


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  
**2** 2018

## Содержание

САЙПУЛАЕВА Л.А., АЛИБЕКОВ А.Г., МАРЕНКИН С.Ф., МЕЛЬНИКОВА Н.В., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., МОЛЛАЕВ А.Ю., ЭФЕНДИЕВА Т.Н., ФЕДОРЧЕНКО И.В. Электрические свойства и гальваномагнитные эффекты в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (20 mass%) при высоких давлениях .....	5
СЕННИКОВА Л.Ф., ТКАЧЕНКО В.М., ГАНГАЛО А.Н., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А. Оценка деформационной пористости и физико-механических свойств меди М06 после различных схем равноканального углового прессования .....	12
МИРОШНИЧЕНКО С.В. Управление деформированным состоянием заготовок при многоцикловом реверсивном выдавливании .....	20
ПИЛИПЕНКО Е.А., ТРОИЦКАЯ Е.П., ГОРБЕНКО Е.Е. Неэмпирические уравнения состояния легких кристаллов инертных газов .....	28
ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю. Пространственный резонанс магнитного момента в кристаллах .....	42

МИХАЙЛОВ В.И., ДОВГИЙ В.Т., <u>ЛИННИК А.И.</u> , КРАВЧЕНКО З.Ф., КАМЕНЕВ В.И., КУЛИК Н.Н., БОНДАРУК А.В., ЛЕГЕНЬКИЙ Ю.А., ДАВЫДЕЙКО Н.В. Магнитные и диэлектрические свойства компо- зиционных мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ .....	52
ПРОХОРОВ А.А., ЧЕРНЫШ Л.Ф., ПРОХОРОВ А.Д. Ион $\text{Co}^{2+}$ в мо- нокристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .....	60
ШАПОВАЛОВ В.А. Электронный парамагнитный резонанс трехва- лентного хрома $\text{Cr}^{3+}$ в монокристаллах литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .....	68
ТЕРЕХОВ С.В. Физико-геометрические характеристики гиперпро- странства. VI. Закон сохранения физической величины и закон из- менения ее потока .....	74
ДАВЫДОВА И.М., МЕЛЬНИК Т.Н. Сегрегация и латеральное взаи- модействие примесей в многослойных пленках .....	81
БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А. Запрещенная щель в электронных спектрах углеродных нанотрубок типа «зигзаг» .....	90
ГРЕБНЕВА Е.А. Обзор полимеразно-таутомерных моделей мишен- ного ультрафиолетового мутагенеза при синтезе, склонном к ошиб- кам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей <i>цис-син</i> циклобу- тановые тиминовые димеры .....	98
ВАРЮХИН Д.В., ТАРЯНИК Н.В., ФЕДЮК Д.О., СУХОЙ В.В. Повы- шение стабильности магнитного поля короткозамкнутого сверхпро- водникового соленоида .....	121

## Contents

<i>SAIPULAEVA L.A., ALIBEKOV A.G., MARENKIN S.F., MELNIKOVA N.V., ZAKHVALINSKY V.S., GADJIALIEV M.M., MOLLAEV A.Yu., EFENDIEVA T.N., FEDORCHENKO I.V.</i> Electrical properties and galvanomagnetic effects in $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (20 mass%) under high pressures .....	5
<i>SENNIKOVA L.F., TKACHENKO V.M., GANGALO A.N., BURKHOVETSKII V.V., VOLKOVA G.K., GLAZUNOVA V.A.</i> Estimate of deformation porosity and physical and mechanical properties of copper M0b after equal-channel angular pressing by different schemes .....	12
<i>MIROSHNICHENKO S.V.</i> Control of the strained state of the billets in the course of multi-cycle reverse extrusion .....	20
<i>PILIPENKO E.A., TROITSKAYA E.P., GORBENKO Ie.Ie.</i> <i>Ab initio</i> equations of state of light crystals of rare gases .....	28
<i>ZAVOROTNEV Yu.D., TOMASHEVSKAYA E.Yu.</i> Spatial resonance of magnetic moment in crystals .....	42

<i>MIKHAYLOV V.I., DOVGII V.T., <u>LINNIK A.I.</u>, KRAVCHENKO Z.F., KAMENEV V.I., KULIK N.N., BONDARUK A.V., LEGENKII Yu.A., DAVYDEYKO N.V.</i> Magnetic and dielectric properties of composite mul- tiferroics of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ .....	52
<i>PROKHOROV A.A., CHERNYSH L.F., PROKHOROV A.D.</i> Ion of $\text{Co}^{2+}$ in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals .....	60
<i>SHAPOVALOV V.A.</i> Electron paramagnetic resonance of the trivalent $\text{Cr}^{3+}$ ion in single crystals of lithium-gallium spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}$ .....	68
<i>TEREKHOV S.V.</i> Physical and geometrical characteristics of hyperspace. VI. The law of conservation of a physical quantity and the law of varia- tion of the flux .....	74
<i>DAVYDOVA I.M., MELNIK T.N.</i> Segregation and lateral interaction of impurities in multi-layered films .....	81
<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A.</i> Band gap in the electron spectra of carbon nanotube of «zigzag» type .....	90
<i>GREBNEVA H.A.</i> Review of polymerase-tautomeric models for targeted ultraviolet mutagenesis under error-prone and SOS synthesis of double- stranded DNA containing <i>cis-syn</i> cyclobutane thymine dimers .....	98
<i>VARYUKHIN D.V., TARYANIK N.V., FEDYUK D.O., SUKHOY V.V.</i> Enhancement of magnetic field stability of a short-circuited supercon- ducting solenoid .....	121

PACS: 62.50.i-p, 72.20.-i, 61.82.Fk, 62.23.Pq, 62.50.P

Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А.Г. Алибеков<sup>1</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>4,5</sup>,  
Н.В. Мельникова<sup>2</sup>, В.С. Захвалинский<sup>3</sup>, М.М. Гаджиалиев<sup>1</sup>,  
А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, Т.Н. Эфендиева<sup>1</sup>, И.В. Федорченко<sup>4</sup>

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ (20 mass%) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет,  
Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

*Исследованы электрические и магнетопольные свойства композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) при высоком гидростатическом давлении. Изучены барические, температурные зависимости удельного электросопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления в поперечном магнитном поле. На барических зависимостях удельного электросопротивления и коэффициента Холла обнаружены особенности, связанные с фазовыми переходами. Полевые зависимости магнетосопротивления свидетельствуют о проявлении отрицательного магнетосопротивления, индуцированного давлением.*

**Ключевые слова:** высокое давление, эффект Холла, удельное электросопротивление, отрицательное магнетосопротивление, электротранспорт, структурный фазовый переход

### Введение

В настоящее время в ряде теоретических работ, посвященных узкозонному полупроводнику  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , было показано, что это соединение может рассматриваться так же, как и дираковский полуметалл  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  – трехмерный аналог графена [1,2]. Ферромагнитные сплавы на основе арсенида кадмия представляют собой перспективные наноматериалы для устройств спинтроники [3–5]. Зонная структура  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  изучается достаточно давно, и в ряде работ, наряду с нулевым энергетическим зазором между зонами валентной проводимости, предполагается также их инверсия [6,7]. Представляется ин-

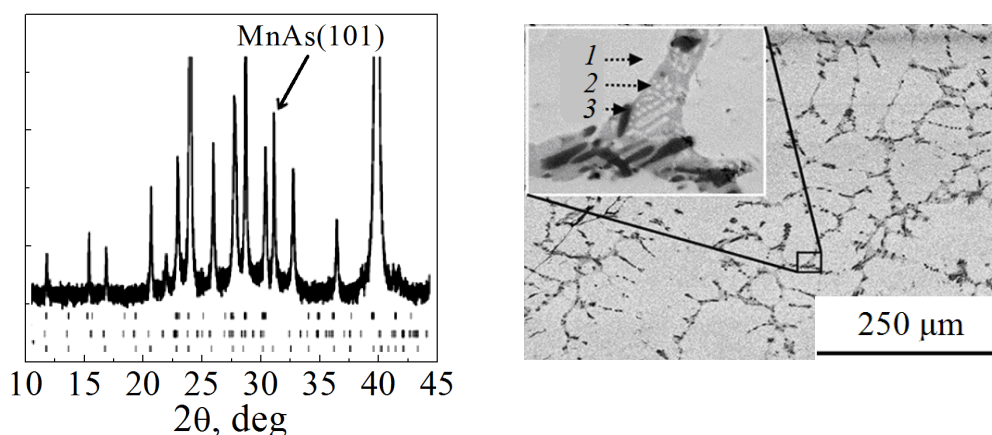
интересным проведение исследования комплексного воздействия внешним магнитным полем и высоким давлением на электрические и магнитные свойства композиционных сплавов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ , состоящих из полупроводниковой матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и ферромагнитных гранул  $\text{MnAs}$  [8–10]. Такое воздействие, возможно, позволит получить дополнительную информацию о зонной структуре арсенида кадмия и его твердых растворов с марганцем.

Целью настоящего исследования было изучение особенностей электрических и гальваномагнитных свойств (эффекта Холла и магнетосопротивления) ферромагнитного сплава  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) при гидростатических давлениях до 9 GPa и магнитных полях до 5 Т в области комнатных температур.

### Образцы, методика и техника эксперимента

Материал  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ , синтез которого осуществлен в Институте общей и неорганической химии РАН, представляет собой композит, состоящий из наноразмерных ферромагнитных гранул  $\text{MnAs}$  (20 mass%), хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

На рис. 1 представлены результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%). На штрих-диаграмме видно, что исследуемый кристалл является композитом, в котором преобладает  $\alpha'$ -фаза  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Многофазный состав образца подтверждается при исследовании его поверхности методами СЭМ и конфокальной микроскопии (рис. 2). Как показывает элементный анализ, большая часть объема образца имеет однородный состав, соответствующий соединению  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Дополнительные включения занимают менее 5% от площади образца, и содержание в них мышьяка выше, а кадмия – ниже, чем в основном объеме. На вставке рис. 2 приведен



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%). Штриховые диаграммы приведены для различных полиморфных модификаций арсенида кадмия

**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%). На вставке – результаты определения количественного содержания элементов на участках, указанных стрелками

увеличенный фрагмент микроструктуры исследуемого образца. Хорошо видно, что она имеет сложный характер и, в свою очередь, содержит субмикронные включения, по составу близкие к  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Элементный анализ в темной области включения показывает, что вторая фаза представляет собой  $\text{CdAs}_2$ .

Измерения электро- и магнетосопротивления, а также параметров, характеризующих эффект Холла, проводили в аппаратах высокого давления типа «тороид». Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ . Давление генерировали пресс-установкой усилием 530 tf. Более подробно методика описана в работе [11]. Эффект Холла  $R_x$  исследовали методом постоянного тока и постоянного магнитного поля. Величину поля напряженностью  $H = 4 \text{ kOe}$  генерировали соленоидом. Уменьшение вклада посторонних поперечных эдс в измеряемую эдс Холла  $V_x$  осуществляли путем усреднения результатов измерений общего поперечного напряжения для двух направлений тока  $I_x$  и двух направлений поля  $H_z$ :

$$V_x = \frac{+V_{I^+B^+} - V_{I^-B^+} + V_{I^-B^-} - V_{I^+B^-}}{4}, \quad R_H = \frac{V_x d}{IH}.$$

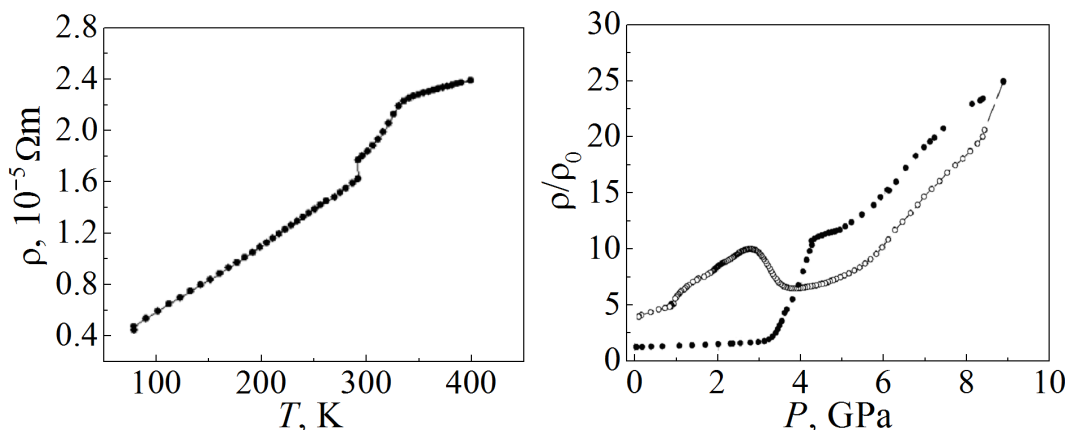
Напряжение на исследуемый образец подавали с прецизионного источника постоянного тока Keithley 6430, холловское напряжение снимали посредством мультиметра Keithley 2000.

Магнетосопротивление определяли по формуле  $(R - R_0)/R_0$  ( $R$  и  $R_0$  – сопротивление образца соответственно в магнитном поле  $H$  и в нулевом магнитном поле).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Электрическое сопротивление.** Электрические свойства таких сложных структур, какими являются изучаемые материалы, в значительной мере определяются размерами наночастиц и плотностью их упаковки. На рис. 3 приведена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  исследуемого образца в диапазоне 77–450 К. Для композита характерен металлический тип проводимости, что подтверждает преимущественный вклад  $\text{MnAs}$  в электропроводность образцов.

Барическая зависимость удельного сопротивления при подъеме и сбросе давления представлена на рис. 4. С увеличением давления до 2.8 GPa удельное электросопротивление очень медленно монотонно повышается, затем наблюдаем его резкий рост, который при  $P = 4.2 \text{ GPa}$  замедляется и продолжает монотонно увеличиваться. При сбросе давления происходит падение удельного электросопротивления до значения давления  $\sim 3.6 \text{ GPa}$ , после чего снижение удельного электросопротивления сменяется его ростом, достигая максимального значения при  $P = 2.75 \text{ GPa}$ . Далее наблюдается монотонное повышение удельного электросопротивления.

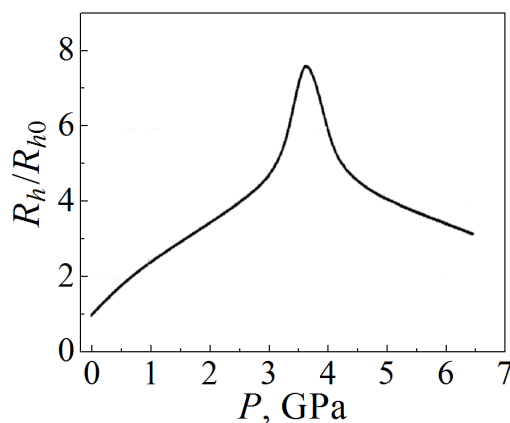


**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного электросопротивления образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%)

**Рис. 4.** Барическая зависимость удельного электросопротивления образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) при подъеме (●) и сбросе (○) давления

**Коэффициент Холла.** На рис. 5 представлена барическая зависимость коэффициента Холла  $R_H(P)$ . До давлений  $P \approx 3.65$  GPa кривая проходит через максимум, и ее поведение удовлетворительно коррелирует с барической зависимостью  $\rho(P)$ , для которой также характерно наличие четкого пика при  $P \approx 4.2$  GPa.

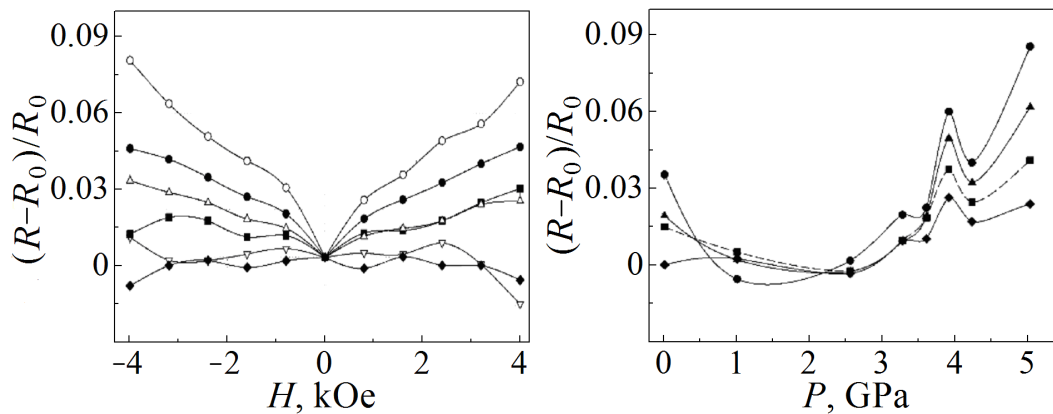
**Магнетосопротивление.** Зависимости магнетосопротивления от величины магнитного поля при фиксированных значениях давления из интервала  $P = 0.8\text{--}6.0$  GPa для исследуемого образца представлены на рис. 6. Рост давления подавляет положительную составляющую магнетосопротивления. При давлениях  $P \approx 1.0$  и 2.6 GPa наблюдается область отрицательного магнетосопротивления. При дальнейшем увеличении давления магнетосопротивление немонотонно растет до  $P \approx 4.3$  GPa – области фазового перехода, которая на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется со значениями давлений, соответствующих фазовому переходу на кривых  $(\rho/\rho_0)(P)$  и  $R_H/R_{H0}(P)$ .



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента Холла от давления для образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%)

На барических зависимостях магнетосопротивления (рис. 7) при  $P \approx 4$  GPa обнаружен фазовый переход, значение которого также на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется со значениями фазового перехода на кривых  $\rho(P)/\rho_0(P)$  и  $R_H(P)/R_{H0}(P)$  (см. рис. 1, 2).





**Рис. 6.** Магнетополевые зависимости магнетосопротивления образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) при фиксированных давлениях  $P$ , GPa:  $\nabla$  – 1.0,  $\blacklozenge$  – 2.6,  $\blacksquare$  – 3.3,  $\triangle$  – 4.0,  $\circ$  – 4.3,  $\bullet$  – 5.1

**Рис. 7.** Барические зависимости магнетосопротивления для образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) при фиксированных значениях магнитного поля  $H$ , kOe:  $\blacklozenge$  – 1.6,  $\blacksquare$  – 2.4,  $\blacktriangle$  – 3.2,  $\bullet$  – 4

В работе [12] объясняется механизм возникновения отрицательного магнетосопротивления для ферромагнитных наноструктур. В отсутствие магнитного поля угол между магнитными моментами ферромагнитных кластеров случаен, а при приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль поля, что приводит к заметному изменению (уменьшению) сопротивления. Величина магнетосопротивления пропорциональна величине магнитного поля, косинусу углов между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров. В нашем случае уменьшение магнетосопротивления также может быть вызвано уменьшением расстояния между магнитными моментами гранул  $\text{MnAs}$  под давлением. Приложение давления усиливает влияние магнитного поля, что приводит к возникновению отрицательного магнетосопротивления, индуцированного давлением.

### Заключение

На барических зависимостях удельного электросопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления обнаружены фазовые переходы, положение которых удовлетворительно согласуется с данными, полученными из зависимостей  $(\rho/\rho_0)(P)$  и  $R_H/R_0(P)$ . Барическая зависимость удельного электросопротивления указывает на такие механизмы переноса заряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер и прыжковая проводимость по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка. Для детализации этих точных механизмов будут проведены дальнейшие комплексные исследования композиционных сплавов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  с различным соотношением компонентов.

Особенности магнетопольных зависимостей сопротивления от давления объясняются наличием двух конкурирующих между собой механизмов формирования магнетосопротивления: положительного (силой Лоренца) и отрицательного (за счет спинового рассеяния). При этом отмечается роль приложенного давления. В отсутствие давления величины внешнего поля  $H \leq 5$  кОе недостаточно для полной ориентации собственных магнитных моментов кластеров MnAs в матрице Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. С увеличением давления ориентация этих моментов усиливается вплоть до насыщения, что приводит к смене знака магнетосопротивления и появлению отрицательного магнетосопротивления.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857.

1. Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang, Phys. Rev. **B88**, 125427 (2013).
2. S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **113**, 027603 (2014).
3. E.K. Arushanov, Prog. Cryst. Growth Charact. **25**, 131 (1992).
4. Hong Lu, Xiao Zhang, Shuang Jia, arXiv:1507.07169v1 [cond-mat.mtrl-sci] 26 Jul. 2015, p. 1–14.
5. J. Cisowski, Phys. Status Solidi **B200**, 311 (1997).
6. M.J. Aubin, L.G. Caron, J.-P. Jay-Gerin, Phys. Rev. **B15**, 3872 (1977).
7. R.J. Wagner, E.D. Palik, E.M. Swiggard, in: Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors, D.L. Carter, R.T. Bate (eds.), Pergamon, New York (1971).
8. А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпуллаева, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, А.И. Риль, Журн. неорг. химии **62**, 87 (2017).
9. А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпуллаева, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, Неорг. материалы **52**, 402 (2016).
10. Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, Л.А. Сайпуллаева, В.С. Захвалинский, С.Ф. Габитов, А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, ФТТ **60**, 490 (2018).
11. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпуллаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорг. материалы **37**, 405 (2001).
12. С.Ф. Маренкин, А.Д. Изотов, И.В. Федорченко, В.М. Новоторцев, Журн. неорг. химии **60**, 343 (2015).

L.A. Saipulaeva, A.G. Alibekov, S.F. Marenkin,  
N.V. Melnikova, V.S. Zakhvalinsky, M.M. Gadjaliev,  
A.Yu. Mollaev, T.N. Efendieva, I.V. Fedorchenko

## ELECTRICAL PROPERTIES AND GALVANOMAGNETIC EFFECTS IN Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + MnAs (20 mass%) UNDER HIGH PRESSURES

Electrical and magnetic-field properties of the Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + MnAs (20 mass%) composite are tested under high hydrostatic pressure. The pressure and temperature dependences of the resistivity, the Hall effect, and the magnetoresistance in transversal magnetic field are studied. Some features associated with phase transitions are found on baric dependences of the resistivity and the Hall coefficient. Field dependences indicate appearance of the pressure-induced negative magnetoresistance.

**Keywords:** high pressure, Hall effect, resistivity, negative magnetic resistance, electric transport, structural phase transition

**Fig. 1.** X-ray patterns of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample. Dashed diagrams stand for different polymorphous modifications of cadmium arsenide

**Fig. 2.** SEM-images of the surface of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample. The inset: the content of elements in the segments marked by arrows

**Fig. 3.** Temperature dependence of resistivity of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample

**Fig. 4.** Baric dependence of the resistivity of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample under compression (●) and decompression (○)

**Fig. 5.** Pressure dependence of the Hall coefficient for the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample

**Fig. 6.** The magnetic-field dependences of the magnetoresistance of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample under fixed pressures  $P$ , GPa: ▽ – 1.0, ◆ – 2.6, ■ – 3.3, △ – 4.0, ○ – 4.3, ● – 5.1

**Fig. 7.** Pressure dependence of the magnetoresistance of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (20 mass%) sample under fixed magnetic field  $H$ , kOe: ◆ – 1.6, ■ – 2.4, ▲ – 3.2, ● – 4

PACS: 61.72.Mm, 62.20.Fe, 62.20.Qp, 81.40.Ef, 81.40.Lm

Л.Ф. Сенникова, В.М. Ткаченко, А.Н. Гангало, В.В. Бурховецкий,  
Г.К. Волкова, В.А. Глазунова

## ОЦЕНКА ДЕФОРМАЦИОННОЙ ПОРИСТОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ М06 ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

*Представлены результаты исследований эволюции зеренной и дефектной структур меди М06 (99.99%) в процессе деформации разными схемами равноканального углового прессования (РКУП) и влияния этих структурных характеристик на механические и физические свойства материала. Показана зависимость деформационного разуплотнения и твердости меди от степени деформации для разных схем РКУП. Установлено, что при деформации РКУП с большой суммарной степенью, но в дробном режиме ( $e < 1$ ), деформационная пористость меди меньше по сравнению с традиционным РКУП ( $e \geq 1$ ).*

**Ключевые слова:** медь, равноканальное угловое прессование, структура, твердость, деформационная пористость, плотность, микропоры, микротрещины, разуплотнение

### Введение

Создание новых материалов, применяемых в атомной технике, металлургии, энергомашиностроении, микроэлектронике, космической технике и многих других областях промышленности, в той или иной степени связано с проблемой пористости, оказывающей существенное влияние на служебные характеристики материалов. Для прогнозирования их стабильности при эксплуатации в условиях многофакторных воздействий необходимы сведения о механизмах и кинетике процессов развития пористости в кристаллических телах.

По общепринятым представлениям, разрушению металла предшествует образование в его структуре дефектов в виде микро- и макронарушений целостности. Микроскопические поры и трещины формируются в процессе пластической деформации твердых тел или вследствие технологических особенностей их получения. Как правило, увеличение деформационной пористости ведет к деградации физико-механических характеристик материалов [1].

Обработка металлов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) является одним из наиболее перспективных методов получения мате-

риалов с высокими физическими и механическими свойствами [2]. Именно немонотонная деформация приводит к формированию преимущественно зеренной структуры, что наделяет такие нанозернистые материалы особенно высокими свойствами [3].

Особое внимание уделяется вопросам формирования прочностных свойств и влияния на эти процессы различных дефектов кристаллического строения, размера зерна и микропор. Известно, что образование микродефектов в процессе деформации приводит не только к снижению конструкционной прочности и надежности металла, но и изменяет его физические свойства, в частности плотность. В работе [4] был оценен вклад кристаллических дефектов и напряжений в изменение плотности при деформации. Было показано, что уменьшение плотности материала за счет увеличения плотности дислокаций, микронапряжений кристаллической решетки и концентрации точечных дефектов весьма незначительно и не превышает  $10^{-6}$ – $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>. На основании этого был сделан вывод, что существенное изменение плотности может быть только результатом образования микропор и микротрещин.

В чистых металлах и ряде сплавов ИПД обеспечивают формирование ультрамелкозернистой структуры с размерами зерен до 100–200 nm. Однако сформировавшиеся зерна имеют специфическую субструктуру с присутствием зернограницных и решеточных дислокаций и наличием больших упругих искажений кристаллической решетки. Высокая плотность дислокаций в границах зерен и искажения кристаллической решетки за счет дальнедействующих упругих напряжений могут привести к дефектности материала, а именно к образованию микропор и микротрещин, которые способствуют разрушению материала [2]. Поэтому исследования влияния ИПД на дефектность структуры и свойства материалов являются актуальными.

Ранее авторами [5] были исследованы зеренная и дефектная структуры, а также свойства меди М06 после деформации РКУП в дробном режиме с эквивалентной разовой степенью  $e = 0.2$  и суммарной  $e = 1.6$ . В данной статье расширен диапазон технологических условий и режимов процесса РКУП.

Цель настоящей работы заключалась в изучении эволюции зеренной и дефектной структур (микропоры) меди в результате деформации разными схемами РКУП и влияния этих структурных характеристик на механические и физические свойства материала. Была выбрана схема РКУП, позволяющая деформировать материал при сдвиговой деформации в дробном режиме ( $e < 1$ ), но с большой суммарной степенью деформации, а для сравнения представлена традиционная схема РКУП ( $e \geq 1$ ).

### Материал и методы исследования

Исходным материалом служили промышленные горячепрессованные прутки меди М06 диаметром 50 mm, которые вначале прессовали до диаметра 30 mm, а затем часть из них с диаметра 30 mm – до диаметра 20 mm, а часть – до диаметра 16 mm. Полученные заготовки отжигали при темпера-

туре  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 2 h. Деформационную обработку образцов в исходном состоянии (после отжига) осуществляли методом РКУП при комнатной температуре по двум схемам, представленным на рис. 1.

Для деформации с углом пересечения каналов  $\theta = 90^{\circ}$  (рис. 1,а) заготовки диаметром 20 mm проходили через каналы деформирующей матрицы от 1 до 6 раз с поворотом заготовки на  $180^{\circ}$ . Разовая эквивалентная деформация за один цикл прессования  $e = 1$ .

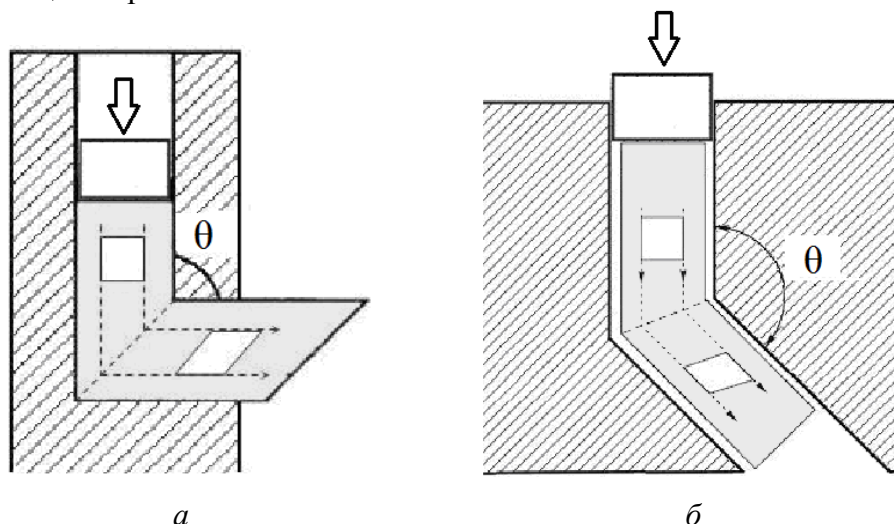


Рис. 1. Схемы равноканального углового прессования: а –  $\theta = 90^{\circ}$ , б –  $160^{\circ}$

На рис. 1,б показана схема деформации РКУП с углом пересечения каналов  $\theta = 160^{\circ}$ . Заготовки диаметром 16 mm проходили через каналы деформирующей матрицы от 5 до 30 раз с поворотом заготовки на  $180^{\circ}$ . Разовая эквивалентная деформация за один цикл прессования  $e = 0.2$ . Накопленная суммарная деформация образцов в первом и во втором случаях была одинакова.

Прессование заготовок осуществляли на лабораторной установке, смонтированной на базе гидравлического прессы усилием 250 tf. Деформирующий блок представляет собой набор толстостенных поворотных втулок с пересекающимися каналами одинакового диаметра. Втулки размещены в корпусной обойме.

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи СНОЛ-7.2/1100.

Дефектную структуру (микропоры, микротрещины), свойства образцов в исходном состоянии и после деформации анализировали методами дюрOMETрических (твердомер Виккерса HV-5), волюметрических (весы SHIMADZU) исследований, растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6490), а также электронной микроскопии на просвет (JEM-200A) и рентгеноструктурного анализа (установка ДРОН-3) с использованием  $K_{\alpha}$ - и  $K_{\beta}$ -излучений.

Сканирование поверхности поперечного шлифа медных прутков диаметром 20 и 16 mm проводили с помощью растровой электронной микроскопии в ВЕС-режиме с шагом 1 mm.

Расчет параметров тонкой структуры (величины ОКР, деформации кристаллической решетки, плотности дислокаций) осуществляли по усовершенствованному методу аппроксимации, используя пару плоскостей (111)–(220). В качестве эталона применяли медь М06, отожженную при 600°C.

### Результаты и их обсуждение

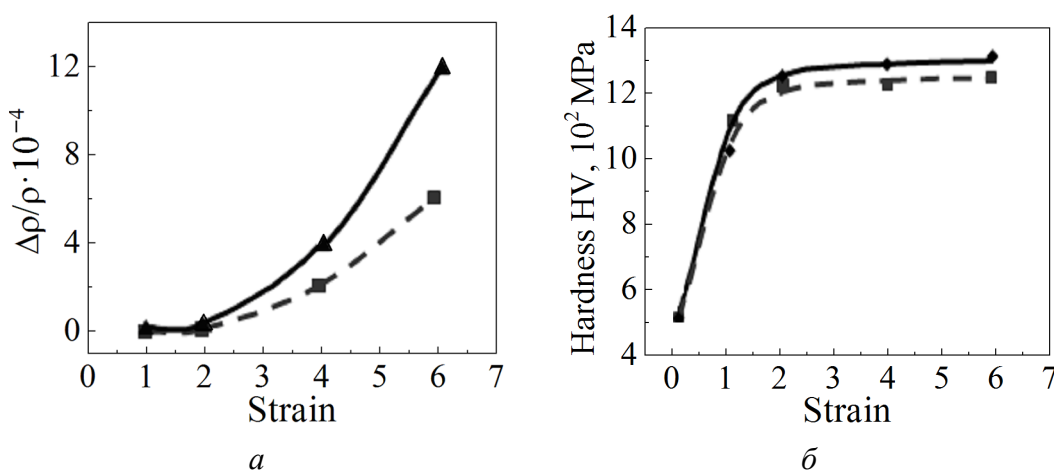
В результате проведенных исследований влияния различных схем РКУП на деформационную пористость и физико-механические свойства меди были детально изучены закономерности развития микронесплошностей с увеличением степени накопленной деформации для этих схем.

Таблица

**Физико-механические свойства меди после разных видов обработки**

Вид обработки	Степень деформации	Угол пересечения каналов $\theta$ , deg			
		160		90	
		плотность $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	твёрдость HV, МПа	плотность $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	твёрдость HV, МПа
Отжиг 600°C, 2 h	0	8.9146	490	8.9146	490
РКУП	1	8.9145	1152	8.9143	1028
	2	8.9144	1264	8.9142	1282
	4	8.9126	1252	8.9110	1321
	6	8.9091	1272	8.9039	1348

Сравнительный анализ структуры и физико-механических свойств образцов, полученных по двум схемам РКУП (таблица), показал, что плотность образцов при сдвиговой деформации в дробном режиме ( $e = 0.2$ ) немного выше. Твёрдость, как и для других методов ИПД [6], интенсивно повышается в пределах деформации до  $\Sigma e \sim 2$ , а далее меняется незначительно.



**Рис. 2.** Влияние степени деформации РКУП на деформационную пористость (а) и твердость (б) меди: ▲ –  $\theta = 90^\circ$ , ■ –  $160^\circ$

На рис. 2 представлены графики зависимости деформационного разуплотнения и твердости от степени деформации.

Необходимо отметить, что в эволюции структуры меди при РКУП с дробным режимом деформации в меньшей степени отмечаются особенности, связанные с активизацией процессов возврата и рекристаллизации, обусловленные большими пластическими деформациями и фактором внешнего трения. Небольшие разовые интенсивности деформации и соответствующий им малый эффект разогрева образцов при деформации не способствуют процессам динамического возврата и рекристаллизации [7].

Следовательно, причиной такого поведения прочностных свойств является дефектная структура материала (микропоры, микротрещины), которая образуется в процессе ИПД.

Представляют интерес данные по твердости при немонокотонной деформации с очень малой амплитудой, равной 0.2 по Мизесу. Эта величина находится вблизи порога фрагментации, что должно бы существенно снизить твердость. Но эксперимент показал, что этого не происходит. Твердость снизилась менее чем на 10% по сравнению с этой характеристикой после традиционного РКУП. Подобный эффект наблюдали авторы работы [8], но в других условиях обработки.

Установлено, что при деформации РКУП с большой суммарной степенью, но в дробном режиме ( $e < 1$ ), деформационная пористость меди меньше по сравнению с традиционным РКУП ( $e \geq 1$ ).

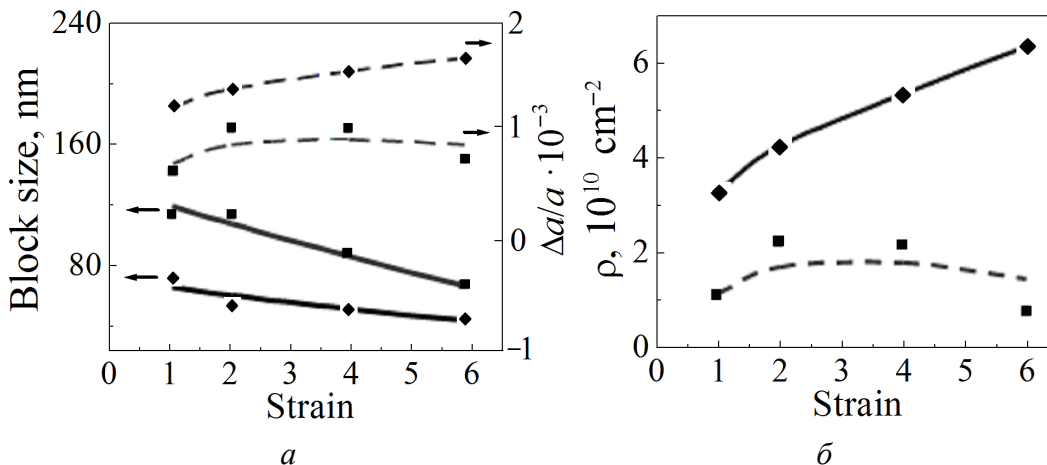


Рис. 3. Данные рентгеноструктурного анализа для меди, деформированной РКУП при разных режимах:  $\blacklozenge$  –  $\theta = 90^\circ$ ,  $\blacksquare$  –  $160^\circ$

Рентгеноструктурные исследования тонкой структуры показали, что в данном случае (при больших накопленных деформациях) уровень микродеформации решетки меди и плотность хаотично расположенных дислокаций меньше на порядок по сравнению с этими показателями для образцов после традиционного РКУП (рис. 3), а значит, и уровень разуплотнения решетки меньше. В то же время наблюдается интенсивное измельчение зеренной



структуры, а существенную роль в формировании дефектной структуры играют размеры структурной гетерогенности (блоков, зерен). Получение мелкозернистой структуры и, следовательно, большой протяженности границ зерен сдерживает образование новых несплошностей и тормозит развитие уже существующих [1].

