ особенностей структурной части свободной энергии в широком температурном интервале, включающем интервал лабильности. Установлено, что межмартенситные потенциальные барьеры значительно выше барьеров, разделяющих аустенитный и мартенситные минимумы, вследствие чего переходы между мартенситными состояниями осуществляются не напрямую, а опосредованно через аустенитное состояние. Некоторое нарушение кубической симметрии в случае нестехиометрических сплавов может снимать энергетическое вырождение, что будет приводить к двух- или даже трехкритическому мартенситному переходу.

Ключевые слова: структурные фазовые переходы, температура Кюри, температура мартенситного перехода, сплавы Гейслера, параметры порядка, интервал лабильности

1. Введение

Сплавы Гейслера, сочетающие магнитные свойства с эффектом памяти формы (ЭПФ), являются объектом пристального внимания в связи с перспективами их практического применения [1–5]. Высокая чувствительность этих сплавов к магнитному полю позволяет более разнообразно управлять ЭПФ, осуществляя последний без нагрева за счет инициирования структурного фазового перехода магнитным полем [6,7]. Особенно высока ценность материалов такого класса в случаях, когда совпадают критические точки магнитного и структурного фазовых переходов.

Для сплава Гейслера чисто стехиометрического состава Ni_2MnGa критические точки магнитного (~ 400 К) и мартенситного (~ 200 К) переходов существенно различаются. Однако отклонение от стехиометрического состава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ приводит к сближению указанных точек [4,5,8]. Наряду с этим отклонение от стехиометрического состава вызывает нарушение строгой кубической симметрии и формирование модулированных мартенситных

фаз. Процентное соотношение чисто тетрагональных и различного типа модулированных фаз зависит как от степени отклонения от стехиометрического состава x , так и от равномерности распределения измененных ячеек в объеме образца [9].

Целью настоящей статьи является анализ: особенностей потенциального рельефа свободной энергии на широком температурном интервале, включая интервал лабильности, и изменений этих особенностей при отклонении от строгой кубической симметрии (например, в связи с отклонением состава сплава от стехиометрического), а также спонтанных (флуктуационных) переходов между различными мартенситными минимумами.

2. Особенности рельефа свободной энергии

Для сплавов Гейслера свободная энергия представляет собой сумму структурного, магнитного и смешанного вкладов [4]:

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \\ & + B_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2) \right) + \\ & + \frac{1}{2}\alpha(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4}\delta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2), \quad (1) \end{aligned}$$

где m_1, m_2, m_3 и m – соответственно компоненты и модуль вектора намагниченности; e_2, e_3 – соответственно сдвиговая и дилатансионная составляющие деформации, которые связаны с тензором деформации:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}. \quad (2)$$

Деформация в данном случае является вторичным структурным параметром. Поскольку независимые переменные задачи безразмерны, все коэффициенты в выражении (1) имеют одинаковую очевидную размерность. Смешанные члены в (1) представляют собой инварианты кубической симметрии и отвечают за взаимодействие между структурными и магнитными параметрами порядка.

Температурная зависимость осуществляется через коэффициенты при вторых степенях структурного и магнитного параметров порядка

$$a = a_0(T - T_M), \quad \alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (3)$$

где a_0, α_0 – некоторые новые постоянные, T_M – критическая температура мартенситного перехода, T_C – температура Кюри. Поскольку термодинамический потенциал (1) содержит кубический член по структурному параметру порядка, мартенситный фазовый переход будет первого рода, а вторая температура интервала лабильности будет выражаться через температуру T_M и

параметры модели. Для парамагнитного состояния $m = 0$ это выражение имеет вид

$$T_A = T_M + \frac{b^2}{4a_0c}. \quad (4)$$

Ширина интервала лабильности пропорциональна квадрату постоянной b . Для материалов с ЭПФ характерна узкая ширина гистерезиса, из чего следуют небольшие значения структурных параметров порядка после окончательного перехода в мартенситную фазу. С этим связаны малые и, как результат, когерентные смещения атомов (микроскопический параметр порядка), что предопределяет саму возможность ЭПФ. При выбранных для расчетов параметрах модели $T = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$ интервал лабильности равен 6 К, и соответственно $T_A = 156$ К.

Структурная часть свободной энергии относительно параметров порядка e_2 и e_3 при температурах ниже температуры абсолютной устойчивости аустенитной фазы T_A имеет симметричное расположение минимумов, для одного из которых $e_2 = 0$, а для двух других имеет ненулевые значения с противоположными знаками (рис. 1, *a–e*). Все три минимума физически эквивалентны и соответствуют трем мартенситным состояниям с укорочением сторон куба элементарной ячейки по направлениям соответственно $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ и $(0,0,1)$.

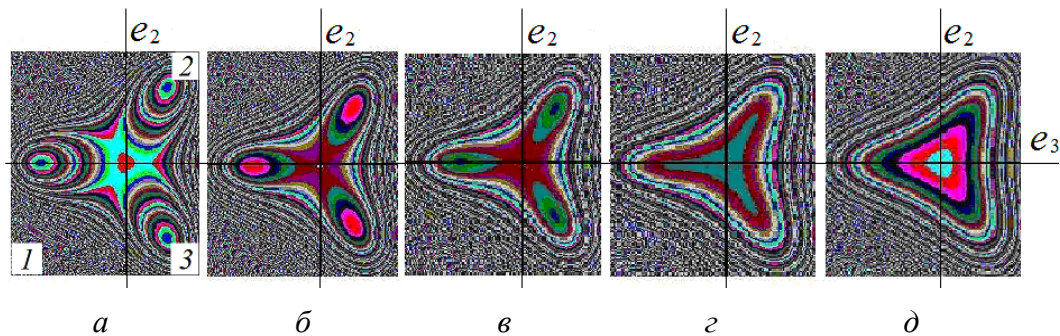


Рис. 1. Рельеф структурной части свободной энергии при температурах, К: *a* – $T = 140$; *б* – $T = T_M = 150$; *в* – $T = 153$; *г* – $T = T_A = 156$; *д* – $T = 160$. На изображении *a* цифры 1, 2, 3 – номера минимумов свободной энергии

Каждому из трех минимумов соответствует определенное сокращение одной из трех сторон куба элементарной ячейки. Разные структурные домены сформированы одним из трех минимумов термодинамического потенциала и отличаются лишь направлением, в котором произошло сокращение (смещение) одной из сторон куба. Другими словами, граница между различными структурными доменами является типичной двойниковой границей.

Из рис. 1 и 2, *a* видно, что рельеф свободной энергии на всем температурном интервале представляет собой три долины, симметрично сходящиеся к центру плоскости e_3 – e_2 . При температуре T_A (рис. 1, *г* и 2, *б*) долины перегораживаются потенциальным барьером, и формируются мартенситные мини-

мумы. По этой причине в момент зарождения мартенситных минимумов в точке T_A потенциальный барьер, разделяющий их между собой, будет изначально высоким (рис. 2), что затрудняет прямые спонтанные переходы между мартенситными состояниями. Системе легче вначале перескочить из одной из трех мартенситных фаз в аустенитную (потенциальный барьер для такого перехода не высокий, см. рис. 2,б), а уже оттуда перейти в какую-то другую мартенситную фазу. Элементарная ячейка не может сразу перейти от одного типа мартенситного искажения к другому, для перехода ей необходимо вначале восстановить кубическую симметрию и только потом – исказиться в другом направлении.

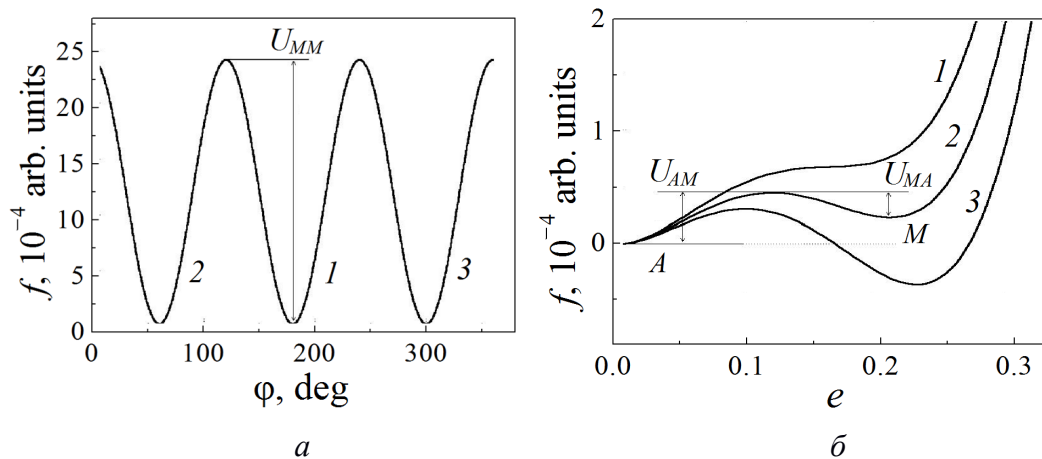


Рис. 2. Графики структурной части свободной энергии: *а* – по контуру вокруг центра плоскости e_2 – e_3 при $T = T_A - 0.5$ К (цифры 1, 2, 3 соответствуют номерам минимумов на рис. 1,а); *б* – по радиусу в направлении минимума 2 (см. рис. 1) при температурах T_A (1), $T_A - 0.5$ К (2) и $T_A - 1$ К (3)

Согласно рис. 2,б мартенситные минимумы M в момент зарождения расположены выше аустенитного минимума A . При некоторой температуре эти минимумы имеют одинаковую глубину, и в такой ситуации возможны равновероятные спонтанные переходы из минимума типа A в минимум типа M , и наоборот. Пример подобных спонтанных переходов во времени при температуре $T = T_A - 1$ К приведен на рис. 3.

Для описания флуктуационных переходов и кинетики фазового перехода использовались уравнения типа Ланжевена

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t), \quad (5)$$

полученные путем добавления случайных источников $f_k(t)$ в уравнения типа Ландау–Халатникова для каждого вида параметра порядка $\eta = e_2, e_3, m_1, m_2, m_3$. Случайные источники $f_k(t)$, моделирующие тепловые флуктуации, задаются в форме «белого шума».

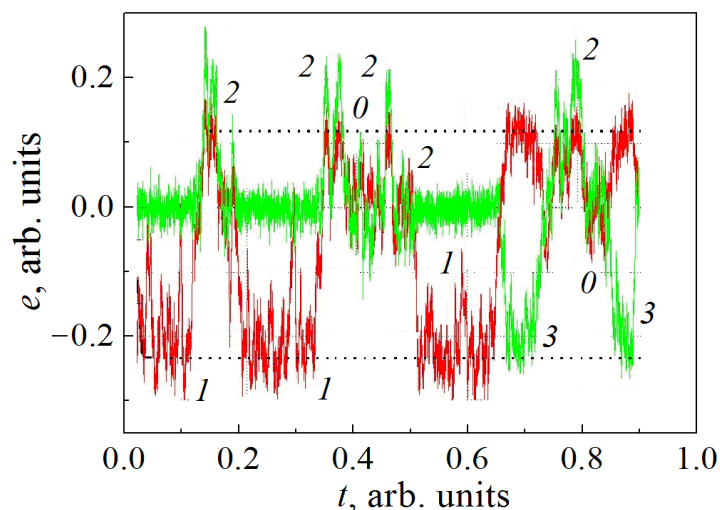


Рис. 3. Спонтанные (флуктуационные) переходы между различными минимумами свободной энергии при $T = 155$ К. Цифрами 1–3 обозначены состояния, которые соответствуют нумерации минимумов свободной энергии на рис. 1, нулем – аустенитное состояние

3. Отклонение от кубической симметрии

Точная симметрия, однако, выполняется только в случае точного стехиометрического состава сплава Гейслера. Для сплавов с переменным составом возможны отклонения от кубической симметрии, и симметрия в расположении минимумов на рис. 1 может нарушиться. Предположим, что нарушение симметрии заключается в том, что коэффициент a в выражении свободной энергии (1) разный для переменных e_2 и e_3 . Для большего эффекта положим, что, в частности, для переменной e_2 $a = 0$. В этом случае равноправность минимума 1, с одной стороны, и минимумов 2 и 3 – с другой, не соблюдается, хотя симметрия в расположении минимумов 2 и 3 остается (рис. 4).

Температурная динамика этих минимумов такова, что минимумы 2 и 3 появляются при более высокой температуре. Поэтому, когда они появляются, минимум 1 еще не существует, и система вынуждена выбирать между двумя первыми минимумами, т.е. при охлаждении система может спонтанно попасть в одну из потенциальных ям 2 или 3. При дальнейшем охлаждении система перейдет в более глубокий минимум 1, что будет протекать по сценарию фазового перехода.

Таким образом, в случае энергетического вырождения вместо одного будут иметь место два последовательных фазовых перехода.

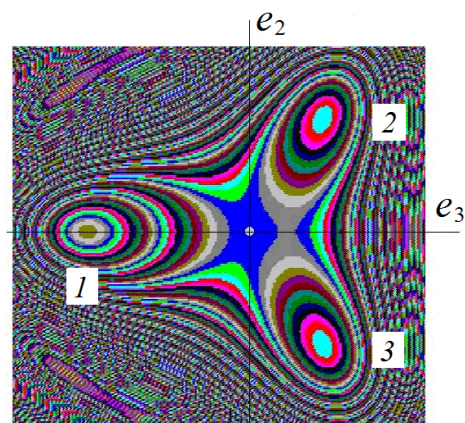


Рис. 4. Рельеф структурной части свободной энергии

Деформация материала при температурах ниже температуры первого фазового перехода переводит невыгодно ориентированные области согласно внешней нагрузке в одно из двух указанных выше состояний, двойниковые границы при этом исчезают или их количество существенно сокращается. Переход материала в аустенитную область при нагреве вызывает восстановление его структуры и, как следствие, его формы. Повторное охлаждение с переходом в область мартенситного состояния снова приводит к формированию двойниковой структуры без нарушения восстановленной формы.

4. Кинетика мартенситного перехода

При охлаждении с некоторой постоянной скоростью из области температур выше обеих критических температур в случае стехиометрического сплава система попадает в одно из мартенситных состояний (рис. 5). При этом имеет место кинетическая задержка перехода – система выходит на равно-

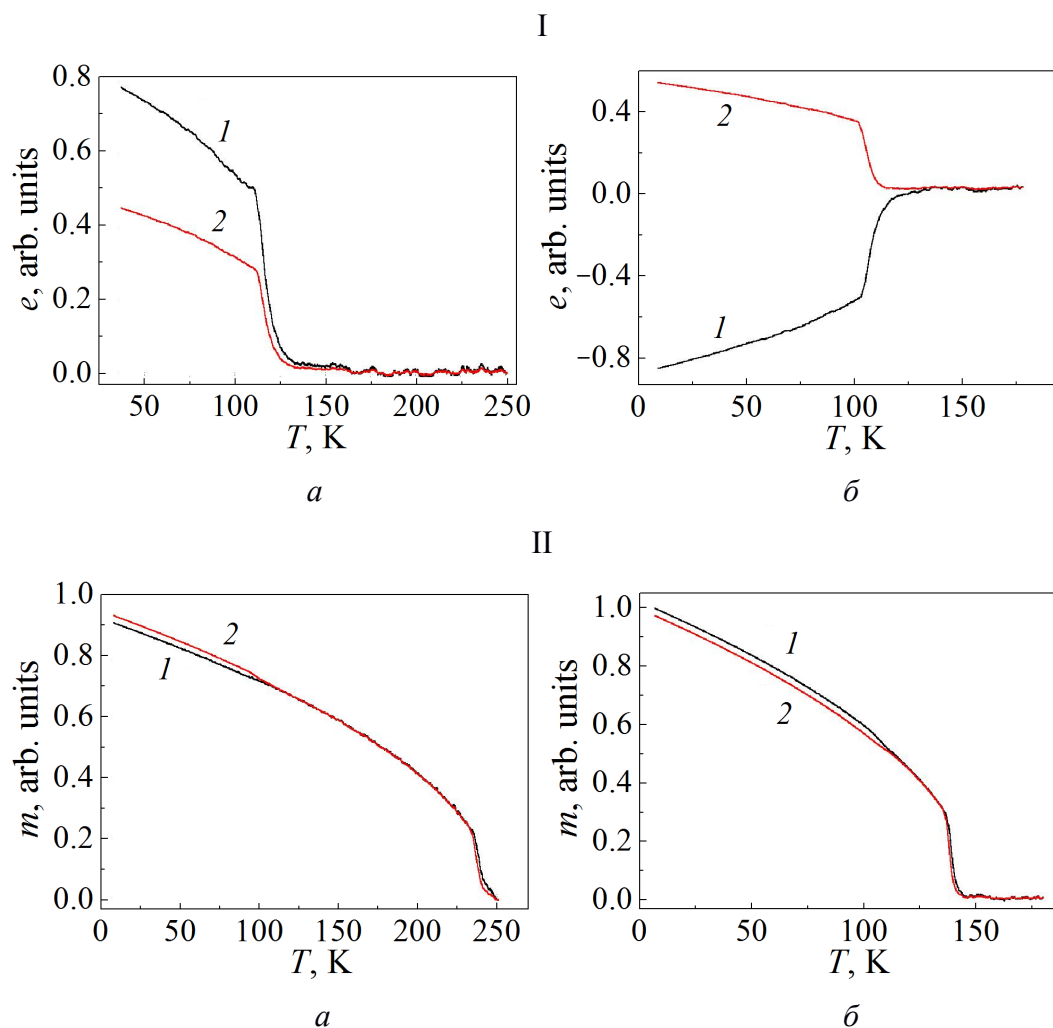


Рис. 5. Температурные зависимости структурных (I) и магнитных (II) параметров порядка для случаев $T_C > T_M$ (а) и $T_C = T_M$ (б): 1 – для e_2 (I) и m_1 (II), 2 – для e_3 (I) и m_2 (II)

весное значение не сразу в точке $T_M = 150$ К, а немного позже. Магнитные параметры порядка имеют более высокие кинетические коэффициенты, поэтому их время задержки в случае $T_C > T_M$ меньше задержки структурных параметров порядка (рис. 5, II, б). Отметим, что ввиду постоянства скорости охлаждения кинетические кривые на рис. 5 удобнее строить не по временной зависимости, а по температурной, поскольку сразу видно, насколько в данный момент текущая температура отстоит от критических точек.

При совпадении критических температур T_C и T_M эта задержка возрастает (рис. 5, II, а), магнитные параметры порядка подстраиваются под структурные. Все магнитные параметры порядка (компоненты намагниченности) при температурах ниже T_C имеют практически одинаковую величину, что свидетельствует о том, что главная диагональ куба является осью легчайшего намагничивания. В мартенситной фазе, где чистая кубическая симметрия нарушается, одна из компонент намагниченности немного отличается от двух других (третья компонента в силу наложения не изображена). Другими словами, ось легчайшего намагничивания направлена по диагонали параллелепипеда, в который превратился куб после искажения.

Совпадение температур структурного и магнитного фазовых переходов приводит к обострению чувствительности системы, что создает предпосылки для регулирования процесса восстановления ЭПФ с помощью магнитных, электромагнитных или ультразвуковых (в качестве регулярных «флуктуаций») внешних воздействий.

5. Заключение

Вследствие того, что межмартенситные потенциальные барьеры значительно превышают барьеры, разделяющие аустенитный и мартенситные минимумы, переходы между мартенситными состояниями осуществляются не напрямую, а опосредованно через промежуточное аустенитное состояние. Системе более выгодно вначале восстановить кубическую симметрию, а лишь потом перейти в одно из трех мартенситных состояний.

Снятие энергетического вырождения в нестехиометрических сплавах за счет некоторого искажения кубической симметрии может приводить к двух- или даже трехкритическому мартенситному переходу.

1. V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko, Scripta Metall. Mater. **33**, 1239 (1995).
2. A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner, Phys. Rev. **B54**, 15045 (1996).
3. А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, И.Е. Дикштейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
4. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
5. В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева, ФТТ **57**, 43 (2015).

6. J.A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, Y.I. Chumlyakov, *Acta Mater.* **60**, 6883 (2012).
7. Д.С. Кучин, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько, К. Рогатский, Я. Цвик, в сб. тр. Междун. конф. «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах», 6–9 сентября 2017 г., Махачкала, с. 145–148.
8. V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G. Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev, *Phys. Rev.* **B72**, 224408 (2005).
9. Е.С. Белослудцева, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, Ин-т физики металлов УрО РАН, Екатеринбург (2017).

L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov

MAGNETIC STRUCTURE PHASE TRANSITIONS IN HEUSLER ALLOYS

An analysis of specific features of the structural part offer energy is carried out in a wide temperature range including the area of lability. It is found that intermartensite potential barriers are much higher of those separating austenitic and martensitic minima. That is the reason why the transitions between the martensitic states are realized indirectly with passing the austenitic state. In the case of non-stoichiometric alloys, some distortion of the cubic symmetry can remove the energy degeneration. The result can be a bicritical or even tricritical martensitic transition.

Keywords: structural phase transitions, Curie temperature, martensitic transition temperature, Heusler alloys, order parameters, lability interval

Fig. 1. Relief of the structural part of free energy at varied temperature, K: $a - T = 140$; $b - T = T_M = 150$; $c - T = 153$; $d - T = T_A = 156$; $e - T = 160$. Image a , numbers 1, 2, 3 are the numbers of the free energy minima

Fig. 2. Structural part of free energy: a – along the circuit around the center of the plain e_2 – e_3 at $T = T_A - 0.5$ K (numbers 1, 2, 3 correspond to the numbers of the minima in Fig. 1, a); b – along the radius directed to minimum 2 (see Fig. 1) at the temperature T_A (1), $T_A - 0.5$ K (2) and $T_A - 1$ K (3)

Fig. 3. Spontaneous (fluctuation) transitions between different minima of the free energy at $T = 155$ K. Numbers 1–3 mark the states corresponding to the minima of free energy in Fig. 1, zero marks the austenitic state

Fig. 4. Relief of the structural part of free energy

Fig. 5. Temperature dependences of structural (I) and magnetic (II) order parameters in the case of $T_C > T_M$ (a) and $T_C = T_M$ (b): 1 – for e_2 (I) and m_1 (II), 2 – for e_3 (I) and m_2 (II)

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 81.10.Aj

С.В. Терехов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$

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

Статья поступила в редакцию 16 января 2018 года

Рассмотрена простейшая термодинамическая модель локально-равновесной области неравновесной системы (метглас $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$). Аморфный сплав представлен в виде двух сосуществующих конденсированных фаз с пренебрежимо малым свободным объемом по сравнению с объемом самой системы, что позволяет не учитывать его при построении модели. Исследованы температурные и временные изменения объемной доли кристаллической фазы в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Показано, что в случае температурного изменения объемной доли кристаллической фазы параметры модели зависят от скоростей нагрева аморфного сплава. Продемонстрировано соответствие теоретических представлений экспериментальным данным для «изотермической» кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

Ключевые слова: энергия Гиббса, химический потенциал, температура, время, параметр порядка, объемная доля, фаза, металлическое стекло

1. Введение

Теоретические представления о зарождении, росте кристаллов и кинетике процессов в стеклах были развиты в середине XX в. [1,2]. Одной из актуальных задач термодинамики аморфных материалов является определение температурно-временных границ существования систем в метастабильном состоянии [3,4]. В этой связи возникает необходимость развития теории размытых фазовых переходов (см., напр., [5,6]) и разработки термодинамической модели металлических стекол.

Термодинамические методы позволяют исследовать предельные состояния различных гетерофазных систем. При моделировании неравновесных систем часто используют приближение локально-равновесных областей (напр., [7,8]). В них справедливы все термодинамические соотношения, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени.

Целью работы является создание теоретического построения, адекватно описывающего температурные и временные зависимости экспериментальных величин в метгласе $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

2. Температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы

Рассмотрим локально-равновесную двухфазную область, содержащую кристаллическую фазу (фаза 1) и аморфную матрицу (фаза 2). Отметим, что процессы спонтанного зарождения и роста кристаллитов в аморфной матрице подробно изложены в работах [3,4]. Установим зависимость объемной доли фазы 1 от температуры T и времени t . Если фаза 1 занимает объем V_1 , а фаза 2 – V_2 , то объем системы V равен их сумме:

$$V_1 + V_2 = V. \quad (1)$$

Разделив равенство (1) на объем V , получим соотношение

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (2)$$

где $x_i = V_i / V$ – объемная доля фазы $i = 1, 2$.

Введем в рассмотрение параметр порядка η по формуле

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (3)$$

Из равенств (2) и (3) следует, что

$$x_1 = 0.5(1 + \eta), \quad x_2 = 0.5(1 - \eta). \quad (4)$$

При нагреве аморфного материала происходит рост кристаллитов по всему объему, при этом объемная доля фазы 1 изменяется в пределах от 0 до 1, что соответствует заполнению всего объема системы. В связи с этим из первой формулы (4) следует, что параметр порядка η принимает значения из интервала от -1 до $+1$.

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема двухфазной системы

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (5)$$

где μ_i – химические потенциалы невзаимодействующих между собой фаз (отсутствие взаимного влияния фаз друг на друга (например, в приближении теории среднего поля) приводит к тому, что коэффициенты активности фаз равны 1) задаются формулами ($i = 1, 2$):

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + k_B T \ln x_i(T, t), \quad (6)$$

$\mu_{i0}(P, T, t)$ – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз, P – давление, k_B – постоянная Больцмана. Подстановка (6) в (5) приводит к следующему выражению для энергии Гиббса:

$$g = \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = h - sT, \quad (7)$$

где $h = \mu_{10} x_1 + \mu_{20} x_2$ – энтальпия Камерлинг-Оннеса, $s = -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ – конфигурационная энтропия Больцмана.