По результатам исследований с помощью программы «Статистика» построены гистограммы распределения пор по размерам для обеих схем РКУП (рис. 4). Размеры пор (площадь) определяли по снимкам поперечного сечения прутка меди М06, полученным с помощью растровой электронной микроскопии, используя программу «Image Tool». Подавляющее большинство пор имеют размеры десятых и сотых долей микрона, что совпадает с размерами блоков мозаики по данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии на просвет.

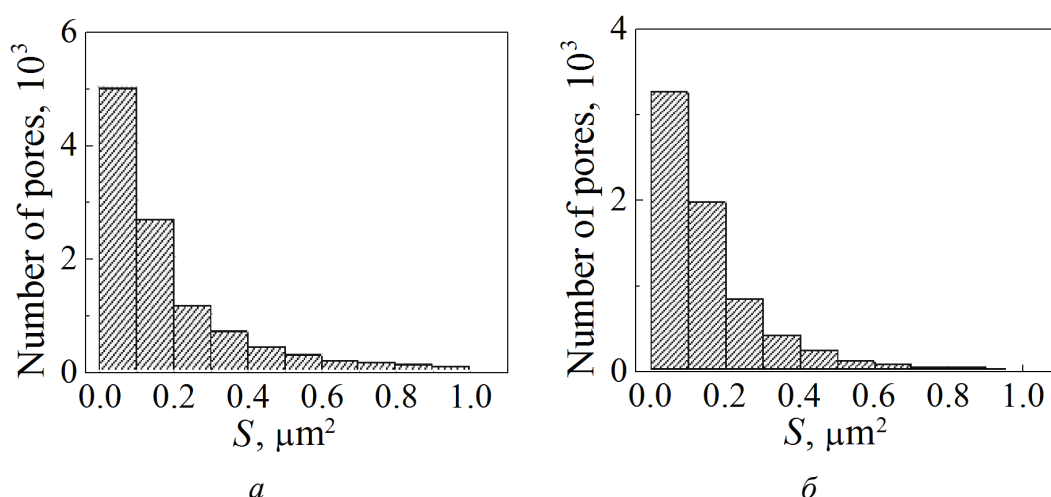


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по размерам при РКУП: *a* –  $\theta = 90^\circ$ , *б* –  $160^\circ$

На рис. 5 показаны снимки электронной микроскопии образца, деформированного в дробном режиме ( $e < 1$ ) со степенью деформации  $\Sigma e = 2$ , которые иллюстрируют зародышевую пору, ее структурное расположение и превращение в микротрещину в процессе деформации сдвигом.

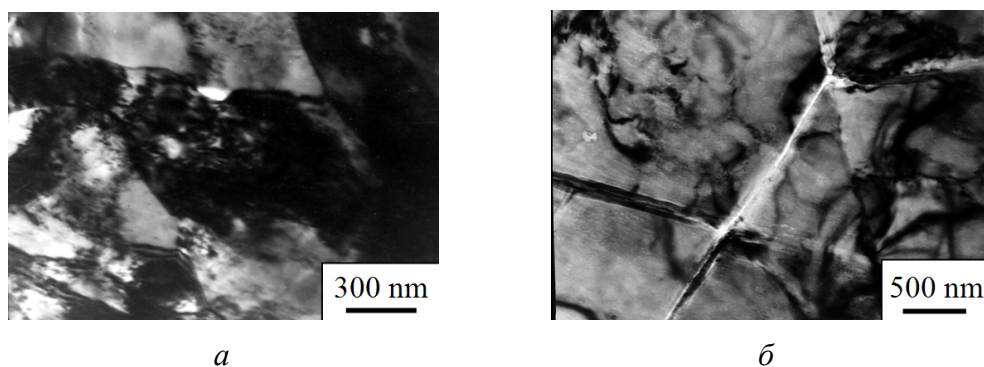


Рис. 5. ПЭМ-изображения формирования при РКУП микропор (*a*) и микротрещин (*б*)

По мнению авторов многочисленных работ, в чистом, не содержащем инородных включений материале зародышевые микропоры и микротрещины располагаются в участках хорошо развитой фрагментированной структуры и только в стыках фрагментов. В процессе деформации микротрещины на начальном этапе своего роста распространяются вдоль границ фрагментов [9]. Наши исследования подтверждают данные выводы.

### Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных по структуре, упрочнению и деформационной пористости медных образцов в результате применения различных схем РКУП показал, что с точки зрения уменьшения дефектности материала более предпочтительной является схема деформации меди в дробном режиме ( $e < 1$ ).

1. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин, Поры в твердом теле, Энергоатомиздат, Москва (1990).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
3. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, Ю.П. Пинжин, А.Д. Коротаев, Р.З. Валиев, ФММ **96**, № 4, 33 (2003).
4. Ю.В. Баранов, Г.Ж. Сахвадзе, В.В. Столяров, Вестник научно-технического развития № 10(38), 12 (2010).
5. Л.Ф. Сенникова, В.М. Ткаченко, В.В. Бурховецкий, А.П. Борзенко, ФТВД **27**, № 2, 124 (2017).
6. Л.Ф. Сенникова, А.А. Давиденко, В.В. Бурховецкий, Т.А. Закорецкая, Вопросы материаловедения № 1(85), 22 (2016).
7. Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, А.Б. Дугадко, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 1321 (2003).
8. C. Chen, Ya. Beygelzimer, L.S. Toth, Yu. Estrin, R. Kulagin, J. Eng. Mater. Tech. **138**, 031010 (2016).
9. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).

*L.F. Sennikova, V.M. Tkachenko, A.N. Gangalo, V.V. Burkhovetskii,  
G.K. Volkova, V.A. Glazunova*

### ESTIMATE OF DEFORMATION POROSITY AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER M0b AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING BY DIFFERENT SCHEMES

The results of study of evolution of grain and defect structures of copper M0b (99.99%) in the course of deformation by different schemes of equal-channel angular pressing (ECAP) and the effect of the structure characteristics on mechanical and physical properties of the material are presented. Deformation degree dependence of deformation soften-

ing and hardness of copper is demonstrated for different schemes of ECAP. It is found that when ECAP deformation mode is fractional with high total degree of deformation ( $e < 1$ ), deformational porosity of copper is less of that produced by the traditional ECAP ( $e \geq 1$ ).

**Keywords:** copper, equal-channel angular pressing, structure, hardness, deformational porosity, density, micropores, microcracks, softening

**Fig. 1.** Schemes of equal-channel angular pressing:  $\alpha - \theta = 90^\circ$ ,  $\delta - 160^\circ$

**Fig. 2.** Effect of ECAP strain on deformation porosity ( $\alpha$ ) and hardness of copper ( $\delta$ ):  $\blacktriangle - \theta = 90^\circ$ ,  $\blacksquare - 160^\circ$

**Fig. 3.** X-ray structure analysis of ECAP-deformed copper in different modes:  $\blacklozenge - \theta = 90^\circ$ ,  $\blacksquare - 160^\circ$

**Fig. 4.** Histograms of pore distribution over the size in the course of ECAP:  $\alpha - \theta = 90^\circ$ ,  $\delta - 160^\circ$

**Fig. 5.** TEM images of formation of micropores ( $\alpha$ ) and microcracks ( $\delta$ ) in the course of ECAP

PACS: 81.40.Lm, 81.40.-z

С.В. Мирошниченко

## УПРАВЛЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАННЫМ СОСТОЯНИЕМ ЗАГОТОВОК ПРИ МНОГОЦИКЛОВОМ РЕВЕРСИВНОМ ВЫДАВЛИВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 8 мая 2018 года

*Представлены результаты моделирования процесса реверсивного выдавливания с варьированием конструктивных параметров обработки в системе конечно-элементного комплекса Deform-2D. Методом планирования эксперимента получены аналитические соотношения связи между конструктивными параметрами, влияющими на формирование деформированного состояния материала, приводящего к образованию структурного композита типа сердечник–оболочка, и деформационными критериями, определяющими эту возможность.*

**Ключевые слова:** реверсивное выдавливание, плановый эксперимент, моделирование, архитектурный материал, деформированное состояние, деформационные критерии

Накопленный опыт использования интенсивного пластического деформирования (ИПД) для достижения в металлах и сплавах субмикроструктурных (СМК) состояний позволил перейти к разработке технологических приемов, нацеленных на создание мультимасштабных архитектурных материалов с градиентной структурой. К примерам таких решений можно отнести комбинацию метода High Pressure Torsion с химико-термической обработкой для формирования слоистых материалов [1], получение коаксиальной двухкомпонентной структуры с СМК-оболочкой и крупнокристаллической сердцевиной методом винтовой экструзии [2]. Теоретическая возможность формирования внутренней архитектуры с обратной комбинацией составляющих (СМК-сердечник в сочетании с крупнокристаллической оболочкой) с использованием метода многоциклового реверсивного выдавливания показана на основе математического моделирования в конечно-элементном пакете Deform-2D [3].

Для разработки технологии получения материалов двухкомпонентного типа реверсивным выдавливанием требуется выбор рациональной технологической схемы, технологических параметров обработки и конструктивных параметров заготовки и инструмента, которые оказывают решающее влияние на создание деформированного состояния, определяющего изменение структуры и свойств материала.

Определяя задачу данных исследований, будем придерживаться стратегии формирования в материале двухкомпонентной архитектуры с однородным СМК-компонентом. Здесь встает очередная задача определения параметров, характеризующих соответствующее такой структуре деформированное состояние, и факторов, влияющих на его достижение.

В качестве исследуемых параметров приняты следующие деформационные характеристики:

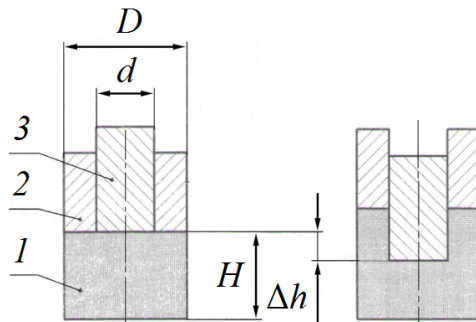
- минимальная величина накопленной деформации в приосевой зоне заготовки  $\varepsilon_{\min}$  – параметр, контролирующий необходимый уровень достижения СМК-состояний;

- отношение максимального значения накопленной деформации, измеренной в приосевой области заготовки ( $r_0 < 0.3r$ ), к ее величине на внешнем радиусе  $r$  заготовки:  $k_\varepsilon = \varepsilon_{\max}^{r_0 < 0.3r} / \varepsilon^r$ ;

- показатель равномерности распределения интенсивности деформаций по поперечному сечению сердцевины заготовки ( $0 \leq r_0 \leq 0.3r$ ), определяемый отношением стандартного отклонения накопленных деформаций к их средней величине:  $e_S = S/e_{\text{mean}}$ .

Комплекс факторов, влияющих на указанные показатели, зависит от диаметра полости  $d$ , формируемой при выдавливании, высоты заготовки  $H$  и глубины внедрения  $\Delta h$  внутреннего пуансона (рис. 1). В этой связи за основные факторы влияния приняты:

- относительная высота заготовки  $H/D$ ;
- относительная глубина очага деформации  $\Delta h/H$ ;
- относительный диаметр очага деформации  $d/D$ .



**Рис. 1.** Геометрические параметры, используемые в эксперименте: 1 – деформируемая заготовка; 2, 3 – соответственно внешний и внутренний пуансоны

Целью данного исследования является установление количественной связи между конструктивными параметрами процесса и характеристиками деформированного состояния.

Для реализации поставленной цели проведен полный факторный эксперимент типа  $2^3$ , позволяющий установить степень влияния исследуемых факторов и их комплексное воздействие на изучаемые параметры [4]. Изменение факторов осуществляли на трех уровнях (табл. 1). Основные уровни факторов и интервалы их варьирования выбирали, исходя из реальных для лабораторных исследований изменений их величины.

В качестве математической модели взята функция вида

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i,j} b_{i,j} x_i x_j ,$$

где  $y$  – параметр, подлежащий изучению,  $b_0$  – свободный член уравнения,  $b_{i,j}$  – регрессионные коэффициенты при полиноме,  $x_{i,j}$  – значения факторных признаков в натуральном масштабе.

Таблица 1

**Уровни и интервалы варьирования факторов**

Фактор	$x_1 (H/D)$	$x_2 (d/D)$	$x_3 (\Delta h/H)$
Основной уровень	1	0.5	0.5
Интервал варьирования	0.5	0.2	0.167
Верхний уровень	1.5	0.9	0.333
Нижний уровень	0.5	0.7	0.667

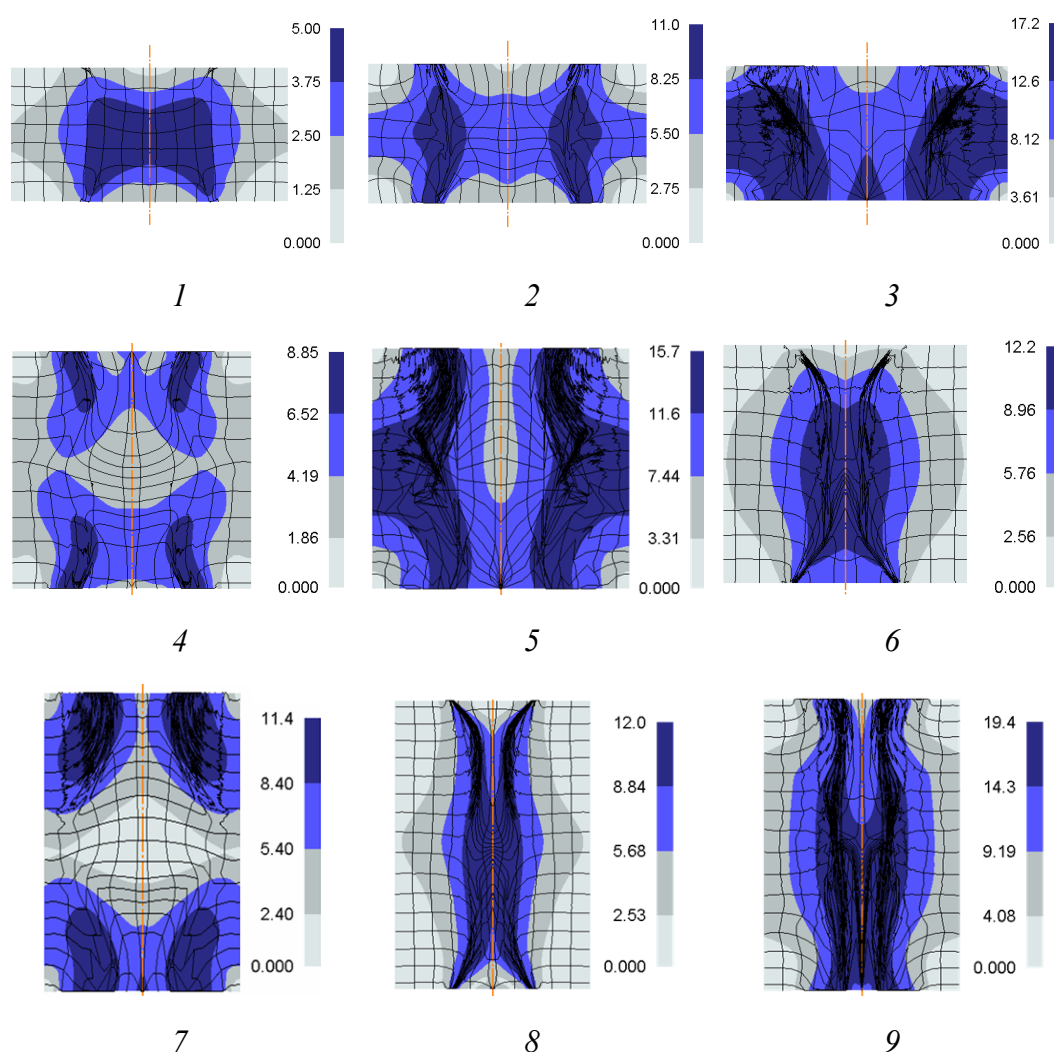
Таблица 2

**План численного эксперимента и значения основных характеристик деформированного состояния заготовки после четырех циклов реверсивного выдавливания**

Номер расчета	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\varepsilon_{\min}$	$e_S$	$k_\varepsilon$
1	0.5	0.5	1/3	3.26	0.35	4.44
2	0.5	0.7	1/2	5.51	0.2	1.7
3	0.5	0.9	2/3	10.63	0.16	1.82
4	1.0	0.7	1/3	4.12	0.24	2.18
5	1.0	0.9	1/2	7.15	0.21	1.23
6	1.0	0.5	2/3	8.57	0.21	5.75
7	1.5	0.9	1/3	4.09	0.55	1.01
8	1.5	0.5	1/2	7.8	0.2	7.88
9	1.5	0.7	2/3	13.32	0.16	3.39

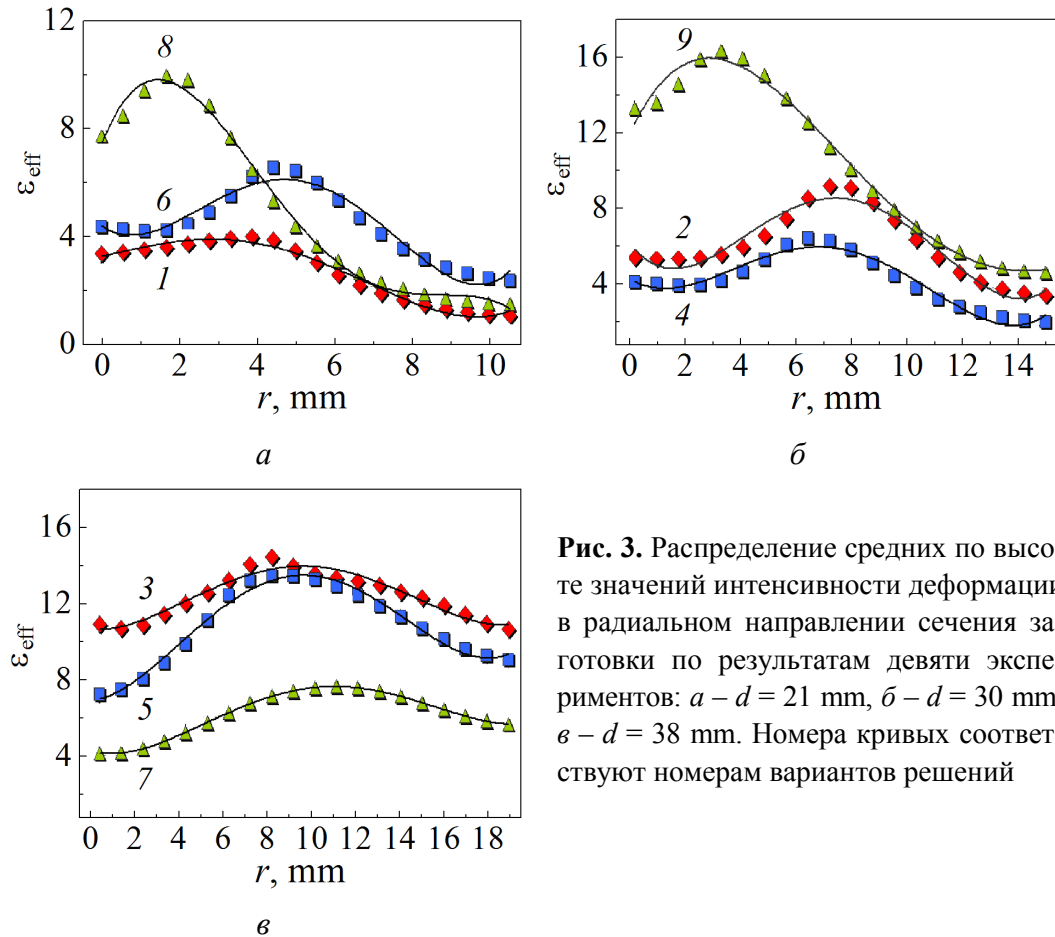
Согласно плану эксперимента (табл. 2) выполнено девять расчетов четырех циклов реверсивного выдавливания в среде комплекса Deform-2D. Приведенные на рис. 2 поля деформаций Мизеса  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , полученные в результате решения девяти модельных задач, дают качественное представление об их уровне и градиенте распределения в радиальном направлении. Из рисунка

видно, что решение задачи 3 свидетельствует о сравнительно однородном распределении деформаций высокой интенсивности, а решения задач 1, 6, 8, 9 представляют удовлетворительные результаты по формированию незначительного объема очага интенсивной деформации, занимающего приосевую часть заготовки. Промежуточное положение зоны интенсивного сгущения сетки, характерное для вариантов 2, 4, 5, 7, может рассматриваться в аспекте получения трехслойной композиции с сильнодеформированной кольцевой областью, ограниченной слабodeформированными зонами. Эта особенность процесса реверсивного выдавливания позволит на основе полученной математической модели связи конструктивных параметров с показателями деформированного состояния смещать зону локализации деформаций, изменять ее глубину и интенсивность в зависимости от поставленной задачи, регулируя геометрию заготовки и инструмента.



**Рис. 2.** Поля деформаций Мизеса  $\epsilon_{\text{eff}}$  в продольном сечении заготовки после четырех циклов реверсивного выдавливания, полученные в результате решения девяти модельных задач: 1–9 – номер решений по плану эксперимента

Количественная оценка деформированного состояния представлена на рис. 3. Так как в большинстве вариантов неоднородность деформаций по высоте заготовки весьма существенна, для каждого эксперимента рассчитаны усредненные значения накопленной деформации, распределенной вдоль радиуса  $r$  на пяти уровнях ординаты продольного сечения заготовки:  $z = (0.1, 0.3, \dots, 0.9)H$ .



**Рис. 3.** Распределение средних по высоте значений интенсивности деформации в радиальном направлении сечения заготовки по результатам девяти экспериментов:  $a - d = 21$  mm,  $б - d = 30$  mm,  $в - d = 38$  mm. Номера кривых соответствуют номерам вариантов решений

Математические модели влияния конструктивных параметров процесса на характеристики деформированного состояния получены в результате проведенного регрессионного анализа:

$$\varepsilon_{\min} = 10.35 - 0.59 \frac{H}{D} - 20.27 \frac{d}{D} - 15.6 \frac{\Delta h}{H} + 1.4 \frac{H}{D} \frac{d}{D} + 44 \frac{d}{D} \frac{\Delta h}{H} + 6 \frac{H}{D} \frac{\Delta h}{H}, \quad (1)$$

$$e_S = 1.36 - 0.2 \frac{H}{D} - 2.96 \frac{d}{D} + 0.31 \frac{\Delta h}{H} + 1.74 \frac{H}{D} \frac{d}{D} + 2 \frac{d}{D} \frac{\Delta h}{H} - 1.8 \frac{H}{D} \frac{\Delta h}{H}, \quad (2)$$

$$k_\varepsilon = 12 + 10.45 \frac{H}{D} - 26.76 \frac{d}{D} - 5.34 \frac{\Delta h}{H} - 2.25 \frac{H}{D} \frac{d}{D} + 29.54 \frac{d}{D} \frac{\Delta h}{H} - 12.87 \frac{H}{D} \frac{\Delta h}{H}. \quad (3)$$



Анализ коэффициентов уравнений (1)–(3) показал, что с уменьшением относительного диаметра пуансона и относительной глубины его внедрения уровень накопленных деформаций в приосевой области заготовки понижается. Однако следует отметить, что значимым оказался сложный эффект их парного взаимодействия, который свидетельствует о возможном повышении уровня накопленных деформаций при одновременном увеличении факторов, характеризующих глубину выдавливаемой полости и соотношения диаметров пуансонов. Идентичное влияние эти факторы оказывают на критерий градиента деформации в радиальном направлении сечения заготовки. Обратное влияние на показатель однородности демонстрируют парные комбинации относительной высоты заготовки с другими факторами при отклонении  $H/D$  от основного уровня.

Для определения адекватности полученных зависимостей с достоверностью аппроксимаций  $R^2$  была произведена проверка с помощью критерия Фишера  $F_{\text{calc}}$ . В нашем случае применительно к уравнениям:

- (1) –  $R^2 = 0.99$ ,  $F_{\text{calc}} = 31.7$ ,  $\Delta = 3.9\%$ ;
- (2) –  $R^2 = 0.99$ ,  $F_{\text{calc}} = 46.7$ ,  $\Delta = 4.3\%$ ;
- (3) –  $R^2 = 0.97$ ,  $F_{\text{calc}} = 11.9$ ,  $\Delta = 11.5\%$ .

Здесь значения  $\Delta$  указывают на среднюю ошибку расчета каждого параметра. Так как  $F_{\text{calc}} > F_{\text{table}} = 5.59$  и  $\Delta < 13\%$  [4], можно считать, что полученные модели адекватны, и их можно использовать как интерполяционные формулы для определения величин  $\varepsilon_{\text{min}}$ ,  $e_S$  и  $k_\varepsilon$ .

По моделям (1)–(3) построены поверхности, позволяющие наглядно продемонстрировать влияние безразмерных факторов на исследуемые деформационные характеристики (рис. 4).

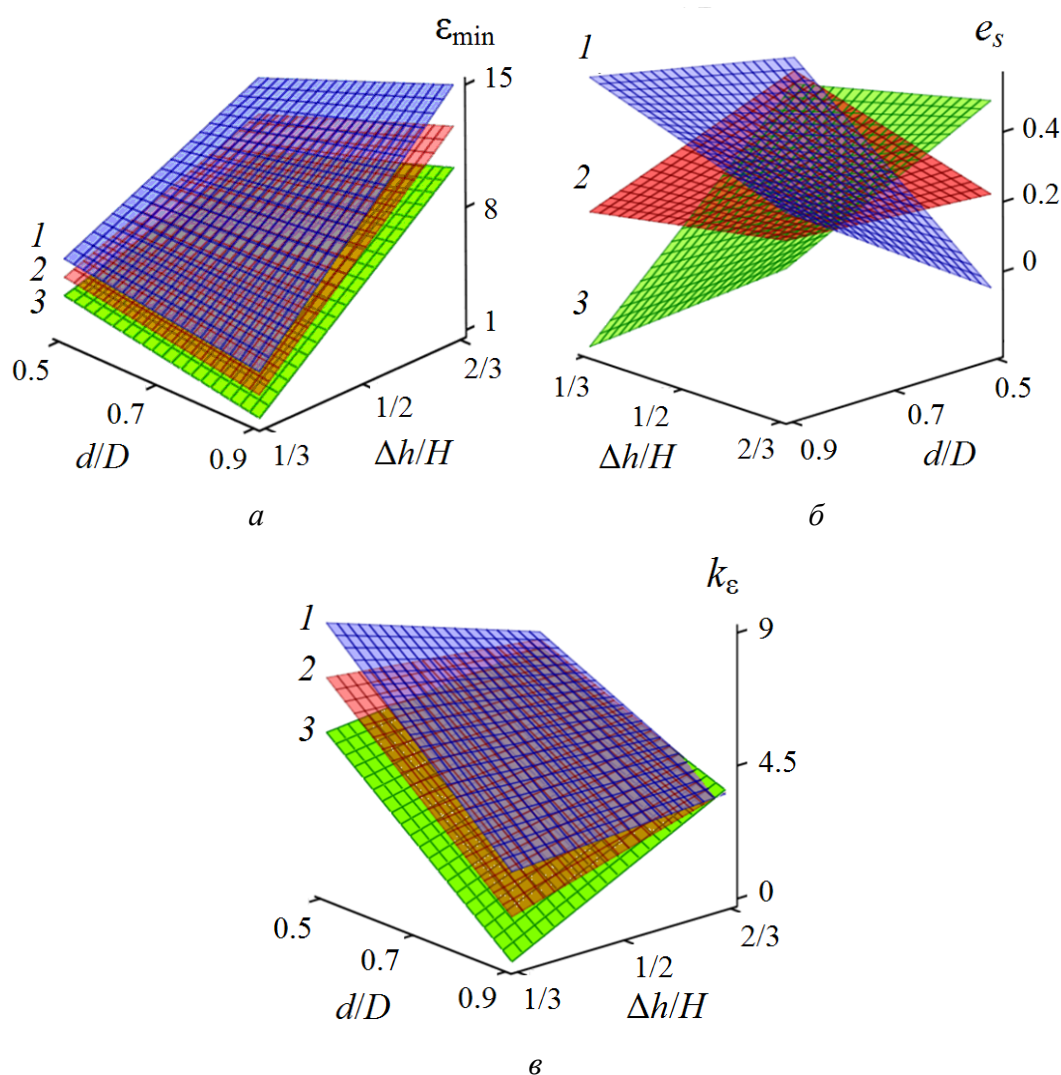
Результаты, представленные на рис. 4,а, подтверждают, что для достижения наибольшего уровня деформации в приосевой зоне заготовки наиболее значимым является взаимодействие факторов, характеризующих глубину выдавливаемой полости и соотношение диаметров пуансонов: при максимальном значении относительного хода пуансона  $\Delta h/H$  увеличение соотношения диаметров  $d/D$  повышает показатель  $\varepsilon_{\text{min}}$ , и вклад относительной высоты заготовки  $H/D$  несколько усиливается. Видны существенные различия в силе влияния на показатель однородности деформаций как отдельных факторов, так и их комбинации (рис. 4,б). Так, при равенстве высоты и диаметра заготовки влияние  $\Delta h/H$  и  $d/D$  на однородность деформации малозаметно, а при отклонении  $H/D$  в сторону увеличения или уменьшения эти факторы оказывают противоположное воздействие на показатель  $e_S$ . Для показателя градиента распределения деформации  $k_\varepsilon$  (рис. 4,в) роль факторов  $d/D$  и  $\Delta h/H$  с увеличением высоты исходной заготовки растет более интенсивно.

В соответствии с изложенным выше и по аналогии с методикой работы [5], с помощью выбранных критериев деформированного состояния контролировались условия получения двухкомпонентной композиции СМК-сердцевины–крупнокристаллическая оболочка с однородной СМК-составляющей:

1. Стремление уровня интенсивности деформаций по сечению сердцевинны заготовки к максимальной величине:  $\epsilon_{\min} \rightarrow \max$ . Выполнение критерия обеспечит необходимый уровень накопленных деформаций для формирования СМК-структуры в приосевой области.

2. Достижение наибольшей величины показателя градиента деформаций:  $k_{\epsilon} \rightarrow \max$ . Данный критерий обеспечит необходимую степень градиентности деформаций по радиусу заготовки для формирования структурной комбинации из элементов субмикро- и микроуровней.

3. Максимальная равномерность распределения интенсивности напряжений по сечению сердцевинны:  $e_s \rightarrow \min$ . Выполнение критерия обеспечит однородность ожидаемой структуры и свойств в этой зоне заготовки.



**Рис. 4.** Графики зависимостей основных деформационных критериев от безразмерных факторов ( $1 - H/D = 1.5$ ;  $2 - 1$ ;  $3 - 0.5$ ): а, б – соответственно минимальная величина деформации и однородность ее распределения в приосевой зоне заготовки, в – распределение деформации в радиальном направлении

Обобщая данные рис. 4, можно сделать вывод, что максимальный градиент деформации достигается за счет уменьшения диаметра внутреннего пуансона по сравнению с диаметром заготовки, при этом глубина деформирования должна составлять  $2/3$  исходной высоты заготовки. При этих же сочетаниях параметров достигается высокий уровень накопленной деформации и ее однородности в приосевой зоне при условии использования высоких ( $H/D = 1.5$ ) заготовок. Отсюда следует, что требованиям формирования мультимасштабной градиентной структуры с однородным внутренним слоем наиболее соответствуют такие параметры деформирования:  $H/D > 1$ ,  $\Delta h/H = 0.7$ ,  $d/D \leq 0.5$ .

1. Ji Yun Kang, Jung Gi Kim, Hyo Wook Park, Hyoung Seop Kim, [www.nature.com/scientificreports/2016](http://www.nature.com/scientificreports/2016).
2. О.В. Прокофьева, Д.В. Прилепо, Г.Д. Бокучава, А.Х. Исламов, А.Н. Сапронов, А.С. Дорошкевич, ФТВД **28**, № 1, 13 (2018).
3. О.В. Прокофьева, С.В. Мирошниченко, Д.В. Прилепо, А.Н. Сапронов, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2 (4), ч. 1, 219 (2017).
4. А.А. Спиридонов, Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов, Машиностроение, Москва (1982).
5. М.П. Барышников, Д.Г. Емалеева, А.С. Кузнецова, А.В. Мохнаткин, Моделирование и развитие процессов обработки металлов давлением: сб. науч. трудов, В.М. Салганик (ред.), Магнитог. гос. техн. ун-т, Магнитогорск (2009), с. 253–258.

*S.V. Miroshnichenko*

## CONTROL OF THE STRAINED STATE OF THE BILLETS IN THE COURSE OF MULTI-CYCLES REVERSE EXTRUSION

The results of simulation of reverse extrusion with varying the design parameters of processing by using software finite-element complex Deform-2D are presented in the article. By the method of planning the experiment, analytical relationships have been obtained between the design parameters affecting the creation of the strained state of the material resulting in formation of a shell-core composite structures and deformation criteria that determine this possibility.

**Keywords:** reverse extrusion, planned experiment, simulation, architectural material, strain state, effective strain, strain criteria

**Fig. 1.** Geometric parameters used in the experiment: 1 – billet; 2, 3 – outer and inner plunger, respectively

**Fig. 2.** Fields of von Mises strain  $\varepsilon_{\text{eff}}$  over the longitudinal section of the billet after four reverse extrusion cycles: 1–9 – number of solution according to the planning of the experiment

**Fig. 3.** Distribution of mean-height values of the strain intensity in the radial direction of the billet cross section based on the results of nine experiments:  $a - d = 21$  mm,  $b - d = 30$  mm,  $c - d = 38$  mm. The numbers of the curves correspond to the variants of solutions

**Fig. 4.** Dimensionless factor dependencies of the basic deformation criteria ( $1 - H/D = 1.5$ ;  $2 - 1$ ;  $3 - 0.5$ ):  $a$ ,  $b$  – the minimal strain and its homogeneity at paraxial zone of the billet, respectively,  $c$  – strain distribution in the radial direction

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

Е.А. Пилипенко<sup>1</sup>, Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЛЕГКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

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

<sup>2</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

*Исследованы неэмпирические уравнения состояния легких кристаллов инертных газов (КИГ) Ne и Ar на основе полученного ранее из первых принципов адиабатического потенциала. Парный и трехчастичный короткодействующие потенциалы отталкивания рассчитаны методом Хартри–Фока и не содержат экспериментально определяемых параметров. Проведено сравнение теории с экспериментом и результатами расчетов других авторов. Анализ предложенных уравнений состояния при больших сжатиях показал важность учета трехчастичного взаимодействия и слагаемых с высшими степенями по интегралу перекрытия в сжатом Ne, а также достаточность парного потенциала и квадратичного приближения при ортогонализации функций в Ar.*

**Ключевые слова:** кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, деформация электронных оболочек, высокое давление, уравнение состояния

### 1. Введение

Кристаллы инертных газов широко используются: во-первых, как удобные модельные объекты для изучения фундаментальных проблем поведения вещества при высоком давлении; во-вторых, в качестве передаточных сред в экспериментальных установках, например ячейках алмазных наковален (diamond-anvil cell – DAC) [1]. Последнее связано с тем, что КИГ остаются оптически прозрачными в широкой области давлений, ограниченной давлением металлизации, которое растет в ряду Xe, Kr, Ar, Ne.

В настоящее время экспериментально измерено давление металлизации для Xe:  $p_m = 132$  GPa [2]. Давление, создаваемое в DAC, составляет 300 GPa [1] и продолжает увеличиваться, поэтому изучение при высоких давлениях свойств легких КИГ, в частности Ne и Ar, представляет научный и практический интерес.

Для анализа данных по состоянию кристалла, подвергнутого большому сжатию, необходимо разработать общее уравнение состояния (equation of state – EOS), связывающее конечные деформации кристалла с внешними напряжениями.

Уравнение состояния кристаллического Ne при комнатной температуре экспериментально изучалось с использованием техники DAC: в работах [3] в области давлений до  $p = 14.4$  GPa, [4] – до 110 GPa, [5] – до 208 GPa. В 2010 г. вышла работа [6], в которой были проведены исследования структуры и уравнения состояния неона под давлением до 237 GPa.

Теоретические описания изотерм в широкой области давлений основываются на полуэмпирических уравнениях состояния с параметрами, определяемыми при нормальном давлении [7–15]. Наиболее успешным считается уравнение состояния Винета [8], для которого необходимо знание 4 параметров: 1) изотермического объемного модуля при нулевом давлении; 2) его производной по давлению; 3) объема при  $p = 0$  и 4) термического расширения при  $p = 0$ .

Надежность этих уравнений ограничена той величиной давления, до которой справедливы использованные при их выводе экспериментальные значения и соотношения. В области давлений, пока не доступных эксперименту, предсказательную ценность будут иметь первопринципные EOS.

На основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) в приближении локальной плотности (local density approximation – LDA) или обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation – GGA) для обменно-корреляционного потенциала первопринципные расчеты уравнения состояния КИГ дают результаты, близкие к эксперименту [16–19]. Причем результаты DFT–LDA несколько ниже экспериментальных данных, а результаты DFT–GGA, наоборот, завышены [19]. Однако, как показано в [17], метод Монте-Карло обеспечивает адекватное описание взаимодействия Ван-дер-Ваальса, и EOS, рассчитанное этим методом, хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

В работах [20,21] исследовались короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек атома. Авторы [22] на основе расчетов из первых принципов адиабатического потенциала получили неэмпирическое уравнение состояния. Энергия парного короткодействующего потенциала отталкивания была рассчитана в приближении Хартри–Фока в базисе локализованных функций с точной ортогонализацией их друг к другу и кластерным разложением для ортогонализирующей матрицы. Такой способ вычисления ортогонализирующей матрицы достигается суммированием определенных подпоследовательностей ряда по интегралу перекрытия  $S$ . Это позволяет снять ограничение  $S \ll 1$  и получить EOS и другие характеристики кристаллов при относительных сжатиях  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V(p)$ ,  $V_0 = V$  при  $p = 0$ ), близких к единице.

Цель настоящей работы – на основе неэмпирических EOS Ne и Ar исследовать роль трехчастичного взаимодействия и слагаемых с высшими степенями по интегралу перекрытия, полученных в короткодействующем потенциале отталкивания при точной ортогонализации базисных функций.

## 2. Общая форма уравнения состояния

Под уравнением состояния тела в самом общем случае будем понимать связь между тензорами напряжений  $t_{ij}$  и дисторсии  $u_{ij}$  при заданной температуре (или энтропии, см., напр., [23, с. 25–27]):

$$t_{ij}(x) = \rho(x) \left[ \frac{\partial F(T, x')}{\partial u'_{ij}} \right]_{T, u'=0}, \quad (1)$$

где  $\rho(x)$  – плотность вещества в произвольном напряженном состоянии  $\{x\}$ ;  $F(T, x')$  – свободная энергия единицы массы при температуре  $T$  в состоянии  $\{x'\}$ , бесконечно мало отличающемся от  $\{x\}$ .

Свободная энергия  $F(x)$  является функцией тензора дисторсии  $F(T, x) = F(T, X, u_{ij})$ , описывающего переход от начального состояния  $\{X\}$  к состоянию  $\{x\}$ . В общем случае в любой микроскопической модели свободная энергия является функцией объема элементарной ячейки  $\Omega$  и векторов прямой  $\mathbf{R}$  и обратной  $\mathbf{g}$  решеток:  $F(T, x) = F(T, \mathbf{R}, \mathbf{g})$ . Уравнение состояния (1) приобретает форму

$$\Omega \frac{\partial F}{\partial \Omega} - \sum_{\mathbf{g}} g_{\alpha} \frac{\partial F}{\partial g_{\alpha}} + \sum_{\mathbf{R}} R_{\alpha} \frac{\partial F}{\partial R_{\alpha}} = \Omega t_{\alpha\alpha}. \quad (2)$$

Для кристаллов с ГПУ- или ГЦК-структурой свободная энергия зависит только от двух параметров – объема ячейки  $\Omega$  и отношения  $c/a$ , и уравнение состояния принимает вид

$$p = - \frac{\partial F(T, \Omega, c/a)}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial F(T, \Omega, c/a)}{\partial (c/a)} = 0. \quad (3)$$

Для кубического кристалла  $c/a \equiv 1$ , и второе уравнение в (3) обращается в тождество. Выведем уравнение состояния  $p(u)$  при  $T = 0$ , пригодное при больших гидростатических сжатиях. Выражение для энергии кристалла  $U$  получим в виде (детали расчета см. в работах [24,25]):

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2\beta_{44}} (Q'_{\alpha\beta})^2 + \boldsymbol{\beta}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D'_{\alpha\beta} Q'_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[ \frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q'_{\alpha\beta}, \mathbf{P}^{l'}, Q'_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (4)$$

В этом выражении  $\mathbf{P}^l$  и  $Q'_{\alpha\beta}$  – индуцированные движением ядер соответственно дипольный и квадрупольный моменты атома в узле  $\mathbf{l}$ ; первые 4 чле-

на описывают деформацию электронных оболочек ( $\alpha$  и  $\beta_{44}$  – коэффициенты соответственно дипольной и квадрупольной поляризуемостей); следующие 3 члена дают силы Ван-дер-Ваальса;  $K$  – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей  $\mathbf{P}^l$  и квадрупольей  $Q_{\alpha\beta}^l$  между собой; короткодействующие силы определены формулой

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr} \left( |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}| \right). \quad (5)$$

Флуктуационные деформации электронных оболочек атомов в дипольном приближении не вносят вклад в упругие постоянные первого (EOS) и второго порядков. Они влияют только на упругие постоянные высших порядков, начиная с четвертого порядка по смещениям ядер (см. [22] и ссылки там). Вклад деформации электронных оболочек атома в квадрупольном приближении в модули упругости второго порядка подробно рассмотрен в работах [26–28].

### 3. Неэмпирический короткодействующий потенциал отталкивания кристаллов инертных газов

Выражение (5) для энергии  $E_{sr}$  электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия  $S$  (см. подробнее [20]):

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

Здесь  $E^{(0)}$  – энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов;  $W_2$  – ортогонализационная поправка, квадратичная по  $S$ . Она состоит из двухцентровых интегралов – матричных элементов потенциала нейтрального изолированного атома  $V_0^{I'}$  и потенциала обменного межатомного взаимодействия  $V_{ex}^{I'}$ , построенных на атомных орбиталях  $|\mathbf{l}s\rangle$ :

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| V_0^{I'} + V_{ex}^{I'} \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \left\langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' \left| v_C \right| \mathbf{m}s \mathbf{l}t \right\rangle, \quad (7)$$

где  $P_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}'} = P_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}'}$  – элементы ортогонализирующей матрицы  $P$ ;

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

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

( $e$  – заряд электрона).

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

$$\begin{aligned}
 W_3 = & -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{I'} \varepsilon_{Is} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}' s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l} s \right\rangle - \\
 & - 2 \sum_{\Pi' \mathbf{m}} \sum_{ss' tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{I' \mathbf{m}} \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m} t' | v_C | \mathbf{l} s \mathbf{l}' t \rangle, \quad (8)
 \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_{Is}$  – энергия хартри-фоковской орбитали  $\phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ .

Выражения для  $W_4 - W_6$  не приводим вследствие их громоздкости (см. [20]).

В [29] энергия  $E_{sr}$  рассчитывалась в прямом пространстве со следующими приближениями: 1) атомные орбитали на разных узлах ортогонализированы с точностью до  $S^2$  включительно; 2) отличным от нуля считается только самый большой интеграл перекрытия  $S_{\sigma} = S_{np_z}^l S_{np_z}^{l'}$  ( $n = 2, 3$  для Ne, Ar); 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделены двухцентровые и парное взаимодействия между атомами; 4) всюду применено приближение ближайших соседей.

Выходом за рамки приближений 1 и 3 являются использование точной ортогонализации по Левдину в  $W_2$  (7) и учет трехчастичного взаимодействия  $W_3$  (8).

В работе [22] потенциал короткодействующего отталкивания  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$  для Ne рассчитывался из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с помощью кластерного разложения (cluster expansion – CE) Абаренкова–Антоновой, впервые предложенного для расчета матрицы электронной плотности в ионных кристаллах [30]. Нижайший порядок кластерного разложения – приближение двухчастичных кластеров, выборочно учитывает слагаемые всех порядков по  $S$ , поскольку содержит матрицу  $\mathbf{P}$  (см. формулу (7) в [21]). В расчетах были использованы таблицы атомных орбиталей Клементи–Роэрти [31].

Зависимость  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$  (6) от межатомного расстояния в кристалле была интерполирована методом наименьших квадратов в виде экспоненты с предэкспоненциальным полиномом четвертого порядка.

Энергия притяжения между двумя атомами рассчитана в [29] и представлена в виде

$$V_{lr}(y) = -\frac{C}{r^6} [1 + f(y)], \quad f(y) = A \exp(-\beta y), \quad (9)$$

где  $y = r/r_0 - 1$ ,  $r_0 = a\sqrt{2}$  – расстояние между ближайшими соседями в несжатом кристалле;  $C$  – константа Ван-дер-Ваальса;  $f(y)$  – функция, обусловленная перекрытием электронных оболочек атомов. Результаты расчетов приведены в работах [20, 22, 29].

Двухцентровые кулоновские интегралы, входящие в  $W_3$  (8), также были точно рассчитаны на основе таблиц [31]. Найденные при этом закономерности были использованы для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов произведениями соответствующих интегралов перекрытия.



Тогда для случая, когда атомы  $l, l', l''$  образуют равносторонний треугольник, и для  $S \ll 1$  выражение  $W_3$  (8) можно привести к виду [20]:

$$W_3 = - \sum_{l'l''} \left( S(r^{ll''}) \right)^2 f(r_1), \quad f(r_1) = \frac{S(r_1)}{r_1}, \quad r_1 = \left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|, \quad (10)$$

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  $(\mathbf{r}^{ll'} \cdot \mathbf{r}^{ll''})$ .

Как показано в работе [21], наши неэмпирические короткодействующие потенциалы для Ne (парный  $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2(S^2)$  и с учетом трехчастичного взаимодействия  $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$ ) хорошо согласуются с соответствующими лучшими эмпирическими потенциалами [12] в широкой области сжатия, но их первые производные значительно отличаются, начиная с давления  $p \approx 30$  ГПа.

#### 4. Расчет и обсуждение уравнений состояний легких кристаллов инертных газов

В общем случае при конечной температуре  $T$  уравнение состояния (3) можно представить в виде

$$p(T, V) = p_{\text{stat}}(V) + p_e^*(T, V) + p^*(T, V) + p_{zp}(V) + p_{na}(T, V). \quad (11)$$

Давление  $p_{\text{stat}}$  есть давление, создаваемое в покоящейся решетке:

$$p_{\text{stat}} = p_{sr} + p_{lr},$$

где  $p_{sr}$  и  $p_{lr}$  – соответствующие производные (с обратным знаком) по объему от короткодействия  $V_{sr}$  и дального действия  $V_{lr}$ . Давление  $p_e^*$  газа электронов проводимости мало в силу малости  $T$  по сравнению с фундаментальной щелью. Также мало термическое давление фононов  $p^* \sim (T/\theta)^2$  (где  $\theta = \theta(p)$  – температура Дебая). Отношение  $T/\theta$  всегда мало при больших давлениях, так как  $\theta$  резко повышается с ростом давления. По этой же причине малы вклады электрон-фононного и ангармонического взаимодействий, входящих в неадиабатическую часть давления  $p_{na}$ .

Таким образом, остаются не зависящие от  $T$  вклады нулевых колебаний от гармонической  $p_{zp}$  и ангармонической  $p_{na}$  ( $T = 0$ ) частей энергии. Из определения следует [23]:

$$p_{zp} = - \frac{\partial}{\partial \Omega} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{\hbar}{2\Omega N} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda} \gamma_{\mathbf{q}\lambda},$$

где  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  и  $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$  – соответственно частота и микроскопический параметр Грюнрайзена фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и поляризацией  $\lambda$ . Как показывают

оценки (см. приближенную формулу для  $\gamma$  в [32]), параметр Грюнайзена мал (по сравнению с масштабами изменения давления) и изменяется с объемом, как логарифм. Фононные частоты изменяются сильнее, чем  $\gamma_{ql}$ , но слабее, чем по линейному закону [23]. Поэтому давление нулевых колебаний незначительно по сравнению с  $p_{stat}$ , и его относительный вклад уменьшается с ростом сжатия. Например, в [18] вклады нулевых колебаний в Ne при 6 и 600 GPa составляют соответственно 10 и 1%. Это также хорошо заметно по сближению изотерм с ростом давления, наблюдаемому экспериментально во многих материалах (см., напр., [32]).

Аналогично ведет себя давление  $p_{na}$  ( $T = 0$ ), но оно еще меньше за счет наличия фононных частот в знаменателях интегралов [23].

Окончательно можно заключить, что при больших сжатиях определяющий вклад вносит статическая решетка при  $T = 0$ . Для КИГ (кубического кристалла) энергия связи с учетом вторых соседей и трехчастичного короткодействующего отталкивания примет вид

$$E_{coh} = 6E_{sr}(a\sqrt{2}) + 3E_{sr}(2a) + W_3(a) - \frac{1}{2a^6} \left[ F_6(0,0)C + \frac{1}{a^2} F_8(0,0)C' + \frac{1}{a^4} F_{10}(0,0)C'' \right], \quad (12)$$

где  $E_{sr} = E^{(0)} + W_2$ ;  $F_n(0,0)$  представляют решеточные суммы от  $1/r^n$  при  $n = 6, 8, 10$  и равны соответственно 1.80674, 0.80001 и 0.38472 [25].

Тогда EOS определяется выражением

$$p = -\frac{\partial E}{\partial \Omega} = -\frac{e^2}{2a^4} [H(a) + 2F + \delta H - 2R_t + 0.30112B + 0.13335B' + 0.06412B''], \quad (13)$$

где  $R_t = -\frac{a}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da}$ ,  $W_3(a) = -24S^2(a\sqrt{2})f\left(\frac{\sqrt{6}}{2}a\right)$ ,  $B = \frac{6C}{a^5e^2}$ ,  $B' = \frac{8C'}{a^7e^2}$ ,  $B'' = \frac{10C''}{a^9e^2}$ . В модели M2 согласно (9) считается  $C \rightarrow C[1 + f(y)]$ :

$$H(a) = \frac{2ax}{e^2} \frac{dV_{sr}}{dx} - AB \frac{6 + \beta x}{24} \exp[-\beta(x-1)], \quad x = y + 1. \quad (14)$$

Параметр  $F$  рассчитывается по формуле (14) для равновесного расстояния вторых соседей. Трехчастичная поправка  $\delta H$ , полученная на основе  $W_3(10)$ , имеет вид

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

Величины  $S_i, f_i$  выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия  $S(r^{ll''})$  по модулю аргумента [33,34].

В работе [22] для Ne даны параметры двухчастичного взаимодействия в зависимости от сжатия, рассчитанные с учетом точной ортогонализации атомных орбиталей (модель M4) и во втором порядке по  $S$  (модель M2) [35]. Показано, что до сжатий  $u \approx 0.3$  величина  $H$  примерно одинакова в обеих моделях, при  $u \approx 0.7$  величина  $H(CE)$ , рассчитанная в M4, меньше  $H(S^2)$  на  $\sim 30\%$ . В табл. 1 представлены параметры неэмпирического EOS (13) для Ne.

Таблица 1

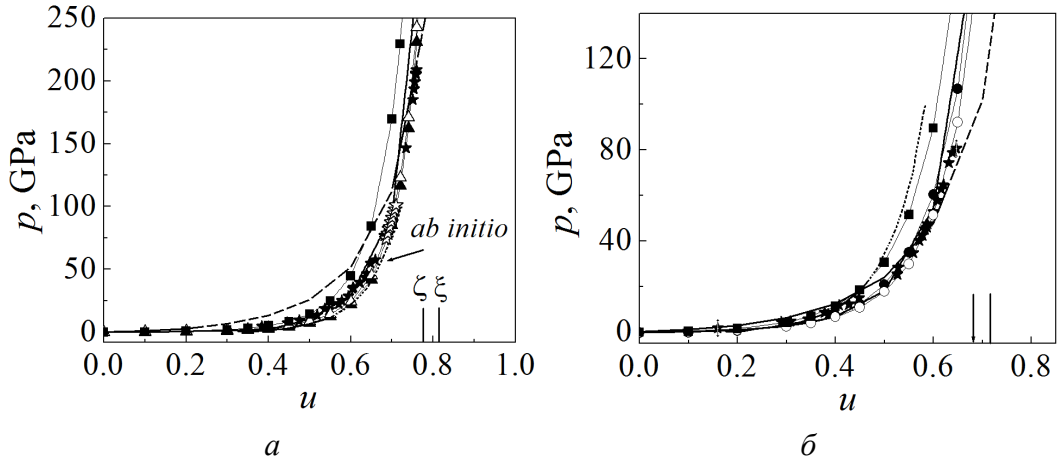
**Безразмерные параметры ( $\times 10^2$ ) парного и трехчастичного взаимодействий для Ne в зависимости от сжатия  $u$**

$u$	$H(S^2)$	$H(CE)$	$\delta H$	$F(S^2)$	$F(CE)$	$R_t$	$B$	$B'$	$B''$
0	-1.278	-1.320	-0.024	-0.134	-0.133	0.010	4.244	2.500	0.900
0.1	-1.863	-1.873	-0.041	-0.197	-0.197	0.018	5.058	3.197	1.235
0.2	-2.833	-2.738	-0.072	-0.301	-0.302	0.032	6.156	4.208	1.758
0.3	-4.533	-4.147	-0.131	-0.483	-0.486	0.060	7.690	5.746	2.624
0.4	-7.719	-6.584	-0.252	-0.827	-0.834	0.118	9.943	8.234	4.167
0.5	-14.213	-11.190	-0.510	-1.542	-1.558	0.250	13.473	12.599	7.200
0.6	-28.972	-21.163	-1.107	-3.241	-3.272	0.567	19.543	21.206	14.062
0.7	-68.004	-48.031	-2.613	-8.191	-8.169	1.417	31.566	41.495	33.333
0.8	-199.124	-151.358	-6.742	-28.582	-27.452	3.974	62.045	106.874	112.499

В работе [22] для всех сжатых кристаллов ряда Ne–Xe были выполнены расчеты изотерм при больших сжатиях с парным неэмпирическим короткодействующим потенциалом.

На рис. 1 представлены уравнения состояния легких кристаллов инертных газов Ne и Ar, рассчитанные по формуле (13), экспериментальные значения [4,5,36] и результаты расчетов других авторов [8,16,37]. Для сравнения приведены результаты расчетов работы [22]. Для кристаллов Ne и Ar при небольших сжатиях  $u \leq 0.45$  результаты наших расчетов EOS во всех моделях и расчеты других авторов совпадают с экспериментом.

Как видно из рис. 1,  $a$ , для сжатий  $0.45 \leq u \leq 0.65$  кривые EOS, рассчитанного в модели M2 с короткодействующим потенциалом  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$ , лежат выше экспериментальной кривой, и с ростом давления погрешность увеличивается. Для того же интервала сжатий кривая EOS, рассчитанного в модели M4 ( $W_2(CE)$  с потенциалом  $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE) + W_3(S^3)$ , учитывает точную ортогонализацию волновой функции по формуле (7) с помощью кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [30]), ложится несколько ниже экспериментальной кривой, и вклад трехчастичного взаимодействия почти незаметен. При сжатии  $u \geq 0.65$  лучше всего согласуются с экспериментом настоящие расчеты EOS в модели M4 с учетом вклада трехчастичного взаимодействия.



**Рис. 1.** Уравнения состояния для кристаллических Ne (а) и Ar (б): — и — — — эмпирические расчеты EOS Винета [8] и Поириера [37] соответственно; ···· — *ab initio* расчет EOS с помощью DFT [16]:

а:  $\Delta$  — расчет EOS в модели M4;  $\blacktriangle$  — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M4;  $\blacksquare$  — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия (13) в модели M2;  $\star$  — эксперимент [5];  $\star$  — эксперимент [4]. Вертикальными линиями обозначена расчетная величина сжатия металлизации:  $\zeta$  — расчет [42] (соответствующее давление  $p_m = 540$  GPa),  $\xi$  — расчет [43] (соответствующее давление  $p_m = 1$  TPa);

б:  $\circ$  — расчет EOS в модели M1;  $\bullet$  — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия в модели M1;  $\blacksquare$  — расчет EOS настоящей работы с учетом трехчастичного взаимодействия (13) в модели M2;  $\star$  — эксперимент [36]. Стрелкой обозначена расчетная величина сжатия структурного ГЦК–ГПУ-перехода, соответствующего давлению  $p = 220$  GPa [44]. Вертикальной линией обозначена расчетная величина сжатия металлизации [44] ( $p_m = 510$  GPa)

Учет трехчастичного взаимодействия в EOS Ne визуально трудно классифицировать, поэтому мы рассчитали относительную погрешность для некоторых экспериментальных точек в различных моделях (см. табл. 2). Как оказалось, для сжатий  $0.518 \leq u \leq 0.606$  наилучшие результаты (погрешность 2.6%) получаются при расчете EOS с использованием парного потенциала и точно ортогонализированных волновых функций  $W_2(CE)$  с учетом вторых соседей и трехчастичного взаимодействия. Для сжатий  $0.698 \leq u \leq 0.758$  также нужны парный потенциал  $W_2(CE)$  с учетом первых соседей и трехчастичное взаимодействие (погрешность 5.8%). Фактически это означает, что наши результаты в том и другом случаях ложатся в пределах погрешности эксперимента.

Для аргона EOS лучше всего описывается в самой простой модели M1 ( $A = \beta = 0$ , учет только первых соседей) на основе парного  $V_{sr}(S^2) = E^{(0)} + W_2(S^2)$  или трехчастичного  $V_{sr}(S^3) = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$  короткодействующих потенциалов отталкивания. Эти результаты близки между собой, но в интервале сжатий  $0.45 \leq u \leq 0.65$  результаты расчета с парным потенциалом немного ниже экспериментальных значений, а учет вклада трехчастич-

ного взаимодействия улучшает согласие с экспериментом. При  $u \geq 0.6$  расчеты EOS на основе парного потенциала  $V_{sr}$  немного лучше согласуются с экспериментом.

Для кристаллов Ne и Ar расчеты EOS Винета [8] и других авторов [7,12,13,37], использующие 4 и более экспериментальных параметров, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными (за исключением [37]). Первопринципные расчеты DFT–LDA [16] для легких КИГ также близки к эксперименту (несколько ниже) в широком интервале давлений.

Таблица 2

**Сравнительный анализ уравнений состояния  
в различных моделях для Ne и Ar при больших сжатиях**

Ne									
$u$	$p_{\text{exp}} [5]$	$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(CE) + W_3(S^3)$	
		$p$	$\delta$	$p$	$\delta$	$p$	$\delta$	$p$	$\delta$
0.5181	13.6	18.871	38.76	17.398	27.93	14.459	6.32	12.986	4.51
0.5472	17.9	25.773	43.99	24.044	34.32	19.447	8.64	17.718	1.02
0.5707	22.5	33.496	48.87	31.515	40.07	25.000	11.11	23.018	2.30
0.5780	25.1	36.386	44.96	34.317	36.72	27.074	7.86	25.005	0.38
0.5940	28.6	43.841	53.29	41.559	45.31	32.421	13.36	30.139	5.38
0.6041	34.7	49.372	42.28	46.942	35.28	36.389	4.87	33.959	2.14
0.6060	35.7	50.564	41.64	48.103	34.74	37.245	4.33	34.784	2.57
0.6219	39.3	61.342	56.09	58.610	49.13	44.989	14.48	42.257	7.52
0.6984	91.2	170.803	87.28	165.695	81.68	88.216	3.27	83.108	8.87
0.7340	146.5	294.121	100.77	286.311	95.43	154.355	5.36	146.546	0.03
0.7509	185	387.735	109.59	377.688	104.16	205.941	11.32	195.895	5.89
0.7535	193.4	405.320	109.58	394.834	104.15	215.745	11.55	205.258	6.13
0.7555	199	419.563	110.84	408.709	105.38	223.709	12.42	212.855	6.96
0.7580	206.1	437.452	112.25	426.143	106.77	133.743	13.41	222.434	7.93

Ar									
$u$	$p_{\text{exp}} [36]$	$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3)$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2),$ $A = \beta = 0$		$V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2) + W_3(S^3),$ $A = \beta = 0$	
		$p$	$\delta$	$p$	$\delta$	$p$	$\delta$	$p$	$\delta$
0.521	25.2	36.950	46.63	40.787	61.85	21.897	13.11	25.733	2.12
0.551	24.7	51.040	106.64	56.414	128.40	30.047	21.65	35.421	43.40
0.552	34.7	51.799	49.28	57.253	65.00	30.482	12.16	35.936	3.56
0.569	39.3	61.987	57.73	68.488	74.27	36.280	7.68	42.782	8.86
0.565	40.1	59.540	48.48	65.794	64.08	34.894	12.98	41.148	2.61
0.572	42.4	64.222	51.47	70.946	67.33	37.543	11.45	44.268	4.41
0.582	46.9	72.236	54.02	79.749	70.04	42.048	10.34	49.561	5.67
0.594	52.7	83.141	57.76	91.662	73.93	48.121	8.69	56.642	7.48
0.601	54.9	90.007	63.95	99.139	80.58	51.914	5.44	61.045	11.19
0.603	56.8	92.439	62.75	101.784	79.20	53.252	6.25	62.596	10.20
0.605	61.3	94.439	54.06	103.957	69.59	54.350	11.34	63.868	4.19
0.610	62.8	100.202	59.56	110.210	75.49	57.503	8.43	67.511	7.50
0.617	64.6	108.723	68.30	119.435	84.88	62.140	3.81	72.852	12.77
0.626	74.3	122.098	64.33	133.852	80.15	69.357	6.65	81.111	9.17
0.634	78.8	135.095	71.44	147.815	87.58	76.304	3.17	89.024	12.97
0.642	80.6	148.864	84.70	162.546	101.67	83.600	3.72	97.281	20.70

Примечание:  $\delta = \left( \left| p_{\text{theor}} - p_{\text{exp}} \right| / p_{\text{exp}} \right) \cdot 100\%$ ; давление  $p$  приведено в GPa, а погрешность – в %.

## 6. Заключение

В работах [21,22] дан анализ ряда полуэмпирических уравнений состояния в применении к сильно сжатому кристаллу (в области мегабарных давлений). Наилучшее согласие с имеющимся экспериментом демонстрирует уравнение состояния Винета [8] для Ne до сжатий  $u \leq 0.7$ , для Ar – до  $u \leq 0.6$ . При более сильном сжатии для всех КИГ наблюдается заметное отклонение (завышение) от эксперимента. Чтобы улучшить согласие теории и экспери-

мента при больших сжатиях, авторы [37] предлагают новое уравнение состояния, основанное на EOS Бирча–Мурнагана [7]. Уравнение состояния в работе [37] выводится с использованием логарифмического напряжения Генки и, по мнению авторов, должно быть эквивалентно EOS типа Винета [8] при малых деформациях, но вести себя лучше при больших. Как видно из рисунка, можно согласиться с этим в случае Ag, но не в случае Ne. В работе [11] анализируются 5 феноменологических уравнений состояний [7,8,37–39] для твердых тел (Ne, Ar, Cu, Al, LiH и MgO) при очень сильном сжатии, причем больше всего критикуется EOS [37] – как метод его получения, так и результаты расчета.

Уравнения состояния КИГ, полученные в работе [22] на основе парного хартри-фоковского короткодействующего отталкивания, хорошо описывают имеющиеся эксперименты. Как показано в [22], для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по  $S$  (модель M4), в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов  $\sim S^2$  (модели M1, M2). Это объясняется тем, что потенциал  $V_{sr}$ , состоящий из большого количества как положительных, так и отрицательных слагаемых ( $V_{sr} = V_{sr}^+ + V_{sr}^-$ ), для кристалла Ag составляет 40–50% от  $V_{sr}^+$ , тогда как для Ne отношение  $V_{sr}^- / V_{sr}^+$  составляет 20–25%. Таким образом, для кристалла Ag слагаемые высших степеней  $S$  компенсируются и дают малые поправки, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами  $\sim S^2$ .

На примере Ag видно, что нет смысла усложнять расчеты и общий вывод можно сделать в пользу расчетов EOS для Ag и тяжелых КИГ на основе эффективных парных потенциалов, как это было показано в работе [22]. По результатам настоящей работы (как и ранее, на основе расчетов объемно-зависящих модулей упругости [33,34,40] и фононных частот [40,41]) видно, что трехчастичное взаимодействие за счет перекрытия электронных оболочек атома остается малым на фоне парного даже при высоких давлениях.

В заключение отметим, что в уравнения состояния (модуль упругости первого порядка) в отличие от модулей упругости второго порядка не входят слагаемые, описывающие деформацию электронных оболочек, которые присутствуют в адиабатическом потенциале (4). Видимо, с этим связано достаточно успешное описание EOS КИГ методами DFT на основе эмпирических потенциалов и эмпирически установленных зависимостей между различными термодинамическими величинами. Однако учет деформации электронных оболочек в дипольном и квадрупольном приближениях принципиально важен наряду с учетом трехчастичного взаимодействия в фононных частотах, в сдвиговых модулях упругости, в коэффициенте упругой анизотропии Зенера и, конечно, в отклонении от соотношения Коши [40], тем более при анализе барических зависимостей данных характеристик. Во всех указанных случаях вклады от трехчастичного взаимодействия и деформации электронных оболочек входят с различными знаками и в разных пропорциях, поэтому не представляется возможным с помощью одного параметра (как

делается в эмпирических моделях трехчастичного взаимодействия) или введением дополнительных слагаемых, описывающих нулевые колебания (потенциал Лундквиста), описать всю совокупность динамических и термодинамических свойств КИГ в широком интервале давлений.

1. *R.J. Hemley, N.W. Ashcroft*, Phys. Today **51**, № 8, 26 (1998).
2. *K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss*, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
3. *L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell*, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).
4. *R.J. Hemley, C.S. Zha, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox*, Phys. Rev. **B39** 11820 (1989).
5. *A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, M. Mezouar*, Phys. Rev. **B77**, 094106 (2008).
6. *K. Takemura, T. Watanuki, K. Ohwada, A. Machida, A. Ohmura, K. Aoki*, J. Phys. Conf. Ser. **215**, 012017 (2010).
7. *F. Birch*, J. Geophys. Res. **57**, 227 (1952).
8. *P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
9. *M. Kumar*, Physica **B212**, 391 (1995).
10. *Z.-H. Fang*, Phys. Rev. **B58**, 20 (1998).
11. *S. Gaurav, B.S. Sharmu, S.B. Sharma, S.C. Upadhyaya*, Physica **B322**, 328 (2002).
12. *Yu.A. Freiman, S.M. Tretyak*, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].
13. *S. Gupta, S.C. Goyal*, Sci. China Ser. D Earth Sci. **52**, 1599 (2009).
14. *P. Bonnet*, Physica **B492**, 50 (2016).
15. *P. Loubeyre*, Phys. Rev. **B37**, 5432 (1988).
16. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
17. *N.D. Drummond, R.J. Needs*, Phys. Rev. **B73**, 024107 (2006).
18. *P. Schwerdtfeger, A. Hermann*, Phys. Rev. **B80**, 064106 (2009).
19. *Y.-G. He, X.-Z. Tang, Y.-K. Pu*, Physica **B405**, 4335 (2010).
20. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
21. *Е.А. Пилипенко, Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **60**, 151 (2018).
22. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
23. *V.G. Bar'akhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
24. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **13**, 1135 (1971).
25. *О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго*, ФТТ **15**, 1674 (1973).
26. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
27. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
28. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **23**, № 4, 20 (2013).
29. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 581 (1981).
30. *И.В. Абаренков, К.Б. Антонова*, ФТТ **20**, 565 (1978).
31. *F. Clementi, C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Table **14**, 177 (1974).
32. *M. Taravillo, V.G. Baonza, J. Núñez, M. Cáceres*, Phys. Rev. **B54**, 7034 (1996).
33. *V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pili-penko*, Phys. Status Solidi **B251**, 774 (2014).



34. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko, V.V. Chabanenko, Phys. Status Solidi **B252**, 709 (2015).
35. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
36. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
37. J.-P. Poirier, A. Tarantola, Physics of the Earth and Planetary Interiors **109**, 1 (1998).
38. J. Shanker, S.S. Kushwah, P. Kumar, Physica **B239**, 337 (1997).
39. J. Hama, K. Suito, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 67 (1996).
40. Е.П. Троицкая, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФНТ **42**, 526 (2016).
41. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **57**, 114 (2015).
42. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **44**, 1309 (2002).
43. N.H. March, in: Advances in high pressure research, V. 3, R.S. Bradley (ed.), Academic Press, N.Y. (1969), p. 241.
44. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).

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

## AB INITIO EQUATIONS OF STATE OF LIGHT CRYSTALS OF RARE GASES

Non-observational equations of state of light crystals of rare gases (RGC) of Ne and Ar are studied on the basis of the earlier-obtained *ab initio* adiabatic potential. The paired and three-body short-range repulsive potentials are calculated by the Hartree–Fock method and do not contain observed parameters. The theory is compared with the experiment and the results of calculations reported by other authors. Analysis of the proposed equations of state for large compressions has shown the importance of taking into account the three-body interaction and the terms of the higher order in the overlap integral in compressed Ne and the sufficiency of the quadratic approximation in Ar.

**Keywords:** rare-gas crystals, many-body interactions, deformation of the electron shells, high pressure, equations of state

**Fig. 1.** Equations of state for crystalline Ne ( $\alpha$ ) and Ar ( $\phi$ ): — and — — — EOS empirical calculations by Vinet [8] and Poirier [37], respectively;  $\cdots$  — *ab initio* EOS calculation by DFT [16]:

$\alpha$ :  $\Delta$  — EOS calculation in the M4 model;  $\blacktriangle$  — EOS calculation of the present work with allowance for three-body interaction in the M4 model;  $\blacksquare$  — EOS calculation of the present work with allowance for three-body interaction (13) in the M2 model;  $\star$  — experiment [5];  $\star$  — experiment [4]. Vertical lines indicate the calculated value of the compression of metallization:  $\zeta$  — calculation in [42] (the related pressure is  $p_m = 540$  GPa),  $\xi$  — calculation in [43] (the related pressure is  $p_m = 1$  TPa);

$\phi$ :  $\circ$  — EOS calculation in the M1 model;  $\bullet$  — EOS calculation in the present work with allowance for the three-body interaction in model M1;  $\blacksquare$  — EOS calculation in the present work with allowance for the three-body interaction (13) in model M2;  $\star$  — experiment [36]. The arrow indicates the calculated compression value of the fcc–hcp structural transition corresponding to the pressure of  $p = 220$  GPa [44]. The vertical line indicates the calculated value of the compression of metallization [44] ( $p_m = 510$  GPa)

PACS: 75.25.+z, 75.40.Cx, 74.40.Mg

Ю.Д. Заворотнев<sup>1</sup>, Е.Ю. Томашевская<sup>2</sup>

## ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ РЕЗОНАНС МАГНИТНОГО МОМЕНТА В КРИСТАЛЛАХ

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

<sup>2</sup>Донецкий педагогический институт

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2018 года

*Изучено взаимодействие магнитного и структурного параметров порядка (ПП) при одновременном приложении интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением и пространственно-синусоидального постоянного во времени давления (ПСПД). Рассмотрение проведено в рамках феноменологической теории Ландау при отказе от приближения постоянства модулей неприводимых векторов. Найдены условия, при которых возможно появление пространственного резонанса величины модулей неприводимых векторов.*

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация кручением, ферромагнетик, параметр порядка, пространственное колебание, фазовый переход, гармоники

### Введение

Изучение взаимодействия двух и более ПП представляет значительный интерес, так как знание соответствующих закономерностей позволяет управлять поведением одного из ПП путем воздействия на него другого ПП. Наиболее известным примером является магнитострикция. Не менее интересен и обратный эффект, когда с помощью структурного ПП осуществляется управление поведением магнитного. Систематическое исследование таких эффектов было начато в работе [1], в которой с помощью феноменологической теории Ландау изучено взаимодействие двух ПП, построены соответствующие фазовые диаграммы в пространстве коэффициентов неравновесного термодинамического потенциала. В дальнейшем данный подход был развит в работе [2]. В этих и большинстве последующих работ изучение проводилось в рамках приближения постоянства модулей ПП, что справедливо при достаточном удалении от линии фазового перехода. При приближении к этой линии, как показано в работе [3], необходимо учитывать изменения величины магнитного модуля ПП. Такие изменения в фазе со спиральной структурой приводят к вынужденной перестройке структурного ПП [4]. При применении теоретических результатов к конкретным соединениям часто возникает вопрос приоритета – какой из ПП является первичным, а какой –

вторичным. Этот вопрос не возникает в случае принудительного внешнего воздействия в виде наложения давления.

В работах [5,6] исследовано поведение магнитного и структурного ПП под влиянием ИПД кручением, ось которой направлена перпендикулярно «легкой оси» ферромагнетика. Показано, что, изменяя температуру и момент кручения, можно управлять видом пространственного распределения модуля магнитного ПП. Если одновременно с ИПД кручением к ферромагнетику приложить в определенном направлении периодически меняющееся в пространстве и постоянное во времени одноосное давление, то, как показано в [7], возможно возникновение пространственного резонанса, при котором размах колебаний величины модуля магнитного ПП многократно возрастает и появляются дополнительные искажения. В работе [8] исследованы процессы, происходящие при наложении ИПД кручением вдоль «легкой оси» ферромагнетика. Найдены возможные пространственные распределения магнитного ПП в зависимости от температуры вблизи линий фазового перехода первого и второго рода. Здесь также в случае наложения дополнительного постоянного во времени и переменного в пространстве постоянного давления возможно возникновение пространственного резонанса. Нахождению условий его появления посвящена настоящая работа.