Замена в первом равенстве (7) значений объемных долей фаз x_i через параметр порядка η по равенствам (4) приводит к энергии Гиббса вида

$$g = g_0 + \frac{1}{2} \{ g_1 \eta + k_B T [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)] \}, \quad (8)$$

здесь параметры $g_0 = \frac{1}{2} (\mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2)$, $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

Найдем экстремум энергии Гиббса (8) по аргументу η , которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка

$$\left(\frac{dg}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln \left(\frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \right) = 0 \Rightarrow \eta_0(T, t) = -\text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right). \quad (9)$$

Следовательно, равновесная доля кристаллической фазы

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right) \right], \quad (10)$$

а скорость изменения по температуре

$$v_1(T, t) = \frac{dx_1}{dT} = \frac{x_1(1 - x_1)}{k_B T^2} \left(g_1 - T \frac{dg_1}{dT} \right). \quad (11)$$

При протекании фазового перехода в неравновесной среде параметр $g_1/(2k_B) = f(T, t)$ запишем в виде ряда Тейлора с ограничением линейными членами

$$f(T, t) = f(T_x, t_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T} (T - T_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t} (t - t_x), \quad (12)$$

где T_x и t_x – соответственно температура и время, при которых на графиках функции $x_1(T, t)$, описывающих объемную долю кристаллической фазы, имеется точка перегиба. При этих значениях указанных величин соответствующие скорости изменения функции x_1 по температуре и времени имеют максимумы.

Так как при фиксированном давлении разность стандартных значений химических потенциалов фаз связана с теплотой фазового перехода и его температурой, разложение (12) представляет собой линейный закон изменения теплоты фазового перехода первого рода по температуре и времени. Это приводит к тому, что фазовый переход первого рода происходит в определенных температурных и временных диапазонах, что позволяет говорить о его размытости. Наличие таких диапазонов, по-видимому, связано с устойчивостью системы по отношению к бесконечно малым или конечным флуктуациям плотности частиц вблизи зародышей кристаллической фазы, приводящим к изменению размеров кристаллитов.

В силу того, что металлическое стекло представляет собой замороженное метастабильное состояние сплава, это состояние находится в границах абсолютной и относительной устойчивости по отношению к внешним изменениям. Поэтому наличие температурного гистерезиса можно объяснить следующим образом. При достижении температуры стеклования (за счет высокой

скорости охлаждения) аморфная матрица переходит из жидкого состояния в твердое, когда система приближается к границе абсолютной неустойчивости. Обратный переход (при нагреве металлического стекла) наблюдается при более высокой температуре, так как требуется время для прогрева материала и достижения системой границы относительной устойчивости.

Предложенная простейшая термодинамическая модель и ее проверка на массиве экспериментальных данных по металлическому стеклу $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (см. ниже) позволяют утверждать, что формулы (10)–(12) являются предельными соотношениями, к которым должны стремиться решения кинетических уравнений.

Для сравнения экспериментальных данных с формулами (10)–(12) представим аргумент $g_1/(2k_B T) = f(T, t)/T$ в виде

$$\frac{g_1}{2k_B T} = a \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) + b \frac{T_x t_x}{T} \left(\frac{t}{t_x} - 1 \right) + c \frac{T_x}{T}, \quad (13)$$

где $a = -\frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T}$; $b T_x = \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t}$; $c T_x = f(T_x, t_x)$. Рассмотрим два типа протекания кристаллизации.

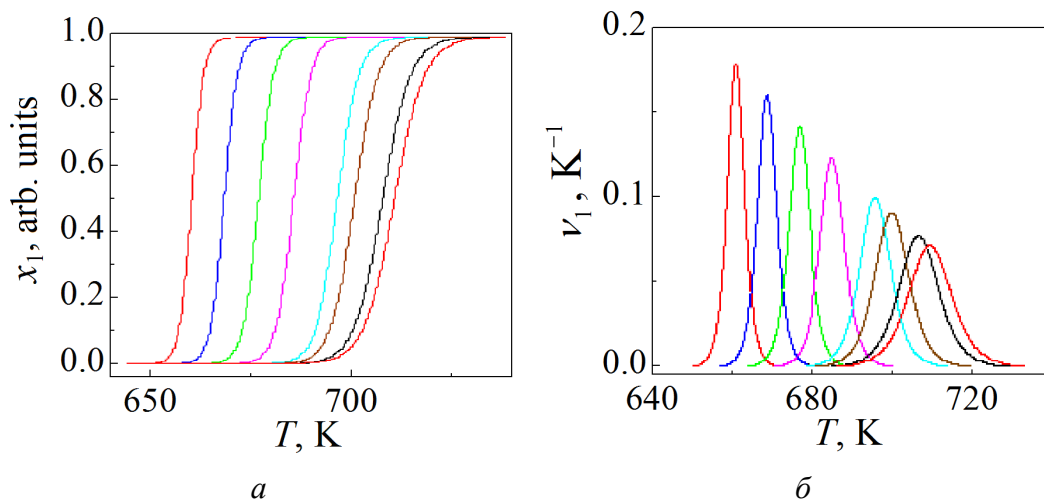


Рис. 1. Зависимость объемной доли кристаллической фазы (а) и скорости ее изменения (б) от температуры при различных скоростях нагрева q , K/min: значения соответствуют кривым (слева направо) – 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200

Тип 1: $a = a(q)$ (q – скорость нагрева с единицей измерения K/min); $b = 0$; $c = 0$. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что температура

$$T_x(q) = (641.72 \pm 2) + 28.8 \log(q), \quad (14)$$

а параметр

$$a(q) = 286.584 - 80.64 \log(q). \quad (15)$$

Значения q и a приведены в табл. 1.

Таблица 1

q	5	10	20	40	80	120	160	200
a	231.219	206.944	182.669	158.394	134.119	119.919	109.844	102.029

На рис. 1,*a* показаны расчетные кривые для объемной доли кристаллической фазы при различных скоростях нагрева аморфного материала, а на рис. 1,*б* – ее температурная скорость изменения. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скорости нагрева $q = 120 \text{ K/min}$ представлено на рис. 2.

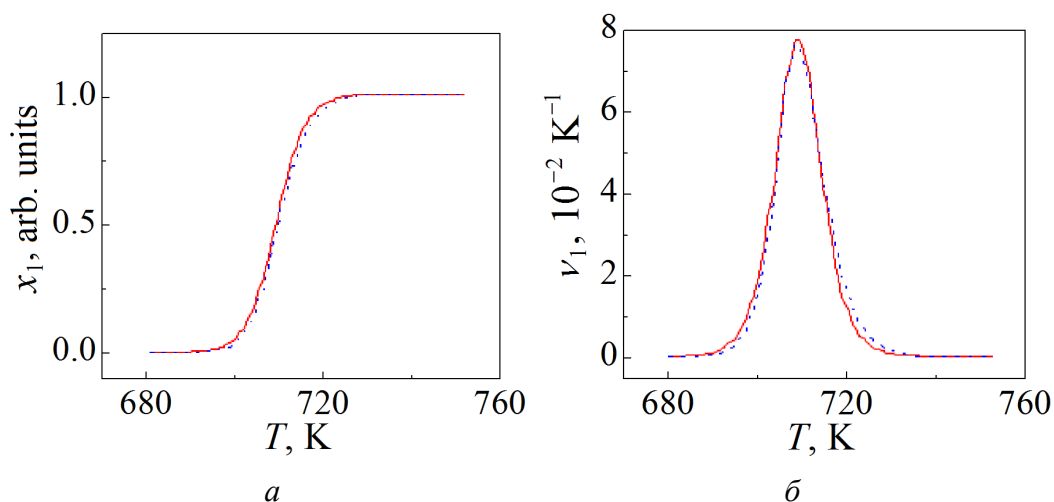


Рис. 2. Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (*a*) и скорости ее изменения (*б*) при $q = 120 \text{ K/min}$: сплошные линии – теория, штриховые – эксперимент

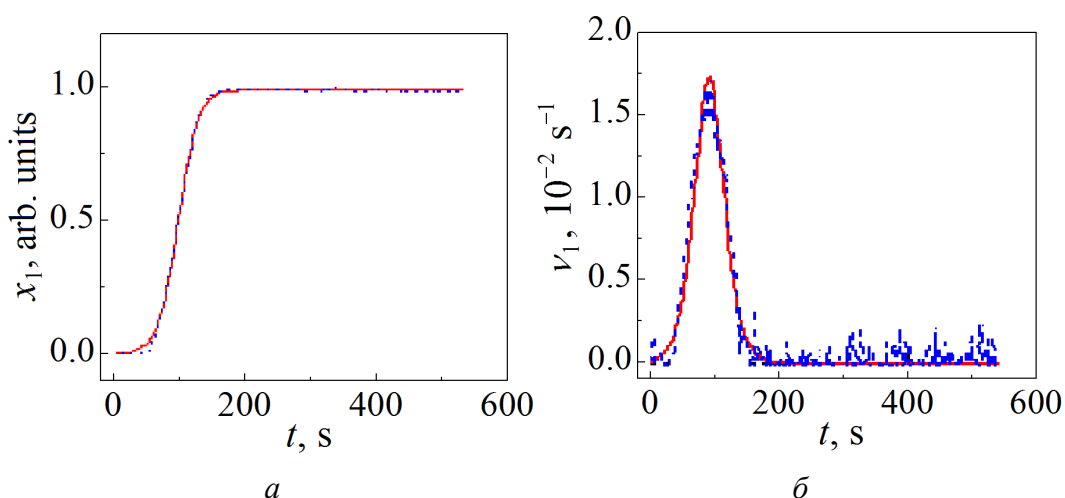


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (штриховые линии) и теоретических (сплошные) зависимостей объемной доли кристаллической фазы (*a*) и скорости ее изменения (*б*) от времени в металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при $T = 662 \text{ K}$

Tun 2: $a = 0$; $b \neq 0$; $c = 0$. При «изотермической» кристаллизации фазовый переход происходит по истечении определенного промежутка времени. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показано на рис. 3 (параметр $b_1 = b \frac{T_x t_x}{T_0} = -3.1$, T_0 – температура выдержки при

«изотермической» кристаллизации, время $t_x = 96$ s).

Из рис. 2 и 3 видно, что модель адекватно описывает температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы, т.е. является математическим отображением тех процессов, которые протекают в аморфном материале.

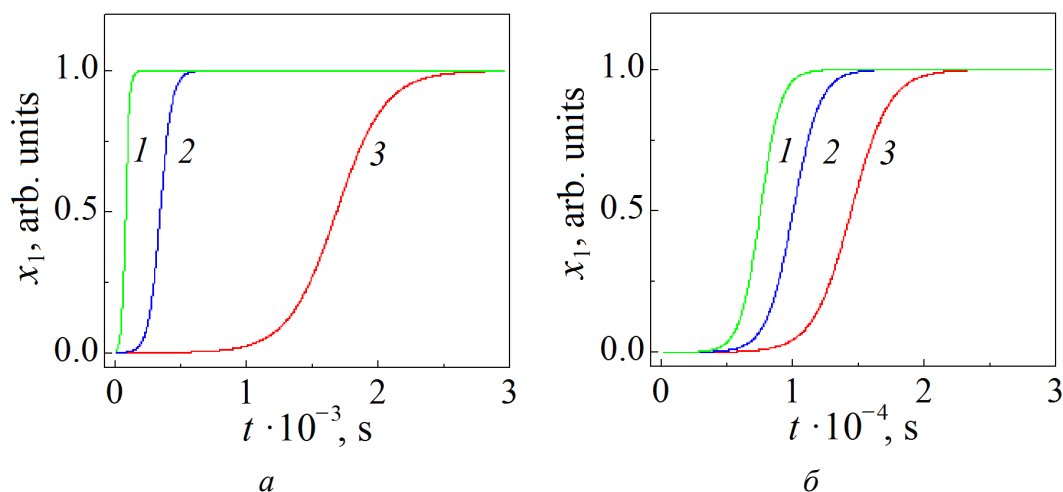


Рис. 4. Кристаллизационные кривые при различных температурах выдержки материала T , К: *a*: 1 – 662, 2 – 649, 3 – 633; *б*: 1 – 622, 2 – 619, 3 – 617

На рис. 4 приведены теоретические кривые, которые совпадают с экспериментальными данными при различных температурах выдержки материала. Как видим, с ростом температуры выдержки материала время кристаллизации уменьшается. Параметры модели представлены в табл. 2. Параметр b_1 связан с температурой выдержки T_0 соотношением

$$b_1 = 0.0431T_0 - 31.64. \quad (16)$$

Таблица 2

T_0 , К	t_x , s	b_1
617	14500	–5.06
619	10100	–5.0
622	7600	–4.9
633	1700	–4.35
649	360	–3.66
662	96	–3.1

Проведенное теоретическое исследование металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ позволило получить целый ряд соотношений, полезных для прогнозирования поведения аморфного сплава в зависимости от скорости нагрева материала и температуры выдержки при «изотермической» кристаллизации. Представленная термодинамическая модель, несмотря на феноменологический характер параметров модели a , b и c , может использоваться наряду с классическими моделями Колмогорова [9], Джонсона и Мэла [10] и Аврами [11] (модель КДМА).

3. Выводы

1. Предложенная термодинамическая модель качественно и количественно верно описывает экспериментальные массивы данных по кристаллизации в метглассе $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при изменении как температуры, так и времени.
2. Установлены линейные зависимости параметров модели от характеристик, которые определяют процесс кристаллизации.
3. Теоретические расчеты подтверждают выводы работ [3,4], в которых показано линейное возрастание ширины фазового перехода в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 K/min или с понижением температуры выдержки аморфного сплава при «изотермической» кристаллизации.

Автор искренне признателен д-ру ф.-м. н. В.И. Ткачу за предоставленные экспериментальные данные по аморфному сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
4. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018); DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.
5. Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич, Физика размытых фазовых переходов, РГУ, Ростов-на-Дону (1983).
6. С.А. Алиев, Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках, Элм, Баку (2007).
7. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ **59**, 345 (2017).
8. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ **59**, 2425 (2017).
9. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
10. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
11. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).

S.V. Terekhov

THERMODYNAMIC MODEL OF A BLURRED PHASE TRANSITION IN THE $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ METAL GLASS

The simplest thermodynamic model of a locally equilibrium area of a non-equilibrium system (the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass) is considered. The amorphous alloy is interpreted as combination of two co-existing condensed phases characterized by negligible free volume, as compared to the whole volume of the system. So, the free volume can be ignored when formulating the model. The thermal and temporal changes in the volume ratio of the crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy are analyzed. It is shown that in the case of thermal change in the volume ratio of the crystalline phase, the model parameters depend on the rates of heating of the amorphous alloy. The compliance of theoretical concepts and experimental data is demonstrated for the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass.

Keywords: Gibbs energy, chemical potential, temperature, time, order parameter, volume ratio, phase, metal glass

Fig. 1. Temperature dependence of the volume ratio of the crystalline phase (a) and the rate of the change (δ) at varied heating rate q , K/min: the values are related to the curves (from left to right) 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200

Fig. 2. Temperature dependences of the volume ratio of the crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass (a) and the rate of the change (δ) at $q = 120$ K/min: the theory and the experiment are marked by solid and dashed lines, respectively

Fig. 3. Comparison of the experimental (dashed lines) and theoretical (solid lines) time dependences of the volume ratio of the crystalline phase (a) and the rate of the change (δ) in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metal glass at $T = 662$ K

Fig. 4. Crystallization curves at the varied annealing temperatures T , K: a : 1 – 662, 2 – 649, 3 – 633; δ : 1 – 622, 2 – 619, 3 – 617

PACS: 64.70.Kb, 75.50.Cc

Л.С. Метлов^{1,2}, В.Д. Пойманов²

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАТЕРИАЛАХ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 10 января 2018 года

Структурные и магнитные фазовые переходы в материалах с кубической структурой рассмотрены на примере сплавов Гейслера и железо-иттриевого граната. Установлено, что структурный фазовый переход в сплавах Гейслера при понижении температуры и магнитный фазовый переход в железо-иттриевом гранате при уменьшении магнитного поля в состоянии насыщения протекают по одинаковому сценарию (трифуркация, полифуркация). Раскрыты флуктуационные механизмы таких переходов. Обнаружен эффект расщепления кривых намагниченности при структурном фазовом переходе. Структурный переход в железо-иттриевом гранате с ростом давления описан как фазовый переход первого рода от кубической симметрии к более высокой симметрии аморфного состояния.

Ключевые слова: структурный фазовый переход, магнитный фазовый переход, температура Кюри, температура мартенситного перехода, высокосимметричная фаза, низкосимметричная фаза, параметры порядка

1. Введение

Сплавы с кубической симметрией представляют важный класс перспективных конструкционных и функциональных материалов с широким спектром полезных свойств. Например, сплавы Гейслера, сочетающие магнитные свойства с эффектом памяти формы, являются объектом пристального внимания в связи с перспективами их практического применения [1–5]. Высокая чувствительность к магнитному полю этих сплавов позволяет более разнообразно управлять эффектом памяти формы, осуществляя последний без нагрева за счет инициирования структурного фазового перехода магнитным полем [6,7].

Другим соединением такого класса является сплав железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$, который, несмотря на существование широкого класса магнитных материалов, а также открытие и изучение свойств новых соединений (интерметаллидов, графена, максенов и т.д.), по-прежнему остается одним из наиболее востребованных материалов с точки зрения его практического применения в микроволновых и магнитооптических устройствах [8–10]. Многообразие свойств, обусловленных многоподрешеточной структурой,

делает возможным конструирование на основе этих сплавов магнитных зондов, волноводов, резонаторов и т.п. с контролируемыми амплитудно-частотными характеристиками, спектром пропускания, кривой ферромагнитного резонанса и другими динамическими характеристиками.

В сплавах с кубической симметрией элементарной ячейки при изменении температуры или давления могут осуществляться структурные фазовые переходы по различным лучам звезды волнового вектора с формированием сложной разветвленной доменной структуры [11,12] или аморфизации [13]. Потеря симметрии может описываться многоминимумным потенциалом с переходом по сценарию трифуркации и сопровождаться флуктуационными переходами между различными минимумами. При наличии в элементарной ячейке магнитных атомов кубическая симметрия создает предпочтительные направления магнитного упорядочения, что может сопровождаться изменением характера этого упорядочения в зависимости от текущего структурного состояния.

Целью настоящей статьи является исследование особенностей многоминимумного потенциального рельефа свободной энергии и связанных с ними спонтанных и вынужденных фазовых переходов в сплавах с кубической элементарной ячейкой, а также анализ специфических структурных и магнитных явлений и эффектов, наблюдаемых в таких сплавах.

2. Структурные фазовые переходы в сплавах Гейслера

Сплавы Гейслера имеют кубическую структуру аустенита O_h . При температурах ниже температуры мартенситного перехода T_M эти сплавы переходят в низкосимметричную фазу мартенсита D_{4h} . Структурная часть свободной энергии, описывающей такой переход, представляет собой сумму инвариантов [4,14]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (1)$$

где e_2, e_3 – линейные комбинации компонент тензора деформации, ответственные за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}. \quad (2)$$

Деформация в данном случае является вторичным структурным параметром. Поскольку деформация безразмерна, все коэффициенты в (1) имеют одинаковую размерность.

Температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени структурного параметра порядка

$$a = a_0(T - T_M), \quad (3)$$

где a_0 – некоторая новая постоянная. Температура T_M является границей абсолютной устойчивости низкосимметричной фазы. При температурах выше T_M обе фазы (высоко- и низкосимметричная) существуют вместе. Интервал

лабильности заканчивается в точке T_A , которая не задается явно в модельных коэффициентах, но может быть выражена через эти коэффициенты и температуру T_M :

$$T_A = T_M + \frac{1}{4} \frac{b^2}{ca_0}. \quad (4)$$

При выбранных для расчетов параметрах модели $T_M = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$ интервал лабильности равен 6 К, и, соответственно, $T_A = 156$ К.

Равновесные значения параметров порядка находятся из условий

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial e_2} &= e_2 \left[a - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) \right] = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial e_3} &= ae_3 + be_3^2 - be_2^2 + ce_3(e_2^2 + e_3^2) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Отсюда видно, что нулевые значения параметров порядка $e_2 = e_3 = 0$ всегда являются решениями системы (5). При температурах выше T_M нулевые решения устойчивы, ниже T_M — неустойчивы. Ненулевые решения

$$\begin{aligned} e_2 &= 0, \quad e_3 = -\frac{1}{2c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right), \\ e_2 &= \pm \sqrt{\frac{3}{4c} \left[-a + \frac{b}{2c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \right]}, \quad e_3 = \frac{1}{4c} \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

существуют при температурах ниже T_A . На интервале лабильности $T_M - T_A$ одновременно существуют как нулевые, так и ненулевые решения системы (5). Потенциал (1) в плоскости e_2 – e_3 обладает симметрией правильного треугольника C_3 относительно главной диагонали куба (рис. 1). Все три его минимума имеют одинаковую глубину (энергетическое вырождение) и соответствуют трем низкосимметричным состояниям с укорочением сторон куба элементарной ячейки по направлениям $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ и $(0,0,1)$ соответственно. Разные структурные домены будут сформированы одним из трех минимумов термодинамического потенциала.

Сечение потенциального рельефа вдоль радиуса в плоскости e_2 – e_3 в направлении минимума 1 (рис. 1) приведено на рис. 2,а для случая одинаковой глубины потенциальных ям в высоко- и низкосимметричной фазах. Температура T_{eq} , при которой ямы этих фаз имеют одинаковую глубину, равна

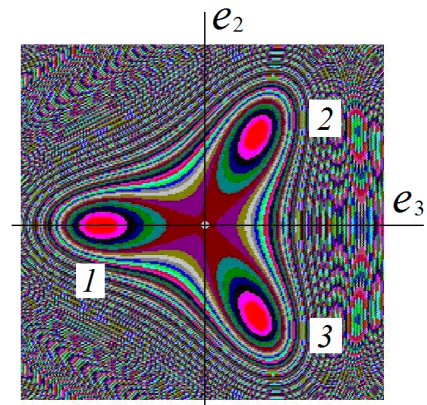


Рис. 1. Рельеф термодинамического потенциала при температуре $T = T_M$

$$T_{eq} = T_M + \frac{2}{9} \frac{b^2}{ca_0}, \quad (7)$$

т.е. лежит ближе к температуре T_A , чем T_M . Высота потенциального барьера Φ_{MA} , разделяющего высоко- и низкосимметричное состояния, в этом случае будет равна

$$\Phi_{MA} = \frac{1}{324} \frac{b^4}{c^3}. \quad (8)$$

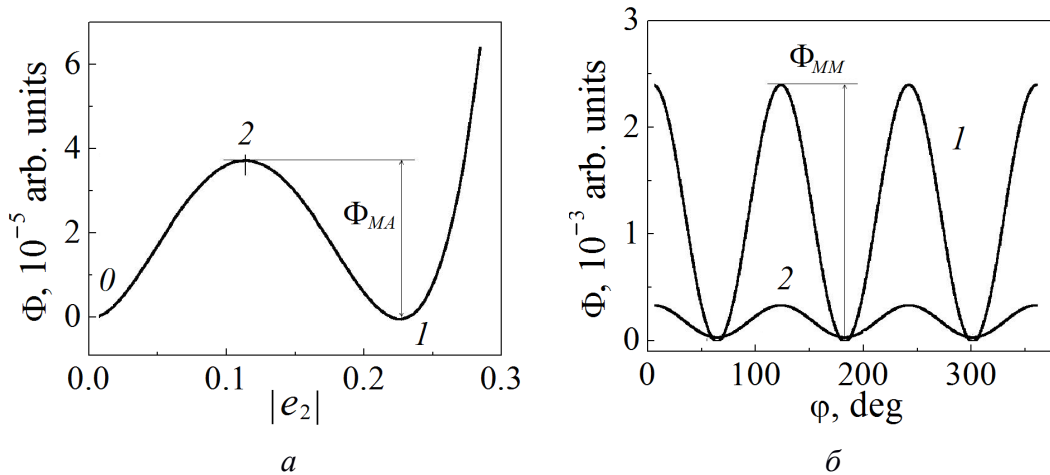


Рис. 2. Графики термодинамического потенциала: *a* – по радиусу в направлении минимума 1 (см. рис. 1) при температуре T_{eq} : 0, 1 – минимумы соответственно высоко- и низкосимметричной фаз, 2 – разделяющий их максимум; *б* – по окружности вокруг центра плоскости e_2 – e_3 , проходящему через минимумы низкосимметричной фазы 1 и через максимумы 2, разделяющие высоко- и низкосимметричные минимумы. Минимумам, пронумерованным на рис. 1, соответствуют углы φ : 1 – 180° , 2 – 60° , 3 – 300°

Выражение потенциального барьера содержит малый численный множитель. Кроме того, сам коэффициент b для сплавов Гейслера мал (узкий гистерезис). По этой причине потенциальный барьер может быть достаточно малым, чтобы мог быть преодолен за счет тепловых флуктуаций. В данной ситуации возможны спонтанные переходы между аустенитным и мартенситным состояниями, и наоборот (рис. 3).

В то же время потенциальный барьер, разделяющий различные мартенситные состояния, на порядок более высокий, чем потенциальный барьер между аустенитным и мартенситным состояниями. Это следует из сравнения с сечением потенциального рельефа по окружности вокруг центра плоскости e_2 – e_3 , выбранной с таким радиусом, чтобы она проходила через минимумы потенциала (кривая 1, рис. 2,б). Видно, что для прямого перехода из одного мартенситного состояния в любое другое необходимо преодолеть значительно более высокий барьер. Поэтому системе выгоднее из любого мартенситного минимума вначале попасть в аустенитное состояние (восстановив ку-

бическую симметрию) и только потом перейти в один из трех мартенситных минимумов (трифуркация).

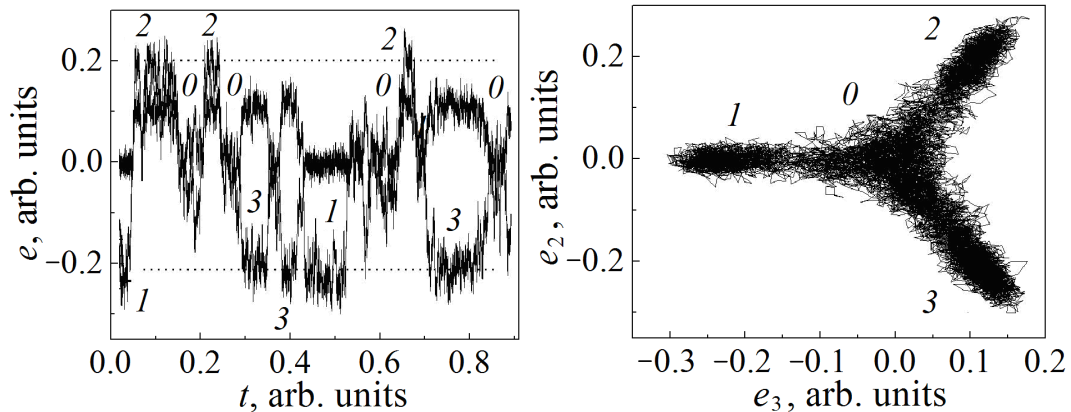


Рис. 3. Кинетика спонтанных (флуктуационных) переходов между различными минимумами потенциала в области лабильности при температуре 155 К: 1, 2, 3 – состояния, которые соответствуют минимумам свободной энергии на рис. 1; 0 – аустенитное состояние типа *A*

Рис. 4. Спонтанные (флуктуационные) переходы между различными минимумами свободной энергии при температуре 155 К на плоскости e_2 – e_3

Для описания флуктуационных переходов и кинетики фазового перехода используются уравнения типа Ланжевена

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t), \quad (9)$$

полученные путем добавления случайных источников $f_k(t)$ в эволюционные уравнения типа Ландау–Халатникова для каждого вида параметра порядка $\eta = e_2, e_3$. Случайные источники $f_k(t)$, моделирующие тепловые флуктуации, задаются в форме «белого шума».

Пример таких спонтанных переходов во времени при температуре $T = T_A - 1$ К в области лабильности приведен на рис. 3, 4

Как следует из рис. 3, система длительное время пребывает в одном из четырех состояний, за короткое время случайным образом переходя между ними по сценарию, описанному выше. Из рис. 4 видно, что все переходы осуществляются через центр плоскости e_2 – e_3 , соответствующий нулевому значению параметра порядка, а прямые переходы между мартенситными минимумами маловероятны.

При охлаждении с некоторой постоянной скоростью из области температур выше обеих критических температур система попадает в одно из мартенситных состояний (рис. 5,а). При этом имеет место некоторое кинетическое опережение фазового перехода – высокосимметричное состояние «не

доживает» до конца интервала лабильности в точке T_M , равной в нашем примере 150 К. Это может быть связано с тем, что при заданном уровне флуктуаций реальный переход осуществляется при температуре T_{eq} , которая согласно (4) и (7) лежит ближе к точке T_A , чем T_M . При более низком уровне тепловых флуктуаций высокосимметричное состояние может быть заморожено и способно дожить до температуры T_M . Отметим, что вследствие постоянства скорости охлаждения для изображения кинетических кривых вместо временной зависимости удобнее использовать температурную, поскольку сразу видно, насколько в данный момент текущая температура отстоит от критических точек.

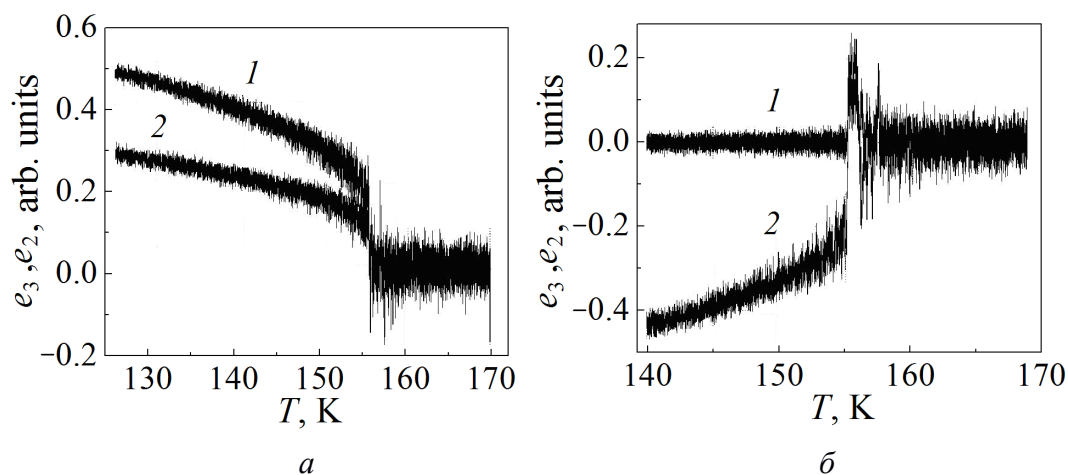


Рис. 5. Температурные зависимости структурных параметров порядка при охлаждении (а) и нагреве (б): кривые 1 – для e_2 , кривые 2 – для e_3

При нагреве низкосимметричное состояние также доживает до температуры T_{eq} , после чего система по сценарию рис. 3, 4 перескакивает в мартенситное состояние 1 (см. рис. 1), и только потом устанавливается в высокосимметричном состоянии (рис. 5, б). Получается, что при данном уровне тепловых флуктуаций гистерезис фактически отсутствует и фазовый переход проявляет себя как фазовый переход второго рода.

3. Структурные фазовые переходы в пленках железо-иттриевого граната

В обзоре [13] было указано на отличительную особенность феррит-граната – при давлении около 50 GPa его кристаллическая структура становится аморфной. При снятии давления данное аморфное состояние сохраняется вплоть до нормального, что свидетельствует о структурном фазовом переходе первого рода. В работе [15] обнаружено явление коллапса – исчезновение магнитной структуры вместе с аморфизацией пленки. Таким образом, индуцированный аморфизацией магнитный переход можно объяснить наличием магнитоупругой связи между кристаллической и магнитной подсистемами.

При комнатной температуре железо-иттриевый гранат имеет кубическую симметрию, и исчезновение структурного упорядочения в решетке при аморфизации хаотизирует направления магнитных моментов, что приводит к структурному (нетепловому) парамагнетизму. При снятии давления кристаллическая и магнитная структуры феррит-граната не восстанавливаются, и он остается структурно разупорядоченным и размагниченным. Особенностью процесса аморфизации является то, что достаточно высокосимметричная в нормальных условиях кубическая структура при компрессии переходит в еще более высокосимметричную неупорядоченную (аморфную) структуру. Обратный же переход осуществляется при низком либо даже отрицательном давлении.

Для описания структурного перехода при давлении выберем в качестве параметра порядка величину

$$\varphi = \frac{l/2 - d}{l}, \quad (10)$$

где l – постоянная кубической решетки, d – размер области вокруг узла кристаллической решетки, в которой может находиться атом. Полагаем, что l не изменяется, а d возрастает до значения $l/2$, что сопровождается уменьшением параметра порядка до нуля.

Считая температуру фиксированной, структурную часть потенциала представим в стандартном виде

$$W_S(p, \varphi) = f_0(p) + \frac{1}{2}a(p)\varphi^2 - \frac{1}{3}c\varphi^3 + \frac{1}{4}b\varphi^4. \quad (11)$$

Здесь

$$a(p) = \alpha \left(1 - \frac{p}{p_c} \right), \quad (12)$$

где p_c – критическое давление.

Взаимодействие магнитной и структурной подсистем учтем, полагая поле кубической анизотропии функцией параметра порядка. При этом будем полагать магнитную подсистему подчиненной структурной (императивность), т.е. считать, что условие равновесия вначале выполнено для структурной подсистемы (магнитная на нее не влияет) и есть только обратное действие структурной подсистемы на магнитную.

Таким образом, полагаем

$$H_c(\varphi) = H_{c0}\varphi. \quad (13)$$

Дифференцирование W_S по φ дает

$$W'_S = \varphi \left(\alpha \frac{p - p_c}{p_c} - c\varphi + b\varphi^2 \right) = 0. \quad (14)$$

Отсюда находим равновесные значения параметра порядка

$$\varphi_0 = 0, \quad \varphi_{\pm} = \frac{c}{2b} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4b}{c^2} \alpha \frac{p - p_c}{p_c}} \right). \quad (15)$$

Для проверки их устойчивости запишем вторую производную:
 $f''_{\varphi} = \alpha \frac{p-p_c}{p_c} - 2c\varphi + 3b\varphi^2$. Для φ_0 легко находим $(f''_{\varphi})_{\varphi=0} = \alpha \frac{p-p_c}{p_c}$.

Воспользовавшись условием для ненулевых равновесных значений:

$$\alpha \frac{p-p_c}{p_c} - c\varphi_{\pm} + b\varphi_{\pm}^2 = 0, \quad (16)$$

упростим выражение для второй производной: $(f''_{\varphi})_{\varphi=\varphi_{\pm}} = -2\alpha \frac{p-p_c}{p_c} + c\varphi_{\pm}$.

Подставляя сюда φ_{\pm} , находим

$$(f''_{\varphi})_{\varphi=\varphi_{\pm}} = \frac{c^2}{2b} \sqrt{1 - \frac{4b}{c^2} \alpha \frac{p-p_c}{p_c}} \left(\sqrt{1 - \frac{4b}{c^2} \alpha \frac{p-p_c}{p_c}} \pm 1 \right). \quad (17)$$

Очевидно, что корни уравнения (16) существуют при условии

$$p \leq \tilde{p} = p_c \left(1 + \frac{c^2}{4\alpha b} \right) \geq p_c.$$

Таким образом, в этом случае имеется интервал давлений $[p_c \dots \tilde{p}]$, в котором существуют все три корня. При этом на интервале от нуля до p_c устойчивы корни φ_+ и φ_- , которые соответствуют упорядоченному состоянию с положительным и отрицательным значениями параметра порядка. На интервале $[p_c \dots \tilde{p}]$ устойчивы корни φ_{\pm} и φ_0 , которые соответствуют упорядоченному и неупорядоченному состояниям, а корень φ_- неустойчив. При давлениях выше \tilde{p} остается единственный (устойчивый) корень φ_0 , который соответствует неупорядоченному состоянию. График зависимости равновесных значений параметра порядка от температуры изображен на рис. 6.

Отметим, что отрицательные значения параметра порядка лишены физического смысла. Для того чтобы они не возникали при описании реальной задачи, достаточно рассматривать значения p_c ниже атмосферного давления, до которого осуществлялась разгрузка в реальном эксперименте. В то же вре-

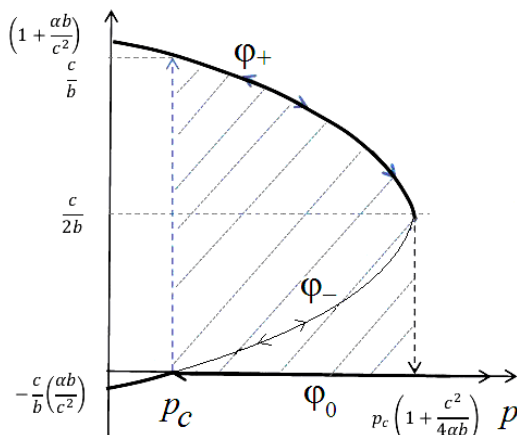


Рис. 6. Барическая зависимость параметра порядка при $c \neq 0$ при условии $4ab/c^2 \ll 1$. Имеются две ветви и область размытия фазового перехода. Стрелками показаны возможные направления циклического процесса

мя вопрос о возможности сохранения аморфного состояния для рассматриваемого материала в вакууме остается открытым, поскольку таких экспериментов не проводилось. Можно отметить, что и в этом случае соответствующим выбором зависимости коэффициента a от давления, например в виде

$$a(p) = -\beta - \alpha \frac{p}{p_c} \quad (18)$$

(сравнить с выражением (12)), можно всегда добиться устойчивых отрицательных значений параметра порядка при положительных коэффициентах α и β .

Если система находится в неупорядоченном состоянии при давлениях выше \tilde{p} , то при декомпрессии она будет оставаться в нем вплоть до давления p_c . При давлении p_c неупорядоченное состояние теряет свою устойчивость, и система в зависимости от случайной флуктуации переходит либо в состояние ϕ_+ , либо в состояние ϕ_- (рис. 6). Как будет протекать обратный процесс при компрессии, зависит от того, в каком начальном состоянии находится система. В случае упорядоченного состояния ϕ_+ при компрессии от нуля система имеет убывающий с изменением температуры параметр порядка, который остается равновесным даже при температуре выше, чем p_c (переходить в неупорядоченное состояние причин нет, так как эти состояния разделены барьером). Однако в точке \tilde{p} данный корень, оставаясь конечным, теряет устойчивость, и система скачком переходит в неупорядоченное состояние $\phi_0 = 0$. Таким образом, имеет место гистерезис параметра порядка (рис. 6).

Если изначально система при нулевом давлении находится в упорядоченном состоянии ϕ_- , то при компрессии величина параметра порядка так же, как и в предыдущем случае, убывает по абсолютной величине, но до точки \tilde{p} система не доходит, а параметр порядка обращается в нуль в точке p_c . Поскольку эта точка является неустойчивой и для данного состояния ϕ_- , и для неупорядоченного ϕ_0 , при медленной компрессии система спонтанно переходит в состояние ϕ_+ , а далее эволюционирует по тому же сценарию, что и в предыдущем случае. Если систему при прохождении точки p_c пресовать быстро, то она может успеть проскочить точку неустойчивости, попасть в область притяжения устойчивого неупорядоченного состояния ϕ_0 и оставаться в нем при дальнейшей компрессии (рис. 6).

При декомпрессии давление p_c является точкой бифуркации. Система в этой точке может попасть и на кривую ϕ_- , и на кривую ϕ_+ . Однако при таком давлении фаза ϕ_+ уже обладает достаточной устойчивостью, в то время как фаза ϕ_- только начинает формироваться. Поэтому переход в фазу ϕ_+ (основное состояние) при медленной декомпрессии будет осуществляться с подавляющей вероятностью.

Будем полагать, что между параметрами модели выполняется условие $4\alpha b/c^2 \ll 1$, т.е. давление структурного перехода намного больше p_c , и практически весь цикл находится под петлей. Обратный переход в кубичес-

кую фазу происходит при давлении p_c , т.е. при декомпрессии устойчивой является аморфная фаза вплоть до p_c . Падение давления ниже p_c сопровождается незначительным увеличением параметра порядка, хотя в этом интервале его можно считать равным единице. Однако в интервале давлений от $p_c(1 + c^2 / 4\alpha b)$ вплоть до точки перехода параметр порядка уменьшается ровно в два раза, после чего становится равным нулю. Этим и объясняется сохранение аморфной фазы вплоть до низких значений давления.

Отметим, что явление аморфизации может быть также объяснено в рамках модели ϕ^6 [16].

4. Структурно-магнитные фазовые переходы в сплавах Гейслера

С учетом магнитного и смешанного, магнитного и структурного вкладов свободная энергия (1) для сплавов Гейслера имеет вид [4]:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \\ + B_2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2)\right) + \\ + \frac{1}{2}\alpha(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4}\delta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2), \end{aligned} \quad (19)$$

где m_1, m_2, m_3 и m – компоненты и модуль вектора намагниченности.

Смешанные члены в (19) представляют собой инварианты кубической симметрии и отвечают за взаимодействие между структурными и магнитными параметрами порядка. Температурная зависимость осуществляется через коэффициенты при вторых степенях структурного (см. формулу (3)) и магнитного параметров порядка:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (20)$$

где α_0 – некоторая новая постоянная, T_C – температура Кюри.

Взаимное влияние структурного и магнитного упорядочения на характер фазовых переходов будем рассматривать при следующих параметрах модели: $B_2 = 0.02 \text{ J/m}^3$, $\alpha_0 = 1 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$, $\delta = 1 \text{ J/m}^3$, $K = -1 \text{ J/m}^3$. Структурные параметры были приведены выше. Температуру выберем равной 250 К, чтобы при температуре структурного фазового перехода 150 К магнитный порядок был значительным и мог влиять на его протекание.

Кинетические кривые при охлаждении сплава, начиная с температуры 270 К, приведены на рис. 7. В отличие от рис. 5,а, здесь знаки обоих структурных параметров противоположны, что соответствует трифуркации системы при фазовом переходе в пользу минимума 3 (см. рис. 1). В остальном поведение кинетических кривых согласуется между собой с учетом большего масштаба температурного интервала на рис. 7, из-за чего тонкая структура флуктуаций не просматривается.

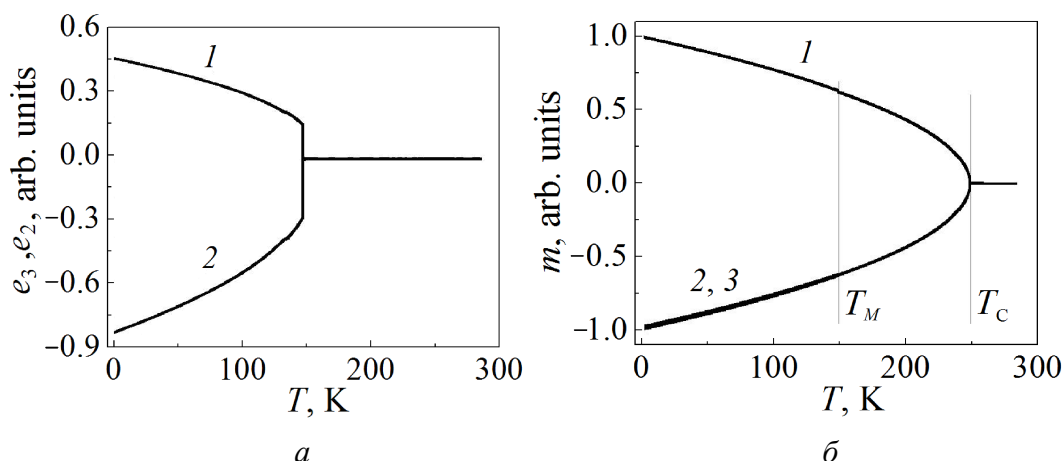


Рис. 7. Температурные зависимости структурных (а: кривые 1, 2 – соответственно для e_2 , e_3) и магнитных (б: кривые 1, 2, 3 – соответственно для m_1 , m_2 , m_3) параметров порядка при охлаждении

Кинетические кривые для компонент намагниченности свидетельствуют о том, что при температурах ниже T_C магнитный момент ориентируется вдоль одной из четырех главных диагоналей куба (все три компоненты равны по абсолютной величине, рис. 7,б). Однако в момент прохождения точки структурного фазового перехода ниже температуры T_M кривые для компонент намагниченности «расщепляются» (рис. 7,б и в увеличенном масштабе рис. 8).

В заключение рассмотрим, как изменится протекание спонтанных переходов при фиксированной температуре 155 К, лежащей в области лабильности высоко- и низкосимметричной фаз (рис. 9). Сравнивая рис. 9,а с рис. 4, можно отметить, что посещение в результате спонтанных переходов минимума 1 потенциала (см. рис. 1) стало значительно реже, что свидетельствует о частичном снятии вырождения в пользу минимумов 2 и 3 за счет влияния наведенного магнитного поля.

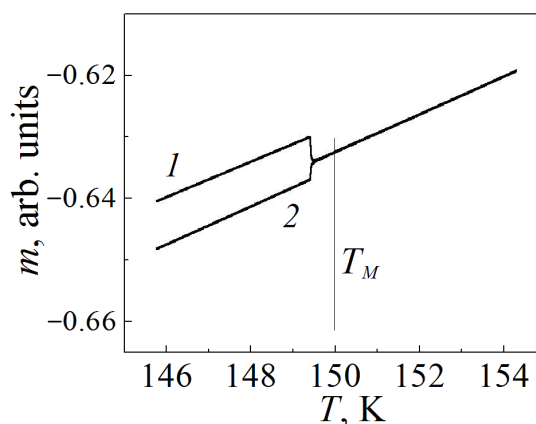


Рис. 8. Расщепление кривых для компонент намагниченности: кривые 1, 2 – соответственно для m_2 , m_3

Кроме того, аналогичный вывод данных компьютерного эксперимента на плоскость магнитных моментов показывает, что ориентация магнитного момента имеет характер, аналогичный структурному параметру порядка. На рис. 9,б просматривается формирование вокруг главной оси куба (точнее, после перехода уже тетраэдра) трех выделенных направлений, которые наиболее часто посещаются в процессе флуктуаций. В данном случае спонтанный структурный переход предопределяет переход между указанными со-

стояниями намагниченности. Отметим, что последние являются зеркальными по отношению к структурным состояниям.

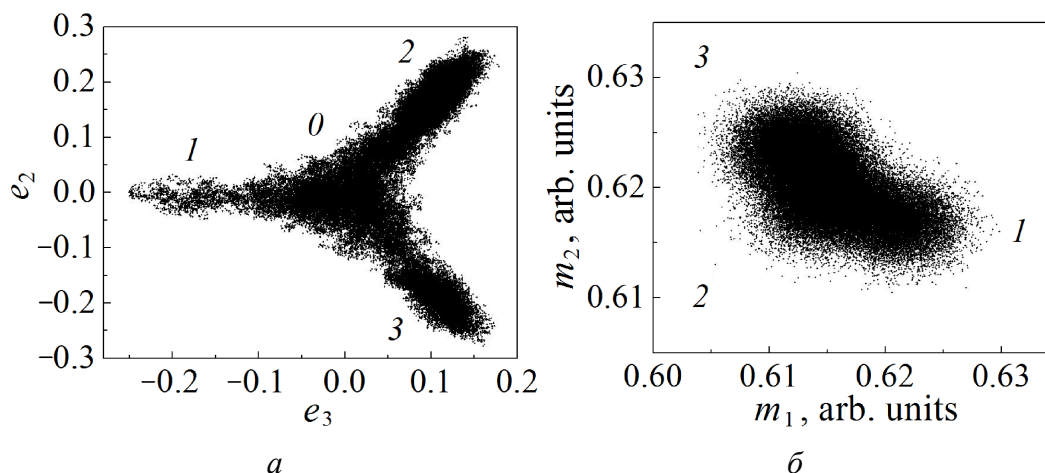


Рис. 9. Кинетика спонтанных (флуктуационных) переходов между различными минимумами потенциала в области лабильности при температуре 155 К: *а* – для структурных параметров порядка на плоскости e_2 – e_3 , *б* – для компонент намагниченности на плоскости m_1 – m_2

Таким образом, каждое структурное состояние в низкосимметричной фазе может сопровождаться тремя дополнительными магнитными состояниями, что приводит к большому разнообразию состояний (24 вида) системы в целом, между которыми возможны эффекты переключения.

5. Заключение

1. По причине того, что межмартенситные потенциальные барьеры значительно превышают барьеры, разделяющие аустенитный и мартенситные минимумы, переходы между мартенситными состояниями осуществляются не напрямую, а опосредованно через промежуточное аустенитное состояние. Системе более выгодно вначале восстановить кубическую симметрию, а лишь потом перейти в одно из трех мартенситных состояний.

2. Снятие энергетического вырождения за счет влияния спонтанного магнитного поля приводит к большому разнообразию структурно-магнитных состояний (тонкая структура), что открывает дополнительные возможности для управления эффектом памяти формы и кодирования информации в таких сплавах за счет внешних магнитных, механических и тепловых воздействий.

1. V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko, Scripta Metall. Mater. **33**, 1239 (1995).
2. A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner, Phys. Rev. **B54**, 15045 (1996).
3. А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, И.Е. Дикитейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров, В.Д. Бучельников, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).

4. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
5. *В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева*, ФТТ **57**, 43 (2015).
6. *J.A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, Y.I. Chumlyakov*, Acta Mater. **60**, 6883 (2012).
7. *Д.С. Кучин, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько, К. Розатский, Я. Цвик*, Сборник трудов Международной конференции «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах», 6–9 сентября 2017 г., Махачкала, с. 145–148.
8. *А.В. Вашковский, В.С. Стальмахов, Ю.П. Шараевский*, Магнитостатические волны в электронике сверхвысоких частот, Изд-во СГУ, Саратов (1993).
9. *С.Б. Убизский, Л.П. Павлык, Е. Христофору*, Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Физика» **19**, № 1, 68 (2006).
10. *V.F. Shkar, V.N. Spiridonov, I.G. Salkov, V.V. Morenko*, Proc. of the European Conference Physics of Magnetism 2011 (PM'11), Poznan, June 27–July 1, 2011.
11. *Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников*, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984).
12. *Ю.М. Гуфан*, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
13. *И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк*, УФН **179**, 1047 (2009).
14. *M.A. Fradkin*, Phys. Rev. **B50**, 16326 (1994).
15. *И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, И.А. Троян, Р.А. Садыков*, Письма в ЖЭТФ **82**, 797 (2005).
16. *Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов*, Вестник Челябинского государственного университета № 22(377), вып. 21, 15 (2015).

L.S. Metlov, V.D. Poimanov

STRUCTURAL AND MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN MATERIALS OF CUBIC STRUCTURE

Structural and magnetic phase transitions in materials of cubic structure are considered by the example of the Heusler alloys and yttrium iron garnet. It is established that the structural phase transition in Heusler alloys at a fall of temperature and magnetic phase transition in yttrium iron garnet at magnetic field reduction in the saturated state are realised with following the same scenario (trifurcation, polyfurcation). Fluctuational mechanism of the transitions is detected. Effect of magnetization curve splitting at the structural phase transition is revealed. The structural phase transition in yttrium iron garnet is described as the first order phase transition from the cubic symmetry to a higher symmetry of amorphous state.