### Теоретическое обоснование модели

Пусть на модельный ферромагнетик вдоль «легкой оси» (ось  $OZ$ ) действует ИПД кручением с моментом  $\mathbf{M}$  и вектором распространения  $\mathbf{k}$ , имеющим только  $Z$ -компоненту, а также вдоль оси  $OY$  приложено и ПСПД вида  $P_y(1 + \gamma_5 \cos(tz))$  (где  $\gamma_5$  – параметр, определяющий относительную величину переменной составляющей,  $\gamma_5 < 1$ ). Задачу нахождения распределения модулей магнитного и структурного ПП будем решать с помощью феноменологической теории Ландау. При этом будем предполагать, что возникающая спиральная кристаллическая структура является симметрично-обусловленной, т.е. ее можно описать аналогично магнитной сверхструктуре [9] с помощью линейной комбинации инвариантов Лифшица. Таким образом, плотность неравновесного термодинамического потенциала запишется в виде

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2} F_z^2 + \frac{\alpha_2}{4} F_z^4 + \frac{\alpha_3}{6} F_z^6 + \frac{\beta_1}{2} q^2 + \frac{\beta_2}{4} q^4 + \frac{\beta_3}{6} q^6 + \gamma_1 q^2 F_z^2 - \\ - \gamma_2 M^r \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_3 M^s \left( \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + \gamma_4 P_y q_y (1 + \gamma_5 \cos(tz)), \quad (1)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  – феноменологические постоянные;  $F_z$  – магнитный ПП;  $q$  – модуль структурного ПП;  $P_y$  – модуль постоянного во времени давления, приложенного по оси  $OY$ . Слагаемые с пространственными производными описывают длиннопериодическую кристаллическую структуру, возникающую при наложении ИПД кручением, и имеют множитель, пропорциональный

крутящему моменту, т.е. при отсутствии такого воздействия сверхструктура отсутствует. Как показано в работах [5,8], разность степеней  $r - s = 4$ . Вследствие этого везде ниже будем полагать  $r = 6, s = 2$ .

В потенциале (1) следует учесть также упругое и магнитоупругое взаимодействия. Переменные, описывающие эти взаимодействия, можно исключить, определяя с помощью уравнений состояний их равновесные значения в зависимости от величины структурного и магнитного ПП. После подстановки найденных выражений в потенциал получаем новый неравновесный термодинамический потенциал. Он формально будет совпадать с таковым без учета упругого и магнитоупругого взаимодействий. При этом новые константы будут зависеть от температуры и давления. В дальнейшем будем предполагать, что процедура исключения проведена. При отказе от предположения постоянства модулей неприводимых векторов получаем следующую систему уравнений Эйлера:

$$\begin{cases} 2\gamma_3 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + \gamma_2 M^r \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_x (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_1 F_z^2) = 0, \\ 2\gamma_3 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} - \gamma_2 M^r \frac{\partial q_x}{\partial z} + \gamma_4 P_y (1 + \gamma_5 \cos(tz)) - q_y (\beta_1 + \beta_2 q^2 + \beta_3 q^4 + 2\gamma_1 F_z^2) = 0, \\ \alpha_1 + \alpha_2 F_z^2 + \alpha_3 F_z^4 + 2\gamma_1 q^2 = 0. \end{cases} \quad (2)$$

При использовании существующих аналитических приближенных методов решения дифференциально-алгебраических уравнений затруднительно определить и учесть все существенные гармоники, особенно если их номер достаточно большой. Поэтому с помощью математического пакета MathCad 15 был проведен численный анализ системы (2), который позволил обнаружить также наличие некрatных гармоник, обуславливающих возникновение ряда специфических эффектов.

### Обсуждение результатов

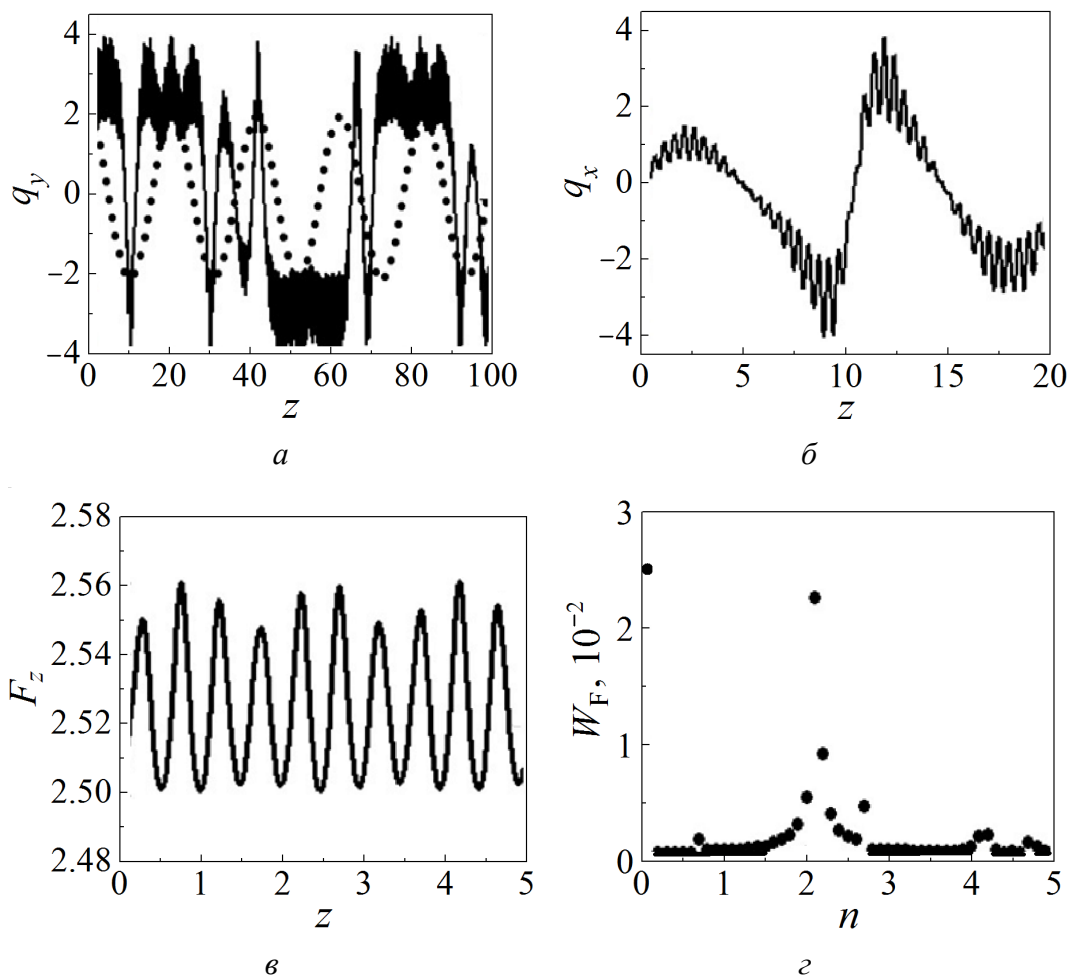
Анализ системы (2) является продолжением исследования [8], проведенного без учета постоянного давления. Поэтому в соответствующих температурных интервалах будут использоваться численные значения коэффициентов, аналогичные примененным в [8].

$$1. \alpha_1 < 0, \alpha_2 > 0, \alpha_3 > 0, \beta_1 < 0, \beta_2 > 0, \beta_3 > 0, \gamma_1 < 0, \gamma_2 < 0, \gamma_3 < 0, |\alpha_1| \ll |\beta_1|.$$

Такой набор коэффициентов описывает магнитный и структурный фазовые переходы второго рода при разных температурах. Как следует из рис. 1 работы [8], резонансные явления могут возникнуть в двух случаях. В первом векторы распространения возмущающего давления и основного почти синусоидального пространственного колебания  $q_y$  примерно равны. Во втором случае в некоторых пространственных точках имеет место примерное сов-

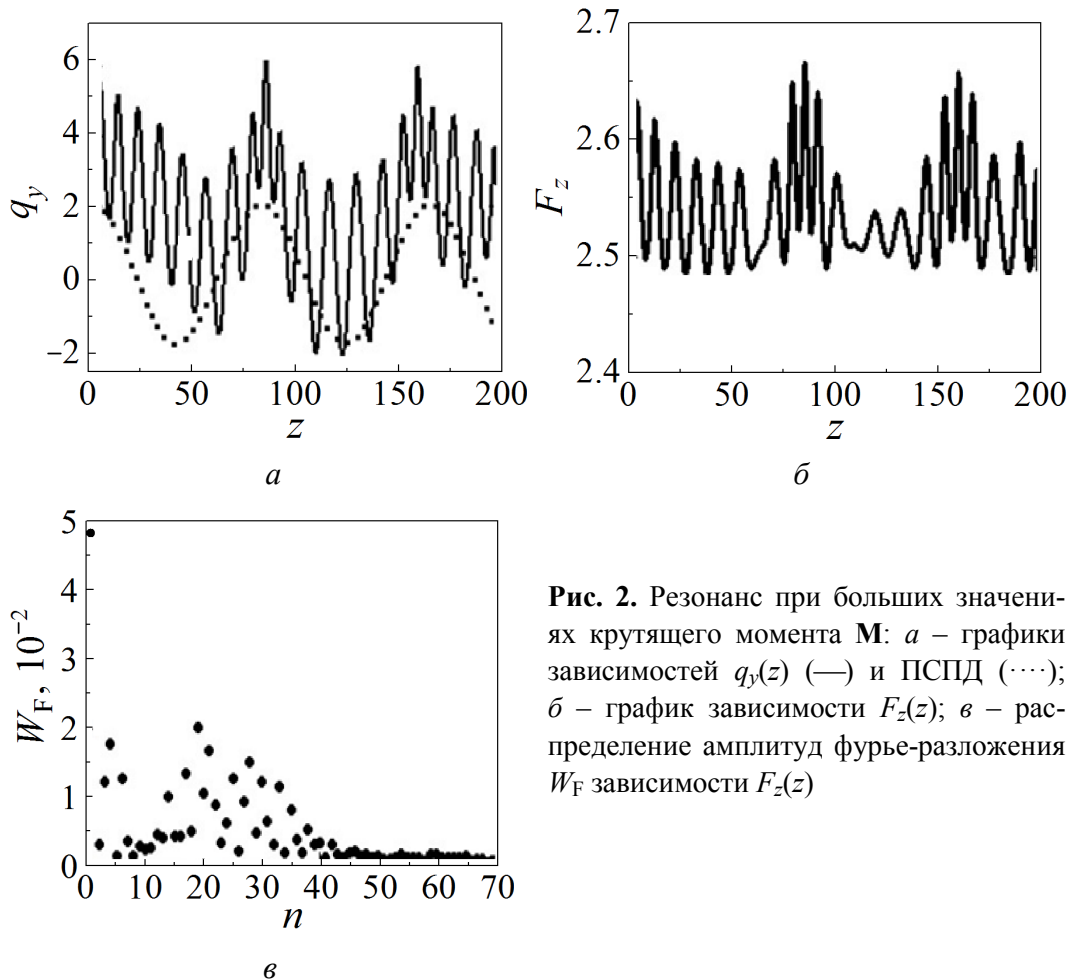
падение величины векторов распространения шумовой составляющей и приложенного постоянного давления.

На рис. 1,а показан резонансный случай, когда векторы распространения основного колебания  $q_y(z)$  и ПСПД примерно совпадают при малых значениях крутящего момента. Периоды основных колебаний  $q_x(z)$  и  $q_y(z)$  уменьшаются по сравнению с нерезонансным случаем. При увеличении  $P_y$  уменьшается также амплитуда колебательной составляющей  $q_x(z)$ . Существенные изменения претерпевает только  $Y$ -составляющая структурного ПП. Другая составляющая  $q_x(z)$  теряет синусоидальную форму и становится пилообразной (рис. 1,б). Изменение модуля структурного ПП обусловлено шумовой составляющей и является почти синусоидальным с наложенной незначительной противофазной двусторонней амплитудной модуляцией, причем величины их максимального отклонения будут различны.



**Рис. 1.** Резонанс при малых значениях крутящего момента  $M$ : а – примерное совпадение векторов распространения основного колебания  $q_y(z)$  (—) и ПСПД (····); б – график составляющей  $q_x(z)$ ; в – график модуля магнитного ПП  $F_z(z)$ ; г – распределение амплитуд фурье-разложения  $W_F$  зависимости  $F_z(z)$

Аналогично ведет себя модуль магнитного ПП  $F_z(z)$  (рис. 1,б). Фурье-анализ показывает, что для описания поведения  $q(z)$  и  $F_z(z)$  существенными являются первые 50 гармоник (рис. 1,з). Наиболее значимые группируются в районах 20-й и 40-й гармоник. Для наглядности на этом рисунке амплитуда основной гармоники уменьшена в 200 раз. При больших значениях  $\mathbf{M}$  резонансные процессы становятся более выраженными (рис. 2,а,б). При этом появляются не только амплитудные, но и частотные модуляции, что приводит к образованию большого количества гармоник (рис. 2,в).

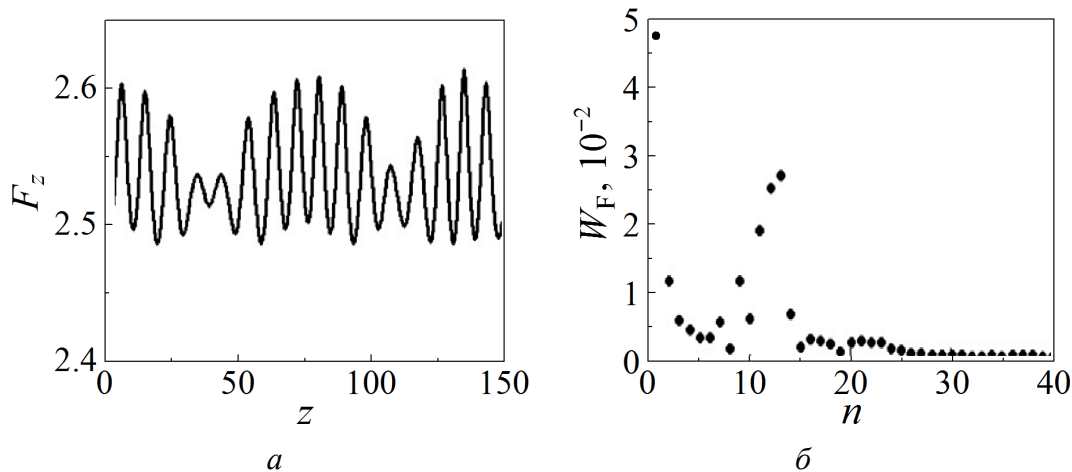


**Рис. 2.** Резонанс при больших значениях крутящего момента  $\mathbf{M}$ : а – графики зависимостей  $q_y(z)$  (—) и ПСПД (····); б – график зависимости  $F_z(z)$ ; в – распределение амплитуд фурье-разложения  $W_F$  зависимости  $F_z(z)$

Во втором случае для достижения резонанса необходимо сдвинуть фазу возмущения на величину  $\pi$ . При малых значениях  $\mathbf{M}$  существенно уменьшается амплитуда колебаний  $q_x(z)$  и практически исчезает шумовая составляющая. Форма колебаний остается квазисинусоидальной. Если значение  $\mathbf{M}$  велико, то наблюдаются пространственные резонансы при совпадении фаз колебаний ПСПД и шумовой составляющей (рис. 3,а). Существенные гармоники группируются в районах 8-, 13-, 18- и 22-й (рис. 3,б).

2.  $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ ,  $\alpha_3 > 0$ ,  $\beta_1 < 0$ ,  $\beta_2 < 0$ ,  $\beta_3 > 0$ ,  $\gamma_1 < 0$ ,  $\gamma_2 < 0$ ,  $\gamma_3 < 0$ . Здесь имеем структурный и магнитный ПП первого рода. В отсутствие ПСПД их

проекции имеют основное колебание с гипермодуляцией. Колебания модулей обоих ПП практически синусоидальны [8]. При наложении ПСПД с вектором распространения, примерно совпадающим с шумовым колебанием, появляется односторонняя амплитудная модуляция (рис. 4,а), что вызвано появлением совокупности гармоник в районах 12-, 45-, 65-, 85- и 105-й (рис. 4,б). Максимум амплитуды достигается в областях, в которых возмущающее и шумовое колебания находятся в противофазе.



**Рис. 3.** График зависимости  $F_z(z)$  при примерном совпадении векторов распространения шумового и основного колебаний структурного ПП при больших значениях  $M$  (а) и распределение амплитуд фурье-разложения  $W_F$  зависимости  $F_z(z)$  (б)

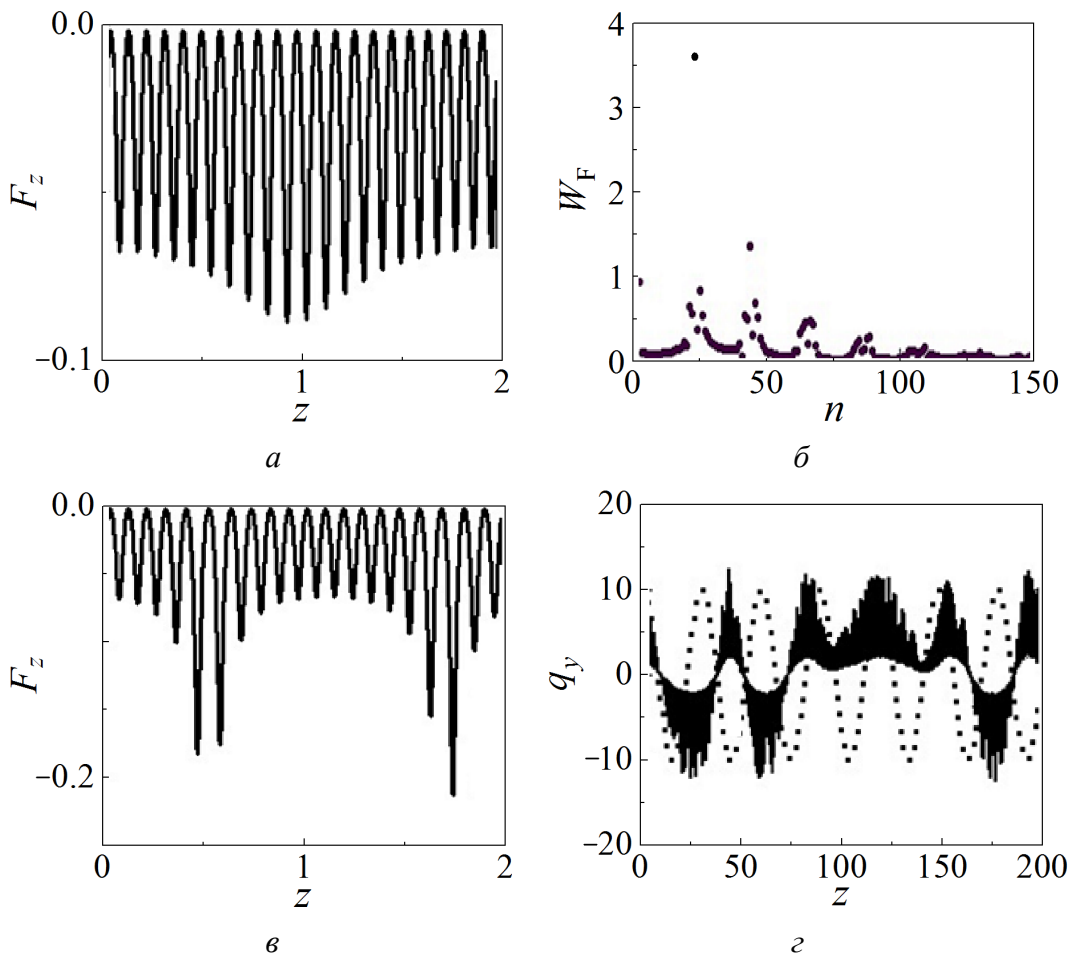
С ростом величины ПСПД размах значений минимумов колебаний уменьшается, а максимумов – увеличивается (рис. 4,в). Если вектор распространения этого давления примерно совпадает с соответствующим вектором основного колебания, то резонанс наступает только для  $Y$ -составляющих структурного и магнитного ПП (рис. 4,з). Однако пространственное распределение модулей ПП не изменяется по сравнению со случаем, когда значение величины ПСПД равно нулю [8]. Случай примерного совпадения векторов распространения возмущения и основного колебания не рассматривается, так как не найдено устойчивое решение системы (2) в условиях достижения резонанса.

3.  $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ ,  $\alpha_3 > 0$ ,  $\beta_1 > 0$ ,  $\beta_2 < 0$ ,  $\beta_3 > 0$ ,  $\gamma_1 < 0$ ,  $\gamma_2 < 0$ ,  $\gamma_3 > 0$ . Имеет место только магнитный фазовый переход первого рода. Как показано в [8], колебательный характер модулей ПП полностью обусловлен наличием шумовой составляющей. Наложение резонансного и основного колебаний ПСПД приводит к появлению синусоидальной двусторонней противофазной амплитудной модуляции составляющих  $q_x(z)$  и  $q_y(z)$ . Поскольку разность фаз их колебаний меняется в пространстве, это вызывает появление односторонней амплитудной модуляции модулей обоих ПП (рис. 5,а).

Максимум модуляционных колебаний достигается в окрестностях точек совпадения фаз ПСПД и основного колебания, минимум – если эти колеба-

ния находятся в противофазе. Фурье-анализ такого поведения модулей ПП при исключении шумовой составляющей показывает появление совокупности существенных гармоник в районах 3-, 7- и 14-й (рис. 5,б). Шумовая составляющая дает возникновение совокупности гармоник в районе 9-й. Если резонанс имеет место с шумовой составляющей при больших значениях момента кручения, то наложение ПСПД приводит к появлению двусторонней противофазной синхронной амплитудной модуляции модулей магнитного и структурного ПП с большим периодом (рис. 5,в). Ввиду того, что периоды основного колебания и амплитудной модуляции существенно различны, анализ Фурье не проводили.

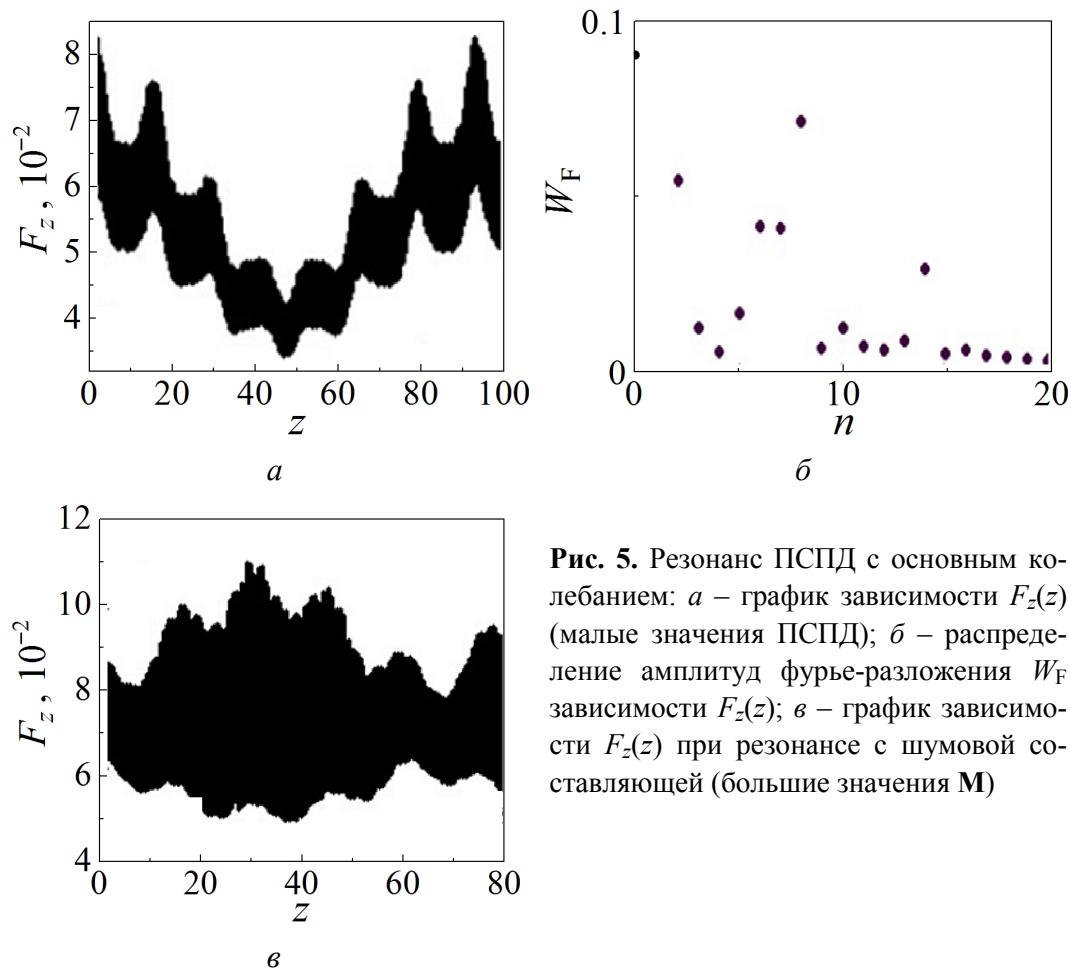
4.  $\alpha_1 < 0, \alpha_2 > 0, \alpha_3 > 0, \beta_1 < 0, \beta_2 > 0, \beta_3 > 0, \gamma_1 < 0, \gamma_2 < 0, \gamma_3 > 0$ . Имеют место магнитный и структурный фазовые переходы второго рода. В случае мягких материалов ( $\gamma_2 \gg \gamma_3$  [8]), которые характеризуются большим значением



**Рис. 4.** Примерное совпадение векторов распространения ПСПД и шумового колебания: *а* – график зависимости  $F_z(z)$  (малые значения ПСПД); *б* – распределение амплитуд фурье-разложения  $W_F$  зависимости  $F_z(z)$ ; *в* – график зависимости  $F_z(z)$  (большие значения ПСПД); *г* – графики зависимостей  $q_y(z)$  (—) и возмущающего колебания (····)

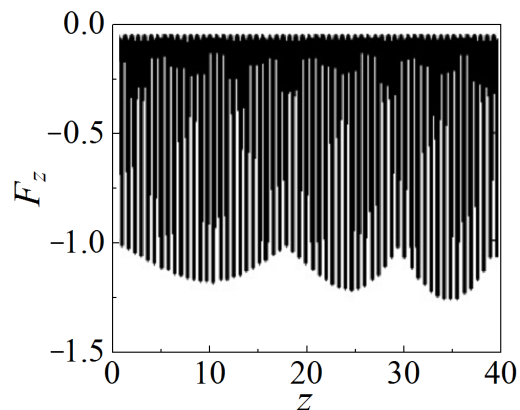


вектора распространения  $\mathbf{k}$ , наложение ПСПД приводит к появлению гипермодуляции магнитного ПП. В областях примерного совпадения векторов распространения ПСПД и шумового колебания частота гипермодуляции резко возрастает (рис. 6).



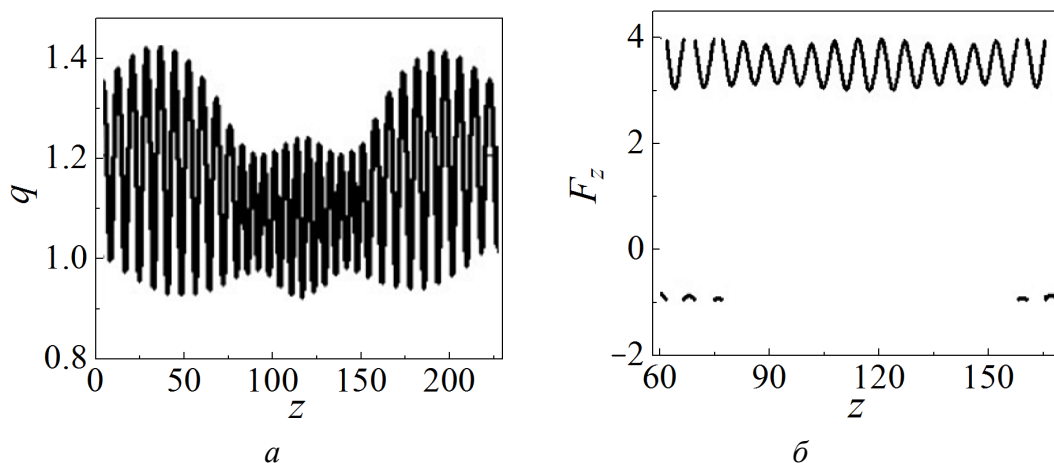
**Рис. 5.** Резонанс ПСПД с основным колебанием: *a* – график зависимости  $F_z(z)$  (малые значения ПСПД); *б* – распределение амплитуд фурье-разложения  $W_F$  зависимости  $F_z(z)$ ; *в* – график зависимости  $F_z(z)$  при резонансе с шумовой составляющей (большие значения  $M$ )

5.  $\alpha_1 < 0, \alpha_2 > 0, \alpha_3 > 0, \beta_1 < 0, \beta_2 > 0, \beta_3 > 0, \gamma_1 < 0, \gamma_2 < 0, \gamma_3 > 0$ . Рассмотрим твердые материалы ( $\gamma_2 \ll \gamma_3$ ), которые характеризуются малым значением вектора распространения  $\mathbf{k}$ . Проанализируем ситуацию, когда при некоторой величине  $M$  магнитный ПП начинает периодически менять знак на противоположный [8]. Резонанс возможен при примерном равенстве величин векторов распространения возмущающей силы и шумовой составляющей. Поскольку последняя не



**Рис. 6.** График зависимости  $F_z(z)$  в случае мягких материалов

является синусоидальной и ее период меняется в пространстве, то существуют отдельные изолированные области примерного совпадения величин векторов распространения. В этих областях амплитуда шума структурного ПП резко уменьшается (рис. 7,а), а график магнитного ПП становится непрерывным (рис. 7,б).



**Рис. 7.** Примерное совпадение векторов распространения ПСПД и шумовой составляющей в случае твердых материалов: а – график зависимости  $q(z)$ ; б – график зависимости  $F_z(z)$

### Выводы

В результате теоретического рассмотрения поведения структурного и магнитного ПП в кристаллах при наложении ИПД кручением и постоянного во времени пространственно-синусоидального давления в окрестности температур магнитного и структурного фазовых переходов оказалось, что:

- 1) модули ПП описываются сложной функцией пространственного распределения. Появляются несинусоидальная пространственная амплитудная и частотная модуляции модулей магнитного и структурного ПП;
- 2) наложение дополнительного постоянного во времени и синусоидального в пространстве давления приводит к появлению пространственного резонанса, при котором образуются участки с большой амплитудой колебаний и сильно измененной частотной характеристикой распределения модулей ПП.

1. Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин, ФТТ **22**, 463 (1980).
2. V.D. Buchel'nikov, A.N. Vasil'ev, V.V. Koledov, S.V. Taskaev, V.V. Khovailo, V.G. Shavrov, Physics-Uspekhi **49**, 871 (2006).
3. Yu.D. Zavorotnev, L.I. Medvedeva, Low Temp. Phys. **34**, 131 (2008).
4. Yu.D. Zavorotnev, Low Temp. Phys. **39**, 133 (2013).
5. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varjuchin, O.Yu. Popova, JMMM **349**, 244 (2014).
6. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics **78**, 781 (2014).

7. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, Low Temp. Phys. **40**, 967 (2014).
8. Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Паши́нская, ФТТ **58**, 647 (2016).
9. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).

Yu.D. Zavorotnev, E.Yu. Tomashevskaya

## SPATIAL RESONANCE OF MAGNETIC MOMENT IN CRYSTALS

The interaction of magnetic and structural order parameters (OP) under simultaneous severe plastic deformation (SPD) by twisting and spatially sinusoidal pressure constant (SSCP) in time is studied. The analysis is carried out within the frameworks of phenomenological theory by Landau in default of approximation of constant moduli of irreducible vectors. The conditions are found when spatial resonance of the magnitudes of the moduli of irreducible vectors becomes possible.

**Keywords:** severe plastic deformation by twisting, ferromagnetic, order parameter, spatial oscillation, phase transition, harmonics

**Fig. 1.** Resonance at small torque  $\mathbf{M}$ :  $a$  – approximate coincidence of the propagation vectors of the primary oscillation  $q_y(z)$  (—) and SSCP (····);  $\bar{o}$  – component  $q_x(z)$ ;  $\bar{\epsilon}$  – modulus of the magnetic order parameter  $F_z(z)$ ;  $\bar{\epsilon}$  – distribution of the amplitudes of Fourier expansion  $W_F$  of  $F_z(z)$

**Fig. 2.** Resonance at high torque  $\mathbf{M}$ :  $a$  – dependences of  $q_y(z)$  (—) and SSCP (····);  $\bar{o}$  –  $F_z(z)$  dependence;  $\bar{\epsilon}$  – distribution of the amplitudes of Fourier expansion  $W_F$  of  $F_z(z)$

**Fig. 3.**  $F_z(z)$  under approximate coincidence of the propagation vectors of the noise and the primary oscillation of the structural OP at high  $\mathbf{M}$  ( $a$ ) and distribution of the amplitudes of Fourier expansion  $W_F$  of  $F_z(z)$  ( $\bar{o}$ )

**Fig. 4.** Approximate coincidence of the propagation vectors of SSCP and noise oscillation:  $a$  –  $F_z(z)$  (small SSCP);  $\bar{o}$  – distribution of the amplitudes of Fourier expansion  $W_F$  of  $F_z(z)$ ;  $\bar{\epsilon}$  –  $F_z(z)$  (high SSCP);  $\bar{\epsilon}$  –  $q_y(z)$  (—) and perturbation oscillation (····)

**Fig. 5.** Resonance of SSCP and the primary oscillation:  $a$  –  $F_z(z)$  (small SSCP);  $\bar{o}$  – distribution of the amplitudes of Fourier expansion  $W_F$  of  $F_z(z)$ ;  $\bar{\epsilon}$  –  $F_z(z)$  under the resonance with the noise component (high  $\mathbf{M}$ )

**Fig. 6.**  $F_z(z)$  in the case of soft materials

**Fig. 7.** Approximate coincidence of the propagation vectors of SSCP and the noise component in the case of hard materials:  $a$  –  $q(z)$ ;  $\bar{o}$  –  $F_z(z)$

PACS: 75.85.+t, 75.78.-n, 77.00.00

В.И. Михайлов<sup>1</sup>, В.Т. Довгий<sup>2</sup>, А.И. Линник<sup>1</sup>,  
З.Ф. Кравченко<sup>1</sup>, В.И. Каменев<sup>1</sup>, Н.Н. Кулик<sup>3</sup>,  
А.В. Бондарук<sup>3</sup>, Ю.А. Легенький<sup>4</sup>, Н.В. Давыдейко<sup>1</sup>

## МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

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

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

<sup>3</sup>Институт физики НАНУ

<sup>4</sup>Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 8 ноября 2017 года

*Изучены петли магнитного гистерезиса, полученные в магнитном поле от 0 до  $\pm 2.5$  кОе, и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  (при 1 кГц, 1 МГц и 8.3 ГГц) композиционных мультиферроиков  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Керамические образцы твердых растворов изготовлены по нитратной технологии. Установлено, что составы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) – магнитно-мягкие ферромагнетики, чувствительные к слабому магнитному полю. Поле коэрцитивности  $H_c$  для них составляет  $\sim 20\text{--}32$  Ое. Максимальная намагниченность наблюдалась у образца с  $x = 0.35$ . Для образцов с  $0 \leq x \leq 0.4$  при  $T = 300$  К на частоте 1 кГц  $\epsilon \sim 17.6\text{--}248.6$ , на частоте 1 МГц  $\epsilon \sim 7.8\text{--}63.2$ , а на частоте 8.3 ГГц  $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$ .*

**Ключевые слова:** твердые растворы  $\text{BiFeO}_3\text{--YMnO}_3$ , мультиферроики, магнитное упорядочение, петли магнитного гистерезиса, магнитно-мягкие ферромагнетики, коэрцитивность, диэлектрическая проницаемость, магнитоэлектрические преобразователи

### Введение

Развитие микроэлектроники в направлении спинтроники связано с открытием и исследованием новых материалов, обладающих спин-поляризованной проводимостью (манганиты), ферроэлектрическим, ферромагнитным упорядочением, а также пьезоэффектом, магнитоэлектрическим эффектом и магнитострикцией (мультиферроики). С одной стороны, интерес к данной тематике обусловлен фундаментальными свойствами мультиферроиков, с другой стороны, ожидаются вполне конкретные практические применения в таких областях, как сенсорная техника, спинтроника, логические устройства [1–4].

Среди мультиферроиков наиболее интересным является  $\text{BiFeO}_3$ . Установлено, что в чистом  $\text{BiFeO}_3$  имеют место три температурных фазовых перехода:

ферроэлектрический ( $T_{FE} \sim 1100$  К), антиферромагнитный ( $T_N = 643$  К) и сегнетоэластический ( $T_{SE} \sim 1193$  К) [2]. Этот высокотемпературный мультиферроик перспективен для практического применения. Но, как известно, он является антиферромагнетиком вследствие геликоидального магнитного упорядочения вдоль оси [111]. Чтобы  $\text{BiFeO}_3$  проявил свойства мультиферроика и ферромагнетика, т.е. чтобы разрушить геликоидальную спиновую структуру, необходимо к объемному материалу приложить магнитное поле порядка 200 кОе [2]. Существуют различные способы разрушить геликоидальную структуру, например получение тонких пленок из  $\text{BiFeO}_3$  [2,3].

В последние годы появилось много работ по разнообразным системам твердых растворов и пленок на основе этого материала [3–9]. В частности, выделяются комбинации твердых растворов  $\text{BiFeO}_3$  и хорошо известных сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков со структурами типа перовскита ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  и пр.) [5]. Другими видами систем являются соединения на основе  $\text{BiFeO}_3$  с частичным замещением ионов Bi рядом трехвалентных (преимущественно редкоземельных) или двухвалентных ионов [6], а также с частичным замещением ионов Fe ионами Mn, Co или Cr [7].