Keywords: structural phase transitions, magnetic phase transition, Curie temperature, temperature of martensite transition, high-symmetry phase, low-symmetry phase, order parameters

Fig. 1. Topology of thermodynamic potential relief at temperature $T = T_M$

Fig. 2. Thermodynamic potential: a – along the radius in direction of minimum l (see Fig. 1) at temperature T_{eq} ; 0 , l – minima of high-symmetry and low-symmetry phases,

respectively, 2 – the separating maximum; δ – along the circle around the centre of plane e_2 – e_3 that passes across the minima of low-symmetry phase 1 and across the maximum 2 separating high-symmetry and low-symmetry minima. The angles φ : 1 – 180°, 2 – 60°, 3 – 300° suit the minima numbered in Fig. 1

Fig. 3. Kinetics of spontaneous (fluctuation) transitions between different minima of the potential within the lability region at the temperature of 155 K: 1, 2, 3 – the states related to the minima of the free energy in Fig. 1; 0 – austenitic state of A-type

Fig. 4. Spontaneous (fluctuation) transitions between different minima of free energy at the temperature of 155 K on plane e_2 – e_3

Fig. 5. Temperature dependences of structural order parameters at cooling (a) and heating (b): curves 1 and 2 are related to e_2 and e_3 , respectively

Fig. 6. Baric dependence of the order parameter at $c \neq 0$ and $4ab / c^2 \ll 1$. Two branches and a region of phase transition tailing are registered. The arrows show possible directions of a cyclic process

Fig. 7. Temperature dependences of structural (a: curves 1, 2 are related to e_2 , e_3) and magnetic (b: curves 1, 2, 3 correspond to m_1 , m_2 , m_3 , respectively) order parameters at cooling

Fig. 8. Splitting of curves for magnetization components: curves 1, 2 correspond to m_2 , m_3

Fig. 9. Kinetics of spontaneous (fluctuation) transitions between different minima of potential within the lability region at the temperature of 155 K: a – for the structural order parameters on plane e_2 – e_3 , b – for magnetization components on plane m_1 – m_2

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 81.10.Aj

О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СКОРОСТЕЙ НАГРЕВА

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

Статья поступила в редакцию 25 октября 2017 года

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенографии исследована кинетика кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в широком (5–200 K/min) диапазоне скоростей нагрева. Впервые установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к практически линейному возрастанию ширины температурного диапазона кристаллизации от 9.5 до 24.7 K. С использованием уравнений классической теории кристаллизации и приближенного аналитического кинетического уравнения неизотермической кристаллизации проведен анализ экспериментальных данных. Показано, что кристаллизация стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ протекает по механизму стационарного гомогенного зарождения и роста, контролируемого диффузией на межфазной границе. Определена температурная зависимость удельной свободной энергии границы раздела зародыш–аморфная фаза. Установлено, что наблюдаемое увеличение температурного интервала превращения и снижение объемной плотности центров с ростом скорости нагрева обусловлены тем, что в исследуемом диапазоне температур скорость зарождения имеет более слабую температурную зависимость по сравнению со скоростью роста.

Ключевые слова: металлическое стекло, кинетика кристаллизации, непрерывный нагрев, классическая теория кристаллизации, скорости зарождения и роста кристаллов

1. Введение

Закономерности кристаллизации металлических стекол, впервые полученных в 1960 г. [1], являются объектом многочисленных исследований на протяжении последних 50 лет. Наряду с практической ценностью результаты исследований кристаллизации важны с фундаментальной точки зрения, поскольку углубляют представления о механизмах зарождения и роста кристаллов в условиях, далеких от равновесия, создавая предпосылки для корректировки существующих и разработки новых теоретических моделей изучаемых процессов. Последняя задача представляется особенно актуальной, поскольку теоретический базис для анализа зарождения и роста кристаллов в стеклах, а также кинетики их кристаллизации включает уравнения, разработанные еще к середине прошлого века для описания процесса кристаллизации расплавов [2,3]. Несмотря на то, что многочисленными исследованиями было установлено, что совокупность этих моделей, получивших название

«классической теории кристаллизации», корректно характеризует основные закономерности процессов формирования кристаллических фаз в стеклах [4,5], имеется целый ряд экспериментальных результатов, трактовка которых в рамках классической теории носит противоречивый характер [5].

Основные причины упомянутых противоречий в применении классической теории к описанию кристаллизации стекол не только заключаются в приближенном характере уравнений, выведенных для условий малых отклонений от равновесия, но также связаны с неопределенностью значений физических величин, входящих в уравнения, и их температурных зависимостей. К сожалению, до настоящего времени некоторые из этих величин (коэффициент диффузии и удельная свободная энергия поверхности раздела зародыш/матрица) невозможно оценить ни экспериментально, ни теоретически ввиду отсутствия адекватных теоретических моделей, и единственным путем их оценки остается сопоставление экспериментальных результатов по кинетике кристаллизации и структуре закристаллизованных стекол с расчетными данными.

Существенное ограничение такого подхода к оценке значений параметров моделей заключается в том, что используемое в этой процедуре простое аналитическое уравнение кинетики кристаллизации было выведено в работе Колмогорова [6] и несколько позднее в работах Джонсона и Мэла [7] и Аврами [8] (модель КДМА) для изотермического процесса. Однако с экспериментальной точки зрения более удобными являются измерения в условиях нагрева с постоянной скоростью, поскольку они обеспечивают более высокую точность, требуют меньше времени и не содержат неопределенностей, связанных с временем прогрева образца до температуры выдержки.

К сожалению, анализ [9] показал, что кинетика процесса кристаллизации, идущего по механизмам зарождения и роста, может быть описана либо численно, либо приближенным аналитическим выражением. Невозможность строгого аналитического описания в общем виде кинетики неизотермической кристаллизации обусловлена различием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов в диапазоне от температуры плавления T_m до температуры стеклообразного перехода T_g . С другой стороны, металлические стекла кристаллизуются в относительно узком (как правило, $(0.5-0.6)T_m$) температурном диапазоне, в котором скорости зарождения I и роста U кристаллов являются возрастающими функциями температуры.

Учитывая это обстоятельство и характер изменений функций $I(T)$ и $U(T)$, в работе [10] авторы получили относительно простое приближенное аналитическое уравнение, описывающее изменения доли закристаллизованного объема в стеклах в процессе нагрева с постоянной скоростью. Кроме того, в работах [10,11] на основе полученного уравнения на примере металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ апробирована методика, с помощью которой оценены значения параметров, входящих в классические уравнения для $I(T)$ и $U(T)$.

Несмотря на разумное согласие рассчитанных скоростей зарождения в стеклах $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ с оценками, приведенными в литературе, в

работах [10,11] форма кинетических кривых $X(T)$, построенных по результатам измерения электросопротивления, не анализировалась, а использовались только значения температур, соответствующих максимуму скорости кристаллизации. Такой подход не позволил в полной мере оценить корректность приближенной аналитической модели неизотермической кристаллизации и установить возможные изменения механизма кристаллизации исследованных стекол в широком диапазоне скоростей нагрева.

Для решения отмеченных проблем в настоящей работе проведен анализ кинетических кривых кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, полученных методом ДСК в диапазоне скоростей нагрева 5–200 K/min. Отметим, что калориметрические измерения наиболее адекватно отражают изменения доли закристаллизованного объема в процессе нагрева образца или при изотермической выдержке [9].

2. Методика получения и исследования образцов

Для приготовления сплава с номинальным составом $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ использовали химически чистые элементы (Fe, Ni, B), которые впоследствии сплавляли с изготовленной ранее лигатурой $\text{Fe}_{73}\text{P}_{27}$. Образцы с аморфной структурой получали в форме лент толщиной 20–25 μm методом спиннингования расплава в атмосфере Ar путем литья струи расплава на массивный медный валок диаметром 0.3 m, вращающийся с линейной скоростью 30 m/s.

Структурные изменения, происходящие в аморфных лентах, подвергнутых непрерывному нагреву до различных температур, изучали методом рентгенографии (ДРОН-3М в Co K_α -излучении).

Данные по кинетике неизотермической кристаллизации образцов были получены по термограммам ДСК, измеренным на дифференциальном сканирующем калориметре DSC7 Perkin Elmer со скоростями нагрева в диапазоне от 5 до 200 K/min. Температурный интервал кристаллизации при различных скоростях нагрева определяли, как показано на рис. 1. На кривых ДСК в точках перегиба для начала и завершения процесса кристаллизации строили касательные, которые в точках пересечения с фоном определяют температуры начала T_{ons} и конца T_f кристаллизации. Разность этих температур принимали в качестве температурного интервала кристаллизации.

Для определения термической инерции калориметра в диапазоне скоростей нагрева 10–160 K/min были проведены измерения температуры Кюри T_C порошка чистого (99.999%) никеля. На температурной зависимости теплового потока скачок теплоемкости, обусловленный ферромагнитным переходом второго рода, проявляется в виде слабого эндотермического максимума. Как видно из рис. 2, измеренные значения T_C хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, экстраполяция которой к нулевой скорости нагрева дает значение 357°C, близкое к приведенному в [12] значению $T_C = 358^\circ\text{C}$ для никеля высокой чистоты.

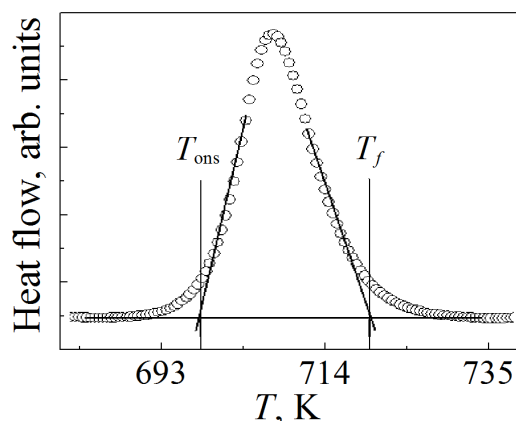


Рис. 1. Схема определения температурного интервала кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скорости нагрева 160 K/min

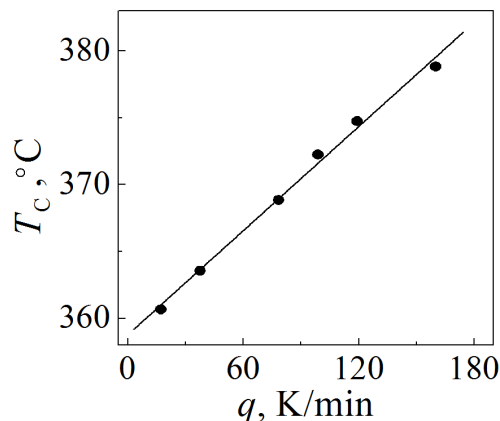


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри T_C никеля от скорости нагрева q

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные в работе быстроохлажденные ленты сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ по данным рентгенографического анализа имеют аморфную структуру (рис. 3). Процесс кристаллизации протекает в одну стадию (рис. 4), в ходе которой происходит одновременное формирование двух фаз: кристаллов ГЦК-твердого раствора и интерметаллида $(\text{Fe,Ni})_3(\text{P,B})$ с тетрагональной структурой (см. рис. 3). Наблюдаемые особенности процесса перехода в кристаллическое состояние характерны для эвтектического типа кристаллизации [4], экспериментально установленного для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [12].

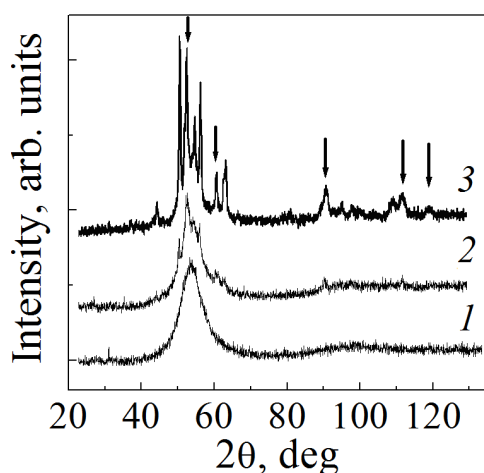


Рис. 3. Дифрактограммы ленты $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в исходном (1), частично (2) и полностью (3) кристаллическом состояниях. Стрелками отмечены линии ГЦК-твердого раствора на основе $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$, остальные рефлексы принадлежат интерметаллиду $(\text{FeNi})_3\text{PB}$

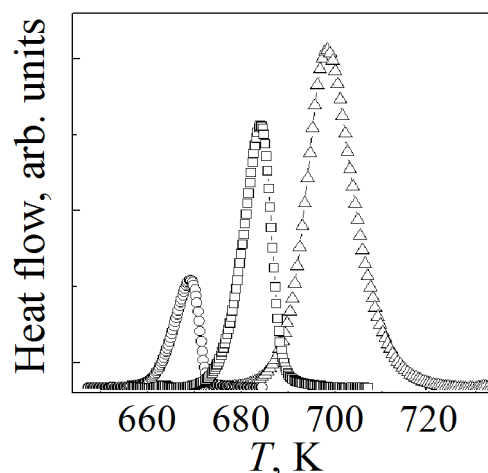


Рис. 4. Фрагменты кривых ДСК, полученных при разных скоростях нагрева q , K/min: \circ – 10, \square – 40, \triangle – 160

Анализ ДСК-термограмм показал, что с ростом скорости нагрева от 5 до 200 K/min температурный диапазон процесса кристаллизации увеличивается от 9.5 до 24.7 K (рис. 5). Для выяснения причины этого эффекта было проведено сравнение кинетических кривых, построенных путем интегрирования экспериментально измеренных ДСК-термограмм, с расчетными кривыми $X(T)$.

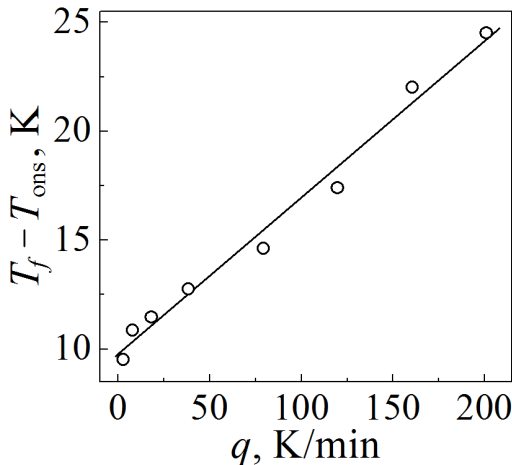


Рис. 5. Зависимость температурного интервала кристаллизации сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ от скорости нагрева

Кинетические кривые кристаллизации аморфной фазы рассчитывали в рамках классической теории, которая, как отмечалось выше, удовлетворительно описывает основные особенности процесса кристаллизации стекол [4,10,11,13]. Ввиду того, что кристаллизация металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ протекает по механизму гомогенного зарождения и линейного роста [13], для описания кинетики этого процесса было использовано уравнение Колмогорова, которое для изотермического процесса имеет вид [6]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}IU^3t^4\right), \quad (1)$$

где I и U – скорости соответственно зарождения и роста кристаллов, t – время.

Как было показано в работе [10], кинетика кристаллизации в условиях нагрева с постоянной скоростью q может быть описана аналогичным выражением, в котором реальное время заменяется выражением $t_{\text{eff}}(T) = T^2/(qQ)$, имеющим физический смысл эффективного времени неизотермического термически активированного процесса с энергией активации Q :

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}IU^3t_{\text{eff}}^4(T)\right). \quad (2)$$

Температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов рассчитывали с помощью классических уравнений для гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [2,10,13]:

$$I(T) = \frac{N_0 D(T)}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2(T)}\right), \quad (3)$$

$$U(T) = \frac{D(T)}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right], \quad (4)$$

где N_0 – число атомов в единице объема; $D(T) = D_0 \exp(-Q/T)$ – коэффициент диффузии на границе раздела кристалл–аморфная фаза; a_0 – расстояние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру; σ – удельная свободная энергия границы раздела; $\Delta G(T)$ – разность термодинамических потенциалов исходной и кристаллической фаз; V_m – молярный объем аморфной фазы; k – постоянная Больцмана; R – универсальная газовая постоянная.

Для описания изменений термодинамической движущей силы зарождения в настоящей работе было использовано соотношение Томсона–Спейпена [14]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)}, \quad (5)$$

где ΔH_m – теплота плавления при температуре T_m .

Для расчетов кривых $X(T)$ по комбинации соотношений (2)–(5) были использованы значения параметров, взятые из литературных источников [10,15]: $N_0 = 8.9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $a_0 = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $T_m = 1180 \text{ К}$, $\Delta H_m = 10270 \text{ Дж/моль}$, $V_m = 6.77 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, $D_0 = 1.31 \cdot 10^{10} \text{ м}^2/\text{с}$, $Q = 43800 \text{ К}$. Единственным неизвестным параметром, входящим в уравнение (5), оставалась удельная свободная энергия границы раздела σ , численное значение которой определяли путем сопоставления расчетных кинетических кривых с экспериментально найденными изменениями доли превращенного объема для каждой скорости нагрева (рис. 6).

Как видно из рис. 6, расчетные кинетические кривые хорошо аппроксимируют форму экспериментальных, за исключением незначительных расхождений на завершающих стадиях кристаллизации при скоростях нагрева выше 40 К/мин . Это свидетельствует о применимости уравнения (2) для описания кинетики кристаллизации стекол при нагреве с постоянной скоростью. Подгонка показала, что температурный интервал перехода существенно зависит от значений параметра σ , величина которого в кубе входит в показатель экспоненты уравнения (3) для скорости зарождения. Полученные в результате подгонки значения удельной свободной энергии лежат в пределах от $\sigma = 0.1581 \text{ Дж/м}^2$ при скорости нагрева $q = 5 \text{ К/мин}$ до $\sigma = 0.1616 \text{ Дж/м}^2$ при $q = 200 \text{ К/мин}$. Эти значения по абсолютной величине согласуются с оценками, приведенными в литературе: $0.140\text{--}0.220 \text{ Дж/м}^2$ [13] и $0.160\text{--}0.161 \text{ Дж/м}^2$ [15], и удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью $\sigma(T) = (0.1035 \pm 0.05) + (8.19 \pm 0.8) \cdot 10^{-5} T$ (рис. 7).

Оценки температурного диапазона процесса кристаллизации, проведенные по методике, показанной на рис. 1, по расчетным кинетическим кривым, показали, что с увеличением скорости нагрева разность $T_f - T_{\text{ons}}$ монотонно возрастет от 11.5 до 16.7 К , что разумно согласуется с экспериментальными оценками, представленными на рис. 5.

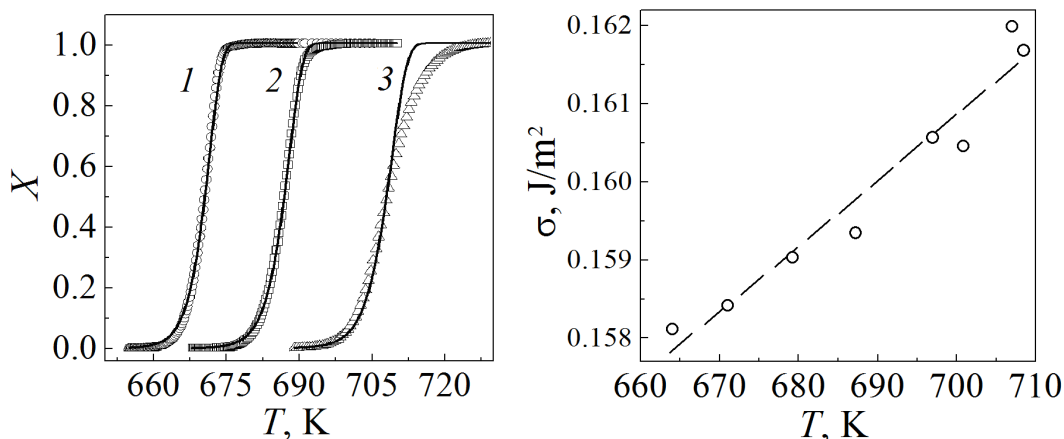


Рис. 6. Кинетические кривые кристаллизации сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при разных скоростях нагрева q , K/min: 1 – 10, 2 – 40, 3 – 160; символы – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (2)–(5)

Рис. 7. Температурная зависимость удельной энергии границы раздела кристалл–аморфная фаза сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в исследованном диапазоне скоростей нагрева. Штриховая линия – результат подгонки методом наименьших квадратов

С целью дополнительной проверки корректности использованных соотношений и оценки механизма кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при различных скоростях нагрева экспериментальные кинетические кривые были представлены в так называемых координатах Аврами [2,8]. Для этого обобщенное уравнение кинетики изотермической кристаллизации

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right] \quad (6)$$

(где K – кинетическая постоянная, а n – показатель Аврами, определяющий механизм кристаллизации) было записано для условий нагрева с постоянной скоростью. Кинетическая константа выражена через характерное время кристаллизации $K = t_{\text{cr}}^{-1} = \left(\frac{3}{\pi I(T)U^3(T)}\right)^{1/4}$ [10], а реальное время заменено эффективным. В таком случае уравнение (2) имеет вид

$$X(T) = 1 - \exp\left(-t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}}\right)^n, \quad (7)$$

а кинетическая кривая $X(T)$, представленная в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln(t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}})$, должна иметь вид прямой линии с наклоном n .

На рис. 8 в качестве примера приведена экспериментальная кинетическая кривая кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скорости нагрева 40 K/min в диапазоне X (0.1–0.9), построенная в координатах Аврами. Как видно из рисунка, график Аврами представляет собой прямую линию, наклон которой $n = 4.02 \pm 0.05$. Полученное значение n характерно для процесса кристал-

таллизации по механизму стационарного зарождения и линейного трехмерного роста (контролируемого диффузией на межфазной границе [2]), который был ранее установлен для исследуемого аморфного сплава [13]. Наклон графиков Аврами кинетических кривых кристаллизации при других скоростях нагрева также оказался близким к 4, что свидетельствует о неизменности механизма кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в исследованном диапазоне скоростей нагрева.

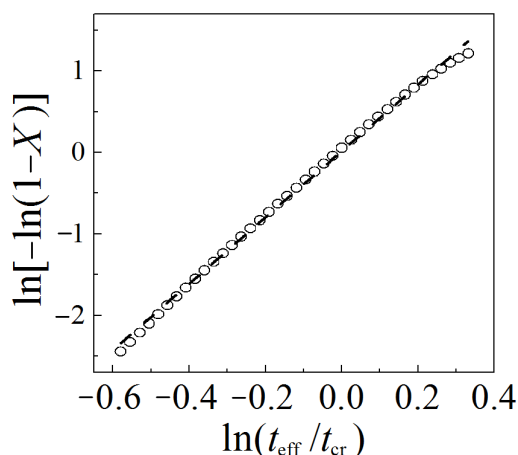


Рис. 8. Кинетическая кривая кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скорости нагрева 40 K/min, построенная в координатах Аврами по уравнению (7). Линией показана линейная аппроксимация методом наименьших квадратов

Представлялось интересным проанализировать влияние скорости нагрева на структуру закристаллизованных образцов. В качестве структурного параметра в настоящей работе была рассчитана объемная плотность кристаллов

$$N(T) = \frac{1}{q} \int_{300}^T I(T)(1 - X(T))dT. \quad (8)$$

Расчеты с использованием приведенных выше значений параметров, результаты которых проиллюстрированы на рис. 9, показали, что при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 K/min объемная плотность кристаллов убывает примерно на порядок величины от $7.3 \cdot 10^{18}$ до $7.2 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Отметим, что как характер структурных изменений, так и расчетные значения N по порядку величины согласуются с экспериментальными оценками, выполненными в работе [15], в которой установлено, что с увеличением скорости нагрева от 1.25 до 264 K/min плотность зерен в закристаллизованных образцах стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ снижается от $2.6 \cdot 10^{18}$ до $7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

Из приведенных результатов следует, что приближенное уравнение (2) может быть использовано для описания кинетики неизотермической кристаллизации стекол. Анализ, выполненный в рамках этой модели, показал, что уменьшение объемной плотности закристаллизованных зерен с возрастанием скорости нагрева обусловлено повышением роли процесса роста кристаллов (более сильной температурной зависимостью по сравнению со скоростью зарождения), следствием чего является увеличение температурного диапазона кристаллизации.

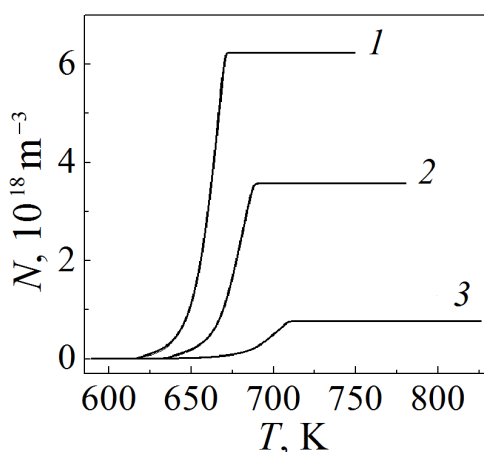


Рис. 9. Изменения объемной плотности кристаллов в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при разных скоростях нагрева q , K/min: 1 – 10, 2 – 40, 3 – 160 (расчет выполнен по уравнению (8))

4. Выводы

1. Впервые установлено, что при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 K/min ширина перехода сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в кристаллическое состояние линейно возрастает.

2. Показано, что кинетика кристаллизации исследуемого сплава в условиях непрерывного нагрева достаточно хорошо описывается классическим уравнением Колмогорова, адаптированным для неизотермических условий в предположении механизма стационарного гомогенного зарождения и роста, контролируемого диффузией на межфазной границе.

3. Подгонка с использованием ряда приведенных в литературе параметров модели показала, что согласие расчетных и экспериментальных данных достигается в предположении, что величина удельной свободной энергии границы раздела зародыш–аморфная фаза описывается линейной зависимостью $\sigma(T) = 0.1035 + 8.19 \cdot 10^{-5} T$ J/m².

4. Наблюдаемые снижение объемной плотности центров и увеличение температурного интервала превращения с увеличением скорости нагрева объясняются тем, что в исследуемом диапазоне температур превращения скорость зарождения изменяется гораздо слабее скорости роста.

Авторы благодарят д-ра физ.-мат. наук В.И. Ткача за предоставленные данные калориметрических исследований.

1. W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Nature **187**, 869 (1960).
2. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
3. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
4. У. Кестер, У. Герольд, в кн.: Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация, Г.-Й. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 325–371.

5. K.F. Kelton, Solid State Physics **45**, 75 (1991).
6. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
7. W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. AIME **135**, 416 (1939).
8. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
9. D.W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids **30**, 301 (1979).
10. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
11. В.И. Ткач, А.И. Лимановский, В.Ю. Каменева, Металлофиз. новейшие технол. **21**, 15 (1999).
12. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
13. D.G. Morris, Acta Metall. **29**, 1213 (1981).
14. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **22**, 1855 (1979).
15. V.I. Tkatch, Int. J. Non-Equilib. Process. **10**, 339 (1998).

O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov

KINETICS OF THE $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ AMORPHOUS ALLOY CRYSTALLIZATION IN A WIDE RANGE OF HEATING RATES

The crystallization kinetics of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass in a wide heating range of 5–200 K/min has been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction methods. It has been found for the first time that the temperature range of crystallization linearly increases from 9.5 to 24.7 K with the heating rate rising. The analysis of the experimental data has been performed by using the equations of the classical crystallization theory and the approximate analytical kinetical equation of non-isothermal crystallization. It has been shown that crystallization of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass takes place by the mechanism of the steady-state homogeneous nucleation and the interface diffusion controlled growth. The temperature dependence of the specific free energy of the crystal-amorphous phase interface has been determined. It has been established that the registered extension of the temperature range of transformation and reduction of the volume density of crystals with the heating rate increase is caused by a weaker temperature dependence of the nucleation rate compared with that of growth rate in the temperature range investigated.

Keywords: metallic glass, crystallization kinetics, continuous heating, classical theory of crystallization, rates of crystal nucleation and growth

Fig. 1. Schematic diagram of the crystallization temperature range determination in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass at the heating rate of 160 K/min

Fig. 2. The heating rate dependence of Curie temperature

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ribbon in as-quenched (1), partially (2) and fully crystallized (3) states. The arrows indicate Bragg reflections from the fcc γ -(Fe,Ni) solid solution, the rest lines belong to the $(\text{FeNi})_3(\text{PB})$ intermetallic compound

Fig. 4. Fragments of the DSC curves obtained at varied heating rate q , K/min: \circ – 10, \square – 40, \triangle – 160

Fig. 5. Heating rate dependence of the temperature crystallization range of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy

Fig. 6. Kinetic crystallization curves of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass at the heating rates of 10, 40 and 160 K/min; the symbols show the experimental data, the lines are fitted by equations (2)–(5)

Fig. 7. Temperature dependence of specific energy of the crystal-amorphous phase interface in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy in the range of heating rates investigated. The dashed line shows the least squares best fit

Fig. 8. Kinetic crystallization curve of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass at the heating rate of 40 K/min presented in the Avrami coordinates according to Eq. (7). The dashed line shows the least squares linear best fit

Fig. 9. Changes of the volume density of crystals formed in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ glass at the heating rates of 10, 40 and 160 K/min calculated by Eq. (8)

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

В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Д.А. Гуров

СПЕКТР ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ЦЕПОЧКЕ МИКРОПОР В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2017 года

Исследован спектр электромагнитных возбуждений в цепочке микропор. Показано, что в результате однородных упругих деформаций неидеальной 1D-решетки микропор, содержащих квантовые точки, можно добиться необходимого изменения энергетической структуры спектра элементарных возбуждений системы.

Ключевые слова: 1D-решетка микропор-резонаторов, электромагнитные возбуждения, квантовые точки, однородная деформация

1. Введение

Возможность получения так называемого «медленного» света [1] имеет большие перспективы применения при создании устройств квантовой обработки оптической информации. Эффект уменьшения групповой скорости продемонстрирован, например, в различных типах твердотельных многослойных полупроводниковых структур [2], а также в системе связанных волноводных оптических резонаторов [3,4]. При этом ключевую роль в уменьшении групповой скорости в фотонных структурах с запрещенной зоной играют так называемые темные и светлые поляритоны, представляющие собой композицию фотонных состояний внешнего электромагнитного поля и макроскопических (когерентных) возмущений двухуровневой атомной среды.

Особую актуальность в настоящее время приобрели исследования в области фотоники несовершенных структур. В частности, работы авторов посвящены изучению дисперсии поляритонных и экситоноподобных электромагнитных возбуждений в неидеальной решетке связанных микрорезонаторов [5–7]. Отметим при этом важность исследований, связанных с модификацией физических свойств материала в результате внешних воздействий (например, упругой деформации [8]), с возможностью контролировать распространение электромагнитных возбуждений в полученных композитных структурах.

Исходя из представлений о неидеальных фотонных решетках, авторы рассмотрели топологически упорядоченную систему пор – туннельно-связанных микрорезонаторов. Выполнено численное моделирование спектра электро-

магнитных возбуждений в неидеальной решетке связанных микропор-резонаторов, содержащих квантовые точки. Показано, что введением в исследуемую систему определенных дефектов и/или в результате управляемого внешнего воздействия можно добиться обусловленных перестройкой исследуемой структуры изменений энергетического спектра элементарных электромагнитных возбуждений и оптических свойств материала.

В данной работе на основе представлений о фотонных структурах [5–7] рассмотрен неидеальный одномерный поляритонный кристалл – цепочка топологически упорядоченных микропор (туннельно-связанных микрорезонаторов), содержащих атомарные кластеры – квантовые точки. Изучены вызванные однородной упругой деформацией данной 1D-структуры особенности спектра поляритонных возбуждений в решетке микропор, содержащей квантовые точки, и экситоноподобных электромагнитных возбуждений в системе микропор без квантовых точек.

2. Теоретическая модель

Опираясь на разработанный в [5–7,9] подход, рассмотрим электромагнитные возбуждения в решетке микропор с произвольным числом s подрешеток. Причем каждый из туннельно-связанных микропор-микрорезонаторов содержит по одной оптической моде. В исследуемом случае упругих деформаций гамильтониан $\hat{H}(\hat{\epsilon})$ электромагнитных возбуждений, локализованных в резонаторах, зависит от тензора деформации $\hat{\epsilon}$.

В предположении малой плотности возбужденных состояний элементов в резонаторной и атомарной подсистемах гамильтониан $\hat{H}(\hat{\epsilon})$ в одноуровневой модели в приближении Гайтлера–Лондона имеет вид [10]:

$$\hat{H}(\hat{\epsilon}) = \sum_{\substack{\mathbf{n}, \mathbf{m}, \alpha, \\ \beta, \lambda, \sigma}} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{\lambda\sigma}(\hat{\epsilon}) \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha\lambda}^+ \hat{\Phi}_{\mathbf{m}\beta\sigma} = \sum_{\substack{\alpha, \beta, \lambda, \\ \sigma, k}} D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \hat{\epsilon}) \hat{\Phi}_{\alpha\lambda}^+(\mathbf{k}) \hat{\Phi}_{\beta\sigma}(\mathbf{k}), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{11}(\hat{\epsilon}) &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{at} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} + V_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon}), & D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{22} &= \hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{ph} \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} - A_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon}), \\ D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{12}(\hat{\epsilon}) &= D_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}^{21}(\hat{\epsilon}) = g_{\mathbf{n}\alpha}(\hat{\epsilon}) \delta_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta}, & \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=2} &= \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}, & \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha}^{\lambda=1} &= \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) $\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{ph}$ – частота фотонной моды электромагнитного возбуждения, локализованного в $\mathbf{n}\alpha$ -м узле (резонаторе); $\hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}^+$, $\hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha}$ – бозе-операторы рождения и уничтожения фотонной моды в узельном представлении; $\hbar\omega_{\mathbf{n}\alpha}^{at}$ – энергия возбуждения квантовой точки в узле $\mathbf{n}\alpha$; $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}$, $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha}^+$ – бозе-операторы рождения и уничтожения этого возбуждения; $A_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon})$ – матрица резонансного взаимодействия, характеризующая перекрытие оптических полей резонаторов $\mathbf{n}\alpha$ -го и $\mathbf{m}\beta$ -го узлов решетки и, следовательно,

определяющая вероятность перескока соответствующего электромагнитного возбуждения; $V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ – матрица резонансного взаимодействия квантовых точек в узлах $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$; $g_{\mathbf{n}\alpha}(\hat{\varepsilon})$ – матрица резонансного взаимодействия квантовой точки в узле $\mathbf{n}\alpha$ с локализованным в нем электромагнитным полем. Индексы λ, σ фиксируют наличие или отсутствие (при значении 2) квантовой точки в соответствующей микропоре.

В последнем соотношении равенства (1) (сумма по \mathbf{k}) матрицы $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$ и $\Phi_{\alpha\lambda}(\mathbf{k})$ имеют вид соответственно: $D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) = \sum_{\mathbf{m}} D_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{\lambda\sigma}(\hat{\varepsilon}) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}\beta})]$ и $\hat{\Phi}_{\alpha\lambda}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \hat{\Phi}_{\mathbf{n}\alpha\lambda} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{n}\alpha})$ (N – число элементарных ячеек исследуемой решетки). Такое представление матриц оказалось возможным благодаря сохранению трансляционной инвариантности системы при однородных деформациях. Заметим, что волновой вектор \mathbf{k} , характеризующий собственные состояния электромагнитных возбуждений в исследуемой системе, изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна, которая вследствие однородной деформации является функцией тензора деформации $\hat{\varepsilon}$.

Расчет собственных значений гамильтониана (1) проведем путем его диагонализации с помощью преобразования Боголюбова–Тябликова [10]. Выполнение указанной процедуры позволяет получить следующее выражение, определяющее спектр элементарных возбуждений $\Omega(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon})$:

$$\det \| D_{\alpha\beta}^{\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) - \hbar \Omega(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\sigma} \| = 0. \quad (3)$$

На основе приведенной выше теории рассмотрим подробнее особенности спектра электромагнитных возбуждений в системе микропор, содержащих квантовые точки.

3. Результаты и обсуждение

Для конкретизации задачи рассмотрим 1D-решетку микропор в однородной, изотропной среде, находящуюся в условиях напряжений (сжатие или растяжение), направленных вдоль оси цепочки. При однородном деформировании исследуемого массива, которое описывается с помощью тензора деформации $\hat{\varepsilon}$, положение каждой микропоры изменяется. Для таких деформаций постоянная $d(\varepsilon)$ 1D-решетки имеет вид

$$d(\varepsilon) = (1 + \varepsilon)d_0, \quad (4)$$

где d_0 – постоянная решетки недеформированной структуры, ε – соответствующая компонента тензора $\hat{\varepsilon}$. В [11] исследованы экситоноподобные возбуждения в 1D-решетке микропор (без квантовых точек) в условиях однородной упругой деформации. Необходимая в данном случае для получения спектра элементарных возбуждений постоянная $b(\varepsilon)$ обратной деформированной 1D-решетки находится из очевидного соотношения

$$b(\varepsilon)d(\varepsilon) = 2\pi. \quad (5)$$

Исследуем одноподрешеточную однородно деформированную 1D-систему микропор-резонаторов, содержащих квантовые точки. Предполагается, что в такой 1D-цепочке одинаковые микропоры-резонаторы содержат случайным образом квантовые точки двух типов с концентрациями $C_C^{(1)}$ и $C_C^{(2)}$. Причем эти микропоры-резонаторы также случайным образом удалены на расстояниях между ближайшими соседями либо $a_1(\varepsilon)$ с концентрацией $C_T^{(1)}$, либо $a_2(\varepsilon)$ с концентрацией $C_T^{(2)}$. Расчет поляритонного спектра такой системы проведем, используя приближение виртуального кристалла [12–14] путем диагонализации усредненного гамильтониана (1). В результате вышеуказанной процедуры получаем систему линейных однородных уравнений, условием разрешимости которой является равенство нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \hbar \langle \omega_n^{at}(\varepsilon) \rangle_C + \langle V(k, \varepsilon) \rangle_{C,T} - \hbar \Omega(k, \varepsilon) & \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C \\ \langle g_n(\varepsilon) \rangle_C & \hbar \omega^{ph}(\varepsilon) - \langle A(k, \varepsilon) \rangle_T - \hbar \Omega(k, \varepsilon) \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Здесь $\langle \omega_n^{at} \rangle_C = \sum_{v=1}^2 \omega_v^{at} C_C^v$, $\langle g_n \rangle_C = g^{(1)} C_C^{(1)} + g^{(2)} C_C^{(2)}$, причем $C_C^{(1)} + C_C^{(2)} = 1$, следовательно,

$$\begin{aligned} C_C^{(1)} &= 1 - C_C^{(2)} \equiv C_C; \\ \langle V(k) \rangle_{C,T} &= \sum_{v,\mu=1}^2 V^{v\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) C_C^v C_C^\mu, \\ V^{v\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) &= \sum_m \langle V_{nm}^{v\mu}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)]. \end{aligned}$$

Аналогично

$$A(k, \{C_T\}, \varepsilon) = \sum_m \langle A_{nm}(\varepsilon) \rangle_T \exp[ikr_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon)],$$

где

$$r_{nm}(\{C_T\}, \varepsilon) = d(\{C_T\}, \varepsilon)(n - m) \quad (C_T^{(1)} + C_T^{(2)} = 1, \quad C_T^{(1)} = 1 - C_T^{(2)} \equiv C_T).$$

Угловыми скобками в (6) обозначена процедура конфигурационного усреднения массива микропор по всевозможным вариациям положений микропор T и состава квантовых точек C ; $d(\{C_T\}, \varepsilon)$ – период «виртуальной» одномерной решетки резонаторов, полученный в результате усреднения: $d(\{C_T\}, \varepsilon) = C_T^{(1)} a_1(\varepsilon) + C_T^{(2)} a_2(\varepsilon)$.

В приближении ближайших соседей величины $V(k, \{C_T\}, \varepsilon)$ и $A(k, \{C_T\}, \varepsilon)$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{bmatrix} V^{\nu\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon) \\ A(k, \{C_T\}, \varepsilon) \end{bmatrix} = 2 \begin{bmatrix} V^{\nu\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \\ A[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \end{bmatrix} \cos\{kd[\{C_T\}, \varepsilon]\}. \quad (7)$$

Из (6) следует, что закон дисперсии $\Omega(k, \{C_C, C_T\}, \varepsilon)$ поляритонных возбуждений в искомой неидеальной системе определяется частотными характеристиками как резонаторной, так и атомарной подсистем, а также и явным видом выражений $A(k, \{C_T\}, \varepsilon)$ и $V^{\nu\mu}(k, \{C_T\}, \varepsilon)$. В дальнейшем в рамках данной модели зависимость параметров $A[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon]$ и $V^{\nu\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon]$ от степени деформации и концентрации дефектов полагаем (для определенности считаем, что $a_2(\varepsilon) > a_1(\varepsilon)$) следующей:

$$\begin{bmatrix} V^{\nu\mu}[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \\ A[d(\{C_T\}, \varepsilon), \varepsilon] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V^{\nu\mu}(a_1|_{\varepsilon=0}) \\ A(a_1|_{\varepsilon=0}) \end{bmatrix} \exp\left[-\frac{|d(\{C_T\}, \varepsilon) - a_1(\varepsilon)|}{a_1(\varepsilon)} - \varepsilon\right], \quad (8)$$

где $a_1|_{\varepsilon=0} \equiv a_1$, $a_2|_{\varepsilon=0} \equiv a_2$. Величины $A(a_1)$, $V^{\nu\mu}(a_1)$ характеризуют соответственно перекрытие оптических полей соседних резонаторов и взаимодействие соседних квантовых точек в одномерной идеальной решетке, период которой равен a_1 . Именно такая цепочка микропор выбрана в качестве базовой при вариации расстояний между ними.

Численный расчет соответствующих величин выполнен для конкретных модельных значений частот резонансных фотонных мод, локализованных в резонаторах с собственной частотой $\omega^{ph} = 2\pi \cdot 387.5T \text{ Hz} \approx 2434 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$. Квантовые точки характеризуются частотами возбуждения $\omega_1^{at} = 2\pi \cdot 191T \text{ Hz} \approx 1200 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ и $\omega_2^{at} = 2\pi \cdot 202T \text{ Hz} \approx 1269 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$. Значения параметров $A(a_1)$, $V^{\nu\mu}(a_1)$ считаем равными: $A/2\hbar = 8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $V^{11}/2\hbar = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $V^{22}/\hbar = 3 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, причем полагаем, что $V^{12} \approx V^{21} = 6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, $g^{(1)}/\hbar = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$, $g^{(2)}/\hbar = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$. Периоды решетки равны $a_1 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ и $a_2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. В рамках используемого приближения величина резонансного взаимодействия квантовой точки в соответствующем узле решетки с локализованным в данном узле электромагнитным полем от параметра ε деформации не зависит. Поверхности, описывающие дисперсионную зависимость частот $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T)$ исследуемых коллективных возбуждений в неидеальной решетке микрорезонаторов, представлены на рис. 1 при соответствующих значениях концентраций C_C , C_T . При этом надо иметь ввиду, что k изменяется в пределах $-\frac{\pi}{a_2(\varepsilon) + C_T[a_1(\varepsilon) - a_2(\varepsilon)]} \leq k \leq +\frac{\pi}{a_2(\varepsilon) + C_T[a_1(\varepsilon) - a_2(\varepsilon)]}$ (величина C_T изменяется от 0 до 1).

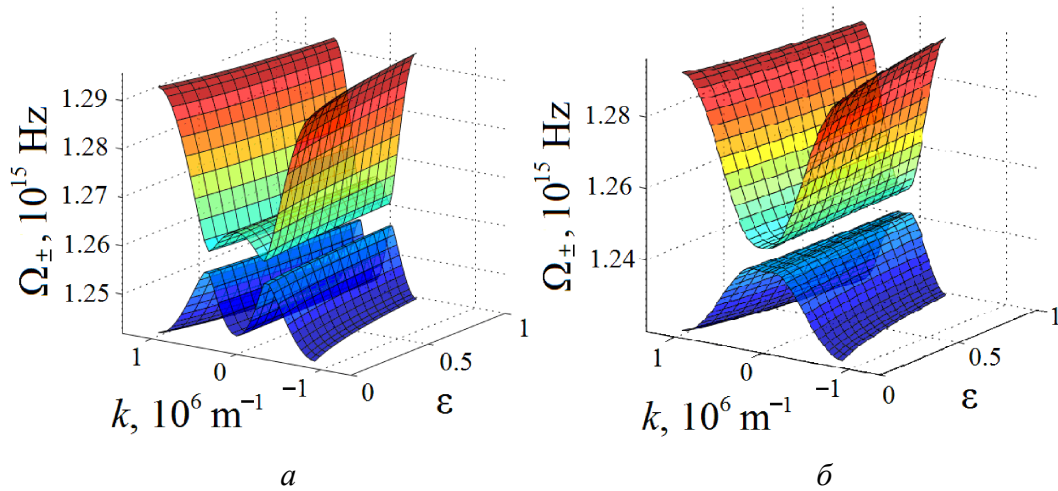


Рис. 1. Дисперсионная зависимость частот $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T)$ исследуемых поляритонных возбуждений в неидеальной 1D-решетке микропор-резонаторов: *a* – $C_C = 0.2$, $C_T = 0.1$; *б* – $C_C = 0.5$, $C_T = 0.1$

Важным свойством фотонных структур с запрещенной зоной является возможность получения так называемого «медленного» света [1]. Этот эффект имеет большие перспективы применения при создании устройств квантовой обработки оптической информации. В частности, эффективное уменьшение групповой скорости квазичастиц продемонстрировано в связанных волноводных оптических резонаторах [15], различных типах твердотельных многослойных полупроводниковых структур [2]. Ключевую роль в уменьшении групповой скорости в подобных системах играет характер зависимости эффективной массы $m_{\text{eff}}^{(\pm)}$ электромагнитных возбуждений от степени деформации и концентрации соответствующих дефектов структуры исследуемой системы:

$$m_{\text{eff}}^{(\pm)}(\varepsilon, C_C, C_T) \equiv \hbar \left(\frac{\partial^2 \Omega_{\pm}(\varepsilon, k, C_C, C_T)}{\partial k^2} \Big|_{k=0} \right)^{-1}. \quad (9)$$

Анализ графиков функции $m_{\text{eff}}^{(\pm)}(\varepsilon, C_C, C_T)$ (рис. 2) показывает, что выбор конкретного диапазона величин ε , C_C , C_T , характеризующих соответствующую величину деформации и дефектности структуры, позволяет достичь необходимых параметров «медленного» света.

Немонотонный характер концентрационной зависимости эффективной массы исследуемых квазичастиц $m_{\text{eff}}^{(\pm)}(\varepsilon, C_C, C_T)$ отражает особенности поляритонного спектра $\Omega_{\pm}(\varepsilon, k, C_C, C_T)$ таких неидеальных систем и, следовательно, дает дополнительный механизм управления групповой скоростью оптических волновых пакетов в изучаемой неидеальной структуре.

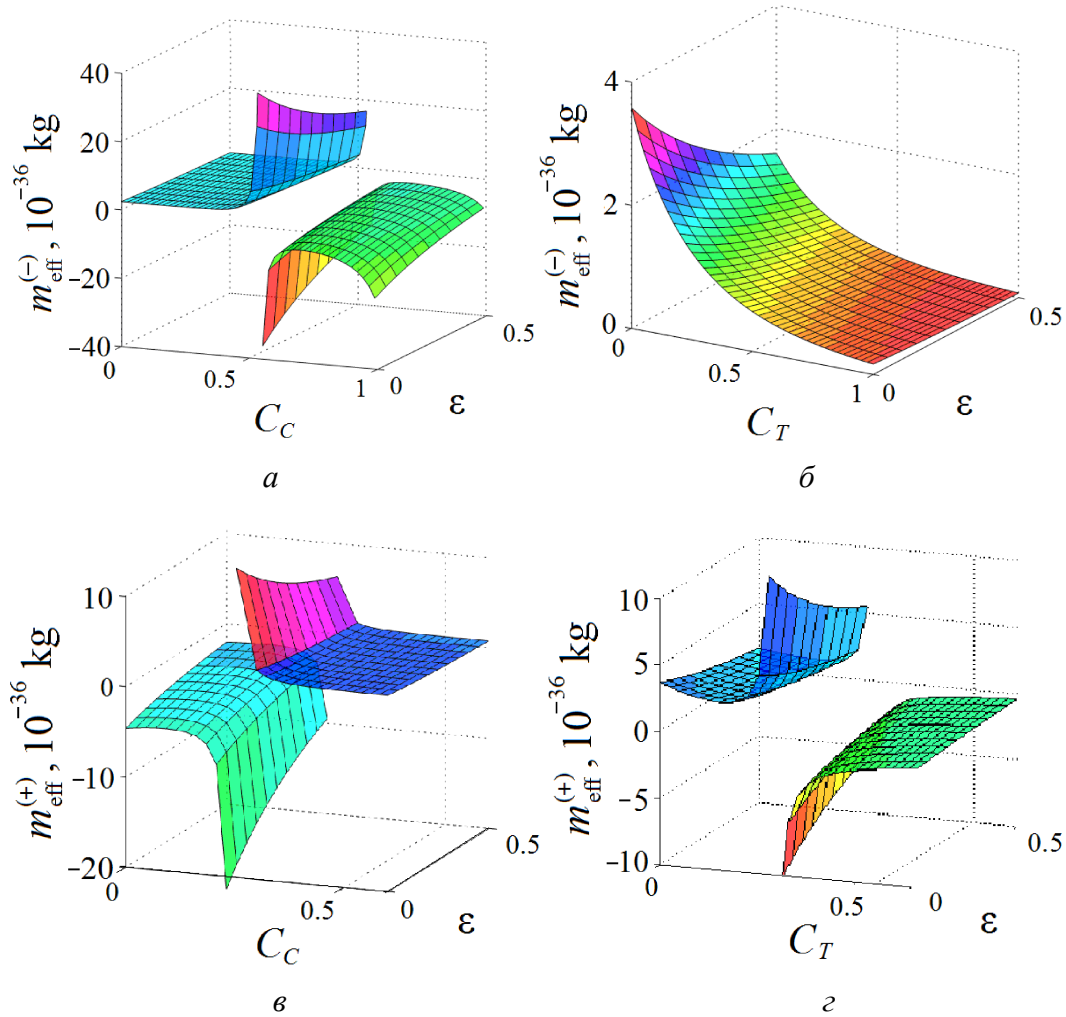


Рис. 2. Концентрационные зависимости эффективных масс $m_{\text{eff}}^{(-)}$ (а, б) и $m_{\text{eff}}^{(+)}$ (в, г) исследуемых квазичастиц в условиях $\varepsilon = 0-0.5$ от величины деформации и дефектности структуры: а – $C_T = 0.1$, б – $C_C = 0.2$, в – $C_T = 0.2$, г – $C_C = 0.3$

Значительный интерес представляет проявление особенностей спектра исследуемых квазичастиц в их плотности состояний $\rho(\Omega, C_C, C_T)$. Применительно к случаю неидеальной одномерной системы микрорезонаторов выражение для функции $\rho(\Omega, C_C, C_T)$ имеет вид

$$\rho_{\pm}(\Omega, \varepsilon, C_T) = \frac{d(C_T)}{2\pi} \int \delta[\Omega_{\pm}(k, \varepsilon, C_T) - \Omega] dk. \quad (10)$$

Интегрирование в (10) проводится в пределах первой зоны Бриллюэна. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость плотности состояний исследуемых электромагнитных возбуждений в верхней $\rho_+(\Omega)$ и нижней $\rho_-(\Omega)$ поляритонных зонах.