Системы твердых растворов, где в качестве вторых компонентов к  $\text{BiFeO}_3$  содержатся гексагональные манганиты  $\text{hex-RMnO}_3$ , рассмотрены в работах [8,9]. Кроме того, в них достаточно подробно описаны структурные изменения в системе  $\text{BiFeO}_3\text{--YMnO}_3$ . В работе [8] исследованы также магнитные и электрические свойства твердых растворов и пленок  $\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$ .

Авторами [10] методом импульсного лазерного напыления были изготовлены тонкие пленки  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$  с концентрацией  $x = 0, 0.05, 0.1$  и  $0.15$  на подложке (001)  $\text{SrTiO}_3$  с буферным слоем  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки получились эпитаксиальными. При комнатной температуре были построены петли гистерезиса электрической поляризации в зависимости от напряженности электрического поля  $P(E)$  и петли магнитного гистерезиса  $M(H)$ . Причем поляризация в поле напряженностью 300 кВ/см достигала значения  $P = 15 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  в пленках с концентрацией  $x = 0.1$  и порядка  $10 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  – с  $x = 0.05$  и  $0.15$ . Максимальная намагниченность наблюдалась для  $x = 0.1$ , она уменьшалась для  $x = 0.05$  и  $0.15$ , а самая низкая была у пленок  $\text{BiFeO}_3$ .

$\text{BiFeO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  являются мультиферроиками 1-го типа и антиферромагнетиками. В них сегнетоэлектричество проявляется при более высоких температурах, чем магнетизм. В пленках спонтанная поляризация  $P$  часто достигает величины  $\sim 10\text{--}100 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Например, в пленке  $\text{BiFeO}_3$  ( $T_{FE} \sim 1100$  К,  $T_N = 643$  К) вдоль оси [111]  $P \sim 90 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [2,3], а в  $\text{YMnO}_3$  ( $T_{FE} \sim 914$  К,  $T_N = 76$  К)  $P \sim 6 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [8,11]. Связь между магнетизмом и сегнетоэлектричеством в этих материалах, как правило, довольно слабая. Следует ожидать, что физические свойства твердых растворов  $\text{BiFeO}_3$  с  $\text{YMnO}_3$  зависят от соотношения компонентов.

В настоящей работе проведены исследования структурных, магнитных и диэлектрических свойств композиционной системы твердых растворов (керамических образцов) состава  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ . Цель работы – выяснить особенности магнитных и диэлектрических свойств  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  в зависимости от концентрации  $x$ .

### Приготовление образцов

Образцы керамик состава  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  были получены по нитратной технологии из окислов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и железа карбонильного марки ОСЧ, взятых в стехиометрическом соотношении. Стехиометрическую смесь порошков растворяли в разбавленной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ . После разложения нитратов до окислов твердые растворы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4$  и  $0.5$ ) были синтезированы при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 10 h. Продукты синтеза после перетирки были спрессованы в таблетки диаметром 8 mm и толщиной  $d = 1.5$  mm. Таблетки спекали при  $T = 1000^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 18 h.

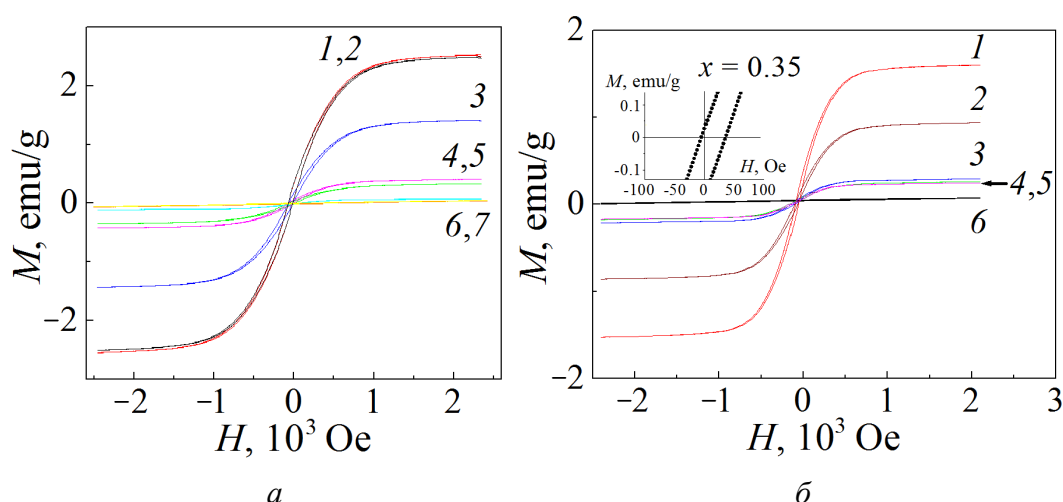
Приготовление образцов для магнитных и диэлектрических измерений заключалось в сошлифовывании таблеток диаметром 8 mm до дисков толщиной  $d = 1 \pm 0.002$  mm. Для диэлектрических измерений на торцы дисков серебряной краской наносили контакты диаметром 8 mm. Толщину и плоскостность поверхностей контролировали микрометром.

### Экспериментальная часть

Рентгенофазовый анализ для всех значений  $x > 0$ , кроме перовскитовых пиков и пиков, соответствующих гексагональной структуре  $\text{YMnO}_3$ , показал наличие третьей фазы – предположительно  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Наличие иных фаз (кроме фазы  $R3c$ ) ранее было выявлено и в  $\text{BiFeO}_3$ , спекавшемся при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 10 min (хотя  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  образуются при температурах выше  $925^\circ\text{C}$ ) [8,12].

Запись петель перемангничивания производили с помощью как вибрационного магнитометра LDJ-9500, так и индуктивно-частотной методики (автогенератор, частота модуляции поля 133 Hz). Результаты измерений намагниченности  $M$  на магнитометре LDJ-9500 для керамических дисков  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  представлены на рис. 1.

Из рис. 1,а видно, что из всех составов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ , где  $0.1 < x < 0.5$ , максимальной намагниченности стабильно достигают образцы с  $x = 0.35$  (петли 1, 2). Далее по мере убывания намагниченности  $M$  при  $H = 2.5$  kOe следуют образцы с  $x = 0.2$  (3), 0.25 (4), 0.3 (5), 0.1 (6) и  $x = 0.5$  (7). На рис. 1,б для той же системы приведены аналогичные петли магнитного гистерезиса, снятые при температуре  $T = 300$  K. Как видим, по сравнению с результатами, полученными при  $T = 110$  K, намагниченность образцов уменьшилась, но закономерность ее изменения в зависимости от состава осталась прежней.



**Рис. 1.** Петли магнитного гистерезиса для образцов системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Ymno}_3$ , измеренные при  $T = 110\text{ K}$  (а) и  $300\text{ K}$  (б) для различных значений  $x$ : а: петли 1, 2 – 0.35 (2 – для дополнительного образца), 3 – 0.2, 4 – 0.25, 5 – 0.3, 6 – 0.1, 7 – 0.5; б: 1 – 0.35, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.1, 6 – 0.5. На вставке показан фрагмент петли гистерезиса для образца  $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ymno}_3$

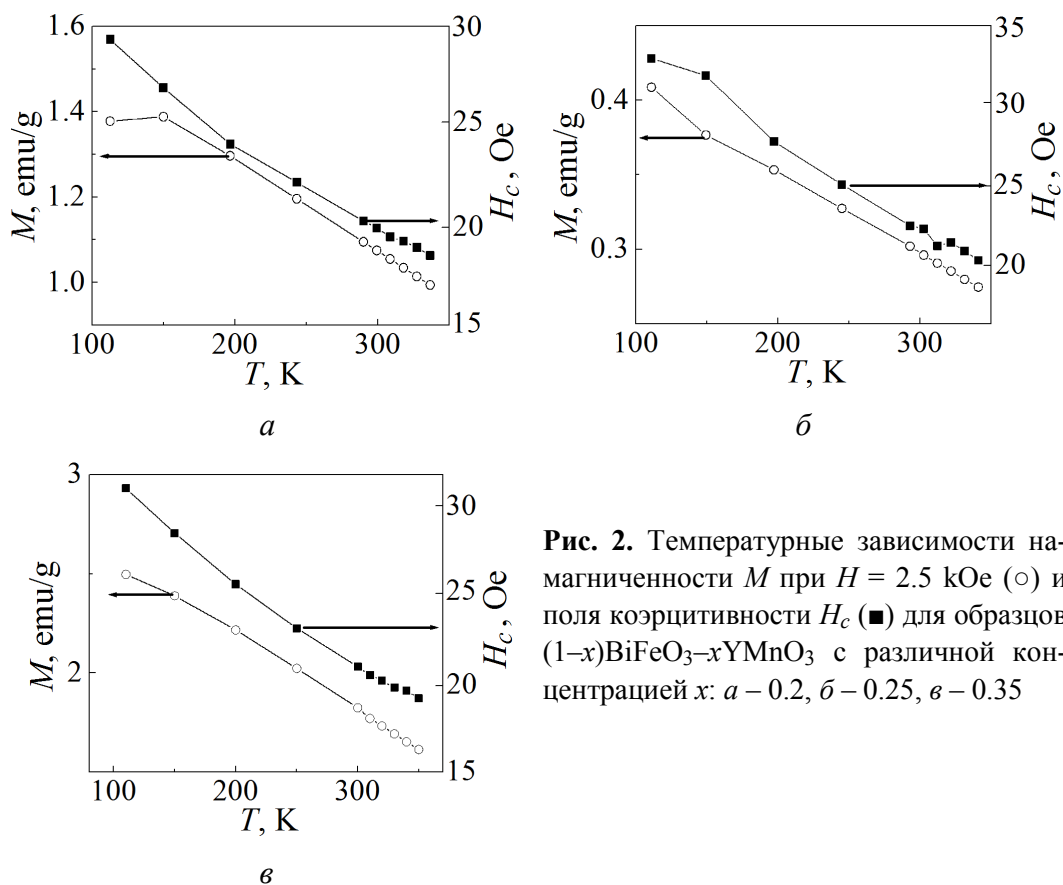
На вставке на рис. 1,б показан фрагмент петли гистерезиса для образца  $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{Ymno}_3$ . Несимметричность петли говорит о том, что в образце кроме ферромагнитной присутствует и антиферромагнитная фаза.

По ширине петель магнитного гистерезиса (рис. 2) можно сделать вывод, что составы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Ymno}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, поле коэрцитивности  $H_c$  для них составляет  $\sim 20-32\text{ Oe}$ . Для образцов с  $x = 0.2, 0.25$  и  $0.35$  по касательной к точке перегиба кривых  $M(T)$  определены температуры ферромагнитного упорядочения, значения которых оказались довольно близкими – соответственно 548, 549 и 551 K. Это подтверждает, что за ферромагнетизм отвечает одна фаза.

Диэлектрические свойства образцов измеряли при комнатной температуре в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков диаметром 8 mm с помощью RLC-метров E7-8 (частота 1 kHz) и E7-12 (1 MHz). Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_x$  определяли как отношение емкости ячейки с образцом  $C_x$  к емкости ячейки с воздухом  $C_{\text{air}}$ :

$$\epsilon_x = C_x / C_{\text{air}}.$$

Здесь  $C_x = \epsilon_x \epsilon_0 S / d$ ,  $C_{\text{air}} = \epsilon_{\text{air}} \epsilon_0 S / d$ , где  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}\text{ F/m}$ ,  $S$  – площадь обкладок,  $d$  – расстояние между обкладками конденсатора. Эта формула справедлива, так как диэлектрическая проницаемость воздуха  $\epsilon_{\text{air}} = 1$  с достаточной точностью. Кроме диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  приборы позволяют измерить тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta_x$  и адмиттанс  $G_x$  – аналог проводимости. Результаты измерений приведены в таблице.



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $M$  при  $H = 2.5$  kOe ( $\circ$ ) и поля коэрцитивности  $H_c$  ( $\blacksquare$ ) для образцов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  с различной концентрацией  $x$ : а – 0.2, б – 0.25, в – 0.35

Таблица

Диэлектрические параметры образцов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ , измеренные RLC-метрами E7-8 (1 kHz) и E7-12 (1 MHz)

$x$	$\text{tg}\delta_x$	$G_x, \mu\text{Sm}$	$C_x, \text{pF}$	$C_{\text{air}}, \text{pF}$	$\varepsilon_x \pm \Delta\varepsilon$
1 kHz					
0	0.16	1.23	21.5	1.22	$17.6 \pm 0.8$
0.1	0.2	1.93	51.5	1.22	$42.2 \pm 2$
0.2	0.15	3.8	292.7	1.22	$240 \pm 10$
0.25	0.17	3.65	147.2	1.22	$120.7 \pm 5$
0.3	0.2	2.41	295.5	1.22	$242.2 \pm 0.3$
0.35	0.1	3.25	185.6	1.22	$152.1 \pm 5$
0.4	0.2	2.12	303.3	1.22	$248.6 \pm 10$
1 MHz					
0	0.07	0.2	7.0	0.9	$7.8 \pm 0.5$
0.1	0.1	5.4	28.9	0.9	$32.2 \pm 1.5$
0.2	0.12	5.2	56.9	0.9	$63.2 \pm 3$
0.25	0.12	4.6	28.9	0.9	$32 \pm 1.5$
0.3	0.14	2.12	30.4	0.9	$33.8 \pm 1.5$
0.35	0.12	3.25	20.3	0.9	$22.6 \pm 1$
0.4	0.1	3.7	30.1	0.98	$30.7 \pm 1.5$



Диэлектрическую проницаемость образцов  $\epsilon$  состава  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  для значений  $x = 0, 0.25$  и  $0.35$  измеряли и в области СВЧ на частоте  $f_{\text{res}} = 8.3 \text{ GHz}$ . Оказалось, для данного состава  $\epsilon \sim 4 \pm 0.3$  независимо от величины  $x$  в предположении, что значения магнитной проницаемости  $\mu_x$  в области СВЧ стремятся к единице\*.

### Обсуждение

В системе твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  за магнитное упорядочение могут отвечать как взаимодействие Дзялошинского (в чистом  $\text{BiFeO}_3$ ) [2,13], так и суперобменные взаимодействия  $\text{Fe-O-Fe}$ ,  $\text{Fe-O-Mn}$  и  $\text{Mn-O-Mn}$  [8]. Анализ кривых намагниченности  $M(H)$  (см. рис. 1) позволяет сделать вывод, что в этой системе в диапазоне концентраций  $0.1 < x < 0.5$  наблюдается ферромагнитное упорядочение. По данным работы [10], в которой исследовались тонкие пленки  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ , максимум намагниченности соответствует составу с  $x = 0.1$ . Изучение керамических объемных образцов этой же системы в данной работе показывает, что максимум намагниченности соответствует составу с  $x = 0.35$ .

Как следует из рис. 2, поле коэрцитивности  $H_c$  для твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  с концентрацией  $0.1 \leq x \leq 0.35$  составляет  $\sim 20\text{--}32 \text{ Oe}$ . Это подтверждает наш вывод о том, что такие материалы являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю. Данное свойство делает их перспективными для использования в устройствах переключения электрической поляризации магнитным полем и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем.

Для образца  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  с  $x = 0.35$ , обладающего максимальной намагниченностью, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , измеренная на частоте  $1 \text{ kHz}$ , оказалась  $\sim 152$ . При той же частоте  $\epsilon$  ( $x = 0.35$ ) в 1.6 раз ниже, чем для образцов с  $x = 0.3$  и  $0.4$ , но в 9 выше, чем для чистого  $\text{BiFeO}_3$  ( $\epsilon = 17.6 \pm 0.8$ ). На частоте  $1 \text{ MHz}$  эти отличия не столь значительны.

В перспективе, используя пленочную технологию, из этих материалов можно создавать магнитоэлектрические преобразователи или память, хранящую и записывающую информацию без использования электрических токов [3]. Следует отметить возрастающий интерес к  $\text{RMnO}_3$  в области терагерцового излучения [14].

### Выводы

1. В системе твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  в диапазоне концентраций  $0.1 < x < 0.4$  обнаружено ферромагнитное упорядочение.

\* Результаты получены Д.Д. Татарчуком (НТУ «Киевский политехнический институт»).

2. Установлено, что поле коэрцитивности  $H_c$  для твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0.1 < x \leq 0.4$ ) составляет  $\sim 20\text{--}32$  Ое. Следовательно, они являются магнитно-мягкими ферромагнетиками, чувствительными к слабому магнитному полю.

3. Показано, что максимум намагниченности керамических объемных (в отличие от пленочных) образцов исследуемой системы соответствует составу с  $x = 0.35$ .

4. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость образцов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ) на частоте 1 kHz  $\epsilon \sim 17.6\text{--}248.6$ , на частоте 1 MHz  $\epsilon \sim 7.8\text{--}63.2$ , а на частоте 8.3 GHz  $\epsilon \sim 4.3$ .

1. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
2. A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland, Phase Transitions **79**, 1019 (2006).
3. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
4. C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, J. Appl. Phys. **103**, 031101 (2008).
5. J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes, Integrated Ferroelectrics **126**, 47 (2011).
6. И.И. Макоед, А.Ф. Ревинский, В.В. Лозенко, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, А.М. Живулько, К.И. Янушкевич, В.В. Моцалков, ФТТ **59**, 1514 (2017).
7. В.С. Покатилов, В.С. Русаков, А.С. Сигов, А.А. Белик, ФТТ **59**, 1535 (2017).
8. S.N. Tripathy, K.K. Mishra, S. Sen, B.G. Mishra, Dhiren K. Pradhan, R. Palai, Dillip K. Pradhan, J. Appl. Phys. **114**, 144104 (2013).
9. А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, ФТТ **53**, 1523 (2011).
10. Peng-Xiao Nie, Yi-Ping Wang, Ying Yang, Guo-Liang Yuan, Wei Li, Xue-Ting Ren, Energy Harvesting and System **2**, 157 (2015).
11. H. Sim, J. Oh, J. Jeong, M.D. Le, J.-G. Park, Acta Cryst. **B72**, 3 (2016).
12. В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скоринов, Journal of Siberian Federal University. Chemistry **5**, 146 (2012).
13. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
14. E.C. Standard, T. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, Phys. Rev. **B85**, 144422 (2012).

V.I. Mikhaylov, V.T. Dovgii, A.I. Linnik,  
 Z.F. Kravchenko, V.I. Kamenev, N.N. Kulik,  
 A.V. Bondaruk, Yu.A. Legenkii, N.V. Davydeyko

## MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITE MULTIFERROICS OF $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$

The loops of magnetic hysteresis in the magnetic field ranging from 0 to  $\pm 2.5$  kOe and dielectric permittivity  $\epsilon$  (at 1 kHz, 1 MHz and 8.3 GHz) of composite multiferroics of  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) are studied. The ceramic samples of solid solutions are obtained by nitrate technology. It is found that compositions of  $(1-x)\text{BiFeO}_3-$

$-x\text{YMnO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) are magnetically-soft ferromagnetics that are sensitive to a weak magnetic field. The coercive field is  $H_c \sim 20\text{--}32$  Oe. The maximum magnetization has been observed in the sample characterized by  $x = 0.35$ . The permittivity  $\varepsilon$  at  $T = 300$  K at the frequency of 1 kHz, 1 MHz and 8.3 GHz is equal to 17.6–248.6, 7.8–63.2 and  $4 \pm 0.3$ , respectively (the data are presented for the samples with  $0 \leq x \leq 0.4$ ).

**Keywords:** solid solutions of  $\text{BiFeO}_3\text{--MnO}_3$ , multiferroics, magnetic ordering, magnetic hysteresis loops, soft ferromagnets, coercivity, dielectric permeability, magnetoelectric converters

**Fig. 1.** Magnetic hysteresis loops in the samples of  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$  measured at  $T = 110$  K (a) and 300 K (b) at varied  $x$ : a: loops 1, 2 – 0.35 (2 – additional sample), 3 – 0.2, 4 – 0.25, 5 – 0.3, 6 – 0.1, 7 – 0.5; b: 1 – 0.35, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.1, 6 – 0.5. The inset: a fragment of the hysteresis loop of  $0.65\text{BiFeO}_3\text{--}0.35\text{YMnO}_3$

**Fig. 2.** Temperature dependences of magnetization  $M$  at  $H = 2.5$  Oe ( $\circ$ ) and coercive field  $H_c$  ( $\blacksquare$ ) in the samples of  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{YMnO}_3$  at varied concentration  $x$ : a – 0.2, b – 0.25, c – 0.35

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

А.А. Прохоров<sup>1</sup>, Л.Ф. Черныш<sup>2</sup>, А.Д. Прохоров<sup>2</sup>

## ИОН $\text{Co}^{2+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ И $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

<sup>1</sup>Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

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

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2018 года

*Получены новые данные о состоянии примесных ионов кобальта в монокристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при изучении спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Установлено, что кобальт находится в двухвалентном состоянии, замещая трехвалентные ионы алюминия, и образует систему из трех магнитно-неэквивалентных спектров, развернутых друг относительно друга на  $120^\circ$ . Определены параметры ромбического спинового гамильтониана, описывающего анизотропную угловую зависимость спектра для двух кристаллов. Угол, на который ось  $Z$  спектра отклонена от оси  $C_3$ , в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  равен  $9.3^\circ$ , а в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  –  $6^\circ$ . Сильное уширение линий ЭПР обусловлено комбинационными процессами спин-решеточной релаксации.*

**Ключевые слова:** спектр ЭПР, редкая земля, алюмоборат, спиновый гамильтониан, ванфлековский парамагнетик

### Введение

Бораты с общей формулой  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  (где R – редкоземельный ион или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al, Fe, Ga, Cr) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными для исследований и практического использования. Они отличаются хорошими люминесцентными и нелинейными свойствами. В алюмоборатах при большой концентрации примесных ионов отсутствует концентрационное тушение, что наряду с отличными физическими и химическими свойствами делает эти кристаллы перспективными средами для твердотельных лазеров. На монокристаллах редкоземельных боратов можно производить эффективное преобразование частот лазерного излучения, намного превышающее аналогичные параметры известных сред. При легировании ионами иттербия получены лазерные импульсы фемтосекундной длительности. Использование примеси эрбия позволяет достигать длину волны лазерного излучения  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ , которое применяется в медицине и характеризуется малыми потерями при прохождении через атмосферу [1–6].

Взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках  $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (где Re – редкоземельный элемент) приводит к антиферромаг-

нитному упорядочению в области 30–37 К [7]. Слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами  $Tb^{3+}$  создает магнитное упорядочение в кристалле  $TbAl_3(BO_3)_4$  при температуре 0.68 К [8]. К важным результатам следует отнести обнаружение в некоторых кристаллах боратов магнитоэлектрического эффекта с рекордной для мультиферроиков электрической поляризации в магнитном поле [9–11].

Электронный парамагнитный резонанс является весьма информативным методом, позволяющим определить симметрию активного центра, его зарядовое состояние, направление магнитных осей и в ряде случаев – расположение компенсатора, если заряд примеси не совпадает с зарядом замещенного иона хозяйской решетки. Известен ряд работ, посвященных исследованиям спектров ЭПР в алюмоборатах,  $Ru^{3+}$  [12],  $Cr^{3+}$  [13–16],  $Mn^{2+}$  [17,18],  $Ti^{3+}$  [19]. Из редкоземельного ряда ЭПР наблюдали на ионах  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  [20],  $Er^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  [21],  $Gd^{3+}$  [22–24],  $Dy^{3+}$  [25].

В настоящей работе показаны результаты исследования основного состояния иона двухвалентного кобальта в кристаллах  $YAl_3(BO_3)_4$  и  $EuAl_3(BO_3)_4$  методом ЭПР с целью определения его местоположения в решетках алюмоборатов и изучения особенностей анизотропии, а также установления релаксационных процессов, определяющих уширение линий ЭПР.

### Кристаллическая структура и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов  $RM_3(BO_3)_4$  кристаллизуются в структуре хантита  $CaMg_3(BO_3)_4$  с пространственной группой  $R32$  [26].

Кристаллы  $ReAl_3(BO_3)_4$  были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. В качестве растворителя использовали молибдат калия  $K_2Mo_3O_{10}$ , в который добавляли предварительно синтезированный борат алюминия. Кроме того, в смесь добавляли избыточное количество (10%)  $B_2O_3$  и соответствующую добавку  $CoO$  [23]. Рост осуществляли путем охлаждения раствора от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h. Получены прозрачные, хорошо ограненные кристаллы с размерами 2–3 mm.

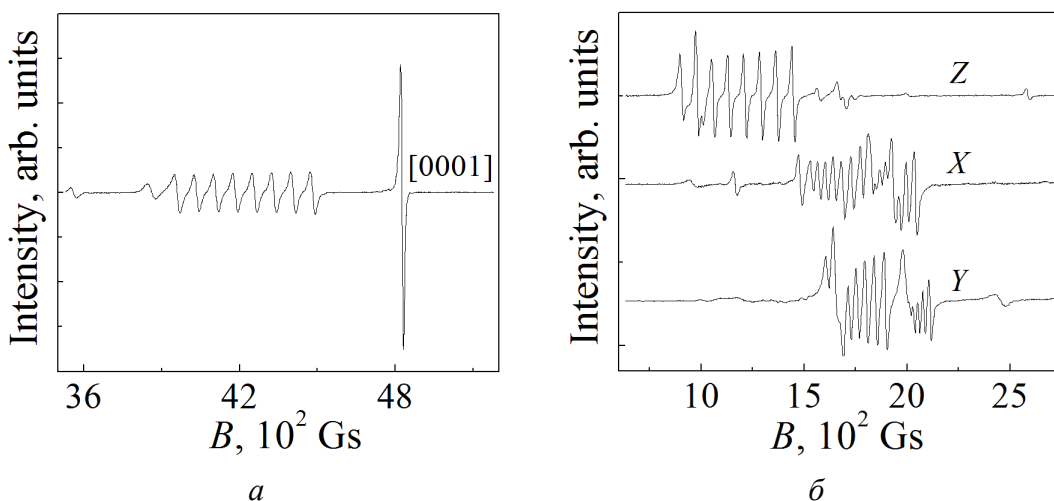
В элементарной ячейке  $ReAl_3(BO_3)_4$  содержатся  $Z = 3$  формульные единицы. Координационными полиэдрами  $Re^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $B^{3+}$  являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Редкоземельные ионы располагаются на поворотных осях  $C_3$  в слегка искаженных призмах, в которых верхний и нижний треугольники немного развернуты друг относительно друга.

Ионы  $Al^{3+}$  находятся в кислородных октаэдрах, которые, сочленяясь по ребрам, образуют закрученные колонки, вытянутые вдоль оси  $C$ . Атомы  $B_1$  расположены в кислородных треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с  $Y$ -призмами, а  $B_2$  – в треугольниках, развернутых осью  $3_1$  и связывающих между собой витые колонки из  $Al$ -октаэдров [27].

Измерение спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре в X- и Q-диапазонах в широком температурном интервале.

### Сверхтонкая структура спектра ЭПР иона $\text{Co}^{2+}$

При измерениях длин волн в двух диапазонах был обнаружен спектр, характерный для иона  $\text{Co}^{2+}$ . Электронная конфигурация иона  $\text{Co}^{2+} 3d^7$ , эффективный электронный спин  $S = 1/2$ , ядерный спин  $I = 7/2$ , поэтому спектр поглощения состоит из восьми линий сверхтонкой структуры. На рис. 1,а показан спектр иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  на частоте 33.585 GHz, когда магнитное поле направлено вдоль оси  $C_3$ . Записи спектров в экстремальных ориентациях X, Y, Z на частоте 9.875 GHz представлены на рис. 1,б. Наблюдаются три магнитно-неэквивалентных спектра. Для исследуемого кристалла были измерены угловые зависимости спектра в трех плоскостях. На рис. 2,а показана угловая зависимость в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  без учета сверхтонкой структуры. Отчетливо видно, что экстремум не совпадает с направлением кристаллографической оси. Угловая зависимость в плоскости (0001) перпендикулярно оси  $C_3$  приведена на рис. 2,б. Положение линий повторяется через  $120^\circ$ .



**Рис. 1.** Спектры иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ : а – на частоте  $f = 33.585$  GHz в ориентации  $B \parallel C_3$  (Z), б – на частоте  $f = 9.875$  GHz в ориентациях Z, X, Y

Качественно спектры ЭПР в кристаллах  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  одинаковые, отличаются лишь их численные характеристики. Наблюдаемый спектр ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  во всей исследованной температурной области с достаточной точностью описывается ромбическим спиновым гамильтонианом [28]:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} g \hat{S} + \hat{S} A \hat{I}, \quad (1)$$

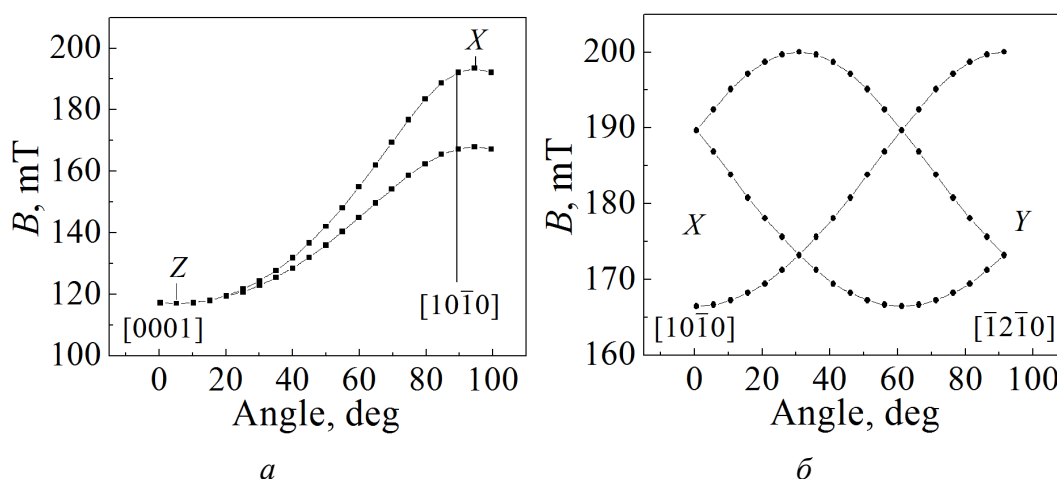
где  $\beta$  – магнетон Бора;  $\mathbf{B}$  – вектор индукции магнитного поля;  $g$  – тензор спектроскопического расщепления;  $\hat{S}$ ,  $\hat{I}$  – операторы соответственно элек-

тронного и ядерного спинов;  $A$  – параметр сверхтонкого взаимодействия. Параметры спектров для обоих кристаллов представлены в таблице.

Таблица

 Параметры спинного гамильтониана при  $T = 15$  К

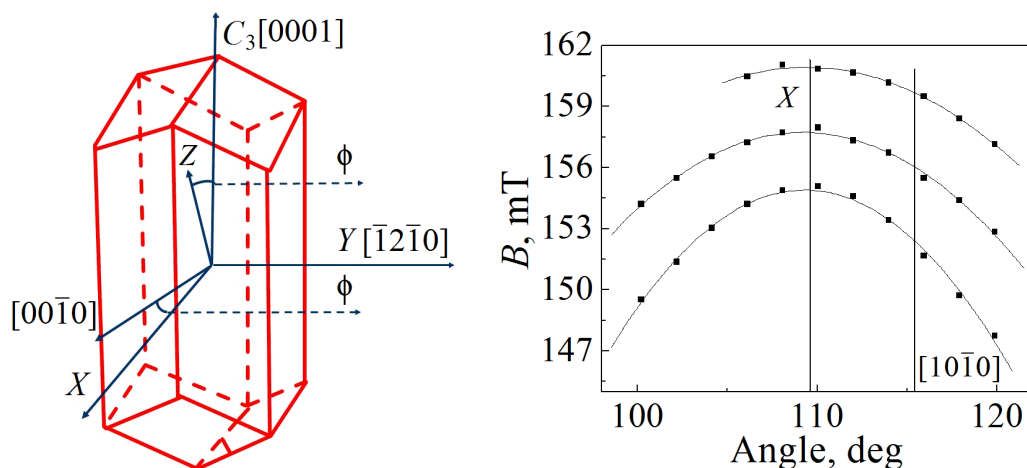
Кристалл	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$\theta$ , deg
				mGz			
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	3.839(2)	3.094(2)	5.677(2)	248.6(5)	46(1)	620.7(5)	$9.3 \pm 0.5$
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	3.936(2)	3.257(2)	5.666(2)	212.5(5)	77(1)	608.8(5)	$6 \pm 0.5$



**Рис. 2.** Угловая зависимость величин магнитного поля, соответствующих  $g$ -факторам трех магнитно-неэквивалентных ионов  $\text{Co}^{2+}$  для кристалла  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ :  $a$  – в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  (оси спектра  $X$  и  $Z$  отклонены от кристаллографических осей на  $6^\circ$ ),  $b$  – в плоскости  $(0001)$

Для наглядности на рис. 3 изображена огранка кристалла алюмобората и показано направление осей спектра иона  $\text{Co}^{2+}$ . Ось  $Y$  совпадает с осью второго порядка  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  и перпендикулярна грани кристалла, оси  $X$  и  $Z$  лежат в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  и не совпадают с кристаллографическими осями. Угловые зависимости отдельных линий сверхтонкой структуры для кристаллов  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в ориентациях  $X$  и  $Z$  показаны на рис. 4 и 5. Значения углов приведены в таблице.

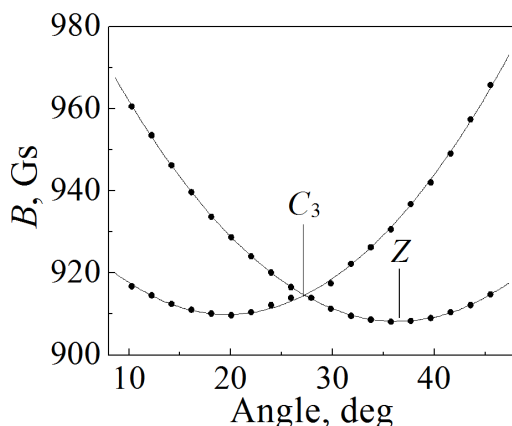
На основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что ион  $\text{Co}^{2+}$  в решетке алюмоборатов замещает ион  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, ближайшее окружение иона  $\text{Co}^{2+}$  представляет собой слегка искаженный октаэдр [27]. Для иона с конфигурацией  $d^7$  основным в октаэдрическом поле является орбитальный триплет  $\Gamma_4$ . Он расщепляется за счет спин-орбитального взаимодействия, а если октаэдр искажен, то и за счет на-



**Рис. 3.** Габитус кристаллов  $Y(Eu)Al_3(BO_3)_4$  в виде вытянутой шестигранной призмы. Показаны кристаллографические направления и расположение осей спектра ЭПР иона  $Co^{2+}$

**Рис. 4.** Угловая зависимость некоторых линий сверхтонкой структуры иона  $Co^{2+}$  в кристалле  $EuAl_3(BO_3)_4$  вблизи оси  $X$  спектра. Ось  $X$  отклонена от кристаллографической оси  $[10\bar{1}0]$  на  $6^\circ$

личия в потенциале кристаллического поля тригональной и более низкосимметричных компонент, что приводит к существенной анизотропии  $g$ -фактора. Впервые проблема была изучена Абрагамом и Прайсом [29], которые показали, что в чисто ионном приближении  $g_{||} + 2g_{\perp} = 13$ . Полученные нами величины ( $g_x + g_y + g_z$ ) равны 12.61 для  $YAl_3(BO_3)_4$  и 12.85 для  $EuAl_3(BO_3)_4$ . Незначительное отличие от 13 можно объяснить наличием ковалентных связей иона  $Co^{2+}$  с ближайшим кислородным окружением.



**Рис. 5.** Угловая зависимость низкополе-вой линии сверхтонкой структуры иона  $Co^{2+}$  в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$  вблизи кристаллографической оси  $C_3$ . Ось спектра  $Z$  отклонена от оси  $C_3$  на  $9.3^\circ$

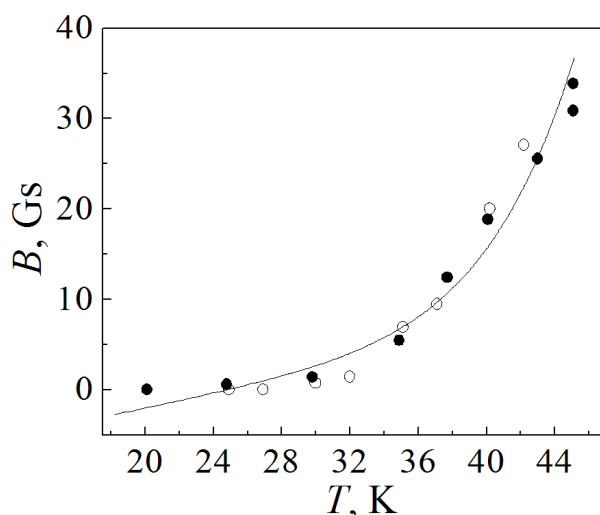
При повышении температуры выше 20 К происходит уширение спектральных линий за счет увеличения скорости спин-решеточной релаксации. На рис. 6 показан выделенный спин-фононный вклад в ширину линии, который одинаков для кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$  и  $EuAl_3(BO_3)_4$ . Основным являет-



ся комбинационный процесс релаксации, имеющий степенную зависимость от температуры [30]:

$$T_1^{-1} = cT^9 f\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = f(z) \equiv \frac{J_8(z)}{J_8(\infty)}, \quad J_8(z) = \int_0^z \frac{x^8 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

где  $\Theta$  – температура Дебая. Поскольку для исследуемых кристаллов  $\Theta \sim 400$  К, при температурах, гораздо меньших, чем величина  $\Theta$ , функция  $f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 1$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\circ$ ) и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\bullet$ ) на частоте  $f = 9.4$  GHz:  $\Delta B = C + AT + BT^9$ ,  $C = 8.32 \pm 1.04$ ,  $A = 0.3$ ,  $B = (3.44 \pm 0.26) \cdot 10^{-14}$ ; — — подгоночная кривая

### Заключение

В кристаллах  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , допированных кобальтом, были обнаружены ионы  $\text{Co}^{2+}$ . Как следует из угловых зависимостей спектра ЭПР, ион двухвалентного кобальта замещает в решетке алюмоборатов трехвалентный алюминий, образуя низкосимметричные парамагнитные центры. Одна из осей магнитного центра  $Y$  направлена вдоль  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ , оси  $Z$  и  $X$  лежат в плоскости  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . Ось  $Z$  отклонена от оси  $C_3$  на угол  $9.3^\circ$  в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и на угол  $6^\circ$  – в  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Спектр ЭПР описывается ромбическим спиновым гамильтонианом с параметрами, представленными в таблице. При нагревании выше 20 К происходит сильное уширение линий ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$ , вызванное спин-фононным взаимодействием, основной вклад в которое дают комбинационные процессы.