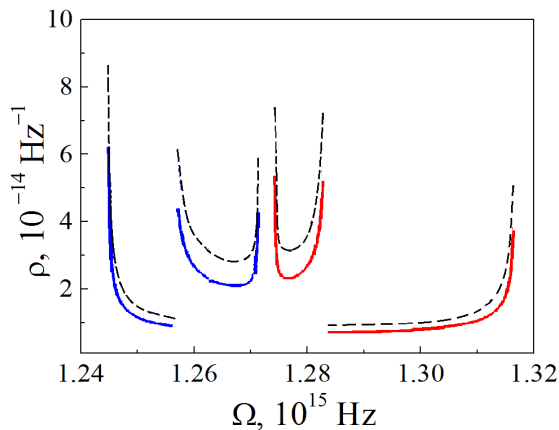


Рис. 3. Концентрационная зависимость плотности состояний в верхней ρ_+ и нижней ρ_- поляритонных зонах для значений концентраций $C_C = 0$, $C_T = 0.4$ при $\varepsilon = 0$ (---) и $\varepsilon = 0.4$ (—)

Следует отметить, что область определения функции плотности состояний $\rho(\Omega, \varepsilon, C_T)$ вдоль оси Ω зависит от концентрации C_T , благодаря концентрационной зависимости периода $d(\{C_T\})$ решетки «виртуального» кристалла (а следовательно, и границы зоны Бриллюэна). Хорошо видно, что функция $\rho(\Omega, \varepsilon, C_T)$ имеет сингулярности лишь на краях частотного интервала, как и в [16] для фононного спектра одномерных структур.

Заключение

Выполненное в работе изучение зависимости параметров спектра элементарных возбуждений бинарной неидеальной 1D-решетки связанных микропор показывает, что в результате упругих деформаций исследуемой системы можно добиться необходимого изменения энергетической структуры электромагнитных возбуждений и, следовательно, оптических свойств системы, обусловленных перестройкой электромагнитного спектра. Этот вывод проиллюстрирован на конкретном примере 1D-решетки микрорезонаторов, содержащих квантовые точки, в условиях однородной деформации. В частности, наличие деформации и дефектов структуры системы может приводить к увеличению эффективной массы соответствующих электромагнитных возбуждений и уменьшению их групповой скорости (по сравнению с идеальным фотонным кристаллом). Представленные результаты численного моделирования позволяют расширить возможности создания нового класса функциональных материалов – фотонных кристаллических систем (цепочек микропор), позволяющих контролировать распространение электромагнитных возбуждений в таких композитных структурах, находящихся под внешним воздействием.

1. *P.W. Milonni*, Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light, Institute of Physics Publishing, Bristol (2005).
2. *A.V. Turukhin, V.S. Sudarshanam, M.S. Shahriar, J.A. Musser, B.S. Ham, P.R. Hemmer*, Phys. Rev. Lett. **88**, 023602 (2002).
3. *M.A. Kaliteevskii*, Tech. Phys. Lett. **23**, 120 (1997).

4. K.J. Vahala, Nature **424**, 839 (2003).
5. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Proskurenko, Physica **B442**, 57 (2014).
6. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin, Nature. Sci. Rep. **4**, 6945 (2014).
7. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin, Superlattices and Microstructures **89**, 409 (2016).
8. S.V. Dmitriev, Y.A. Baimova, Tech. Phys. Lett. **37**, 451 (2011).
9. E.S. Sedov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, Y.Y. Lin, R.-K. Lee, Phys. Rev. **A84**, 013813 (2011).
10. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
11. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, А.Г. Петренко, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2(4), ч. 1, 88 (2017).
12. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Low Temperature Physics **42**, 447 (2016).
13. J.M. Ziman, Models of disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems, Cambridge University Press, Cambridge (1979).
14. V.F. Los', Theor. Math. Phys. **73**, 1076 (1987); DOI: 10.1007/BF01022966.
15. Z.S. Yang, N.H. Kwong, R. Binder, A.L. Smirl, J. Opt. Soc. Am. **B22**, 2144 (2005).
16. А.М. Косевич, Физическая механика реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1981).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, D.A. Gurov

SPECTRUM OF ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS IN A NONIDEAL CHAIN OF MICROPORES UNDER HOMOGENEOUS ELASTIC DEFORMATION

The spectrum of electromagnetic excitations in a micropores chain is studied. It is shown that, as a result of homogeneous elastic deformations of a nonideal 1D micropores lattice containing quantum dots, it is possible to achieve the necessary change in the energy structure of the spectrum of elementary excitations of the system.

Keywords: 1D micropore-resonator array, electromagnetic excitations, quantum dots, homogeneous deformation

Fig. 1. The dispersion dependence of the frequencies $\Omega_{\pm}(k, C_C, C_T)$ of the investigated polariton excitations in the nonideal lattice of 1D micropores-resonators: $a - C_C = 0.2$, $C_T = 0.1$; $\delta - C_C = 0.5$, $C_T = 0.1$

Fig. 2. Concentration dependences of the effective mass of quasiparticles under study $m_{\text{eff}}^{(-)}(a, \delta)$ and $m_{\text{eff}}^{(+)}(\vartheta, z)$ at $\varepsilon = 0-0.5$ with respect to the strain and structure imperfection: $a - C_T = 0.1$, $\delta - C_C = 0.2$, $\vartheta - C_T = 0.2$, $z - C_C = 0.3$

Fig. 3. Concentration dependence of density of states in the upper ρ_+ and lower polariton zones for the values of concentrations $C_C = 0$, $C_T = 0.4$ at $\varepsilon = 0$ (---) and $\varepsilon = 0.4$ (—)

PACS: 73.40.-c, 73.50.-h

И.В. Бойло

ЭФФЕКТ РЕЗИСТИВНЫХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА С НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ ВО ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ И ДЕФИЦИТОМ КИСЛОРОДА

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

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2017 года

Представлено моделирование переключения электрического сопротивления в гетероструктурах металл–манганит–металл на основе уравнения непрерывности. Исследовано влияние квадратичного слагаемого в зависимости локального сопротивления от концентрации вакансий на величину эффекта резистивных переключений в легированном кальцием манганите лантана. Обнаружено, что с уменьшением коэффициента перед нелинейным слагаемым эффект возрастает и становится более стабильным.

Ключевые слова: резистивные переключения, манганиты, локальное сопротивление, кислородные вакансии, нелинейность

1. Введение

Редкоземельные манганиты, легированные щелочноземельными элементами Sr и Ca, отличаются многообразием магнитных и электрических свойств, представляющих интерес для исследования. В настоящее время значительное внимание уделяется вопросу влияния дефицита кислорода на электрические и другие свойства манганитов, которое оказывается существенным. К примеру, легированные манганиты редких земель, магнитные свойства которых связаны с введением ионов другой валентности, при изменении температуры демонстрируют фазовый переход полупроводник–металл. В частности, исследования манганитов лантана, легированных серебром, с избытком кислорода $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{3.1}$ [1] показали, что в этом соединении с понижением температуры наблюдается переход парамагнитный полупроводник–ферромагнитный металл, сопровождающийся резким возрастанием намагниченности материала с переходом в состояние спинового стекла.

В последнее десятилетие активно исследуется роль донорных дефектов (вакансий кислорода O^{2-}), приводящих к резкому изменению электросопротивления, обусловленного как наличием, так и миграцией подвижных кислородных вакансий в манганитах, в формировании вольт-амперных характеристик гетероструктур [2–6]. К примеру, известно, что у легированного строн-

цием Sr нестехиометрического по кислороду манганита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ с концентрацией вакансий кислорода $\delta = 0.13, 0.2$ удельное сопротивление ρ на несколько порядков выше, чем у образца со стехиометрическим составом ($\delta = 0$). Это является результатом того, что электроны с донорных энергетических уровней, образованных вакансиями кислорода, переходят на нижние акцепторные уровни ионов Sr^{2+} и соединение становится компенсированным полупроводником, который находится в изолирующем магнитно-двухфазном состоянии, в отличие от ферромагнитного (благодаря взаимодействию двойного обмена) соединения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ [7,8]. Для эпитаксиальных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ с различной величиной дефицита кислорода, вызывающего рост электросопротивления, в пределах δ от 0.066 до 0 изучена динамика как транспортных, так и оптических характеристик в зависимости от содержания кислородных вакансий в образце [9].

С точки зрения практических приложений подобного рода исследования важны для моделирования работы электронных устройств памяти на основе эффекта переключений электрического сопротивления, в частности энергонезависимой цифровой резистивной памяти с произвольным доступом ReRAM, работающей при комнатной температуре. С помощью одной гетероструктуры металл–манганит–металл, которая представляет собой ячейку памяти ReRAM, может быть записан один бит информации. Для этого структуру переводят в состояние с низким (R_{ON}) или высоким (R_{OFF}) сопротивлением, каждое такое состояние соответствует 1 или 0. Для организации памяти используют поперечную структуру в виде сетки – матрицы со строками и столбцами.

Благодаря возможности практического применения резистивных переключений в электронных устройствах возник интерес к моделированию данного эффекта с учетом свойств и особенностей манганитов. Поскольку из экспериментальных результатов [10,11] очевидно, что в манганитах наблюдается нелинейная зависимость локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий, целесообразно учитывать влияние этой нелинейности на величину эффекта резистивных переключений. В настоящей работе предполагается выяснить влияние нелинейного слагаемого в зависимости сопротивления от концентрации вакансий на резистивные переключения и смоделировать указанный эффект с учетом этой особенности материала.

На основе уравнения непрерывности и идеи о формировании ударной волны кислородных вакансий [12] в работе [13] было проведено исследование эффекта резистивных переключений при условии как линейной, так и нелинейной взаимосвязи между локальной концентрацией вакансий кислорода в образце и локальным сопротивлением материала. Необходимо отметить, что анализ резистивных переключений выполнялся при наличии квадратичного слагаемого в зависимости $\rho(\delta)$, но при этом детального изучения влияния его величины на эффект не проводилось. В продолжение данных исследований в настоящей работе рассматривается влияние нелинейного слагаемого в зависимости локального сопротивления манганитов от концен-

трации подвижных кислородных вакансий на величину и стабильность эффекта переключений электрического сопротивления.

2. Моделирование эффекта резистивных переключений в допированном кальцием манганите лантана

Для моделирования явления выбран допированный кальцием манганит лантана $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), в котором наблюдаются резистивные переключения при комнатной температуре [14–17]. На сегодняшний день хорошо известно, что на проводящие свойства манганитов сильно влияют наличие и движение вакансий кислорода. Пространственное перераспределение кислородных вакансий, экспериментально наблюдаемых в приповерхностной области манганитов [4], их диффузия к интерфейсу металл–манганит и от него, как полагают, связаны с переключением сопротивления гетероструктуры металл–манганит–металл соответственно в высоко- и низкорезистивное состояния. Следуя идее авторов [12] о том, что резкие изменения в сопротивлении манганитов являются результатом образования ударной волны концентрации вакансий, перемещение во времени t подвижных вакансий кислорода c вдоль пространственной координаты x , направленной по нормали к поперечному сечению гетероструктуры, моделируем с помощью уравнения непрерывности

$$\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0. \quad (1)$$

Здесь полный поток вакансий кислорода $j(t, x)$ состоит из двух потоков: течение кислородных вакансий из областей с высокой в области с низкой концентрацией под действием градиента концентрации, которое можно описать с помощью первого закона Фика: $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$; дрейф заряженных вакансий под действием электрического поля E : $j_{\text{drift}} = c\mu E$. При допировании редкоземельного манганита кальцием частичная замена трехвалентного лантана двухвалентным элементом и возникающий при этом дисбаланс локального заряда отчасти компенсируются изменением валентности марганца, а отчасти – появлением заряженных вакансий кислорода [18]. Таким образом, полный поток вакансий с зарядом q , подвижность которых μ соответствует соотношению Эйнштейна: $\mu = qD/(k_B T)$ (где D – коэффициент диффузии заряженных частиц, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, К), можно представить в виде

$$j(t, x) = j_{\text{diff}} + j_{\text{drift}}.$$

Вероятность r того, что за единицу времени вакансия переместится на расстояние a из узла 1 в соседний узел 2 (или, наоборот, из 2 – в 1), преодолев потенциальный барьер ΔE , равна

$$r_{\leftrightarrow} = \frac{1}{2} v \exp\left(-\frac{E_A \mp \Delta E}{k_B T}\right),$$

где v – частота попыток преодолеть барьер с энергией активации E_A . Если снижения барьера активации нет ($\Delta E = 0$), тогда $r_{\rightarrow} = r_{\leftarrow}$. Однако во внеш-

нем поле E возникает перекося барьеров ($\Delta E = qaE$), и тогда прыжки в одном из направлений (скажем, $1 \rightarrow 2$) происходят с большей вероятностью, чем прыжки в обратном направлении. При комнатной температуре имеет место заметное движение вакансий в определенном направлении [19], и в результате средняя скорость дрейфа заряженных вакансий ($v = \mu E$) имеет вид

$$v = a(r_{\rightarrow} - r_{\leftarrow}) = av \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{k_B T}\right).$$

В дальнейшем рассмотрим случай достаточно малых электрических полей ($qaE \ll k_B T$), когда усредненная подвижность кислородных вакансий

$$\mu = \frac{qa^2 v}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right).$$

Взаимосвязь между локальной напряженностью электрического поля E и электрическим током I определяется законом Ома: $E = \rho(c)I$, где ρ – локальное значение удельного сопротивления образца. Как правило, в современных моделях, описывающих эффект резистивных переключений в манганитах, используют линейную зависимость локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий [12,20,21]. Но на самом деле данная зависимость более сложная: электрическое сопротивление связано с локальной концентрацией подвижных вакансий кислорода нелинейным образом. В частности, как следует из экспериментальных данных, для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ с концентрацией кислородных вакансий (которая включает в себя как подвижные вакансии c , так и те, которые не вносят вклад в сопротивление металлического образца) $\delta = 0, 0.01, 0.025$ [10]:

$$\rho(c) = \rho_0 (\alpha_1 c - \alpha_2 c^2), \quad (2)$$

где ρ_0 , α_1 , и α_2 – константы, определяемые из экспериментальной зависимости $\rho(c)$.

Таким образом, можно определить дрейф заряженных частиц со средней подвижностью μ и коэффициентом диффузии $D = D_0 \exp(-E_A/k_B T)$ (где $D_0 = a^2 v/2$) следующим образом:

$$J_{\text{drift}} = \frac{2qD}{k_B T} c \rho(c) I.$$

Здесь электрический ток I – периодическая по времени t функция с периодом T_0 , определяемая с помощью полного эллиптического интеграла первого рода $K(m)$ как $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}(4(t/T_0)K(m)|m)$, где $\text{sn}(u|m)$ – эллиптическая функция Якоби. Такое представление позволяет легко варьировать форму сигнала от синусоидальной (при $m = 0$) до прямоугольной (при $m = 1$).

Далее, используя уравнение непрерывности для подвижных кислородных вакансий (1), получаем уравнение движения кислородных вакансий

$$\partial_t c + \frac{2qDI(t)}{k_B T} \partial_x (cp(c)) = D \partial_{xx} c,$$

которое можно записать в безразмерном виде, введя безразмерные переменные $t \rightarrow t/T_0$, $x \rightarrow x/d$ и $I(t) \rightarrow I(t)/I_{\max}$ с амплитудой электрического тока I_{\max} :

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c, \quad (3)$$

где $f(c) = 2\alpha_1 c - 3\alpha_2 c^2$, $\gamma_1 = DT_0/d^2$, $\gamma_2 = dq\rho_0 I_{\max}/k_B T$.

Миграцию заряженных частиц в тонкой пленке манганита толщиной d перпендикулярно интерфейсу металл/LCMO можно моделировать с помощью следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} j(t, x)|_{x=0} &= 0, \\ c(t, x)|_{x=d} &= c_0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь предполагается, что концентрация $c(x, t)$ на поверхности $x = d$ поддерживается равной исходному значению c_0 благодаря процессам десорбции–сорбции кислорода на поверхности лантан-кальциевого манганита [4,22,23], тогда как поток вакансий $j(x, t)$ через интерфейс $x = 0$ между подложкой и LCMO полагается равным нулю. В результате впоследствии с изменением полярности электрического сигнала I на нем накапливаются положительно заряженные кислородные вакансии.

В [13] представлено численное решение такой задачи: пространственное распределение концентрации вакансий кислорода и формирование ударной волны вблизи непрозрачного интерфейса металл–манганит (на границе $x = 0$ поток вакансий равен нулю).

3. Электрическое сопротивление гетероструктуры металл–манганит–металл

Взаимосвязь между профилем концентрации кислородных вакансий в пленке LCMO и переключением сопротивления гетероструктуры R определяется следующим образом. С появлением электрического тока I вакансии кислорода увлекаются электрическим полем вперед или назад в зависимости от полярности электрического сигнала. Такое движение обуславливает соответствующие изменения полного сопротивления, которое можно вычислить, интегрируя локальное сопротивление $\rho(c(t, x))$ по пространственной координате x :

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx.$$

При этом локальное сопротивление есть нелинейная функция концентрации вакансий $\rho(c)$ (см. формулу (2)), и при изменении концентрации кислородных вакансий меняется соответственно и локальное сопротивление материала.

В настоящей работе исследуется влияние коэффициента при квадратичном слагаемом α_2 в формуле (2) на величину эффекта резистивных переключений. Численный расчет проводится при достаточно малом начальном значении концентрации вакансий $c_0 = 0.004$, которое позволяет не превышать экспериментальную область значений $\rho(c)$.

Выберем определенное сочетание параметров γ_1 и γ_2 , включающих в себя свойства материала, геометрические параметры образца и параметры подаваемого электрического сигнала, таким образом, чтобы получить стабильные переключения сопротивления образца. Первый безразмерный параметр γ_1 непосредственно связан с периодом T_0 , в течение которого длится процесс переключения сопротивления, и коэффициентом диффузии D , который, как правило, полагается константой при заданной температуре T и может быть определен с помощью анализа экспериментальных данных (например, из временной зависимости кислородного индекса в процессе отжига пленки LCMO). Но в общем случае, как показано в работе [24], коэффициент диффузии может быть пространственно-неоднородным. В качестве параметра γ_2 используем значение, полученное на основе экспериментальных данных о том, что эффект переключений в допированном кальцием манганите лантана при комнатной температуре наблюдается при напряжении порядка нескольких вольт [15–17].

Моделируем зависимость локального сопротивления от содержания кислородных вакансий с помощью коэффициента при нелинейном слагаемом α_2 разной величины в зависимости $\rho(c)$ (2). Зафиксировав коэффициент при линейном слагаемом $\alpha_1 = 52.2411$, будем менять значение коэффициента α_2 (300, 400, 504.505, 550, 700). Значения коэффициентов $\alpha_1 = 52.2411$ и $\alpha_2 = 504.505$ соответствуют зависимости $\rho(c)$ для лантан-кальциевого манганита, полученной из экспериментальных данных [10].

Гистерезисные петли электрическое сопротивление–электрический ток (R – I) для гетероструктур, соответствующие пяти различным значениям коэффициента при нелинейном слагаемом α_2 , полученные для разных зависимостей локального сопротивления от концентрации, приведены на рис. 1. Сплошная кривая 3 на рис. 1,а показывает расчет для зависимости $\rho(c)$, полученной из экспериментальных данных [10]. Электрическое сопротивление R демонстрирует резкое переключение между высоко- (OFF) и низкорезистивным (ON) состояниями. Период времени, в течение которого происходит переключение электрического сопротивления из OFF- в ON-состояние, равен T_0 . На графиках видно, что если параметр α_2 возрастает, то петля гистерезиса становится заметно меньше.

Характерной особенностью эффекта является наличие стабилизации переключений в продолжение нескольких электрических циклов. Из временной зависимости полного сопротивления гетероструктуры металл–манганит–металл для случаев $\alpha_2 = 400$ (рис. 2,а) и $\alpha_2 = 700$ (рис. 2,б) следует: чем больше коэффициент, тем менее стабильны начальные циклы переключе-

ний. При $\alpha_2 = 400$ стабильные резистивные переключения устанавливаются сразу после первого поданного электрического сигнала.

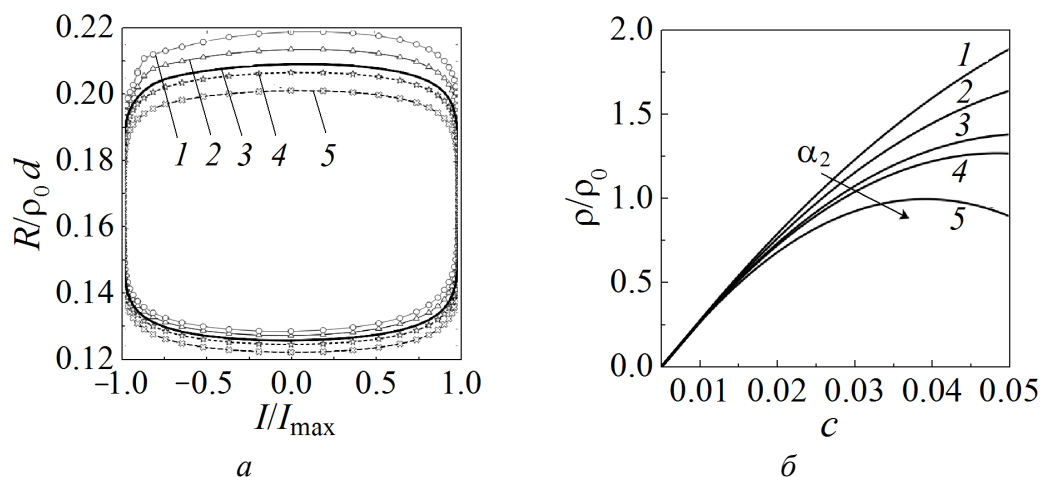


Рис. 1. Зависимость полного электрического сопротивления R от подаваемого электрического сигнала I (а) и взаимосвязь локального сопротивления ρ и концентрации вакансий кислорода c , определяемая формулой $\rho(c) = \rho_0(\alpha_1 c - \alpha_2 c^2)$, где $\alpha_1 = 52.2411$ (б): 1 – $\alpha_2 = 300$, 2 – 400, 3 – 504.505, 4 – 550, 5 – 700. Стрелкой показано возрастание коэффициента α_2

Во втором случае при $\alpha_2 = 700$ наблюдается неустойчивость первых нескольких циклов. На момент, с которого переключения становятся стабильными, указывает кривая OFF. Время стабилизации переключений – несколько периодов подаваемого электрического сигнала. Можно видеть (см. также рис. 1,а), что в данном случае разница между высоким и низким сопротивлением существенно меньше и переключения являются стабильными только после нескольких циклов подаваемого электрического сигнала.

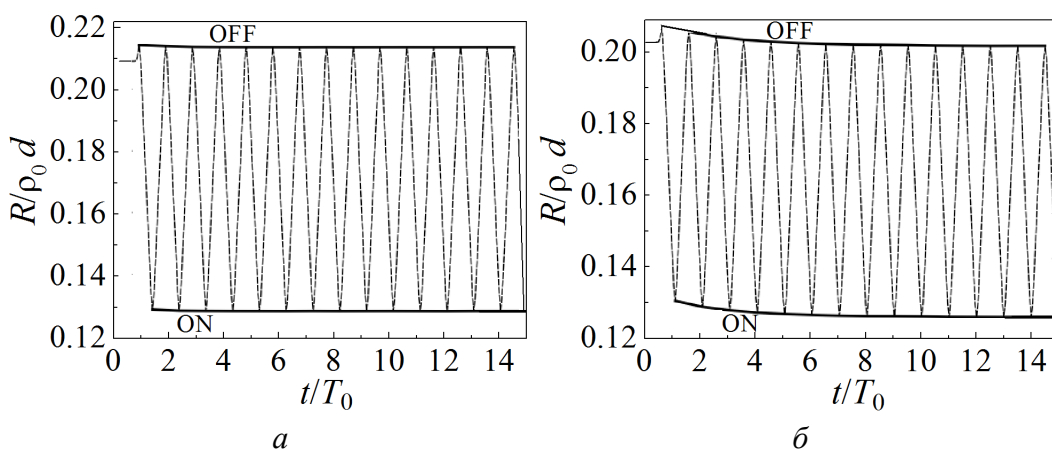


Рис. 2. Стабилизация во времени t переключений электрического сопротивления R (в единицах $\rho_0 d$) из высокорезистивного состояния OFF (сплошная линия сверху) в низкорезистивное состояние ON (сплошная линия снизу) для случая $\alpha_2 = 400$ (а) и $\alpha_2 = 700$ (б)

Таким образом, на графиках видно, что с ростом коэффициента α_2 (в направлении, указанном стрелкой на рис. 1,б) переключения становятся менее стабильными и величина эффекта соответственно уменьшается.

4. Заключение

Приведенный выше анализ свидетельствует о том, что величина и стабильность гистерезиса, которые имеют существенное значение для практического применения резистивных переключений в электронных устройствах, чувствительны к величине коэффициента при квадратичном слагаемом в зависимости локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий. Результаты численных расчетов, представленные на рисунках, подтверждают вывод о том, что нелинейность оказывает сильное влияние на исследуемый эффект.