1. J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang, Appl. Phys. **B111**, 233 (2013).
2. D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé, Appl. Phys. Lett. **75**, 325 (1999).

3. *W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao*, Laser Phys. Lett. **8**, 286 (2011).
4. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper*, Opt Commun. **174**, 467 (2000).
5. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, J.Y. Wang*, Opt Commun. **207**, 315 (2002).
6. *N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshm*, Opt Mater. **30**, 161 (2007).
7. *Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi*, J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
8. *V.A. Bedarev, M.I. Paschenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov*, Low Temp. Phys. **41**, 534 (2015).
9. *A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin*, JEPT Lett. **97**, 528 (2013).
10. *R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B81**, 220402 (2010).
11. *A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin*, Phys. Rev. **B89**, 014418 (2014).
12. *A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Dejeneka*, Physica Scripta **90**, 065804 (2015).
13. *A.M. Vorotynov, G.A. Petrakovskii, Y.G. Shiyan, L.N. Bezmaternykh, V.E. Temerov, A.F. Bovina, P. Aleshkevych*, Phys. Solid State **49**, 463 (2007).
14. *A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov*, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
15. *V.A. Atsarkin, V.B. Kravchenko, I.G. Matveeva*, Soviet Physics Solid State, USSR **9**, 2646 (1968).
16. *J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 539 (2003).
17. *A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B250**, 1331 (2013).
18. *A.A. Prokhorov*, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
19. *G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
20. *A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovács*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
21. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
22. *A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **A206**, 2617 (2009).
23. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1546 (2011).
24. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
25. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Low Temp. Phys. **40**, 730 (2014).
26. *N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk*, Prog. Cryst. Growth. Ch. **31**, 179 (1995).

27. E.L. Belokoneva, A.V. Azizov, N.I. Leonyuk, M.A. Simonov, N.V. Belov, J. Struct. Chem. **22**, 476 (1981).
28. S.A. Altshuler, B.M. Kozyrev, Electronic Paramagnetic Resonance, Nauka, Moscow (1972).
29. A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **206**, 173 (1951).
30. A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970).

A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, A.D. Prokhorov

## ION OF $\text{Co}^{2+}$ IN THE $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ AND $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ SINGLE CRYSTALS

New data on the state of impurity cobalt ions in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals have been obtained in studies of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra. It has been found that cobalt is in a divalent state. It replaces trivalent aluminum ions and forms a system of three magnetically nonequivalent spectra, which are  $120^\circ$  apart relative to each other. The parameters of the orthorhombic spin Hamiltonian describing the anisotropic angular dependence of the spectrum for two crystals are determined. The angle of deflection of the  $Z$ -axis of the spectrum from the  $C_3$  axis is  $9.3^\circ$  in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal, and  $6^\circ$  in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal. Strong broadening of the EPR lines is due to the combination processes of spin-lattice relaxation.

**Keywords:** EPR spectrum, rare-earth, aluminum borates, spin Hamiltonian, Van Vleck paramagnet

**Fig. 1.** Spectra of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal:  $a$  – at the frequency of  $f = 33.585$  GHz in the orientation of  $B \parallel C_3$  ( $Z$ ),  $b$  – at the frequency of  $f = 9.875$  GHz in the orientations of  $Z, X, Y$

**Fig. 2.** Angular dependence of the magnetic field values corresponding to the  $g$  factors of three magnetically nonequivalent  $\text{Co}^{2+}$  ions in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal:  $a$  – in the  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  plane (the  $X$  and  $Z$  axes of the spectrum are deviated from the crystallographic axes by  $6^\circ$ ),  $b$  – in the  $(0001)$  plane

**Fig. 3.** The habit of the  $\text{Y}(\text{Eu})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals is an elongated hexagonal prism. The crystallographic directions and location of the axes of the EPR spectrum of the  $\text{Co}^{2+}$  ion are shown

**Fig. 4.** Angular dependence of some lines of hyperfine structure of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal near the  $X$  axis of the spectrum. The axis of the  $X$  spectrum is deflected from the crystallographic axis  $[10\bar{1}0]$  by  $6^\circ$

**Fig. 5.** Angular dependence of the low-field line of hyperfine structure of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal near the  $C_3$  axis. The axis of the  $Z$  spectrum is deviated from the  $C_3$  crystallographic axis by  $9.3^\circ$

**Fig. 6.** Temperature dependence of the line width of EPR spectrum of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\circ$ ) and  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\bullet$ ) crystals at the frequency of  $f = 9.4$  GHz:  $\Delta B = C + AT + BT^9$ ,  $C = 8.32 \pm 1.04$ ,  $A = 0.3$ ,  $B = (3.44 \pm 0.26) \cdot 10^{-14}$ ; — – fitting curve

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

В.А. Шаповалов

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС  
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА  $\text{Cr}^{3+}$  В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
ЛИТИЙ-ГАЛЛИЕВОЙ ШПИНЕЛИ  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

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

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2018 года

*Изучены структурная и магнитная неэквивалентности ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Показано распределение ионов по подрешеткам и структурно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .*

**Ключевые слова:** монокристалл шпинели, комплексы с магнитными ионами, спектроскопия, низкие температуры,  $3d^n$ -ионы

## 1. Введение

До настоящего времени в материаловедении не обращалось достаточного внимания на то, что магнитные оси иона в элементарной ячейке решетки материала ориентируются определенным образом по отношению к кристаллографическим осям комплекса с магнитным ионом. Причем магнитные оси иона могут иметь различную ориентацию по отношению к кристаллографическим осям комплекса. Элементарная ячейка решетки обладает несколькими такими возможностями, зависящими от особенностей структуры материала. Эти возможности появляются при наличии структурно-неэквивалентных положений в элементарной ячейке, в которых может расположиться магнитный ион. Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей комплекса, количеством возможных структурно-неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения иона.

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное их широкими научными и технологическими применениями [1–3]. В материаловедении, как правило, используются шпинели с определенными примесями, поэтому в обзоре [4] обсуждаются проблемы правильного и достоверного описания структуры химических соединений. Такие примеси располагаются в окта- и тетраэдрических узлах элементарных ячеек кристаллических решеток шпинели, которые с  $3d^n$ -ионом образуют комплексы. В этих комплексах магнитный ион находится в определенном окружении.

По катионному распределению в элементарной ячейке кристаллической решетки шпинели подразделяются на нормальные и обращенные. В работах [3,5–9] исследуется структура кристаллических решеток нормальных шпинелей. Авторы [5] отмечают, что основные свойства шпинели  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  определяются локальной структурой и катионным распределением ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

В статье [7] обсуждаются тетра- и октаэдрические координации в наночастицах нормальной шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Катионное упорядочение ионов и искажения решетки нормальной шпинели исследованы в работе [8].

Научный интерес к соединениям со структурой шпинели растет благодаря возможностям синтеза нанокристаллических образцов [9]. Интерпретация свойств нано- и монокристаллических материалов, имеющих одинаковый состав, представлена в [10–14].

Однако в указанных работах не учитываются свойства отдельного комплекса окта- и тетраэдрических узлов с магнитным ионом в используемых композитных материалах (моно- и нанокристаллы, полимеры и др.). Такой комплекс представляет собой часть элементарной ячейки материала. В каждом комплексе металлический ион находится в лигандном окружении, которое имеет определенную кристаллографическую симметрию. Магнитные оси  $3d^n$ -ионов располагаются, как правило, вдоль кристаллографических осей комплекса. В работах [10–14] не учитывается существование структурной неэквивалентности магнитных ионов, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки. Поэтому объективная информация об исследуемых соединениях затруднительна. До настоящего времени существует ряд проблем получения достоверных характеристик – определения местоположения иона, его ближайшего окружения, параметров электрического поля в месте расположения иона и др.

В данной работе проведены экспериментальные исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в интервале температур от гелиевых до комнатных. Цель работы – показать природу многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах.

## 2. Материал и методика исследования

Для изучения комплексов окта- и тетраэдрических узлов с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристалле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  применяли один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [15]. Концентрация хрома составляла 0.1 wt%.

Трехвалентный хром имеет электронную конфигурацию  $3d^3$ . Так как  $L = 3$  и  $S = 3/2$ , основным спектроскопическим состоянием является  ${}^4F_{9/2}$ , имеющее семикратное орбитальное вырождение ( $2L + 1 = 7$ ), каждое из которых четырехкратно вырождено по спину. Кубическое поле октаэдрической симметрии снимает орбитальное вырождение, и уровень  ${}^4F_{9/2}$  расщепляется на низший синглет и два лежащих выше триплета. При воздействии кристал-

лических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи четырехкратное спиновое вырождение снимается, и образуются два крамеровских дублета, которые во внешнем магнитном поле расщепляются и с увеличением поля в случае аксиальной симметрии линейно расходятся.

Поскольку нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), то предполагали, что спектр будет наблюдаться при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления будет небольшой.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изучали на радиоспектрометре с частотой  $\nu = 36 \text{ GHz}$  при температурах 4.2–300 К. Угловую зависимость положения линий спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  снимали в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  и др.

### 3. Результаты и их обсуждение

В общем случае в эксперименте наблюдали спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в элементарной ячейке  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  и описать каждое из них спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D\left(S_z^2 - \frac{5}{4}\right) + E(S_x^2 - S_y^2),$$

где  $\beta$  – магнетон Бора;  $g$  – фактор основного мультиплета  $S = 3/2$ ;  $H$  – магнитное поле, направленное вдоль кристаллографических осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  – компоненты спинового оператора;  $D$ ,  $E$  – параметры начального расщепления,  $D$  характеризует поле осевой симметрии,  $E$  – ромбическую компоненту поля.

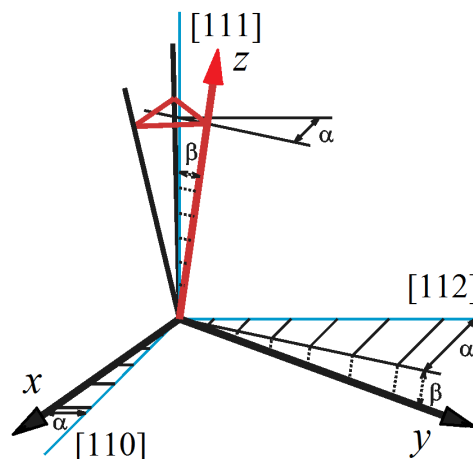
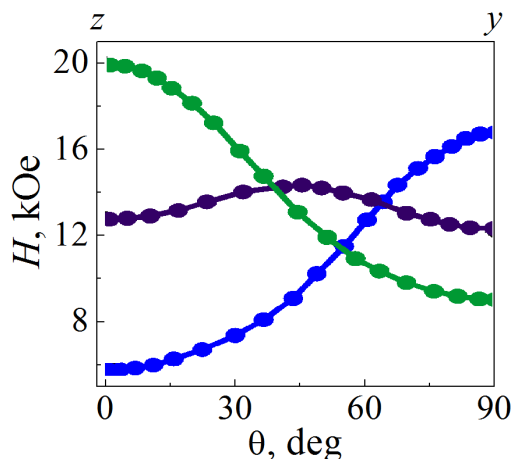
Магнитные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  были выбраны вблизи направлений соответственно  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ .

На рис. 1 показана угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T = 290 \text{ K}$ . Как видно из рисунка, тонкая структура спектра ЭПР состоит из трех линий согласно спину  $S = 3/2$ . Две линии (высоко- и низкополевая) являются анизотропными и в случае немонокристаллических соединений не наблюдаются.

Экспериментальные исследования показали, что оси  $z$  трех положений центра  $\text{Cr}^{3+}$  близки к направлению  $\langle 111 \rangle$  и симметрично отклонены от него на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ , отклонены и магнитные оси  $x$  и  $y$  от близлежащих кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ , что видно из рис. 2, на котором выделены одна из осей  $z$  и соответствующие ей оси  $x$  и  $y$ . Все три магнитные оси развернуты в плоскости  $\{111\}$  на угол  $\alpha = 4 \pm 1^\circ$ . Ось  $y$  отклонена от плоскости  $\{111\}$  на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ .

Полученные результаты являются неожиданными, поскольку структура типа «шпинель» рассматривается как кубическая плотная упаковка ионов кис-

лорода ( $r = 1.32 \text{ \AA}$ ) с металлическими ионами, имеющими радиусы  $0.4\text{--}1.0 \text{ \AA}$  и координирующимися в тетра- и октаэдрические положения. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  занимают октаэдрические узлы, в которых они замещают ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . В элементарной ячейке шпинели ожидалось 4 магнитно-неэквивалентных положения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно 4 структурно-неэквивалентным положениям.

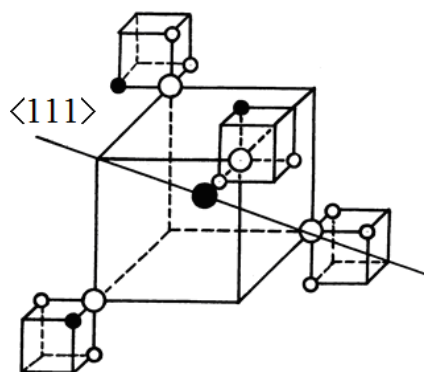


**Рис. 1.** Угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T = 290 \text{ K}$ ,  $\nu = 36200 \text{ MHz}$

**Рис. 2.** Расположение магнитных осей  $x, y, z$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  относительно кристаллографических осей типа  $[110]$ ,  $[112]$ ,  $[111]$

Рассмотрим подробнее ближайшее окружение иона  $\text{Cr}^{3+}$  в окта- и тетраэдрических узлах. В случае расположения иона в октаэдрическом узле его ближайшее окружение состоит из кислородного октаэдра, создающего поле кубической симметрии и имеющего 4 оси типа  $[111]$ . Катионное окружение кислорода является неравноценным и состоит из ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ . Это приводит к наличию 12 магнитно-неэквивалентных позиций ионов.

На рис. 3 приведено ближайшее окружение иона  $\text{Cr}^{3+}$ , находящегося в тетраэдрическом узле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Оно состоит из кислородного тет-



**Рис. 3.** Первое и второе окружения иона  $\text{Cr}^{3+}$ , находящегося в тетраэдрическом узле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ :  $\circ$  – ионы  $\text{O}$ ,  $\circ$  – ионы  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\bullet$  – ионы  $\text{Li}^+$ . Аксиальное искажение расположено вдоль обозначенного направления  $\langle 111 \rangle$  (масштаб кубов второго окружения уменьшен)

раздра, создающего поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения за счет неравноценного катионного окружения, состоящего из 9 ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и 3 ионов  $\text{Li}^+$ . Аксиальные искажения направлены вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , вокруг которой расположены только 3 иона  $\text{Ga}^{3+}$ , в остальных направлениях типа  $[111]$  расположено по 2 иона  $\text{Ga}^{3+}$  и 1 иону  $\text{Li}^+$ .

Полученные результаты экспериментов обработаны с помощью спин-гамильтониана ромбической симметрии и представлены в таблице.

Таблица

Константы спин-гамильтониана ромбической симметрии

Константы	T, K		
	4.2	77	290
$g_z$	$1.9831 \pm 0.0005$	$1.9795 \pm 0.0005$	$1.9796 \pm 0.0005$
$g_x \approx g_y$	$1.9814 \pm 0.0005$	$1.9809 \pm 0.0005$	$1.9803 \pm 0.0005$
$D$ , GHz	$9.751 \pm 0.005$	$9.757 \pm 0.005$	$9.881 \pm 0.005$
$E$ , GHz	$0.447 \pm 0.005$	$0.455 \pm 0.005$	$0.515 \pm 0.005$
$E/D$	0.0458	0.0466	0.0521

Знак константы  $D$  был определен из сравнения интенсивностей первой и третьей линий тонкой структуры для  $H_0 \parallel z$  при комнатной ( $T = 290$  K) и гелиевой ( $T = 4.2$  K) температурах. При  $T = 290$  K интенсивности линий одинаковы. При  $T = 4.2$  K интенсивность третьей линии вдвое больше интенсивности первой линии, что свидетельствует о положительном знаке константы  $D$ .

### 3. Заключение

Обнаружено, что при введении примеси хрома в матрицу  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  занимают октаэдрические узлы. Это легко наблюдается при комнатной температуре. Установлено, что в октаэдрических узлах ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ga}^{3+}$  по следующим причинам:

- 1) ионные радиусы  $\text{Cr}^{3+}$  (0.615 Å) и  $\text{Ga}^{3+}$  (0.620 Å) близки по величине;
- 2) при указанном замещении не требуется зарядовая компенсация;
- 3) симметрия электрического кристаллического поля, в котором находятся ионы  $\text{Li}^+$ , является аксиальной, а для  $\text{Ga}^{3+}$  – ромбической.

По вышеизложенным соображениям можно считать, что при замещении ионов  $\text{Ga}^{3+}$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$  не должно происходить заметного искажения решетки и параметры кристаллического поля, в котором находится ион  $\text{Cr}^{3+}$ , довольно близки к параметрам истинного кристаллического поля в октаэдрическом узле  $\text{Ga}^{3+}$  в монокристаллах упорядоченной шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ .



1. *L. Maigny, M. Dupont*, Spinel: Occurrences, Physical Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc, New York (2013).
2. *I. Ganesh*, Int. Mater. Rev. **58**, 63 (2013).
3. *Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo*, J. Phys. Chem. **C117**, 24518 (2013).
4. *M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi*, Chem. Rev. **114**, 1343 (2014).
5. *Shuangming Chen, Yanfei Wu, Peixin Cui, Wangsheng Chu, Xing Chen, Ziyu Wu*, J. Phys. Chem. **C117**, 25019 (2013).
6. *A. Le Nestour, M. Gaudon, G. Villeneuve, M. Daturi, R. Andriessen, A. Demourgues*, Inorg. Chem. **46**, 4067 (2007).
7. *D. Xiulan, Y. Duorong, Yu. Fapeng*, Inorg. Chem. **50**, 5460 (2011).
8. *E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, A. Manthiram*, Chem. Mater. **24**, 3610 (2012).
9. *K.E. Sickafus, J.M. Wills*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).
10. *A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev*, J. Appl. Spectr. **76**, 1 (2009).
11. *A.B.P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1984).
12. *C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed*, Chem. Rev. **105**, 1025 (2005).
13. *D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko*, Chem. Rev. **110**, 389 (2010).
14. *F. Träger*, Appl. Phys. **B73**, 291 (2001).
15. *A. Abragam, B. Bleaney*, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon press, Oxford, UK (1970).

V.A. Shapovalov

# ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE TRIVALENT Cr<sup>3+</sup> ION IN SINGLE CRYSTALS OF LITHIUM-GALLIUM SPINEL Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>

Structural and magnetic inequivalency of the Cr<sup>3+</sup> ions in single crystals of lithium-gallium spinel Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> are studied by electron paramagnetic resonance (EPR). Ion distribution over the sublattices and structurally inequivalent sites of a unit cell of single-crystal Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> is demonstrated.

**Keywords:** single-crystal spinel, complexes with magnetic ions, spectroscopy, low temperatures, 3d<sup>n</sup>-ions

**Fig. 1.** Angular dependence of the EPR spectrum of the Cr<sup>3+</sup> ion in Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> at {z-y} plane for one position at T = 290 K, ν = 36200 MGz

**Fig. 2.** Location of magnetic axes x, y, z of the Cr<sup>3+</sup> ion with respect to crystallographic axes of [110], [112], [111] type

**Fig. 3.** The first and second neighborhood of the Cr<sup>3+</sup> located at a tetrahedral site of the Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> spinel: ○ – ions of O, ◦ – ions of Ga<sup>3+</sup>, ● – ions of Li<sup>+</sup>. Axial distortion is positioned along the marked direction <111> (the scale of the cubes of the second neighborhood is reduced)

PACS: 02.10.De, 02.30.Tb, 45.20.-d, 45.50.-j

С.В. Терехов

ФИЗИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ГИПЕРПРОСТРАНСТВА. VI. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ВЕЛИЧИНЫ И ЗАКОН ИЗМЕНЕНИЯ ЕЕ ПОТОКА

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

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2017 года

*Исследована взаимосвязь кинетического и динамического уравнений, определяющих условия гипераналитичности кватерниона Гамильтона–Гиббса. Выявлены случаи субстанционального и локального сохранения скалярной составляющей этой гиперкомплексной функции. Показано, что при установленных в работе ограничениях на вид потока физической величины априори выполняются законы Фика, Фурье и им подобные.*

**Ключевые слова:** локальная область, кватернион, гипераналитичность, закон сохранения, поток, стационарность

### 1. Законы сохранения характеристик физических величин

Отсутствие внешнего воздействия на локальную область (*целлу*) сопровождается сохранением той или иной характеристики физического объекта, причем наблюдается идентичность вида законов сохранения. Приведем ряд примеров:

а) калибровка Лоренца [1, с. 228]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{A} = 0, \quad (1)$$

где  $\varphi$  и  $\mathbf{A}$  – соответственно скалярный и векторный потенциалы электромагнитного поля,  $t$  – время. Если отсутствует расхожимость векторного поля  $\mathbf{A}$  ( $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ ), то уравнение (1) соответствует *локальному закону сохранения* скалярной функции  $\varphi$  ( $\partial \varphi / \partial t = 0$ ). Если векторная функция  $\mathbf{A}$  отвечает за конвективный перенос скалярного потенциала ( $\mathbf{A} = \varphi \mathbf{u}$ ,  $\mathbf{u}$  – скорость перемещения центра масс целлы в локальной точке в выбранный момент времени  $t$ ), то для несжимаемой среды ( $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$ ) уравнение (1) описывает *субстанциональный закон сохранения* потенциала  $\varphi$  ( $d\varphi/dt = 0$ ). Если векторная функция  $\mathbf{A}$  задает потенциальное поле ( $\mathbf{A} = -\alpha \nabla \varphi$ ,  $\operatorname{rot} \mathbf{A} = 0$ ,  $\alpha$  – постоянный коэффициент пропорциональности), то уравнение (1) определяет *дифференциальный закон сохранения* скалярной функции  $\varphi$ ;

б) закон сохранения заряда [2, с. 36]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (2)$$

где  $\rho$  – объемная плотность электрического заряда,  $\mathbf{j}$  – плотность тока;

в) закон сохранения массы [3, с. 10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

здесь  $\rho$  – плотность вещества,  $\mathbf{u}$  – массовая скорость в данной точке в момент времени  $t$ ;

г) уравнение неразрывности (уравнение Фоккера–Планка) [3, с. 53]:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (4)$$

здесь  $w$  – плотность вероятности,  $\mathbf{j}$  – поток частиц в момент времени  $t$ ;

д) модель Шредингера [4, с. 124]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0, \quad (5)$$

где распределение вероятности  $P = \Psi \cdot \Psi^*$  задается волновой функцией  $\Psi$ , а поток в локальной точке в момент времени  $t$  равен  $\mathbf{J} = \operatorname{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hbar}{im} \nabla \Psi \right]$  ( $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $i$  – мнимая единица,  $m$  – масса частицы).

Несмотря на разное физическое содержание величин (1)–(5), все они удовлетворяют одному и тому же уравнению. Это уравнение является одним из условий, определяющих локальную гипераналитичность кватерниона Гамильтона–Гиббса  $F(\tau, \mathbf{r}) = f(\tau, \mathbf{r}) + \gamma \frac{\mathbf{F}(\tau, \mathbf{r})}{V_0}$  (см. формулу (10) из [5, с. 108]), которые запишем в размерных единицах:

$$\diamond F = 0: \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{F} = 0, \\ \frac{1}{V_0^2} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \operatorname{grad} f - \frac{1}{V_0} \operatorname{rot} \mathbf{F} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

где  $\tau = \frac{V_0 t}{L_0}$  и  $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}}{L_0}$  – соответственно безразмерные время и радиус-вектор положения центра тяжести локальной области;  $L_0$  и  $V_0$  – характерные длина и скорость для исследуемой задачи (в последующих формулах величины  $L_0$  и  $V_0$  положим равными единице);  $f$  и  $\mathbf{F}$  – скалярная и векторная составляющие кватерниона  $F$ .

Легко показать, что функции  $f$  и  $\mathbf{F}$  удовлетворяют уравнениям

$$\square f = 0, \quad (7)$$

$$\square \mathbf{F} = -2\text{rot}(\text{rot}\mathbf{F}) \quad (8)$$

( $\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2}$  – оператор Даламбера,  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа). Если вектор-функция  $\mathbf{F}$  задает потенциальное (безвихревое) векторное поле, т.е.  $\text{rot}\mathbf{F} = 0$  ( $\mathbf{F} = \text{grad}\phi$ , так как  $\text{rot}(\text{grad}\phi) \equiv 0$  [1, с. 179],  $\phi$  – произвольный скалярный потенциал), то кватернион  $F$  удовлетворяет уравнению Даламбера (формула (19) из [6]), т.е. является *гипергармоническим*.

Система уравнений (6) содержит два уравнения: первое из них соответствует выполнению закона сохранения скалярной функции  $f$ , а второе – задает изменение потока этой функции. Определенный интерес представляют случаи априорного выполнения второго уравнения системы (6), которым соответствуют классические модели Фика, Фурье и им подобные кинетические теории. Поэтому цель данной работы – выявление вариантов не только локального или субстанционального сохранения функции  $f$ , но и обращения второго уравнения системы (6) в тождество. Это позволит выяснить границы применимости вышеуказанных построений.

## 2. Субстанциональное сохранение скалярной составляющей кватерниона

Если центр масс целлы движется со скоростью  $\mathbf{u}$ , то, умножив скалярно эту скорость на второе уравнение (6) и прибавив результат к первому уравнению, получим соотношение для субстанциональной производной по времени  $df/dt$  от скалярной функции  $f$ :

$$\frac{df}{dt} = \mathbf{u} \cdot \left( \text{rot}\mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \right) - \text{div}\mathbf{F}. \quad (9)$$

При обращении в нуль правой части уравнения (9) величина  $f$  остается неизменной в каждый момент времени в любой точке исследуемого объекта.

Рассмотрим ряд частных случаев субстанционального сохранения скалярной составляющей кватерниона  $F$ , когда выполняется равенство

$$\mathbf{u} \cdot \left( \text{rot}\mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \right) - \text{div}\mathbf{F} = 0. \quad (10)$$

1. Скорость  $\mathbf{u} \neq 0$ ,  $\text{rot}\mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \neq 0$ ,  $\mathbf{u} \perp \left( \text{rot}\mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \right)$  и  $\text{div}\mathbf{F} \neq 0$ , тогда уравнение (10) служит для определения векторного поля  $\mathbf{F}$ :

а) *потенциальное (безвихревое)* векторное поле  $\mathbf{F}$ , т.е.  $\text{rot}\mathbf{F} = 0$  ( $\mathbf{F} = \text{grad}\phi$ , так как  $\text{rot}(\text{grad}\phi) \equiv 0$  [1, с. 179],  $\phi$  – произвольный скалярный потенциал). Равенство (10) принимает вид уравнения Пуассона [7, с. 56]:

$$\Delta\phi = -\mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right). \quad (11)$$

Следовательно, правую часть уравнения (11) можно трактовать как плотность  $\rho$  некоторых «зарядов» (в единицах системы СГС):

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right). \quad (12)$$

Если целла покоится ( $\mathbf{u} = 0$ ) или скорость движения ее центра масс перпендикулярна градиенту скорости изменения скалярного потенциала ( $\mathbf{u} \perp \nabla \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)$ ), то внутри локальной области «заряды» отсутствуют. В том случае, когда вектор  $\mathbf{F}$  является потоком величины  $f$  ( $\mathbf{F} = -\gamma \text{grad} f$ ,  $\gamma$  – постоянный кинетический коэффициент, т.е.  $\phi = -\gamma f$ ), перемещение целлы порождает внутри нее «заряды» с плотностью

$$\rho = -\frac{\gamma}{4\pi} \mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right), \quad (13)$$

причем эти «заряды» противоположны по знаку величине  $\mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)$  (кинетический коэффициент  $\gamma > 0$ );

б) **стационарное** векторное поле  $\mathbf{F}$  ( $\partial \mathbf{F} / \partial t = 0$ , т.е. векторная функция  $\mathbf{F}$  явно не зависит от времени  $t$  и является функцией только пространственных переменных). Из второго уравнения системы (6) имеем  $\text{rot} \mathbf{F} = \text{grad} f$ , и уравнение (10) принимает вид

$$\mathbf{u} \cdot \text{grad} f - \text{div} \mathbf{F} = 0 \quad (14)$$

или

$$f \text{div} \mathbf{u} + \text{div}(\mathbf{F} - f\mathbf{u}) = 0. \quad (15)$$

При конвективном переносе величины  $f \neq 0$  ее поток  $\mathbf{F} = f\mathbf{u}$ , поэтому уравнение (15) сводится к условию несжимаемости локальной области, т.е.

$$\text{div} \mathbf{u} = 0. \quad (16)$$

2. **Соленоидальное** векторное поле с калибровкой Кулона  $\text{div} \mathbf{F} = 0$  ( $\mathbf{F} = \text{rot} \mathbf{W}$  [1, п. 4.10],  $\mathbf{W}$  – произвольное векторное поле, при этом  $\text{div}(\text{rot} \mathbf{W}) \equiv 0$ ; отметим, что по первому уравнению системы (6) имеет место локальное сохранение скаляра  $f$ ):

- неподвижная целла ( $\mathbf{u} = 0$ );
- подвижная локальная область ( $\mathbf{u} \neq 0$ );
- а) выполняется равенство

$$\text{rot} \mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} = 0. \quad (17)$$

Если искать общее решение этого уравнения методом разделения переменных [8, с. 133], то получим решение вида  $\mathbf{F}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{G}(\mathbf{r}) \exp(\lambda t)$ , а векторная функция  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению  $\text{rot} \mathbf{G} = \lambda \mathbf{G}$ . Это уравнение разрешимо [8, с. 44], так как из  $\text{div} \mathbf{F} = 0$  следует  $\text{div} \mathbf{G} = 0$ . Используя теорему Стокса [8, с. 21] (кон-

тур  $C$  ограничивает ориентированную поверхность  $S = S\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{n}$  – нормаль к поверхности), получим

$$\int_S \text{rot} \mathbf{G} \cdot d\mathbf{S} = \oint_C \mathbf{G} \cdot d\mathbf{r} = \lambda \int_S \mathbf{G} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{G} \cdot \mathbf{n} dS = \lambda \int_S G_n dS. \quad (18)$$

Формула (18) показывает, что циркуляция вектора  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  по контуру  $C$  определяется проекцией векторного поля  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  на нормальный вектор  $\mathbf{n}$ ;

б) полю Лапласа ( $\text{rot} \mathbf{F} = 0 \Rightarrow \mathbf{F} = \text{grad} \phi$  ( $\text{rot}(\text{grad} \phi) \equiv 0$ ), где  $\phi$  – произвольный скалярный потенциал, и так как  $\text{div} \mathbf{F} = 0$ , то выполняется уравнение Лапласа  $\Delta \phi = 0$ ) отвечает равенство

$$\mathbf{u} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} = 0, \quad (19)$$

которое означает взаимную перпендикулярность этих векторов, т.е. движение локальной области осуществляется перпендикулярно к векторным линиям поля скорости изменения вектора  $\mathbf{F}$ . Если вектор  $\mathbf{F}$  не изменяется с течением времени, то уравнение (9) обращается в тождество;

в) перпендикулярность векторов  $\mathbf{u} \perp \left( \text{rot} \mathbf{F} - \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \right) = \text{grad} f$ . Иная форма записи

этого условия имеет вид

$$f \text{div} \mathbf{u} - \text{div}(f\mathbf{u}) = 0. \quad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что в несжимаемой среде ( $\text{div} \mathbf{u} = 0$ ) конвективный поток ( $f\mathbf{u}$ ) является вихрем ( $f\mathbf{u} = \text{rot} \mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{Q}$  – произвольное векторное поле,  $\text{div}(\text{rot} \mathbf{Q}) \equiv 0$ ).

### 3. Кинетические модели Фика, Фурье и им подобные (дифференциальное сохранение скалярной составляющей кватерниона)

Согласно первому закону Фика (см., напр., [9, с. 8]) диффузионный поток  $\mathbf{j}$  связан с градиентом концентрации вещества  $\nabla c = \text{grad} c$  соотношением

$$\mathbf{j} = -D \nabla c, \quad (21)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{m}^2/\text{s}$ . Закон теплопроводности по Фурье (см., напр., формулу (1.2.10а) из [10, с. 18]) содержит поток тепла  $\mathbf{j}_T$ , который описывается формулой

$$\mathbf{j}_T = -k \nabla \theta, \quad (22)$$

здесь  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $\nabla \theta$  – градиент температуры  $\theta$ .

В общем случае кинетические коэффициенты указанных и им подобных необратимых процессов зависят от местоположения точки в среде при заданном моменте времени. Таким образом, в безразмерных величинах кинетические явления этого класса характеризуются следующей зависимостью между векторной и скалярной составляющими кватерниона:

$$\mathbf{F} = -\gamma \nabla f, \quad (23)$$

где  $\gamma$  – переменный кинетический коэффициент. Следует заметить, что зависимость коэффициента  $\gamma$  от времени и пространственных аргументов задается механизмом протекания процесса.

С учетом того, что  $\operatorname{rot}(\nabla f) \equiv 0$ , второе уравнение системы (6) является уравнением для определения функции  $\nabla f = \mathbf{g}$  при известной зависимости коэффициента  $\gamma$  от пространственно-временных координат:

$$\left(1 - \frac{\partial \gamma}{\partial t}\right) \mathbf{g} - \gamma \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} + [\nabla \gamma \times \mathbf{g}] = 0. \quad (24)$$

После подстановки

$$\mathbf{g} = \mathbf{z}(t, \mathbf{r}) \exp \left( \int_0^t \frac{1}{\gamma} \left(1 - \frac{\partial \gamma}{\partial t}\right) dt \right) \quad (25)$$

уравнение (24) принимает вид ( $\nabla(\ln \gamma) = \mathbf{h}$ ):

$$\gamma \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial t} = [\nabla \gamma \times \mathbf{z}] \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial t} = [\nabla(\ln \gamma) \times \mathbf{z}] \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial t} = [\mathbf{h} \times \mathbf{z}]. \quad (26)$$

В проекциях векторное уравнение (26) эквивалентно системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial z_1}{\partial t} = h_2 z_3 - h_3 z_2, \\ \frac{\partial z_2}{\partial t} = h_3 z_1 - h_1 z_3, \\ \frac{\partial z_3}{\partial t} = h_1 z_2 - h_2 z_1, \end{cases} \quad (27)$$

которая аналогична системе уравнений (1) из [11], и ее анализ приведен там же. Поэтому здесь рассмотрим лишь частные случаи явного обращения уравнения (26) в тождество. Они априори приводят к решению второго уравнения системы (6) в виде законов Фика, Фурье и им подобных (выражение (23)):

1. Стационарность вектора  $\mathbf{z}$  (отсутствие явной зависимости этого векторного поля от времени, т.е.  $\partial \mathbf{z} / \partial t = 0$ ) и его коллинеарность градиенту логарифма кинетического коэффициента ( $[\mathbf{h} \times \mathbf{z}] = 0 \Rightarrow \mathbf{z} \parallel \mathbf{h}$  могут быть направленными в одну или противоположные стороны).

2. Стационарность вектора  $\mathbf{z}$  и зависимость кинетического коэффициента  $\gamma$  только от времени ( $\gamma = \gamma(t)$ ,  $\mathbf{h} \equiv 0$ ).

3. Стационарность вектора  $\mathbf{z}$  и постоянство кинетического коэффициента  $\gamma$  ( $\gamma = \text{const}$ ,  $\mathbf{h} \equiv 0$ ).

Отметим, что в двух последних случаях векторное поле  $\mathbf{g}$  представляется произведением двух функций, одна из которых зависит только от времени  $t$ , а вторая – только от пространственных координат  $\mathbf{r}$ , что является основанием для применения метода разделения переменных.

#### 4. Заключение

Универсальность вида для законов сохранения различных физических величин является следствием их кватернионной природы. Рассмотренные типы законов сохранения (локальный, субстанциональный и дифференциальный) реализуются при определенных условиях. Они связаны с формированием того или иного состояния синергетической системы. Особый интерес представляют классические кинетические модели, так как условия их реализации указывают на образование в системе вихревых и других структур. Таким образом, алгебра гипердвойных кватернионов Гамильтона–Гиббса является вспомогательным инструментом для выяснения физической сущности сложных систем.

1. *А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов*, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Высшая школа, Москва (1966).
2. *О.И. Фальковский*, Техническая электродинамика, Лань, Москва (2009).
3. *И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев*, Неравновесная термодинамика и физическая кинетика, Изд-во МГУ, Москва (1989).
4. *А. Мессиа*, Квантовая механика, Т. 1, Наука, Москва (1978).
5. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
6. *С.В. Терехов*, ФТВД **27**, № 3, 69 (2017).
7. *А.В. Астахов, Ю.М. Широков*, Курс физики. Том 2. Электромагнитное поле, Наука, Москва (1980).
8. *В. Босс*, Лекции по математике. Т. 11. Уравнения математической физики, Либликом, Москва (2009).
9. *Б.С. Бокштейн*, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
10. *М. Био*, Вариационные принципы в теории теплообмена, Энергия, Москва (1975).
11. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 3–4, 129 (2016).

*S.V. Terekhov*

#### PHYSICAL AND GEOMETRICAL CHARACTERISTICS OF HYPERSPACE. VI. THE LAW OF CONSERVATION OF A PHYSICAL QUANTITY AND THE LAW OF VARIATION OF THE FLUX

Interrelation of kinetic and dynamic equations determining the terms of hyperanalyticity of the Hamilton–Gibbs quaternion is investigational. The cases of substantial and local conservation of scalar component of this hypercomplex function are elucidated. It is shown that at the limitations of the form of the flux of a physical quantity, the laws of Fick, Fourier etc. are valid a priori.

**Keywords:** local area, quaternion, hyperanalyticity, law of conservation, flux, stationarity



PACS: 66.30.J-, 64.75.St

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник

## СЕГРЕГАЦИЯ И ЛАТЕРАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ

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

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

*В рамках феноменологического подхода исследована кинетика перераспределения примеси в тонком слое материала, содержащего примесь и находящегося между отличающимися друг от друга иными материалами. Получены выражения, описывающие изменение концентрационного профиля в рассматриваемом слое и концентрации примеси на его границах. Учтено влияние латерального взаимодействия на кинетику и результат сегрегации в многослойных пленках.*

**Ключевые слова:** диффузия, сегрегация, тонкая пленка

### Введение

В многослойных металлических пленках перераспределение примесей имеет особенности, отличающие его кинетику от кинетики сегрегации примесей в объемных образцах [1–3]. Во-первых, достигнутые в результате сегрегации концентрации примеси на границах между слоями различных материалов, как правило, меньше равновесных концентраций аналогичной примеси в объемном образце в силу ограниченности ее запаса в материале. Во-вторых, иногда коэффициент диффузии примеси в объемном образце ниже, чем в тонком слое материала. В силу обоих вышеуказанных факторов время достижения равновесной концентрации примеси в сегрегационном слое на границах раздела между различными материалами в многослойной пленке сокращается до нескольких суток или даже часов. Однако более быстрое протекание сегрегации примеси на границах раздела не является препятствием для реализации немонотонного хода процесса при определенных условиях. Более того, сегрегация примеси может привести к изменению первоначального порядка следования слоев различных металлов в многослойной пленке. Эти обстоятельства могут существенным образом сказаться на ее эксплуатационных характеристиках (например, резистивных свойствах или адгезии пленки на границе пленка–подложка).

В рамках феноменологического подхода нами продолжено теоретическое рассмотрение кинетики перераспределения примеси в тонком слое материала, находящемся между отличающимися друг от друга слоями иных твердо-

тельных материалов. Ранее в [2] была проанализирована ситуация, когда на обеих границах имеет место симметричная сегрегация примеси. В данной работе к слою, содержащему примесь, с обеих сторон примыкают разные материалы. Энергетические параметры, определяющие как кинетику выхода примеси в сегрегационные слои на границах, так и равновесные концентрации примеси в этих слоях, на обеих границах разные.

Рассмотрено влияние латерального взаимодействия (притяжения или отталкивания) между атомами примеси в сегрегационном слое и определена область параметров (начальная концентрация примеси, температура, толщина пленки), где это воздействие существенным образом изменяет ход сегрегации (ускорение темпа, появление немонотонности процесса). Данная область параметров является более узкой, чем у массивных образцов, по причине ограниченности запаса примеси в тонком слое.

### Основные соотношения

Перейдем к непосредственному рассмотрению процесса перемещения примесей в системе. Положим, что слой, содержащий примесь с концентрацией  $c_0$ , имеет толщину  $d$  и на его границах формируются сегрегационные слои толщиной  $\delta$ . Для простоты будем предполагать, что толщина сегрегационного слоя намного меньше толщины слоя материала:  $d \gg \delta$ , т.е.  $\delta$  составляет величину порядка межатомного расстояния. Начало координат разместим на левой границе слоя материала и будем рассматривать одномерную задачу о движении примеси по оси  $OX$  в направлении, перпендикулярном границам слоя. Концентрацию примеси в объеме слоя и на его границах будем измерять в единицах  $c_0$ .

В данном случае полагаем, что для примеси энергетически выгоднее покинуть объем тонкого слоя и сосредоточиться на его границах, как часто бывает в реальности. Перемещение примеси к обеим границам описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $c(x, t)$  – концентрация примеси в слое,  $D$  – коэффициент диффузии. В силу закона сохранения количества примеси в системе объем слоя–сегрегационные слои на границах слоя выполняются соотношения

$$\frac{dc_{s1}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad \frac{dc_{s2}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=d}, \quad (2)$$

где  $c_{s1}$ ,  $c_{s2}$  – концентрации примеси в сегрегационных слоях при  $x = 0$  и  $x = d$  соответственно.

Начальные и граничные условия, необходимые для нахождения концентрации примеси в объеме слоя и на его границах, можно сформулировать

следующим образом. Положим для простоты, что в начальный момент примесь распределена в объеме слоя равномерно, а концентрации примеси на границах равны нулю. При быстром встраивании примеси в границу (время пересечения границы примесью намного меньше времени ее подхода из объема слоя к границе) в качестве граничных условий использовали так называемую изотерму Фаулера, учитывающую борьбу за места и взаимодействие между атомами примеси в сегрегационном слое [4]:

$$\begin{aligned} c(0, t) &= \frac{c_{s1}(t)}{(1 - c_{s1}(t)) K_1(T)} \exp\left(-\frac{zu_{s1}c_{s1}(t)}{T}\right), \\ c(d, t) &= \frac{c_{s2}(t)}{(1 - c_{s2}(t)) K_2(T)} \exp\left(-\frac{zu_{s2}c_{s2}(t)}{T}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $T$  – температура;  $z$  – координационное число в поверхностной решетке;  $u_{s1}$ ,  $u_{s2}$  – энергии взаимодействия между примесными атомами в соответствующих сегрегационных слоях;  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  – коэффициенты обогащения соответствующих границ, определяемые величинами энергий взаимодействия примеси с границами:

$$K_1(T) = \exp(|u_1|/T), \quad K_2(T) = \exp(|u_2|/T), \quad (4)$$

где  $u_1$ ,  $u_2$  – разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на соответствующей границе.

Концентрацию примеси в сегрегационных слоях рассчитывали с использованием известного импедансного соотношения [2,3]. Например, для границы  $x = 0$  оно имело вид

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau, \quad (5)$$

где

$$c_m(t) = \frac{1}{d} \int_0^d c(x, t) dx. \quad (6)$$

### Результаты и обсуждение

Соотношения (1)–(6) составили основу для численного расчета и последующего анализа кинетики сегрегации примеси на границах тонкого слоя в ситуации, когда характеристики обеих границ различны. В данной ситуации наиболее удобным методом было численное решение уравнения (1) с граничными условиями (3) при различных комбинациях энергетических параметров.

В более простых случаях, когда характеристики границ одинаковы или же какие-либо из взаимодействий не учитываются [1–3], можно получить аналитическое решение задачи. При описании взаимосвязи между величинами

нами концентраций примеси в сегрегационном слое и в непосредственно примыкающем к нему слое материала использование изотермы Генри подразумевает линейную зависимость между этими величинами, оставляя за пределами рассмотрения борьбу за места между атомами примеси в границе и латеральное взаимодействие примесных атомов в сегрегационном слое.

Краевое условие на одной границе ( $x = 0$ ) задавалось с использованием изотермы Генри  $c_{s1}(t) = K_1(T)c(x, t)|_{x=0}$ . Краевое условие на второй границе ( $x = d$ ) в общем случае является некоторой функцией времени, конкретный вид которой меняется в зависимости от процесса, моделируемого на границе:  $c(x, t)|_{x=d} = f(t)$ ,  $c(x, 0) = 1$ .

Следует отметить, что ограниченность размеров образца (т.е. зерна или пленки) накладывает свой отпечаток, аналогичный тому, как если бы в изотерму Фаулера добавили линейное слагаемое (см. [2]). При определенном соотношении параметров учет ограниченной толщины слоя приводит к исчезновению максимумов и минимумов на кривой изотермы. Использование более простой линейной изотермы дает возможность упрощать вычисления, включая в них экспериментально определенные энергетические параметры сегрегации для различных материалов и в то же время сохраняя хорошее соответствие между результатами расчета, данными работ других авторов и результатами экспериментов [3–6].

Решение диффузионного уравнения, дополненного изотермами Генри в качестве краевых условий с использованием значений энергий, приведенных в [5], позволило получить профиль распределения примеси в пленке:

$$c(x, t) = \frac{x^2}{d^2} + \int_0^t \int_0^d \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\lambda_n x) - K \lambda_n \sin(\lambda_n x)}{A} \exp(-\lambda_n^2(t - \tau)) (\cos(\lambda_n \xi) - K \lambda_n \sin(\lambda_n \xi)) \times \\ \times \frac{2f(\tau) - \xi^2 f'(\tau)}{d^2} d\xi d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 t)}{A} (\cos(\lambda_n x) - K \lambda_n \sin(\lambda_n x)) \times \\ \times \left( \frac{2 \sin(\lambda_n d)}{\lambda_n d} \left( \frac{1}{\lambda_n^2 d} + K \right) + \frac{2 \cos(\lambda_n d)}{\lambda_n^2 d} \left( \frac{K}{d} - 1 \right) - K - \frac{2K}{\lambda_n^2 d^2} \right), \quad (7)$$

где

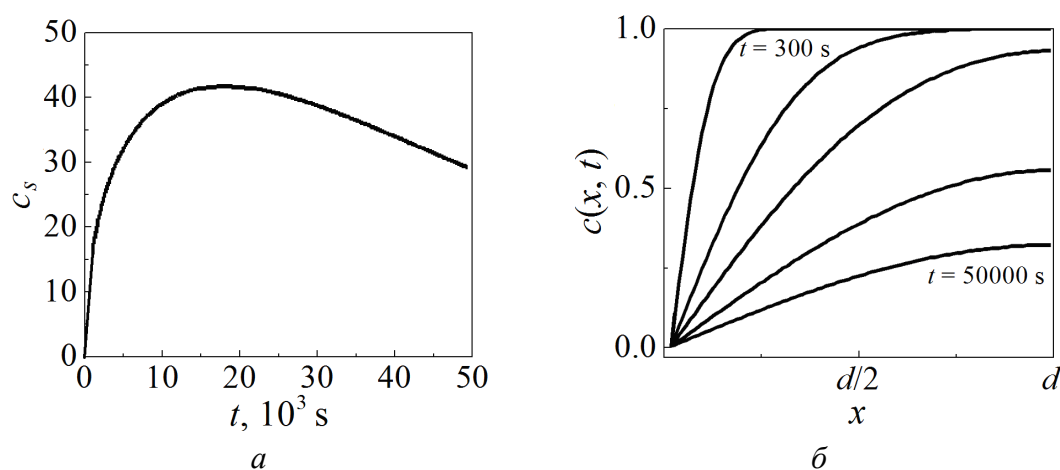
$$A = \frac{1 - K^2 \lambda_n^2 / 2}{4 \lambda_n} \sin(2 \lambda_n d) + \frac{K \cos(2 \lambda_n d)}{2} + \frac{d}{2} + \frac{K \lambda_n d}{2} + \frac{K}{2}, \quad (8)$$

$$\lambda_n = \frac{\pi(n-1)}{\beta}, \quad n = 2, 3, \dots, \quad \lambda_1 \approx 0.008. \quad (9)$$

Результаты расчета сегрегации примеси никеля на границе Ag–Cu в многослойной металлической пленке Ag–Cu–Au представлены на рис. 1. В данной системе никель содержится в меди в виде остаточной примеси. В результате сегрегации никель сосредотачивается на обеих границах, но слева

наблюдается немонотонная зависимость его концентрации в сегрегационном слое от времени. Причиной является существенная разница энергий сегрегации на обеих границах [5] и соответственно коэффициентов обогащения границ ( $K_2 \approx 12K_1$ ).

При существенной разнице коэффициентов перераспределения примеси на границах (к примеру, коэффициент обогащения свободной поверхности обычно в несколько раз превышает коэффициент обогащения межзеренной границы) немонотонность сегрегации на левой границе становится ярко выраженной (рис. 1,а). Примесь, перешедшая в сегрегационный слой на начальном этапе сегрегации (при  $t < K_1^2$ ,  $K_1 \ll K_2$ ), в дальнейшем возвращается в твердый раствор и переходит из него в сегрегационный слой на второй границе.



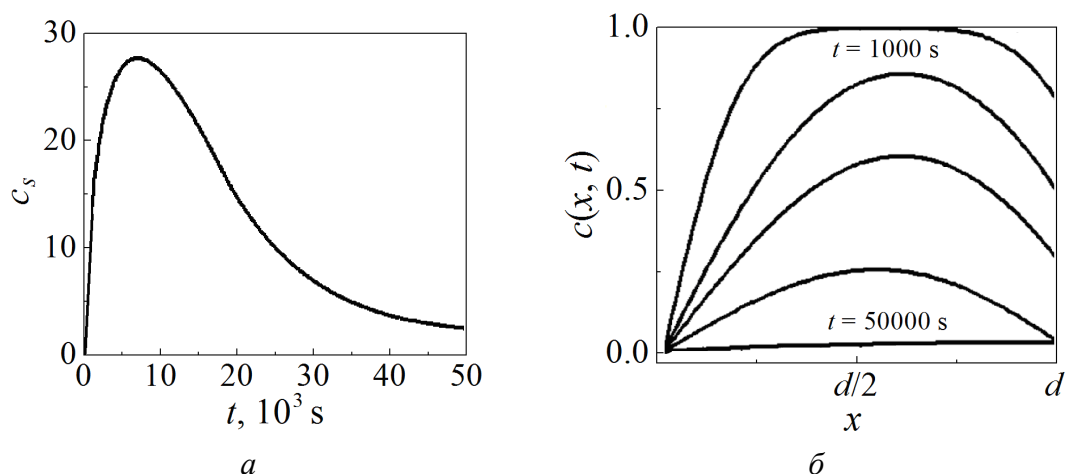
**Рис. 1.** Сегрегация примеси никеля на границе Ag–Cu в многослойной металлической пленке состава Ag–Cu–Au: а – изменение концентрации Ni в сегрегационном слое; б – концентрационные профили распределения примеси Ni в толщине слоя Cu

На рис. 2 представлены результаты моделирования сегрегации примеси серебра в слое меди на границе  $x = 0$  при одновременном перемещении серебра с границы  $x = d$  в материал, находящийся справа от нее. К примеру, данная ситуация соответствует наличию испарения из сегрегационного слоя при  $x = d$ . Видно, что накопление примеси на внутренней поверхности раздела  $x = 0$  также может иметь немонотонный характер.

Результаты моделирования сегрегации меди на границе золото–никель в пленке состава Au–Ni–Cu–Cr демонстрирует рис. 3. В процессе сегрегации на границу Au–Ni выходит не только остаточная примесь меди, присутствовавшая в никеле с концентрацией  $c_0$ , но и значительное количество меди, образовывавшей ранее слой между никелем и хромом. Фактически порядок следования слоев пленки изменяется на Au–Cu–Ni–Cr в течение нескольких суток с момента ее производства.

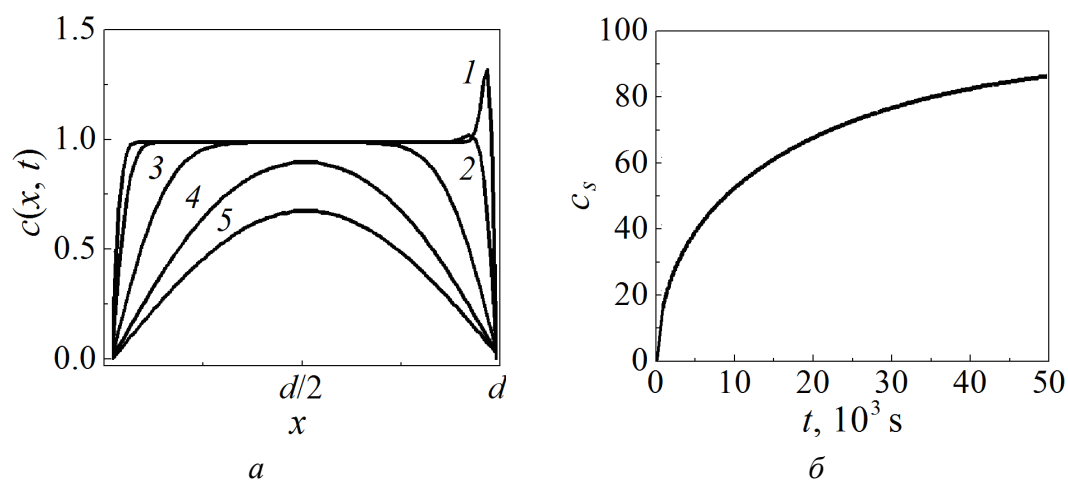
Данный эффект был обнаружен экспериментально методом оже-электронной спектроскопии [6]. Сегрегация меди на одной границе слоя никеля (тол-

щиной порядка 70 nm) и десегрегация ее с другой границы не позволили никелю стать эффективным буфером между слоями меди и золота в пленке.



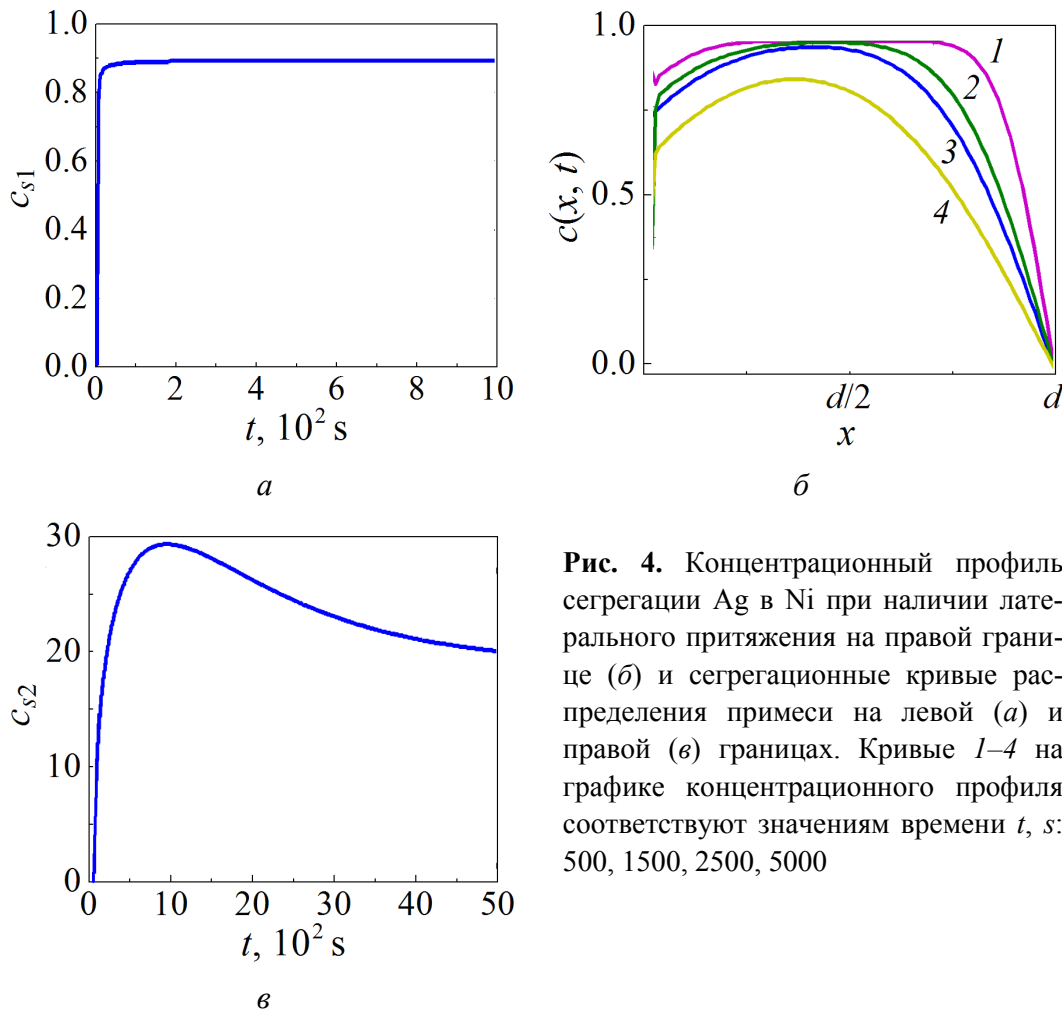
**Рис. 2.** Кинетика сегрегации примеси Ag на границе медной пленки при десегрегации или испарении примеси на второй границе: *a* – изменение концентрации примеси в сегрегационном слое; *б* – концентрационные профили распределения примеси в толщине пленки

В общем случае накопление примеси в сегрегационных слоях происходит в условиях борьбы за места между примесями, а также при притягивающем или отталкивающем взаимодействии атомов примеси между собой. Поэтому, строго говоря, в качестве основного фактора, определяющего ход сегрегации, следует рассматривать разницу не коэффициентов обогащения границ, а химических потенциалов примеси в рассматриваемых подсистемах (левая граница–твёрдый раствор примеси в пленке–правая граница).



**Рис. 3.** Кинетика сегрегации меди на границе Au–Ni в пленке состава Au–Ni–Cu–Cr: *a* – распределение меди в слое никеля в единицах начальной концентрации меди  $c_0$ ; кривые 1–5 соответствуют времени  $t$ , s: 300, 1000,  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$ ,  $10^5$ ; *б* – изменение концентрации меди в сегрегационном слое между никелем и золотом (в единицах  $c_0$ )

Теперь рассмотрим случай, когда на одной из границ латеральное взаимодействие отлично от нуля. Для определенности положим, что  $u_{s2} = -0.1$  eV и имеет место притяжение между атомами примеси на границе  $x = d$  (рис. 4).

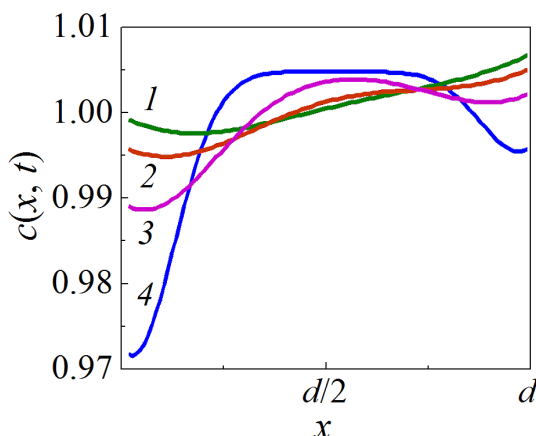


**Рис. 4.** Концентрационный профиль сегрегации Ag в Ni при наличии латерального притяжения на правой границе (б) и сегрегационные кривые распределения примеси на левой (а) и правой (в) границах. Кривые 1–4 на графике концентрационного профиля соответствуют значениям времени  $t, s$ : 500, 1500, 2500, 5000

Отчетливо прорисовывается асимметричность концентрационного профиля (рис. 4,б): обеднение объема материала, прилегающего к границе с ненулевой латеральной энергией взаимодействия, происходит в разы быстрее, чем на другой границе. Также есть отличия и в накоплении примеси на границах (рис. 4,а,в). На границе, где латеральное взаимодействие принято равным нулю, наблюдается монотонное накопление примеси, концентрация ее в границе быстро достигает своего максимального значения. На второй же границе немонотонное накопление примеси до уровня, близкого к равновесному, происходит на порядок медленнее. Однако в целом концентрация примеси на этой границе оказывается намного выше, чем на первой.

Расчеты показали, что если на второй границе имеет место не притяжение, а отталкивание между атомами примеси ( $u_{s2} = 0.05$  eV), ситуация изменится. Обеднение слоя вблизи этой границы происходит медленнее в сравнении с границей, на которой латеральное взаимодействие отсутствует (рис. 5).

Вид сегрегационных кривых говорит о том, что немонотонностей в ходе процесса сегрегации не наблюдается, величины равновесных концентраций примеси на границах отличаются сравнительно мало (0.9 – на левой и 0.3 – на правой границе). Время достижения концентрации, приближенной к равновесной, составляет около 1000 с для обоих случаев.



**Рис. 5.** Концентрационный профиль примеси Ag в Ni при наличии отталкивающего латерального взаимодействия. Кривые 1–4 на графике соответствуют значениям времени  $t$ , с: 600, 2000, 4000, 6000

Проведенные в работе расчеты позволяют заключить, что в большинстве случаев латеральное притягивающее взаимодействие значительно повышает степень обогащения границы примесью в результате сегрегации. Борьба за места между атомами примеси в сегрегационном слое и притягивающее взаимодействие становятся причинами немонотонного хода сегрегации и некоторого замедления приближения к равновесному состоянию. Воздействие отталкивающего взаимодействия между атомами примеси в сегрегационном слое на конечный результат (меньшее равновесное значение концентрации и большее время его достижения) подобно тому, как если бы энергия взаимодействия примеси с границей была понижена. Поскольку в слое материала длительность и результат сегрегации во многом определяются толщиной слоя (и связанным с ней запасом примеси), то в целом наличие сильного латерального взаимодействия может существенно влиять на данный процесс, обеспечивая немонотонный ход сегрегации и изменение ее темпа.

### Выводы

В ходе феноменологического описания процесса сегрегации примеси на границе слоя материала, содержащего примесь, показано, что учет возможных разнородных условий на границах слоя позволяет более точно отобразить эволюцию состава многослойной пленки после ее изготовления, поскольку перераспределение примеси по толщине пленки может существенно изменить ее механические и резистивные свойства. Полученные выражения, описывающие изменение концентрационного профиля в слое и концентрацию примеси в сегрегационном слое на его границе, дают возможность прогнозировать скорость и уровень накопления примеси на границах слоев многослойной пленки после ее изготовления.



Авторы глубоко благодарны доктору физ.-мат. наук, профессору В.М. Юрченко за ценные замечания и участие в обсуждении результатов работы.

1. Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Т.Н. Фурсова, Металлофизика **14**, № 4, 28 (1992).
2. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams, Surface Science **515**, 36 (2002).
3. И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, ФТВД **21**, № 4, 66 (2011).
4. Б.С. Бокиштейн, Ч.В. Конецкий, Л.С. Швиндлерман, Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах, Металлургия, Москва (1986).
5. J.-M. Zhang, B. Wang, K.-W. Xu, Pramana – Journal of Physics **69**, 603 (2007).
6. M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li, A.V. Krajnikov, D.B. Williams, M.A. Vasiliev, Thin Solid Films **444**, 75 (2003).

I.M. Davydova, T.N. Melnik

## SEGREGATION AND LATERAL INTERACTION OF IMPURITIES IN MULTI-LAYERED FILMS

Within the frameworks of phenomenological approach, theoretical analysis of the kinetics of impurity redistribution in a thin layer of impurity-containing material located between two layers of different solids was carried out. Relations depicting evolution of the segregation profile in the considered layer and impurity concentration at the boundaries were obtained. The effect of lateral interaction on the kinetics and the result of segregation in multi-layered films are also taken into account.

**Keywords:** diffusion, segregation, thin film

**Fig. 1.** Nickel segregation at the Ag–Cu interface in a multi-layered metal film Ag–Cu–Au:  $a$  – evolution of the Ni concentration within the segregation layer;  $\delta$  – concentration profiles of the Ni distribution within the Cu layer

**Fig. 2.** Kinetics of the Ag segregation at the interface of copper film accompanied by de-segregation or evaporation of the impurity at the second interface:  $a$  – evolution of the impurity concentration within the segregation layer;  $\delta$  – concentration profiles of the impurity within the film

**Fig. 3.** Segregation kinetics of copper at the Au–Ni interface in the Au–Ni–Cu–Cr film:  $a$  – distribution of copper within the nickel layer in the units of the initial copper concentration  $c_0$ ; curves 1–5 correspond to the time moments  $t$ , s: 300, 1000,  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$ ,  $10^5$ ;  $\delta$  – evolution of copper concentration in the segregation layer between nickel and gold (in the units of  $c_0$ )

**Fig. 4.** Concentration profile of segregation of Ag in Ni in the presence of lateral attraction at the right-hand interface ( $\delta$ ) and segregation curves at the left-hand ( $a$ ) and right-hand ( $\theta$ ) interfaces. Curves 1–4 of the concentration profile are related to the time  $t$ , s: 500, 1500, 2500, 5000

**Fig. 5.** Concentration profile of the Ag impurity in Ni in the presence of repulsive lateral interaction. Curves 1–4 are related to the time  $t$ , s: 600, 2000, 4000, 6000

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

## ЗАПРЕЩЕННАЯ ЩЕЛЬ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА «ЗИГЗАГ»

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

Статья поступила в редакцию 7 мая 2018 года

*В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных свойств полупроводниковых углеродных нанотрубок (НТ) типа «зигзаг». Особое внимание уделено полученным значениям запрещенных щелей  $E_g$ . Рассмотрен последовательный ряд полупроводниковых НТ типа «зигзаг» с диаметрами от 5.59 до 25.17 Å. Проведено сравнение наших результатов с экспериментальными данными, а также с полуэмпирическими и первопринципными расчетами других авторов. Предложен новый подход к интерпретации экспериментальных результатов. Полученные расчетные значения запрещенных щелей  $E_g$  хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением.*

**Ключевые слова:** полуэмпирические расчеты, первопринципные расчеты, нанотрубка, запрещенная щель, «зигзаг»

### Введение

Углеродные нанотрубки продолжают вызывать повышенный научный интерес. Это связано с их удивительным разнообразием, с уникальными физико-химическими свойствами [1] и многочисленными возможностями технологических применений [2]. В зависимости от геометрии отдельная НТ может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. Идеальная однослойная НТ представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (графитовая плоскость), в вершинах которых находятся атомы углерода. Свойства НТ определяются хиральностью, которая зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки (обозначается хиральность набором индексов  $(m,n)$ ). Такая НТ обычно содержит много (сотни) атомов в элементарной ячейке. Относительной простотой отличается НТ типа «зигзаг» (рис. 1) с хиральными индексами  $(n,0)$  – она содержит всего  $4n$  атомов в элементарной ячейке. Третья часть связей С–С параллельна оси трансляции трубки. Постоянная решетки С вдоль этой оси из геометрических соображений равна 4.26 Å.

Первые углеродные НТ были синтезированы Ииджимой в 1991 г. [3]. Уже в следующем году полуэмпирическим методом сильной связи (tight binding – TB)

были выполнены расчеты зонной структуры, которые показали [4], что те НТ, для которых разность  $(n - m)$  кратна трем, обладают металлической проводимостью, а остальные две трети являются полупроводниками. Причем в случае расчета электронных свойств НТ методом сильной связи зависимость величины запрещенной щели  $E_g$  от диаметра трубки  $D$  оказывается очень простой [5]:

$$E_g = \frac{2\gamma_0 r_0}{D}, \quad (1)$$

где  $\gamma_0$  – параметр (интеграл переноса, для графена равен 2.45);  $r_0 = 1.42 \text{ \AA}$  – длина связи С–С.

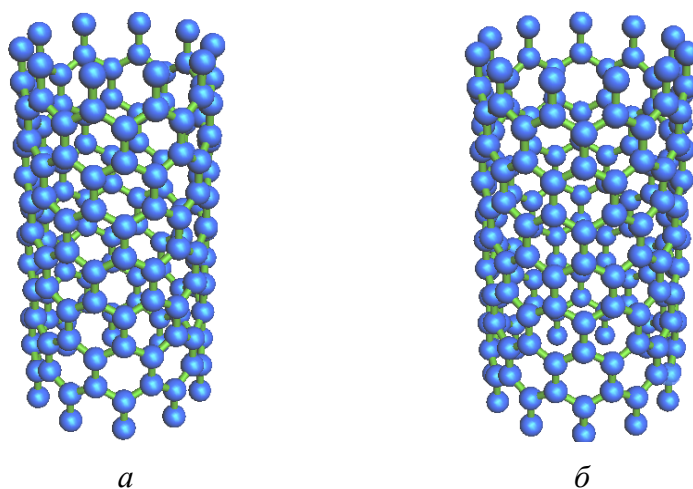


Рис. 1. НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами:  $a - (10,0)$ ;  $b - (11,0)$

Первые неэмпирические расчеты электронных свойств в рамках функционала плотности (приближение локальной плотности) [6] также подтвердили обратно пропорциональную зависимость ширины запрещенной щели полупроводников от величины диаметра НТ. Экспериментальные результаты, полученные в 1998 г. двумя группами исследователей с использованием сканирующего туннельного микроскопа [7,8], с некоторыми оговорками, но вполне убедительно интерпретировались в духе той же функциональной зависимости.

Но все же при такой связи этих двух величин не учитываются эффекты кривизны поверхности НТ и отсутствует зависимость  $E_g$  от хиральности трубки. Если учитывать подобные эффекты, то в случае НТ «зигзаг» в рамках метода «загиба зон» [9] получается уже осциллирующая зависимость  $E_g$  от  $D$  [10]:

$$E_g = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \gamma_0 \left[ \frac{1}{n} + (-1)^k \gamma \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{n^2} \right], \quad (2)$$

где  $n$  – хиральный индекс НТ «зигзаг», связанный с ее диаметром соотношением  $D = \frac{\sqrt{3}r_0 n}{\pi}$ ;  $\gamma_0, \gamma$  – параметры;  $k = n \bmod 3$ . Например, в работе [10] бы-

ли выбраны такие величины параметров:  $\gamma_0 = 2.53$ ,  $\gamma = 0.43$ . Последующие неэмпирические расчеты электронных свойств НТ «зигзаг» [11,12] также не показывали монотонного уменьшения  $E_g$  с увеличением диаметра трубки.

Стала очевидной необходимость проведения ряда последовательных тщательных первопринципных расчетов электронных свойств НТ «зигзаг». Таким образом, целью данной работы является систематическое исследование электронных и структурных свойств углеродных НТ «зигзаг». Главное внимание будет уделено определению значений ширины энергетической запрещенной щели  $E_g$ .

### Метод расчета

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн (projector augmented wave – PAW) [13], программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation – GGA) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [14]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 22, что соответствует набору  $k$ -точек  $1 \times 1 \times 43$ , а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 400 eV.

В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за начало отсчета энергии. В процессе оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/Å. Поскольку атомы С соседних НТ находятся на расстоянии не менее 14 Å, их взаимодействием можно пренебречь.

### Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, НТ «зигзаг» в сравнении с хиральными трубками имеет относительно простое строение. Не удивительно, что подавляющее число исследований электронных свойств проводятся именно для НТ «зигзаг». В табл. 1 приведены значения  $E_g$  НТ «зигзаг», полученные различными методами расчетов как с привлечением параметров, так и из первых принципов.

Результаты наших расчетов зонной структуры НТ «зигзаг» отражены в табл. 2. Выделим некоторые особенности данного подхода. Во-первых, ряд исследованных структур продлен до НТ (32,0), и значения  $E_g$  для соседних больших ( $> 19$ )  $n$  существенно разнятся между собой в отличие от результатов работ [17,18] (см. табл. 1). Во-вторых, для каждой НТ «зигзаг» проведена оптимизация постоянной решетки вдоль оси трансляции  $C$ , т.е. найдена такая длина постоянной решетки, при которой полная энергия трубки мини-

мальна. Выполненные тщательные первопринципные расчеты подтверждают осциллирующую зависимость значений  $E_g$  от величины  $D$ . Если остаток от деления  $n$  на 3 равен 2 ( $n \bmod 3 = 2$ ), то запрещенная щель  $E_g$  больше, чем в случае, если остаток от деления равен 1 в близких по диаметру НТ.