Важным является то, что система демонстрирует стабильные переключения между двумя резистивными состояниями после нескольких электрических циклов. Это следствие нелинейной зависимости $\rho(c)$. Даже если коэффициент при нелинейном слагаемом достаточно большой, гистерезис $R-I$ -характеристик отчетливо виден. Каждое окно гистерезиса в действительности является наложением нескольких петель, что иллюстрирует высокую стабильность переключений. Когда коэффициент α_2 в зависимости $\rho(c)$ возрастает, $R-I$ -характеристики демонстрируют небольшие петли. Чем меньше величина параметра α_2 , тем больше петля гистерезиса. Можно сделать вывод о том, что рост коэффициента при нелинейном слагаемом в зависимости локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий приводит к существенным изменениям в размере петли гистерезиса и его стабилизации.

1. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Ю.П. Степанов, ФТТ **54**, 131 (2012).
2. R. Waser, M. Aono, Nature Mater. **6**, 833 (2007).
3. A. Sawa, Mater. Today **11**, 28 (2008).
4. B. Bryant, C.H. Renner, Y. Tokunaga, Y. Tokura, G. Aeppli, Nature Commun. **2**, 212 (2011).
5. Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
6. Z.-H. Wang, Y. Yang, L. Gu, H.-U. Haberman, R.-C. Yu, T.-Y. Zhao, J.-R. Sun, B.-G. Shen, Nanotechnology **23**, 265202 (2012).
7. Л.И. Королева, Д.М. Зацуринский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крзуманска, ФТТ **50**, 2201 (2008).
8. Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков, Письма в ЖЭТФ **85**, 123 (2007).
9. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчикова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, 19 (2009).
10. L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor, Role of Point Defects on the Properties of Manganite (2004), arXiv:cond-mat. mtrl-sci/0412606.
11. D. Baskar, High Temperature Magnetic Properties of Transition Metal Oxides with Perovskite Structure, Ph.D. thesis, University of Washington, United States (2008).

12. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg, Phys. Rev. **X6**, 011028 (2016).
13. I.V. Boylo, Phys. Status Solidi **B254**, 1600698 (2017).
14. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
15. R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang, Appl. Phys. Lett. **90**, 182118 (2007).
16. R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen, J. Appl. Phys. **107**, 063703 (2010).
17. X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).
18. Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, Jiming Zhang, Appl. Phys. Lett. **70**, 3362 (1997).
19. K.H. Warnick, Y. Puzyrev, T. Roy, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf, S.T. Pantelides, Phys. Rev. **B84**, 214109 (2011).
20. M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Phys. Rev. **B81**, 115101 (2010).
21. N. Ghenzi, M.J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, M.J. Rozenberg, J. Appl. Phys. **107**, 093719 (2010).
22. A. Grill, W. Kane, J. Viggiano, M. Brady, R. Laibowitz, J. Mater. Res. **7**, 3260 (1992).
23. B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, J. Appl. Phys. **98**, 033715 (2005).
24. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).

I.V. Boylo

RESISTIVE SWITCHING EFFECT IN LANTHANUM MANGANITES CHARACTERIZED BY NONLINEARITY IN THE RELATIONSHIP BETWEEN THE LOCAL RESISTIVITY AND THE OXYGEN DEFICIENCY

In this paper, a continuity equation-based modeling of switching of the electrical resistance in metal–manganite–metal heterostructures is presented. The influence of the quadratic term in the vacancy concentration dependence of the local resistivity on the magnitude of the resistive switching effect in the calcium-doped lanthanum manganite is investigated. It is found that the effect rises and becomes more stable with lowering the coefficient before the nonlinear term.

Keywords: resistive switching, manganites, local resistivity, oxygen vacancy, nonlinearity

Fig. 1. Dependence of the total resistance R on the electrical signal applied I (a) and relationship between the local resistivity ρ and the oxygen-vacancy concentration c , defined by the formula $\rho(c) = \rho_0(\alpha_1 c - \alpha_2 c^2)$, where $\alpha_1 = 52.2411$ (δ): $1 - \alpha_2 = 300$, $2 - 400$, $3 - 504.505$, $4 - 550$, $5 - 700$. Arrow indicates increasing of the coefficient α_2

Fig. 2. Time stabilization of the electrical resistance R (in units of $\rho_0 d$) switching from the high-resistance state OFF (solid line above) to the low-resistance state ON (solid line below) for the cases of $\alpha_2 = 400$ (a) and $\alpha_2 = 700$ (δ)

PACS: 82.80.Ej

Д.В. Варюхин, П.Н. Постол

ТЕРМОСТАТ ДЛЯ РАБОТЫ СКВАЖИННОГО ПРИБОРА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СКВАЖИНАХ

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

Статья поступила в редакцию 16 октября 2017 года

Описаны устройство и принцип действия спроектированного термостата, обеспечивающего необходимые условия для работы скважинного прибора в течение времени обработки высокотемпературной скважины.

Ключевые слова: термостат, скважина, тепловая энергия, теплоприток, рабочее тело

Научно-исследовательские и поисково-разведывательные работы по выявлению и расширению минерально-сырьевой базы многочисленных месторождений разнообразных видов полезных ископаемых требуют сложных и дорогостоящих приборов. С их помощью можно изучать строение и состав недр земного шара, зондируя скважины. Но с ростом глубины скважины изменяются температура, давление и состояние внешней среды. Поэтому при эксплуатации скважинного прибора необходимо создать условия для его нормального функционирования, защитив от указанных внешних воздействий. С этой целью прибор помещают в термостат.

Термостат должен обеспечивать температуру скважинного прибора не более 85°C в течение 10 h. Отличительной особенностью работы термостата является то, что он должен компенсировать тепловую энергию, выделяемую скважинным прибором в процессе эксплуатации ($Q_{\text{inn}} = 60 \text{ W}$) и поступающую снаружи термостата – от стенки скважины, температура которой может достигать 140°C. Окружающей средой термостата является заполняющая скважину жидкость: нефть, вода, асфальтиты, парафины, механические примеси; содержание воды составляет от 5 до 95%. Эта среда является агрессивной для корпуса термостата и способна оказывать на него давление до 450 atm. Габариты термостата ограничены диаметром скважины 102 mm.

С учетом перечисленных условий и требований термостат должен изготавливаться из высокопрочного и коррозионно-стойкого материала – нержавеющей стали. Согласно исходным данным габариты скважинного прибора: диаметр 52 mm, длина 4715 mm. Исходя из условий прочности, корпус термостата изготовлен из трубы диаметром 102 mm, длиной 5000 mm, с толщиной стенки 8 mm. Ввиду соизмеримых размеров диаметров скважины и кор-

пуса термостата тепловая энергия, поступающая от стенки скважины на корпус термостата, нагревает его практически до своей температуры (140°C). Учитывая это, скважинный прибор необходимо отделить от корпуса вакуумным пространством как самым лучшим теплоизолятором. Тогда максимальная тепловая энергия снаружи будет поступать на термостатирующее устройство за счет излучения. Полная тепловая энергия, поступающая снаружи, определяется по формуле

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{rad}} + Q_{\text{br}} + Q_{\text{res.g}}, \quad (1)$$

где Q_{rad} – теплоприток от теплового излучения; Q_{br} – теплоприток по тепловым мостам (заливочные трубопроводы, элементы крепления); $Q_{\text{res.g}}$ – теплоприток по остаточным газам в вакуумной полости (при давлении $1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ Па практически отсутствует, и им можно пренебречь).

Теплоприток излучением рассчитывается в соответствии с законом Стефана–Больцмана:

$$Q_{\text{rad}} = \varepsilon_{\text{red}} \sigma 10^{-8} (T_2^4 - T_1^4) S_1. \quad (2)$$

Здесь ε_{red} – приведенная степень черноты поверхностей, участвующих в теплообмене:

$$\varepsilon_{\text{red}} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 / [\varepsilon_2 + (1 - \varepsilon_2) S_1 \varepsilon_1 / S_2] \quad (3)$$

(где ε_1 , ε_2 – степени черноты соответственно облучаемой (термостатирующее устройство) и излучаемой (корпус термостата) поверхностей; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ – постоянная Стефана; T_1 , T_2 – температуры поверхностей, участвующих в теплообмене, К; S_1 , S_2 – площади соответственно облучаемой и излучаемой поверхностей, m^2).

Теплоприток по тепловым мостам рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{br}} = \lambda F (T_2 - T_1) / L, \quad (4)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; F – площадь сечения теплопроводящего элемента, m^2 ; $T_2 - T_1$ – градиент температур теплопроводящего элемента, К; L – длина теплопроводящего элемента, м.

Задавая величины указанных параметров в соответствии с [1,2] и производя расчеты по формулам (1)–(4), получаем величину внешней тепловой нагрузки $Q_{\text{ext}} = 65 \text{ W}$. Суммарная тепловая нагрузка на термостат с учетом внутренних тепловыделений составит $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{inn}} + Q_{\text{ext}} = 60 + 65 = 125 \text{ W}$. Тогда за один цикл (10 h) термостат должен выполнить работу по отводу тепловой энергии:

$$A = Q_{\text{tot}} t = 125 \text{ W} \cdot 10 \text{ h} = 4.5 \cdot 10^6 \text{ J}. \quad (5)$$

Работа термостата состоит в отводе тепловой энергии в предварительно охлажденное рабочее тело, – как правило, воду (в различных ее состояниях). Она обладает довольно высокой теплоемкостью и отличается небольшими объемными изменениями при переходе жидкость–лед. Воду предварительно

переводят в состояние льда и охлаждают до заданной температуры жидким азотом. В процессе теплообмена в термостате вода, нагреваясь, поглощает тепловую энергию, которая расходуется на нагрев льда до температуры плавления, на плавление льда и нагрев воды до допустимой температуры. Величина этой энергии определяется по формуле

$$E = C_p^{\text{ice}} m(t_1 - t_2) + \lambda_{\text{ice}} m + C_p^w m(t_3 - t_1), \quad (6)$$

где $C_p^{\text{ice}} = 2.1 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ – удельная теплоемкость льда от -20 до -1°C [3]; m – масса воды, kg; $t_1 = 273 \text{ K}$ – температура таяния льда; t_2 – температура переохлажденного льда, принята $t = 253 \text{ K}$; $\lambda_{\text{ice}} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ – удельная теплота плавления льда [4]; $C_p^w = 4.2 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ – удельная теплоемкость воды [3]; $t_3 = 353 \text{ K}$ – допустимый нагрев воды в термостате (80°C).

Подставляя данные в выражение (6) и приравнявая его к выражению (5):

$$2.1 \cdot 10^3 m(273 - 253) + 330 \cdot 10^3 m + 4.2 \cdot 10^3 m(353 - 273) = 4.5 \cdot 10^6, \quad (7)$$

определяем необходимое количество (массу) воды. После вычислений получаем $m = 6.35 \text{ kg}$ воды или льда.

Удельный вес льда $\gamma = 0.9167 \text{ kg/dm}^3$ [4], тогда объем, занимаемый льдом, должен быть не менее

$$V = m/\gamma = 6.35/0.9167 = 6.927 \text{ dm}^3. \quad (8)$$

В корпусе термостата устанавливается сосуд кольцеобразной формы, охватывающий скважинный прибор, диаметром $d_{\text{dev}} = 52 \text{ mm}$. Тогда внутренние диаметры охватывающего сосуда можно принять соответственно $D_{\text{vess}} = 76 \text{ mm}$ и $d_{\text{vess}} = 57 \text{ mm}$. Высота сосуда должна соответствовать высоте скважинного прибора. Принимаем $H = 4800 \text{ mm}$. Внутренний объем сосуда определяем по формуле

$$V_{\text{vess}} = \pi(D_{\text{vess}}^2 - d_{\text{vess}}^2)H/4. \quad (9)$$

Подставляя принятые конструктивно значения размеров сосуда, вычисляем его объем: $V_{\text{vess}} = 9.5 \text{ dm}^3$. Внутренний объем сосуда полностью удовлетворяет условию по количеству заполнения рабочей жидкостью, так как $V_{\text{vess}} > V$.

Сосуд подвешен к верхнему фланцу на четырех трубах диаметром 8 mm с толщиной стенки 1 mm , две из которых служат горловинами для заливки воды, а две другие предназначены для ввода жидкого азота по теплопроводному змеевику. Змеевик выполнен так, что ближе ко дну количество витков возрастает. Такая конструкция позволяет вымораживать воду со дна к верху, и лед за счет увеличения объема при переходе жидкость–лед заполняет дополнительный объем сосуда, не повредив его.

Исходная температура прибора, а следовательно, и воды в сосуде 25°C (298 K). Учитывая это и используя выражение (6), определяем количество тепловой энергии, поглощаемой жидким азотом, E_{ads} при охлаждении и за-

мораживании воды массой $m = 7$ kg. Величина E_{ads} складывается из энергий на охлаждение воды от температуры 25°C до 0 , на переход воды в лед и на охлаждение льда до -20°C :

$$E_{\text{ads}} = C_p^w m(t_4 - t_1) + \lambda_{\text{ice}} m + C_p^{\text{ice}} m(t_1 - t_2) \quad (10)$$

и составляет $3.3 \cdot 10^6$ J.

Массу испарившегося жидкого азота при охлаждении и замораживании воды определяем из выражения

$$m_N = E_{\text{ads}} / r_N = 16.5 \text{ kg}, \quad (11)$$

где $r_N = 200129$ J/kg – скрытая теплота парообразования жидкого азота [5].

Термостат компенсирует внешнюю тепловую нагрузку (65 W), возникающую от лучистого теплообмена между поверхностями и поступающую по элементам крепления в корпусе. Внутренняя тепловая нагрузка (60 W) от электронного блока отводится при помощи пружинного теплопровода, изготовленного из латуни марки Л63, с заданным количеством лепестков. Используя выражение (4), определим тепловую мощность, отводимую одним лепестком. Лепесток сечением $F = 1$ mm и длиной $L = 1.7$ mm с коэффициентом теплопроводности для латуни Л63 $\lambda = 1.08$ W/(cm·K) [6] при среднем градиенте температур ~ 50 K (рабочий диапазон температур от -20 до 80°C) отводит тепловую нагрузку ~ 3 W. Выделяемая тепловая мощность от электронного блока равна сумме мощностей составляющих его элементов. С учетом этого вдоль электронного блока установлены пружинные теплоотводы с количеством лепестков, достаточным для поглощения выделяемой тепловой мощности. Данные расчетов приведены в таблице.

Таблица

Наименование элемента блока электроники	Выделяемая тепловая мощность, W	Количество лепестков теплоотвода, шт	Отводимая тепловая мощность, W
Плата блоков питания	8.8	3	9
Плата процессора	4.5	2	6
Трансформатор	7.5	2	6
Плата выпрямителей	39.2	13	39
Итого:	60	—	60

Как видно из таблицы, суммарные величины выделяемой и отводимой тепловых мощностей электронного блока равны по 60 W, что свидетельствует о компенсации внутренней тепловой нагрузки.

Решение этих вопросов позволило создать термостат для скважинного прибора (рисунок). Термостат состоит из сосуда 1 кольцеобразной формы со встроенным змеевиком 2. Сосуд подвешен к верхнему фланцу 3 на горловинах 4 и 5 и размещен в корпусе 6. На верхнем фланце установлен вентиль 7

для откачки воздуха из вакуумных полостей. Сосуд охватывает скважинный прибор 8 с пружинными теплоотводами 9 и установлен на теплоизолированной опоре 10.

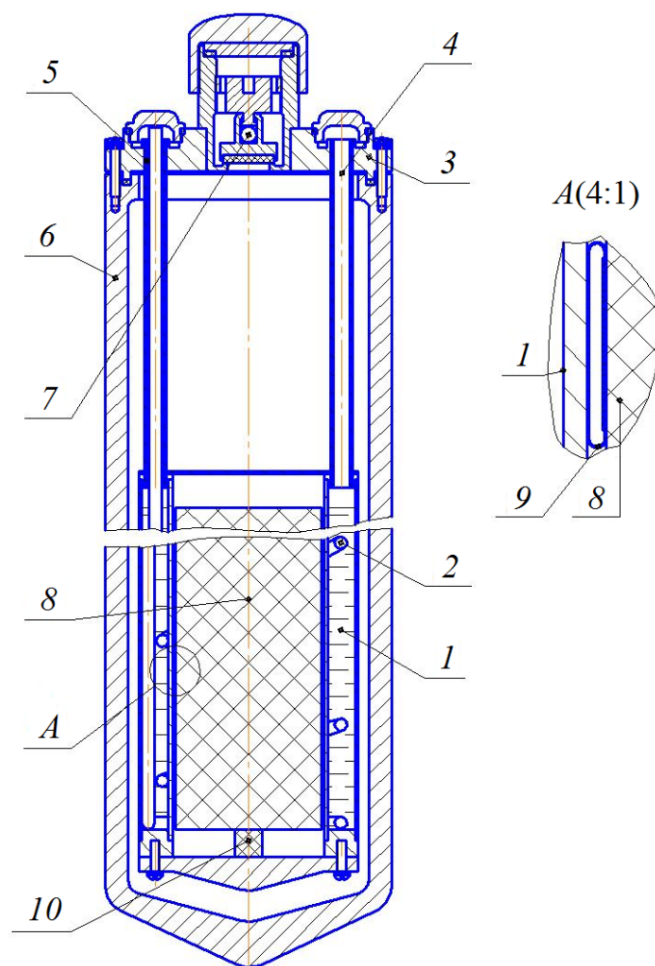


Рис. Схема устройства термостата со скважинным прибором: 1 – сосуд; 2 – змеевик; 3 – верхний фланец; 4, 5 – горловины; 6 – корпус; 7 – вентиль; 8 – скважинный прибор; 9 – пружинный теплоотвод; 10 – опора

Сосуд предназначен для компенсации тепловой энергии, поступающей от стенки скважины и со стороны скважинного прибора, путем нагрева предварительно охлажденного рабочего тела (7 kg воды).

Змеевик, встроенный в сосуд, служит для охлаждения рабочего тела до заданной (-20°C) температуры путем прокачки через него жидкого азота. Верхний фланец удерживает сосуд на четырех горловинах, две из которых (4) предназначены для заправки рабочего тела, а две другие (5) – для вывода концов змеевика наружу.

Корпус выполнен из материала повышенной прочности и предохраняет конструкцию термостата от внешнего давления при глубинном погружении.

В процессе исследования электронный блок скважинного прибора с помощью пружинного теплоотвода передает рабочему телу выделяемую тепло-

вую энергию. Пружинный теплоотвод жестко закреплен на скважинном приборе, а своими лепестками, выполненными в виде дуги, контактирует с сосудом, причем контакт скользящий и позволяет скважинному прибору двигаться по внутренней поверхности сосуда.

Работа термостата осуществляется следующим образом. Сосуд через горловины 4 заполняют водой массой 7 kg. Из вакуумных полостей через вентиль откачивают воздух до остаточного давления не более 10^{-4} mm Hg. В змеевик горловины 5 подают жидкий азот, охлаждая и вымораживая воду до температуры порядка -20°C , после чего все горловины закрывают. Термостат подготовлен к погружению в скважину. В дальнейшем при подготовке термостата к работе производят только охлаждение рабочего тела.

Технические характеристики термостата

Температура для скважинного прибора за один цикл работы, $^{\circ}\text{C}$	не превышает 80
Максимальное время пребывания в рабочей среде за один цикл работы, h	не менее 10
Допускаемое давление наружной среды, atm	до 450
Объем сосуда для рабочей жидкости, l	9.5
Количество заливаемой воды, kg	7
Требуемое количество жидкого азота на один цикл работы, kg	16.5
Высота конструкции термостата, m	5
Диаметр конструкции термостата, mm	102
Масса термостата, kg	150
Суммарная масса погружаемого устройства, kg	2100

Созданный для скважинного прибора термостат позволяет:

- полностью компенсировать внешнюю и внутреннюю тепловую нагрузку;
- нормально функционировать в условиях агрессивной среды;
- в качестве нерасходуемого рабочего тела использовать наиболее распространенное вещество – воду;
- для аккумуляции холода на один цикл работы использовать недорогое, широко распространенное криогенное вещество – жидкий азот в количестве 16.5 kg;
- оперативно производить многократную подготовку к работе.

1. *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, М.П. Малков (ред.), Энергия, Москва (1973).
2. *В.Г. Фастовский и др.*, Криогенная техника, В.Г. Фастовский (ред.), Энергия, Москва (1967).
3. *Справочные таблицы. Физика.* «Infotables.ru/fizika/353-udelnaya-teploemkost-tablitsa».
4. *Hutte*, Справочник для инженеров, Т. 2, Машгиз, Ленинград (1939), с. 1254–1256.

5. Б.Н. Формозов, Экспериментальная техника в физике сверхпроводников, Вища школа, Киев (1978), с. 7.
6. Материалы в приборостроении и автоматике. Справочник, Ю.М. Пятин (ред.), Машиностроение, Москва (1982), с. 390.

D.V. Varyukhin, P.N. Postol

THERMOSTAT FOR OPERATION OF A DOWNHOLE TOOL IN HIGH-TEMPERATURE DOWNHOLES

The design and function of a developed thermostat are described. The device provides the conditions required for the operation of a downhole tool within the time period of processing of a high-temperature downhole.

Keywords: thermostat, downhole, heat energy, heat input, working medium

Fig. Scheme of a thermostat and a downhole tool: 1 – container; 2 – coil; 3 – top flange; 4, 5 – necks; 6 – case; 7 – valve; 8 – downhole tool; 9 – spring-type heat spreader; 10 – foundation

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

А.И. Изотов, Г.В. Кильман, Р.В. Шалаев

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ РАБОТЫ СО СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ

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

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2017 года

Создана установка для работы со сверхкритическими флюидами (СКФ), получены результаты по очистке алмазной шихты с помощью сверхкритического изопропанола.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, алмазная шихта

Введение

Сверхкритический флюид – форма агрегатного состояния, в которую способны переходить многие вещества при достижении определенной температуры и давления. СКФ представляет собой нечто среднее между газом и жидкостью. Он может сжиматься, как газ, и в то же время способен растворять твердые вещества, что газам не свойственно. При этом растворяющая способность СКФ очень чувствительна к изменению температуры и давления, что делает процесс полностью управляемым [1]. А сочетание низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии с пренебрежимо малым межфазным натяжением позволяет сверхкритическим флюидам сравнительно легко проникать в пористые среды [2]. Неудивительно, что эти интересные свойства привлекли внимание широкого круга исследователей.

Однако активно использовать СКФ стали только в конце 1980-х, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для получения СКФ относительно доступными. Именно с этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий.

Фармацевтика одной из первых обратилась к новой технологии, поскольку СКФ позволяют наиболее полно выделять биологически активные вещества из растительного сырья, сохраняя неизменным их состав [1,2]. В парфюмерии и косметике СКФ используются для извлечения эфирных масел, витаминов и фитонцидов из растительных и животных продуктов, при этом в извлеченных веществах не остается следов растворителя [1]. Новая технология нашла широкое применение в пищевой промышленности [2]. Радиохимия использует СКФ для решения экологических задач [1]. Ранее упомя-

нудое свойство флюидов – изменять растворяющую способность при повышении давления – успешно используется в полимерной химии.

Учитывая все вышесказанное, а также то, что СКФ-технологии зачастую оказываются дешевле в применении, чем традиционные, нетрудно понять, почему интерес к СКФ не угасает уже несколько десятилетий. Вещества в сверхкритическом состоянии находят все новые сферы применения, а установки для их получения постоянно совершенствуются.

В данной статье описана конструкция и принцип действия созданной нами лабораторной установки для работы с СКФ. Она предназначена для проведения экспериментов со сравнительно небольшими объемами рабочего вещества и отличается достаточной точностью, надежностью и безопасностью. В работе также приведены экспериментальные результаты по очистке алмазной шихты, полученные с помощью данной установки.

Описание установки и методика эксперимента

Схема разработанной установки показана на рис. 1. Подобная установка (с некоторыми отличиями, которые будут отмечены далее) и методика работы с ней описаны в [3].

Установка состоит из камеры высокого давления с нагревателем и термоизоляцией 1. Температура в ходе эксперимента контролируется и автоматически поддерживается в заданном диапазоне контроллером 4 («Termotest-04/2»), имеющим диапазон 0–1000°C и погрешность $\pm 1^\circ\text{C}$. Контроль давления осуществляется с помощью манометра 7 типа МТИ с диапазоном 0–250 kgf/cm².

Предварительная установка напряжения на нагревателе производится регулируемым автотрансформатором 6. Для сброса избыточного давления служит вентиль тонкой регулировки 10. Он позволяет более точно выходить в рабочий режим, не прерывая эксперимента, и поддерживать нужное значение давления в течение всего заданного промежутка времени. Наличие этого вентиля и является основным отличием нашей установки от той, что описана в работе [3].

Устройство камеры высокого давления подробно показано на рис. 2.

Камера 1 изготовлена из жаропрочной нержавеющей стали. Поверх камеры надет нагреватель 2 с термоизоляцией. В камеру вставлен поддерживающий стакан 3, также выполненный из жаропрочной нержавеющей стали, со стеклянной пробиркой 4, в которой при эксперименте находится обрабатываемый образец. Стакан предназначен для сохранения образца в случае разрушения пробирки во время нагрева.

Перед началом эксперимента камера герметично закрывается крышкой 5. Герметичность крышки и отводной трубки обеспечивается медными прокладками 6 и 7.

Методика работы с описанной установкой достаточно проста. Эксперимент проводится следующим образом. В стеклянную пробирку загружается образец, предназначенный для обработки. Пробирка и камера заполняются рабочим веществом (нами использовался изопропанол). Его количество оп-

ределяется экспериментально, аналогично тому, как это сделано в работе [4], но с небольшим запасом, чтобы далее иметь возможность более точно отрегулировать давление, дозированно сбрасывая его при помощи вентиля тонкой регулировки.

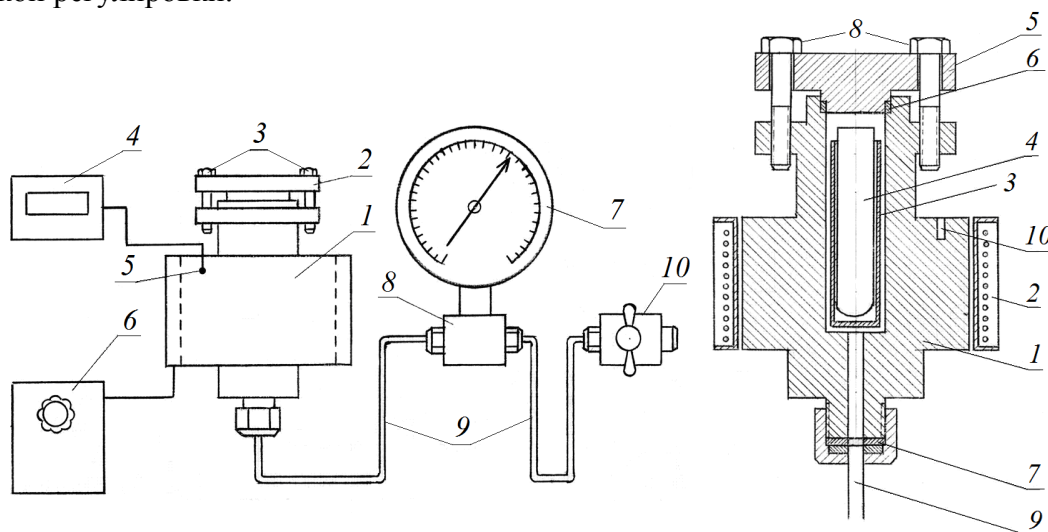


Рис. 1. Схема установки для работы со сверхкритическими флюидами: 1 – камера высокого давления с нагревателем и термоизоляцией; 2 – крышка камеры; 3 – болты крепления крышки; 4 – контроллер температуры; 5 – термопара; 6 – регулируемый автотрансформатор; 7 – манометр; 8 – тройник; 9 – трубки высокого давления; 10 – вентиль тонкой регулировки

Рис. 2. Схема устройства камеры высокого давления: 1 – корпус; 2 – нагреватель с теплоизоляцией; 3 – стальной стакан; 4 – стеклянная пробирка; 5 – крышка; 6, 7 – медные прокладки (уплотнитель); 8 – болты крепления крышки; 9 – отводящая трубка; 10 – канал для термопары

Затем камера закрывается крышкой и включается нагреватель. Скорость нагрева регулируется при помощи ступенчатой подачи напряжения на печь. При постоянном контроле давления температура доводится до заданного значения, после чего автоматически поддерживается контроллером.

Заданные температура и давление поддерживаются в течение необходимого промежутка времени, затем нагреватель выключается и производится охлаждение образца. После охлаждения крышку камеры открывают, извлекают пробирку, и образец передают на дальнейшее исследование.

Камера позволяет работать с температурами до 300°C и давлением до 200 kgf/cm².

Результаты эксперимента и их обсуждение

Алмазную шихту в стеклянной пробирке помещали в камеру высокого давления, как описано выше. Образцы обрабатывали в сверхкритическом изопропанолe при температуре 240°C и давлении 55 atm в течение 6 h. В некоторые из образцов добавляли до 20% H₂O.

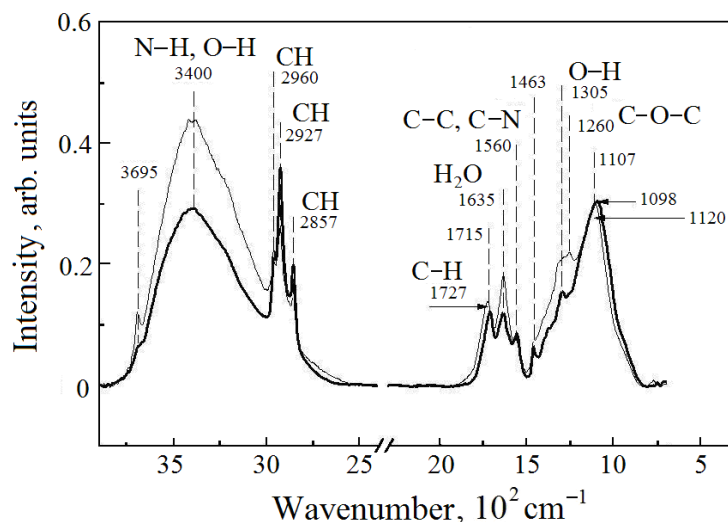


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения алмазной шихты до (—) и после (---) обработки

Спектры инфракрасного поглощения образцов, полученные до и после обработки, показаны на рис. 3. Спектры демонстрируют наличие различных полос поглощения, характерных для связей C–H, N–H, O–H и пр. [4,5], из которых состоит оболочка алмазных нанокристаллитов. Из рисунка видно, что после обработки СКФ наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос инфракрасного поглощения кислородсодержащих связей. Это свидетельствует об эффективном травлении оболочки кристаллитов в процессе обработки.

Типичные спектры комбинационного рассеяния (Raman) алмазной шихты в интервале волновых чисел 1100–1800 cm^{-1} приведены на рис. 4. Спектр состоит, как минимум, из четырех компонент с максимумами примерно на 1220 cm^{-1} (трансполиацетиленовые цепочки – ТРА), 1322 cm^{-1} (алмазная фаза) 1500 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} (sp^2 -гибридизированный углерод), которые характери-

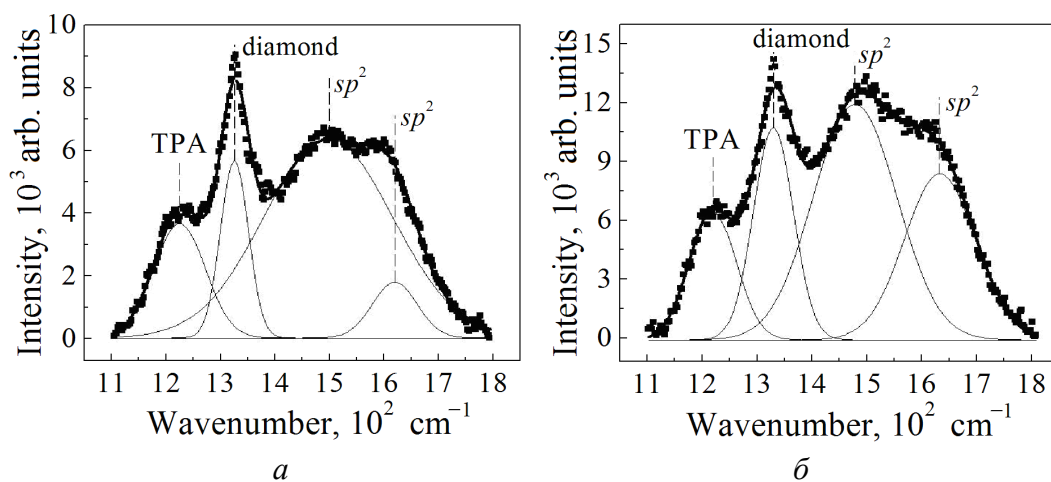


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния алмазной шихты до (а) и после (б) обработки

зуют объем и поверхность алмазных кристаллитов. Характерные полосы спектров комбинационного рассеяния ультрадисперсных алмазов подробнее рассмотрены в работах [4,6,7].

Сравнивая спектры исходного и обработанного образцов, нетрудно заметить, что после обработки в сверхкритическом изопропанолe наблюдается заметное увеличение полуширины алмазной линии (рис. 4,б). Это связывается с уменьшением размеров нанокристаллитов алмаза за счет стравливания поверхностного дефектного слоя, что говорит об эффективности примененного метода обработки.

Выводы

Показана эффективность созданной нами установки для работы с СКФ. По результатам эксперимента также можно заключить, что предлагаемая методика очистки алмазной шихты в сверхкритическом изопропанолe с помощью данной установки не только эффективна, но и достаточно проста в применении. Очевидно, что описанный метод имеет явные преимущества по сравнению с использованием агрессивных горячих кислотных сред в течение длительного времени [8,9].

1. *А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова*, Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева № 4, 249 (2012).
2. *Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков*, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **1**, № 1, 27 (2006).
3. *С.П. Губин, Е.Ю. Буслаева*, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **4**, № 4, 73 (2009).
4. *V.V. Uglov, V.I. Shimanski, D.P. Rusalsky, M.P. Samtsov*, Journal of Applied Spectroscopy **75**, 546 (2008).
5. *M.V. Baidakova, Yu.A. Kukushkina, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, D.A. Kirilenko, V.V. Sokolov, M.S. Shestakov, A.Ya. Vul', B. Zousman, O. Levinson*, Physics of the Solid State **55**, 1747 (2013).
6. *A.C. Ferrari, J. Robertson*, Phys. Rev. **B63**, 121405 (2001).
7. *A.C. Ferrari*, Solid State Commun. **143**, 47 (2007).
8. *В.Ю. Долматов*, Успехи химии **76**, 375 (2007).
9. *В.Г. Суцев, В.Ю. Долматов, В.А. Марчуков, М.В. Веретенникова*, Сверхтвердые материалы № 5, 16 (2008).

A.I. Izotov, G.V. Kilman, R.V. Shalaev

LABORATORY FACILITY FOR WORKING WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

The facility for working with supercritical fluids was developed, and the results of purification of the diamond blend with the help of supercritical isopropanol were obtained.

Keywords: supercritical fluid, diamond blend

Fig. 1. Scheme of installation for work with supercritical fluids: 1 – high pressure chamber with heater and thermal insulation; 2 – the camera cover; 3 – cover fixing bolts; 4 – temperature controller; 5 – thermocouple; 6 – adjustable autotransformer; 7 – manometer; 8 – T-piece; 9 – tubes of high pressure; 10 – fine adjustment valve

Fig. 2. Scheme of high pressure chamber: 1 – housing; 2 – heater with thermal insulation; 3 – steel beaker; 4 – glass tube; 5 – cover; 6, 7 – copper gasket (gasket); 8 – cover fixing bolts; 9 – outlet tube; 10 – thermocouple channel

Fig. 3. Infrared absorption spectra of diamond blend before (—) and after (—) treatment

Fig. 4. Raman spectra of diamond blend before (*a*) and after (*b*) treatment

PACS: 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк

ИЗМЕРЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ СОЛЕНОИДОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 4.2 К

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

Статья поступила в редакцию 13 декабря 2017 года

Измерена зависимость критического тока коротких образцов сверхпроводникового провода из сплава НТ-50 и лабораторных соленоидов весом до 4 kg, изготовленных из того же провода, от температуры в диапазоне 4.2–8 К в магнитном поле с индукцией до 7 Т. Критический ток соленоида отличается от критического тока короткого образца не более чем на 10%. Показана возможность криостатирования сверхпроводниковых соленоидов (СПС) с магнитной индукцией 3–4 Т при температурах до 6 К.

Ключевые слова: короткий образец, сверхпроводниковый соленоид, криомагнитная система, критический ток, индукция магнитного поля, температура, жидкий гелий

Необходимость повышения температуры криостатирования СПС выше 4.2 К вызвана как конструктивными особенностями криостатов, в которых размещаются СПС, так и требованиями увеличения времени работы криостата с одной заливки жидким гелием. Конструкция криостата со сквозным «теплым» вертикальным каналом, в котором размещается, например, гиротрон, определяется конструктивными особенностями последнего. Так, высота гелиевого криостата одной из криомагнитных систем [1], разработанной в СКТБ ДонФТИ АН УССР, равна 380 mm, при этом высота гелиевой емкости 270 mm, а высота расположенного в ней СПС 240 mm. По истечении определенного промежутка времени (~ 5 h) с момента заливки криостата жидким гелием уровень последнего становится ниже верхнего края СПС, часть его обмотки находится в парах жидкого гелия при температуре выше 4.2 К, и возникает вероятность перехода соленоида в нормальное состояние. Несмотря на то, что СПС, как правило, имеют определенный запас по току и магнитной индукции, все же необходимо знать область температур выше 4.2 К, в которой обеспечивается безаварийная работа соленоидов.

Известно [2], что для большинства неидеальных сверхпроводников второго рода зависимость критического тока I_{cr} от температуры T при постоянной магнитной индукции B с приемлемой степенью точности можно считать линейной:

$$\frac{I_{cr_0}(T, B)}{I_{cr_v}} = 1 - \frac{(T - T_v)}{(T_{cr_0} - T_v)}, \quad (1)$$

где I_{cr_v} – критический ток при температуре ванны с гелием T_v ; T_{cr_0} – критическая температура сверхпроводника при нулевом значении магнитной индукции B . Если в качестве исходной температуры выбрать 4.2 К, то критический ток при этой температуре будет связан с критическим током при любой температуре соотношением

$$\frac{I_{cr}(T, B)}{I_{cr}(4.2 \text{ К}, B)} = \frac{(T_{cr_0} - T)}{(T_{cr_0} - T_v)}. \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что при температурах выше 4.2 К критический ток сверхпроводника уменьшается и при критической температуре он равен нулю [3].

На сегодняшний день имеется множество разработок криостатов с длительным ресурсом работы с одной заливки жидким гелием, достигающим сотен и тысяч часов [4], при этом жидкий гелий находится при температуре кипения 4.2 К. Тепло, подводимое к гелиевой ванне криостата, затрачивается на испарение жидкого гелия, скрытая теплота испарения которого мала и равна 2.58 кДж/л. Однако при температуре выше 5.2 К жидкий гелий становится газообразным, а поскольку теплосодержание газообразного гелия выше, чем скрытая теплота испарения жидкого гелия (например, при 6 К это превышение составляет 2.1 раза), то при прочих равных условиях можно во столько же раз увеличить ресурс работы криостата. С учетом этого свойства гелия были выполнены исследования по выяснению возможности криостатирования соленоидов при температурах выше 4.2 К (вплоть до 6–8 К).

Цель работы – определение области температур, при которых обеспечивается надежная безаварийная работа СПС.

В литературе мало внимания уделено поведению сверхпроводников, а тем более сверхпроводниковых устройств, создающих сильное магнитное поле при температурах выше 4.2 К. В наших исследованиях измеряли критический ток небольших соленоидов (весом до 4 кг) из провода сплава НТ-50 при температуре до 8 К в магнитном поле с индукцией до 7 Т.

Для сравнения и проверки достоверности результатов также измеряли критический ток коротких образцов сверхпроводниковых проводов при температуре выше 4.2 К. Для этих измерений использовали криомагнитную систему, схема которой приведена на рис. 1. Система включает гелиевый криостат 1 модели КГ-150, СПС 2, гелиевый сосуд 3, нижняя часть которого расположена в отверстии соленоида, трубчатую штангу 4 с держателем исследуемого образца 6, установленную в сосуде 3. В нижней части штанги заканчивается цилиндрической вставкой 5 из стеклотекстолита, в которой установлен П-образный держатель исследуемого образца. Держатель образца изготовлен из нержавеющей стали толщиной 1 мм и шириной 4 мм.

Внутри штанги установлены силовые токовводы 7 для запитки образца током. В нижней части токовводы подпаяны к образцу, а в верхней – подключены к клеммам 8, потенциальные выводы от образца (на рисунке не показаны) выведены на вакуумный разъем 12. Штанга содержит два П-образных держателя для испытания одновременно двух образцов. Во фланце 9 криостата гелиевый сосуд загерметизирован резиновым уплотнением 10, а штанга – уплотнением 11.

Соленоид 2-секционной конструкции служит для возбуждения магнитного поля с индукцией до 8 Т, изготовлен по бескаркасной технологии и намотан проводом диаметром 0.7 и 0.5 мм из сплава НТ-50. Диаметр внутреннего отверстия соленоида 54 мм, наружный диаметр 130 мм, длина 140 мм. Соленоид работает при температуре 4.2 К. При токе в обмотке 74 А он создает поле с индукцией 8.2 Т, а для обеспечения режима «замороженного» магнитного потока используется сверхпроводниковый ключ.

Гелиевый сосуд изготовлен из тонкостенных труб, при этом наружная труба, располагаемая в отверстии СПС, имеет диаметр 52 мм, а внутренняя, в которой размещается штанга с образцом, – 44 мм. В верхней части (над соленоидом) гелиевый сосуд имеет расширение для увеличения количества жидкого гелия. В этой части наружная труба сосуда 3 имеет диаметр 82 мм, внутренняя – 74 мм. Пространство между трубами откачено до давления 0.1 Па.

Момент перехода исследуемого образца из сверхпроводникового состояния в нормальное регистрировали по появлению напряжения на потенциальных выводах. Температуру гелия и исследуемого образца выше 4.2 К

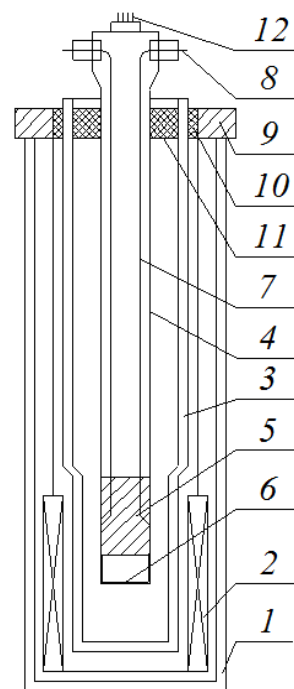


Рис. 1. Схема криомагнитной системы для измерения критического тока коротких образцов сверхпроводника

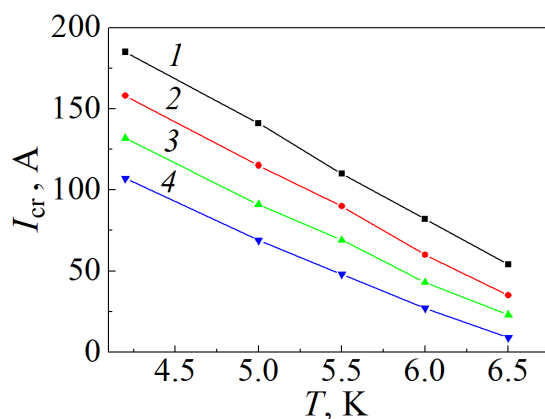


Рис. 2. Зависимость критического тока коротких образцов провода Ø 0.5 мм от температуры в магнитном поле с индукцией B , Т: 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6

обеспечивали путем повышения давления паров жидкого гелия в сосуде и регистрировали германиевым термометром сопротивления.

На рис. 2 представлены результаты измерения критического тока коротких образцов сверхпроводникового провода диаметром 0.5 mm с количеством жил 132 из сплава НТ-50 в интервале температур 4.2–7 К при разных значениях магнитной индукции.

Зависимость критического тока соленоидов от температуры изучали на трех лабораторных соленоидах, параметры которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры сверхпроводниковых соленоидов

№ п/п	Диаметр соленоида		Длина со- леноида	Диаметр провода	Количество, шт			Магнитная постоянная Т/А
	внутрен- ний	наруж- ный			жил в проводе	слоев в обмотке	термо- метров	
	mm							
1	22.5	79.0	100	0.5	132	54	2	0.105
2	22.5	79.8	100	0.5	48	52	2	0.114
3	31.4	79.0	155	0.5	36	40	2	0.085

Конструктивно соленоиды № 1 и 2 идентичны и отличаются только тем, что обмотки изготовлены из проводника с разным количеством сверхпроводниковых жил. В качестве межслойных прокладок использована конденсаторная бумага толщиной 0.03 mm. Соленоид № 3 отличается большей длиной, но меньшей толщиной обмотки, а также тем, что в качестве межслойных прокладок использована медная фольга толщиной 0.05 mm. Медные прокладки служат для выравнивания температуры по всему объему соленоида.

Температуру соленоидов выше 4.2 К обеспечивали путем повышения давления паров жидкого гелия в криостате КГ-100М. Контроль температуры в обмотках соленоидов осуществляли германиевыми термометрами сопротивления. Давление в криостате измеряли образцовым манометром модели 11202, а поддержание его заданного значения обеспечивали с помощью игольчатого вентиля. Запитку соленоидов осуществляли от стабилизированного источника питания БП-200 с цифровой индикацией тока.

Результаты измерений критического тока соленоидов в собственном магнитном поле в интервале температур 4.2–7.9 К представлены в табл. 2. Сравнительные характеристики критического тока сверхпроводникового провода диаметром 0.5 mm в виде коротких образцов и соленоида № 1, изготовленного из этого провода, приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что критический ток короткого образца $I_{c_{sh}}$ и критический ток соленоида № 1 I_{c_s} в интервале температур 4.2–6.5 К отличаются не более чем на 10%. Одной из причин того, что критический ток соленоида

меньше критического тока короткого образца, является деградация тока соленоида, обусловленная в первую очередь несовершенством технологии изготовления сверхпроводниковых обмоток.

Таблица 2

**Результаты измерений критического тока соленоидов
в собственном магнитном поле в интервале температур 4.2–7.9 К**

Температура T , К	Параметры		
	B_{cr} , Т	I_{cr} , А	$I_{cr}(T)/I_{cr}(4.2\text{ К})$
СПС № 1			
4.2	7.17	68.5	1.0
4.92	6.14	58.5	0.86
5.0	6.1	58.2	0.85
5.38	5.5	53.6	0.78
5.5	5.4	51.5	0.75
6.12	4.2	42.0	0.59
6.5	3.74	35.7	0.52
6.68	3.5	33	0.48
СПС № 2			
4.2	7.6	66.8	1.0
4.98	6.5	57.1	0.855
5.82	5.25	46.1	0.68
5.9	5.2	45.6	0.68
6.4	4.5	39.5	0.59
6.67	4.08	35.8	0.535
СПС № 3			
4.2	6.4	75.0	1.0
5.0	5.4	63.5	0.85
5.75	4.5	52.7	0.70
6.15	3.8	45.0	0.60
6.93	2.7	32.0	0.43
7.9	1.7	20.0	0.27

Таблица 3

**Сравнительные характеристики критического тока СПС № 1
и короткого образца сверхпроводникового провода диаметром 0.5 mm**

Характеристики критического тока	T , К				
	4.2	5.0	5.5	6.12	6.5
B , Т	7.0	6.1	5.3	4.5	4.0
$I_{cr_{sh}}$, А	80	65	58	47	35
I_{cr_s} , А	72	58.2	51.5	42.0	35.7
$I_{cr_s}/I_{cr_{sh}}$	0.90	0.90	0.89	0.90	1.0

Критический ток СПС из сплава НТ-50 при некоторых конкретных температурах в магнитном поле с индукцией, например, 3 Т (такое значение по-

ля характерно для большинства соленоидов криомагнитных систем гиротронов в миллиметровом диапазоне длин волн) определяется через критический ток при 4.2 К в виде соотношений:

$$I_{cr}(5 \text{ K}) = 0.75I_{cr}(4.2 \text{ K}); \quad I_{cr}(5.5 \text{ K}) = 0.6I_{cr}(4.2 \text{ K}); \\ I_{cr}(6 \text{ K}) = 0.44I_{cr}(4.2 \text{ K}); \quad I_{cr}(6.5 \text{ K}) = 0.3I_{cr}(4.2 \text{ K}).$$

Выводы

1. Создана установка и выполнены измерения критического тока коротких образцов сверхпроводникового провода из сплава НТ-50 в диапазоне температур 4.2–8 К в магнитном поле с индукцией до 7 Т.

2. Исследована температурная зависимость (в указанном температурном интервале) критического тока трех лабораторных СПС весом до 4 kg, изготовленных из того же провода, что и короткие образцы. Критический ток СПС отличается от критического тока короткого образца не более чем на 10%.

3. Показана возможность криостатирования таких СПС с магнитной индукцией 3–4 Т при температурах вплоть до 6 К.

1. В.К. Литвинов, П.Н. Постол, С.И. Папаянин, О.В. Дорошев, ПТЭ № 3, 247 (1987).
2. В.А. Альтов, В.Б. Зенкевич, Н.Г. Кремлев, В.В. Сычев, в кн.: Стабилизация сверхпроводящих магнитных систем, Энергия, Москва (1975), с. 70–87.
3. Б.Г. Лазарев и др., в. сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ХФТИ АН УССР, Харьков (1973), вып. 1(1), с. 48.
4. А.А. Галкин, В.И. Курочкин, А.Г. Демишев, В.З. Суплин, Д.П. Пельх, Доклады АН УССР. Серия А: Физико-математические и технические науки № 8, 55 (1982).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk

MEASUREMENT OF CRITICAL PARAMETERS OF SUPERCONDUCTING SOLENOIDS AT THE TEMPERATURE ABOVE 4.2 K

The temperature dependence of the critical current of short samples of a superconducting wire made of HT-50 alloy and laboratory solenoids of the same wire up to 4 kg in weight has been measured within the range of 4.2–8 K in magnetic field with induction up to 7 T. The critical current of the solenoid differs from that of the short sample by no more than 10%. A possibility of cryostatting of superconducting solenoids (SCS) characterized by magnetic induction of 3–4 T at the temperature below 6 K has been demonstrated.

Keywords: short sample, superconducting solenoid, cryomagnetic system, critical current, magnetic field induction, temperature, liquid helium

Fig. 1. Scheme of the cryomagnetic system for the measurement of the critical current of short samples of a superconductor

Fig. 2. Temperature dependence of the critical current of short samples of a wire $\varnothing 0.5$ mm in magnetic field at induction B , T: 1 – 3, 2 – 4, 3 – 5, 4 – 6

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 «exp», а не как «e» 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. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что 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 20.03.2018 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.41. Уч.-изд. л. 11.11. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.