Таблица 1

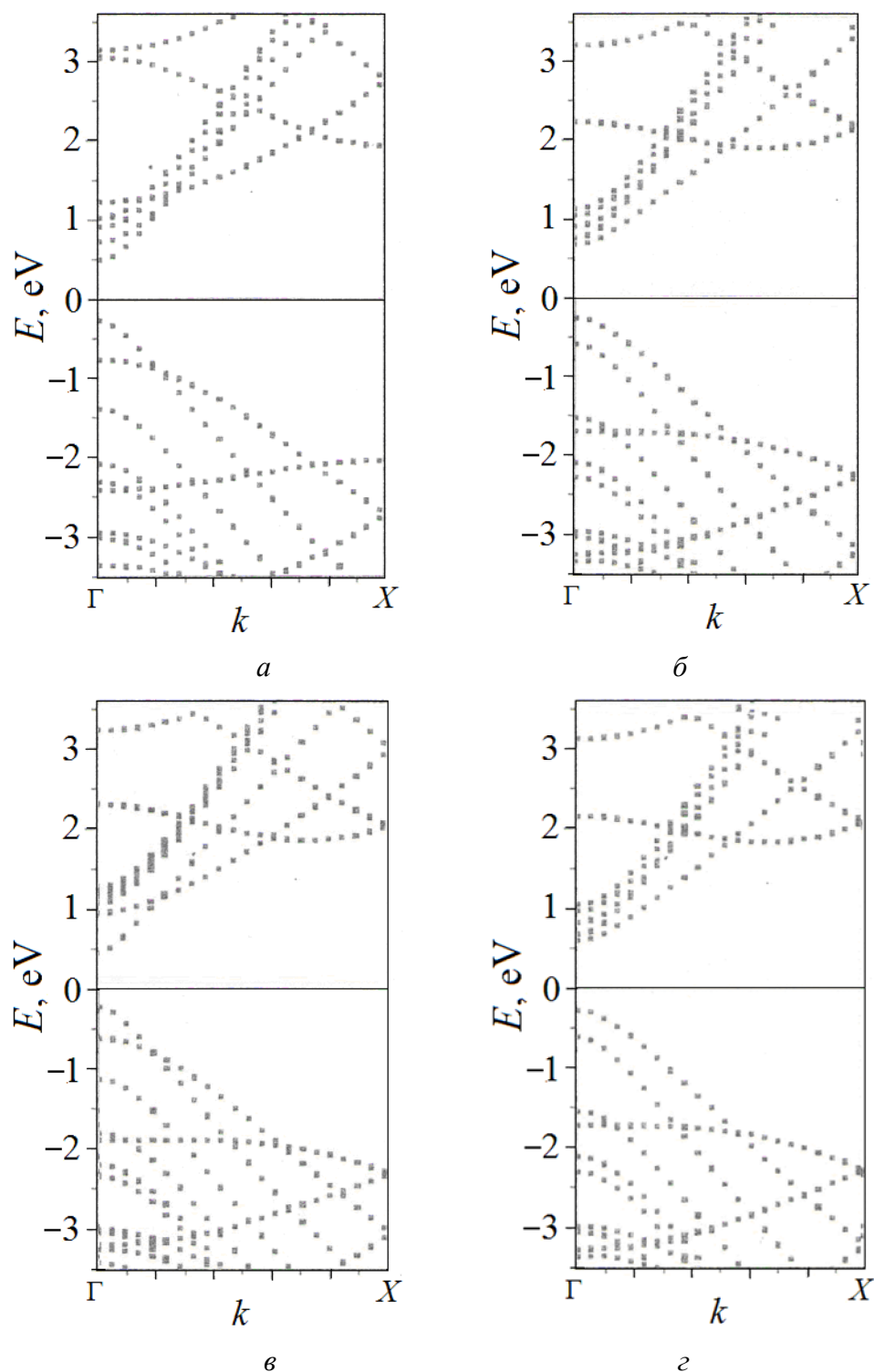
Запрещенные щели  $E_g$  (eV) в углеродных НТ типа «зигзаг»

НТ	Полуэмпирические расчеты				Первопринципные расчеты		
	ТВ		EHN [16]	B3LYP [17]	GGA		
	[15]	[9]			[11]	[12]	[18]
(7,0)	1.0	1.11	—	0.93	0.24	0.48	0.19
(8,0)	1.22	1.33	—	1.28	0.64	0.57	0.59
(10,0)	0.86	0.87	0.95	1.08	0.76	0.91	0.78
(11,0)	0.89	0.96	—	1.14	0.94	0.77	0.92
(13,0)	0.69	—	0.74	0.87	0.63	0.72	0.65
(14,0)	0.7	—	—	0.89	0.74	0.63	0.72
(16,0)	—	—	0.6	0.79	—	0.61	0.56
(17,0)	—	—	—	0.73	—	0.53	0.56
(19,0)	—	—	—	0.62	—	—	0.48
(20,0)	—	—	—	0.62	—	—	0.49
(25,0)	—	—	—	0.48	—	—	0.38
(26,0)	—	—	—	0.48	—	—	0.38

Таблица 2

Структурные параметры и запрещенные щели  $E_g$  (eV) НТ «зигзаг»

НТ	$C$	$D$	$E_g$	$E_g$ , эксперимент
(7,0)	4.271	5.59	0.199	—
(8,0)	4.271	6.37	0.577	—
(10,0)	4.279	7.92	0.770	$0.78 \pm 0.05$ [8]
(11,0)	4.272	8.71	0.923	$0.9 \pm 0.05$ [8]
(13,0)	4.277	10.26	0.629	—
(14,0)	4.272	11.05	0.715	—
(16,0)	4.273	12.61	0.523	$0.5 \pm 0.05$ [7]
(17,0)	4.273	13.40	0.582	$0.65 \pm 0.05$ [7]
(19,0)	4.274	14.97	0.452	—
(20,0)	4.273	15.75	0.492	—
(22,0)	4.274	17.31	0.395	—
(23,0)	4.273	18.11	0.427	—
(25,0)	4.274	19.67	0.349	—
(26,0)	4.274	20.46	0.377	—
(28,0)	4.275	22.01	0.319	—
(29,0)	4.273	22.81	0.338	—
(31,0)	4.275	24.38	0.285	—
(32,0)	4.273	25.17	0.305	—



**Рис. 2.** Зонные структуры НТ типа «зигзаг» с хиральными индексами: *a* – (10,0); *б* – (11,0); *в* – (13,0); *г* – (14,0)

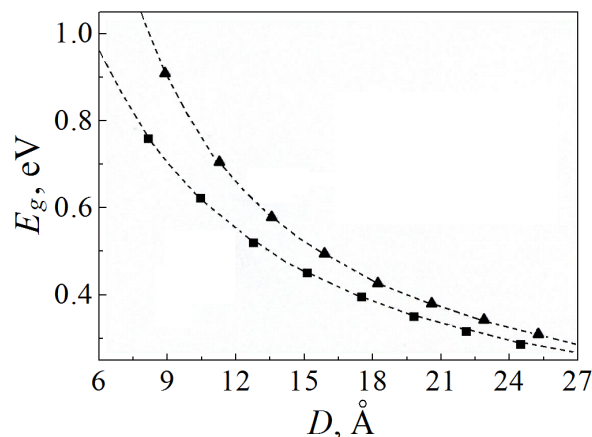
Нами предложена новая интерпретация экспериментальных значений  $E_g$  НТ «зигзаг» (табл. 2, последний столбец). Авторы [7,8] в духе господствовавшей теории сильной связи считали, что меньшему диаметру НТ соответ-

ствуется большее значение  $E_g$ . Но очень большие погрешности в определении диаметров НТ:  $\pm 0.5 \text{ \AA}$  [8] и  $\pm 0.8 \text{ \AA}$  [7] позволяют допускать и данную нами трактовку результатов, которая следует из осциллирующей зависимости значений  $E_g$  от величины  $D$ . Заметим, что для НТ (10,0) и (11,0) такая интерпретация эксперимента соответствует и другим неэмпирическим расчетам [11,18] (см. табл. 1).

Зонные структуры НТ (10,0), (11,0), (13,0) и (14,0) показаны на рис. 2. Во всех НТ потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке  $\Gamma$ , т.е. все запрещенные щели прямые. Заметим также, что во всех трубках ветви зон вблизи уровня Ферми дважды вырождены. Зонные картины НТ (10,0) и (13,0) с  $n \bmod 3 = 1$  аналогичны по структуре энергетических ветвей вблизи уровня Ферми. Подобная ситуация наблюдается у НТ (11,0) и (14,0), у которых  $n \bmod 3 = 2$ . Можно утверждать, что зонная структура НТ «зигзаг» наглядно иллюстрирует колебательную зависимость значений  $E_g$  от величины  $D$ .

Получить энергию запрещенной щели в виде простой формулы типа (1) или (2), зависящую практически только от диаметра НТ, очень заманчиво. Нет необходимости проводить трудоемкие расчеты НТ с большим количеством атомов в элементарной ячейке. Перепишем формулу (2) в более привычном виде зависимости  $E_g$  от  $D$ :

$$E_g = 2r_0\gamma_0 \left[ \frac{1}{D} + \frac{(-1)^k 2r_0\gamma}{D^2} \right]. \quad (3)$$



**Рис. 3.** Зависимости ширины запрещенной щели  $E_g$  от величины диаметра  $D$  НТ типа «зигзаг». Расчетные значения  $E_g$ : ■ – для  $k = 1$ , ▲ –  $k = 2$

Заметим, что соотношения (1) и (3) имеют смысл только при  $D > 8 \text{ \AA}$ , при меньших диаметрах НТ эффекты кривизны поверхности кардинально влияют на результаты (табл. 1 и 2, величины запрещенной щели НТ (7,0) и (8,0)). Набор значений  $E_g$  для последовательного ряда НТ с хиральными индексами от (10,0) до (32,0) позволил провести качественную подгонку данных под эмпирическую формулу типа (3), но несколько модифицированного вида:

$$E_g = 7.43 \left[ \frac{1}{D} + (-1)^k \frac{1.38}{kD^2} \right]. \quad (4)$$

На рис. 3. представлены результаты подгонки. Видим практически идеальное совпадение графиков и расчетных данных. Главной особенностью формулы (4) является отсутствие симметрии между  $k = 1$  и  $k = 2$ . Вклад короткодействующего слагаемого с  $k = 2$  по модулю в два раза меньше, чем с  $k = 1$ .

### Заключение

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных и структурных свойств углеродных НТ «зигзаг» с хиральными индексами от (7,0) до (32,0). Полученные величины запрещенных щелей  $E_g$  сравниваются с имеющимися экспериментальными данными, а также с полуэмпирическими и первопринципными расчетами других авторов. Предложен новый подход к интерпретации экспериментальных результатов. Полученные расчетные значения запрещенных щелей  $E_g$  хорошо описываются приведенным в статье аналитическим выражением. Работа предполагает продолжение, где будут рассмотрены электронные свойства более сложных хиральных НТ.

1. *A.B. Елецкий*, УФН **177**, 2003 (2007).
2. *П.Н. Дьячков*, Электронные свойства и применение нанотрубок, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2011).
3. *S. Iijima*, Nature **354**, 56 (1991).
4. *R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
5. *C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire*, Phys. Rev. **B47**, 5485 (1993).
6. *J.W. Mintmire, C.T. White*, Carbon **33**, 893 (1995).
7. *J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker*, Nature **391**, 59 (1998).
8. *T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.H. Lieber*, Nature **391**, 62 (1998).
9. *J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche*, Rev. Mod. Phys. **79**, 677 (2007).
10. *H. Yorikawa, S. Muramatsu*, Phys. Rev. **B52**, 2723 (1995).
11. *O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci*, Phys. Rev. **B65**, 153405 (2002).
12. *B. Kozinsky, N. Marzari*, Phys. Rev. Lett. **96**, 166801 (2006).
13. *G. Kresse, J. Hafner*, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
14. *J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
15. *H. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
16. *D. Klenle, J.I. Cerda, A.W. Ghosh*, J. Appl. Phys. **100**, 043714 (2006).
17. *Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddard*, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2946 (2010).
18. *P.R. Valavala, D. Banyai, M. Seel, R. Pati*, Phys. Rev. **B78**, 235430 (2008).



*V.G. Boutko, A.A. Gusev*

## BAND GAP IN THE ELECTRON SPECTRA OF CARBON NANOTUBE OF «ZIGZAG» TYPE

In the framework of the density functional theory, non-empirical calculations of the electronic properties of semiconductor carbon nanotubes (NT) of the «zigzag» type are carried out. Particular attention is paid to the obtained values of band gaps  $E_g$ . A series of semiconductor nanotubes of the «zigzag» type with diameters ranging from 5.59 to 25.17 Å is considered. Our results are compared with the experimental data, as well as with the calculations of other authors, both semi-empirical and ab-initio ones. A new approach to the interpretation of experimental results is proposed. The calculated values of band gaps  $E_g$  match well with the analytical expression given in the paper.

**Keywords:** semi-empirical calculations, first-principles calculations, nanotube, band gap, «zigzag»

**Fig. 1.** NT of the «zigzag» type:  $a - (10,0)$ ;  $\delta - (11,0)$

**Fig. 2.** Band structure of NT of the «zigzag» type:  $a - (10,0)$ ;  $\delta - (11,0)$ ;  $\vartheta - (13,0)$ ;  $z - (14,0)$

**Fig. 3.** Dependence of the value of band gap  $E_g$  on the value of diameter  $D$  of a NT of the «zigzag» type. Calculated values of  $E_g$ : ■ – for  $k = 1$ , ▲ –  $k = 2$

PACS: 87.53.-j, 87.14.Gg

Е.А. Гребнева

ОБЗОР ПОЛИМЕРАЗНО-ТАУТОМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ МИШЕННОГО  
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО МУТАГЕНЕЗА ПРИ СИНТЕЗЕ,  
СКЛОННОМ К ОШИБКАМ, И SOS-СИНТЕЗЕ ДВУНИТЕВОЙ ДНК,  
СОДЕРЖАЩЕЙ ЦИС-СИН ЦИКЛОБУТАНОВЫЕ  
ТИМИНОВЫЕ ДИМЕРЫ

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

Статья поступила в редакцию 9 января 2018 года

*Показано, что общепринятая полимеразная парадигма не способна объяснить даже A-rule. Автором предложена и разрабатывается полимеразно-таутомерная модель ультрафиолетового мутагенеза. Разработан механизм образования редких таутомерных форм в спаренных основаниях ДНК. Исследованы условия, в которых эти редкие таутомерные формы будут устойчивыми. Показано, что тимин может образовывать пять редких таутомерных форм, способных влиять на характер спаривания оснований. Эти редкие таутомерные формы будут стабильными, если соответствующие нуклеотиды входят в состав циклобутановых пиримидиновых димеров. Установлено, что при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе ДНК специализированные и модифицированные ДНК-полимеразы встраивают напротив циклобутановых пиримидиновых димеров канонические основания, способные образовывать водородные связи с матричными основаниями. Предложены полимеразно-таутомерные модели механизмов образования мишеней: мутаций замены оснований, инсерций, делеций, сложных инсерций и задерживающихся мутаций замены оснований, вызванных цис-син циклобутановыми тиминовыми димерами.*

**Ключевые слова:** ультрафиолетовый мутагенез, редкие таутомерные формы оснований ДНК, цис-син циклобутановые тиминовые димеры, мишенные мутации замены оснований, мишенные делеции, мишенные инсерции, мишенные сложные инсерции, мишенные задерживающиеся мутации замены оснований, склонная к ошибкам репликация, SOS-репликация

## 1. Введение

Главной причиной старения и раковых заболеваний являются ошибки текста молекулы ДНК. Для того чтобы разработать методики профилактики и лечения раковых заболеваний, опирающиеся на современные научные данные, необходимо изучить вклад различных факторов, влияющих на процессы, приводящие к старению и раковым заболеваниям.

Все живые существа состоят из белков. Молекула ДНК – это текст, в котором записана «инструкция» о том, когда, какие и каким образом синтези-

ровать белки. Вследствие внешних и внутренних воздействий в первую очередь повреждается молекула ДНК. В результате «инструкция» изменяется: белки синтезируются с ошибками, которые накапливаются, и, как следствие, белки выполняют свои функции все хуже и хуже. Это приводит к старению организма. Если синтезируются ошибочные белки, контролирующие деление клетки, то клетка начинает безудержно делиться и в результате появляются опухоли, которые в дальнейшем превращаются в злокачественные.

Автором были разработаны и предложены полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза [1–23], радиационно-индуцированных байстендер эффектов [3,6,11,13,21,23] и радиационно-индуцированной нестабильности генома [19,24]. Предложен механизм изменения таутомерных состояний в спаренных основаниях ДНК при облучении ее ультрафиолетовым светом [25–28]. Показано, что возможно образование пяти редких таутомерных форм тимина и аденина [5,7,22] и семи гуанина и цитозина [1,20]. Изучены условия, при которых эти редкие таутомерные формы будут устойчивыми [5,8,22]. Показано, что редкие таутомерные формы оснований ДНК устойчивы, если соответствующие основания входят в состав циклобутановых пиримидиновых димеров или находятся в небольших (3–5 оснований) окрестностях от них [5,8,22]. Они сохраняются и при синтезе ДНК [8,22]. Развиваются механизмы образования ошибок замены буквы на другую букву (мутаций замены оснований) [2,4,8,10,20,22], вставок (инсерций) [14,15,22] и потери (делеций) [16,18,22] одной или нескольких букв, замены участка текста на другой текст другого размера (сложных мутаций) [17,22] и замены букв, происходящих через продолжительное время после облучения (задерживающихся мутаций замены оснований) [19,24]. Эти явления изучены на участках ДНК, содержащих повреждения, останавливающие синтез ДНК (*цис-син* циклобутановых пиримидиновых димерах) [22], и на так называемых неповрежденных участках ДНК [3,6,11,13,21,23].

По мнению автора, в настоящее время мутагенез как область изучения переживает глубокий кризис. Мутационные исследования крайне важны. Они могут оказывать огромное влияние на политику в области экологии, разработки стратегии в борьбе с раковыми и другими заболеваниями.

В настоящей работе продемонстрировано, что в рамках общепринятой полимеразной парадигмы невозможно объяснить механизмы образования мутаций, даже мишеных мутаций замены оснований (*A-rule*), причем не существует объяснения механизмов образования делеций, инсерций и комплексных мутаций. Главное – абсолютно не понятно, почему в одних случаях появляются мутации замены оснований, а в других – мутации сдвига рамки. Отсутствуют объяснения механизмов образования горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза. Совершенно катастрофическим представляется положение при объяснении немишеных и немишеных задерживающихся мутаций. Они объединены в радиационно-индуцированные байстендер эффекты, и, по моему мнению, объяснения этих эффектов не вы-

держивают никакой критики. Все это обуславливает довольно печальное положение при изучении радиационно-индуцированной нестабильности генома. И на основании такого слабенького фундамента Tomasetti и Vogelstein [29] сделали вывод о том, что две трети всех мутаций не вызваны воздействием мутагенов, и широко опубликовали свое мнение. Естественно, оно вызвало критику и привлекло внимание общественности. Я полагаю, что все это является свидетельством необходимости смены парадигмы в мутагенезе и намерена показать, что полимеразно-таутомерная модель способна разрешить большинство проблем мутагенеза. В данной работе исследуется только мишеный (появляющийся напротив повреждений, останавливающих синтез ДНК) мутагенез при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминные димеры.

Ультрафиолетовый мутагенез самый простой и изучен лучше всего. Он происходит в результате ряда стадий, включающих физические, химические и биологические процессы. Как показывает сорокалетний опыт автора, для решения проблем мутагенеза необходимо, кроме всего прочего, изучать детали процессов, происходящих при воздействии мутагена на молекулу ДНК. Другими словами, при изучении мутагенеза необходимы совместные усилия молекулярных биологов, химиков и физиков.

### **1.1. Особенности ультрафиолетового мутагенеза**

В результате облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом образуются циклобутановые пиримидиновые димеры или (6–4)-аддукты (от 78% до 84%) [30,31]. Чаще всего формируются *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры, в которых ориентация оснований относительно сахарофосфатного остова не изменяется [32,33]. Мутации всегда образуются при синтезе ДНК в процессах репликации, склонной к ошибкам, или SOS-репликации, репарации или транскрипции [34–38]. Они вызывают мишеные: мутации замены оснований [35,39,40], инсерции и делеции [41–43], сложные мутации [45,46] и задерживающиеся мутации [46–49]. Только 5–12% циклобутановых димеров и (6–4)-аддуктов приводят к ошибкам репликации [50], большая часть фотодимеров не вызывает мутации. Когда последние образуются напротив фотопродуктов, циклобутановых пиримидиновых димеров или (6–4)-аддуктов, такой мутагенез называется мишенным [51,52]. Если мутации появляются в небольшой окрестности от димеров, происходит немишеный мутагенез [53,54]. Иногда образуются задерживающиеся мутации [46–49]. Мишеные, немишеные и задерживающиеся мутации могут вносить значительный вклад в развитие раковых и генетических заболеваний [55].

### **1.2. Модели мутагенеза**

В настоящее время существует несколько моделей, объясняющих механизмы образования различных мутаций [20]. Полимеразная модель опирается на идею, что причиной их возникновения являются ошибки ДНК-полимераз,

встраивающих напротив повреждений (например, циклобутановых пиримидиновых димеров) некомплементарные основания [56–60]. В таутомерной модели, предложенной Уотсоном и Криком [61], предполагается, что причина спонтанного мутагенеза – основания в редких таутомерных формах, появляющихся вследствие контактов с молекулами воды. Авторы [62,63] предполагают, что дезаминирование цитозина – это главная причина образования мутаций замены оснований. Природа немишеннных мутаций, появляющихся на так называемых неповрежденных участках ДНК, и немишеннных задерживающихся мутаций, образующихся через несколько циклов репликации после воздействия мутагена, рассматривается в настоящее время в рамках радиационно-индуцированных байстендер эффектов [64–69]. Такими эффектами называются мутации, образующиеся в необлученных клетках, находящихся недалеко от облученных [69]. А задерживающиеся мутации – одно из главных проявлений радиационно-индуцированной нестабильности генома [69]. Полимеразно-таутомерная модель ультрафиолетового мутагенеза [1–28] опирается на идею Уотсона и Крика [61] о том, что одной из его причин является способность оснований ДНК находиться в различных таутомерных формах.

## 2. Неспособность полимеразной парадигмы объяснить *A-rule*

### 2.1. Обзор экспериментальных данных по *A-rule*

*A-rule* является экспериментальным правилом, поэтому необходимо изучить, как полимеразно-таутомерная модель ультрафиолетового мутагенеза согласуется с *A-rule*. Авторами [59,70] был проведен анализ экспериментальных данных по работе большого количества полимераз, встраивающих основания напротив сайтов без оснований, циклобутановых пиримидиновых димеров и (6–4)-фотопродуктов. В работе [59] проанализированы полимеразы *iota* ( $\iota$ ), *kappa* ( $\kappa$ ), T7, Dpo4, Pol  $\xi$ , DinB family, Rew I, Pol V, Pol IV, Pol  $\alpha$ , Tag (Pol I family), HIV reverse transcriptase и Pol  $\delta$ . Автор этой работы, опираясь на полимеразную парадигму, делает вывод, что «инструктивное или неинструктивное поведение повреждений ДНК в прямом нуклеотидном встраивании не является инвариантом свойств повреждения, но зависит от структуры и механизма вовлеченной полимеразы».

Эксперимент показывает, что напротив T(*cis-syn*)T чаще встраивается аденин (A) (94%), напротив T(*cis-syn*)C – гуанин (G) (95%) [35]. Pol V встраивает аденин (98%) напротив T(*cis-syn*)T [56], Pol  $\eta$  – аденин (99%) напротив T(*cis-syn*)C [40], Pol  $\eta$  – гуанин напротив T(*cis-syn*)C [71]. Полимераза *exo* T7 DNA Pol встраивает аденин (98%) напротив T(*cis-syn*)T [72], полимеразы Pol  $\eta$  и Pol V – аденин напротив 3'-T TT [71].

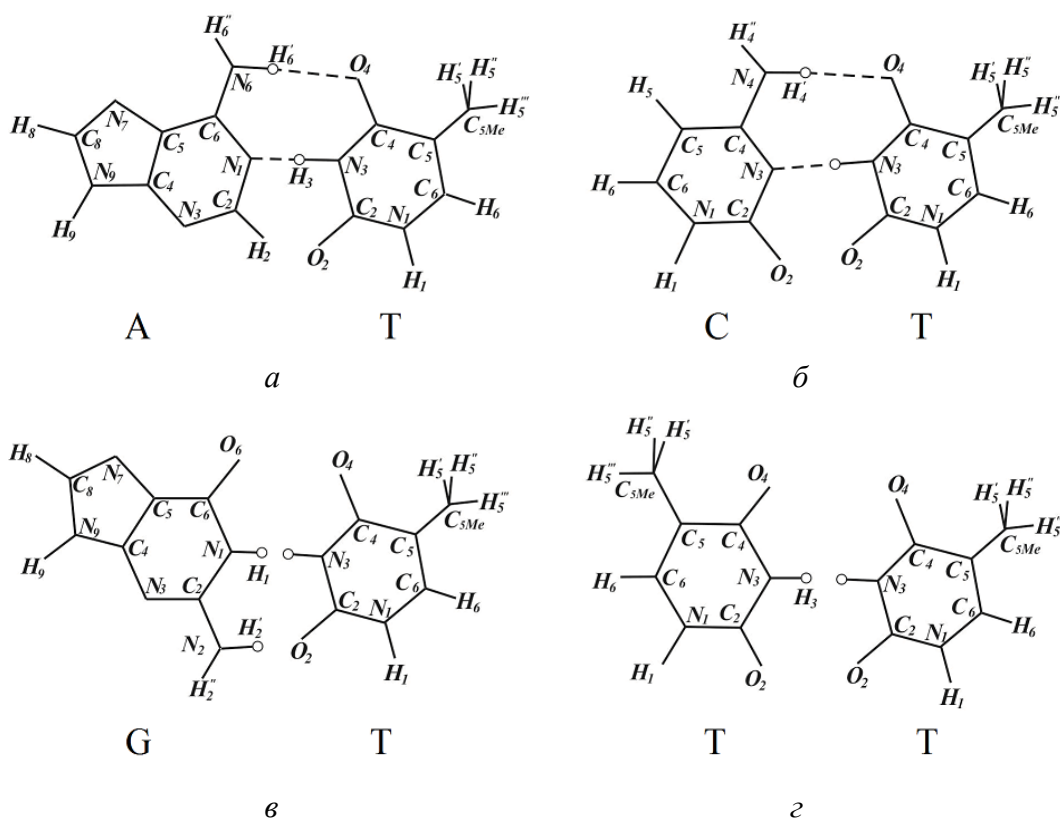
Во время репликации напротив 5'T–T3' и 5'T–U3' циклобутановых пиримидиновых димеров ДНК-полимераза Pol  $\iota$  встраивает гуанин G или тимин T напротив 3' нуклеотида [73–75]. ДНК-полимераза Pol  $\eta$  встраивает гуанин

G напротив 3'Т или (6–4)-аддуктов [76], Pol  $\beta$  – преимущественно аденин напротив цикlobутановых пиримидиновых димеров и (6–4)-аддуктов, но иногда – цитозин (dСТР) [77]. Цитозин или аденин преимущественно встраиваются напротив сайтов без оснований [74,75].

## 2.2. Анализ объяснения *A-rule*, опирающегося на полимеразную парадигму

Полимеразная парадигма основана на идее о том, что причиной мутаций являются исключительно случайные ошибки ДНК-полимераз. Поэтому предполагается, что и матричные, и встраиваемые основания находятся в канонических таутомерных формах. Проведем структурный анализ встраивания канонических оснований, обнаруженных при изучении *A-rule* в работах [35,40,56,59,70–77], напротив *цис-син* цикlobутановых тиминовых димеров или (6–4)-аддуктов.

Из рис. 1,а видно, что канонический гуанин не может быть встроен напротив канонического тимина из-за отталкивания  $H_1$  гуанина и  $H_3$  тимина. Канонический тимин не может быть встроен напротив канонического тимина из-за отталкивания атомов водорода  $H_3$  обоих тимinov (рис. 1,б), но напротив канонического тимина можно встроить цитозин (рис. 1,б).



**Рис. 1.** Структурный анализ возможности спаривания канонического тимина Т с каноническими основаниями ДНК: а – аденином (пара Уотсона–Крика); б – цитозином; в – гуанином; г – тиминном [24]

Водородной называется связь между двумя электроотрицательными атомами, между которыми находится один атом водорода. Если между двумя электроотрицательными атомами находятся два атома водорода, то атомы водорода отталкиваются и связь не образуется.

Рассмотрим SOS-синтез у бактерий и склонный к ошибкам синтез ДНК млекопитающих. Такой индуцированный синтез может идти по нескольким путям. Во-первых, синтез может по-прежнему проходить с помощью конститутивных ДНК-полимераз, таких как III *E. coli* или  $\delta$  млекопитающих. В результате действия механизма скользящей скрепки ДНК-полимеразы прижимаются к матричной нити ДНК, это позволяет синтезировать нити, содержащие димеры, однако в случае, если образовалась неканоническая пара оснований,  $3' \rightarrow 5'$ -экзонуклеаза не сможет ее удалить. Во-вторых, синтез может проходить с помощью специализированных ДНК-полимераз, таких как IV, V *E. Coli*, или  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ , или  $\xi$  млекопитающих. Эти специализированные ДНК-полимеразы способны вести синтез на матрицах ДНК, содержащих димеры, однако они или лишены  $3' \rightarrow 5'$ -экзонуклеазной активности, или она ослаблена. В результате такие ДНК-полимеразы, встретив ошибочную пару оснований, либо не могут ее удалить, либо делают это гораздо реже, чем безошибочные ДНК-полимеразы (обзор в [20]). Следовательно, для того чтобы понять, какие мутации появятся, необходимо знать, как будут действовать индуцированные ДНК-полимеразы, встретив повреждение ДНК, например *цис-син* циклобутановый пиримидиновый димер.

Исследования встраивания аналогов нуклеотидных оснований в ДНК показали, что аналоги оснований, в которых атом  $O_2$  пиримидина не соответствует такому же атому в канонических основаниях (например, к нему присоединен атом водорода), не встраиваются в цепь ДНК напротив канонических оснований. Способность оснований в матричной ДНК и встраиваемых оснований или их аналогов образовывать водородные связи является очень важным фактором в процессе опознавания в синтезе ДНК. Оказалось, что только пары оснований с геометрией типа Уотсона–Крика формировались во время репликации. При этом встраивались основания ДНК как в обычных, так и в редких таутомерных формах. Имеются доказательства того, что геометрия пары Уотсона–Крика является крайне важным фактором в процессах опознавания при синтезе ДНК. Исследования, посвященные встраиванию природных или синтетических аналогов мутагенных нуклеотидов, показали, что для их встраивания в ДНК необходимы способность к образованию водородных связей с матричными основаниями и соответствие стереохимических требований пары оснований по отношению к геометрии пары Уотсона–Крика (обзор в [8]).

Следовательно, самый стабильный, по-видимому, всегда соблюдаемый этап контроля – это способность матричных и встраиваемых оснований образовывать водородные связи. При работе ферментов решающую роль играет контроль над соответствием матричных и встраиваемых нуклеотидов

нуклеотидам типа Уотсона–Крика. На это указывают многочисленные факты [78,79]. Другими словами, при встраивании оснований напротив димеров, во-первых, контролируется структура встраиваемых оснований. Это означает, что встраиваются канонические основания. Во-вторых, встраиваются такие основания, которые могут образовывать водородные связи с основаниями матричной ДНК. Авторы [80] сделали вывод, что комплементарность оснований не является их внутренним свойством, а строго контролируется ДНК-полимеразами.

Анализ работы различных ДНК-полимераз показал, что специализированные и модифицированные ДНК-полимеразы встраивают напротив циклобутановых пиримидиновых димеров канонические основания, способные образовывать с матричными основаниями водородные связи [8].

Следовательно, объяснение спаривания канонических тимина и гуанина, тимина и цитозина, тимина и тимина, которое дается в рамках полимеразной парадигмы, противоречит не только свойствам водородных связей, но и экспериментальным данным по работе различных ДНК-полимераз.

Другими словами, полимеразная парадигма не способна объяснить даже *A-rule*. Таким образом, механизмы образования мишеных мутаций замены оснований, предложенные в рамках полимеразной парадигмы, являются ошибочными или, по крайней мере, неполными.

### **3. Механизм образования редких таутомерных форм в спаренных основаниях ДНК**

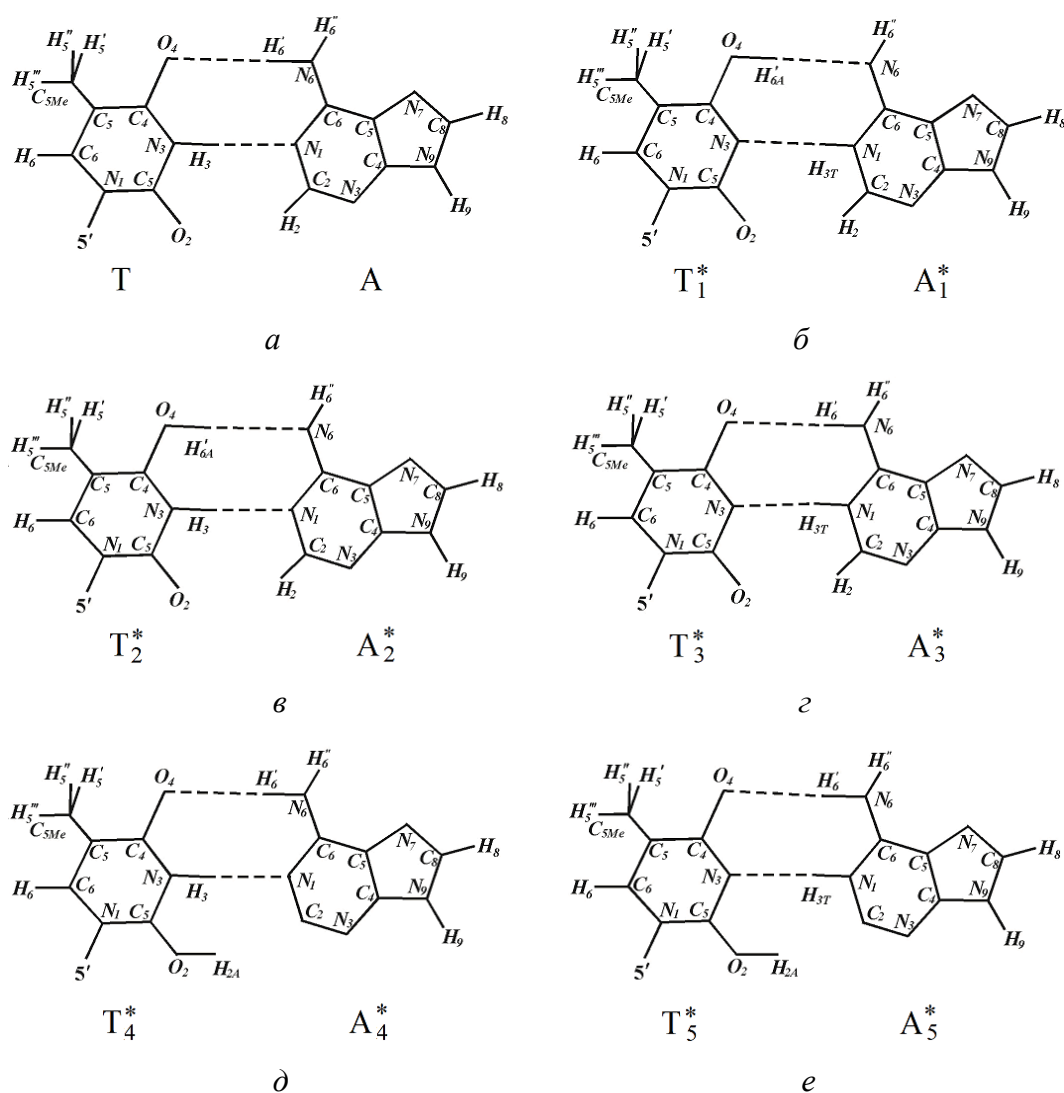
Автор считает, что наиболее продуктивный путь выхода из сложившейся ситуации – дальнейшее развитие гипотезы Уотсона и Крика [61] о том, что в основе мутагенеза лежит способность оснований изменять свое таутомерное состояние. Обзор экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что редкие таутомерные формы нуклеотидных оснований – надежно установленный факт (обзор в [7]).

Чтобы понять механизмы образования различных мутаций под действием разных мутагенов, нужно изучить, что происходит при действии хотя бы одного мутагена. В качестве такой модели, по моему мнению, лучше всего подходит ультрафиолетовый мутагенез. Я считаю, что для того чтобы понять, как образуются мутации под действием ультрафиолетового света, надо сделать следующее. Изучить процессы, происходящие при взаимодействии ультрафиолетового кванта с молекулой ДНК. Посмотреть, к каким химическим изменениям структуры ДНК это может привести. Исследовать условия, в которых эти химические изменения будут устойчивыми. Изучить, к каким мутациям они могут приводить при репликации, склонной к ошибкам, или SOS-репликации ДНК, имеющей такие повреждения. Этот план реализован в нескольких циклах работ [1–24,81–102].

Разработана полуэмпирическая потенциальная функция, способная описывать водородные связи с длинами, отличными от равновесных [81–85].



Она использована для нахождения потенциальных кривых пары гуанин–цитозин для нескольких длин водородных связей [86,88]. Полученные кривые применены для изучения характера колебаний атомов и атомных групп для изолированных оснований и спаренных оснований гуанин–цитозин для водородных связей, находящихся в основном и возбужденном состояниях [87–90]. Задача решена для изолированной пары гуанин–цитозин [87,88] и пары гуанин–цитозин, находящейся в нити ДНК [89,90]. Разработана теория безызлучательных переходов протонов водородных связей в молекуле ДНК [91–96]. Полученные ранее результаты [86–90] позволили оценить время жизни возбужденной водородной связи по отношению к тепловым переходам [94–96]. Все эти результаты использованы при построении модели образования редких таутомерных форм оснований ДНК при облучении молекулы ДНК ультрафиолетовым светом [1,5,7,25–28]. Изучены процессы распространения энергии



**Рис. 2.** Возможные таутомерные состояния тимина и аденина: *a* – канонические; *б–е* – редкие [5]

возбуждения по молекуле ДНК, предсказана новая квазичастица – протонный экситон и изучены ее свойства [97–101]. Оказалось, что главный вклад в процесс образования горячих и холодных пятен ультрафиолетового мутагенеза вносят процессы распространения энергии возбуждения по молекуле ДНК [12].

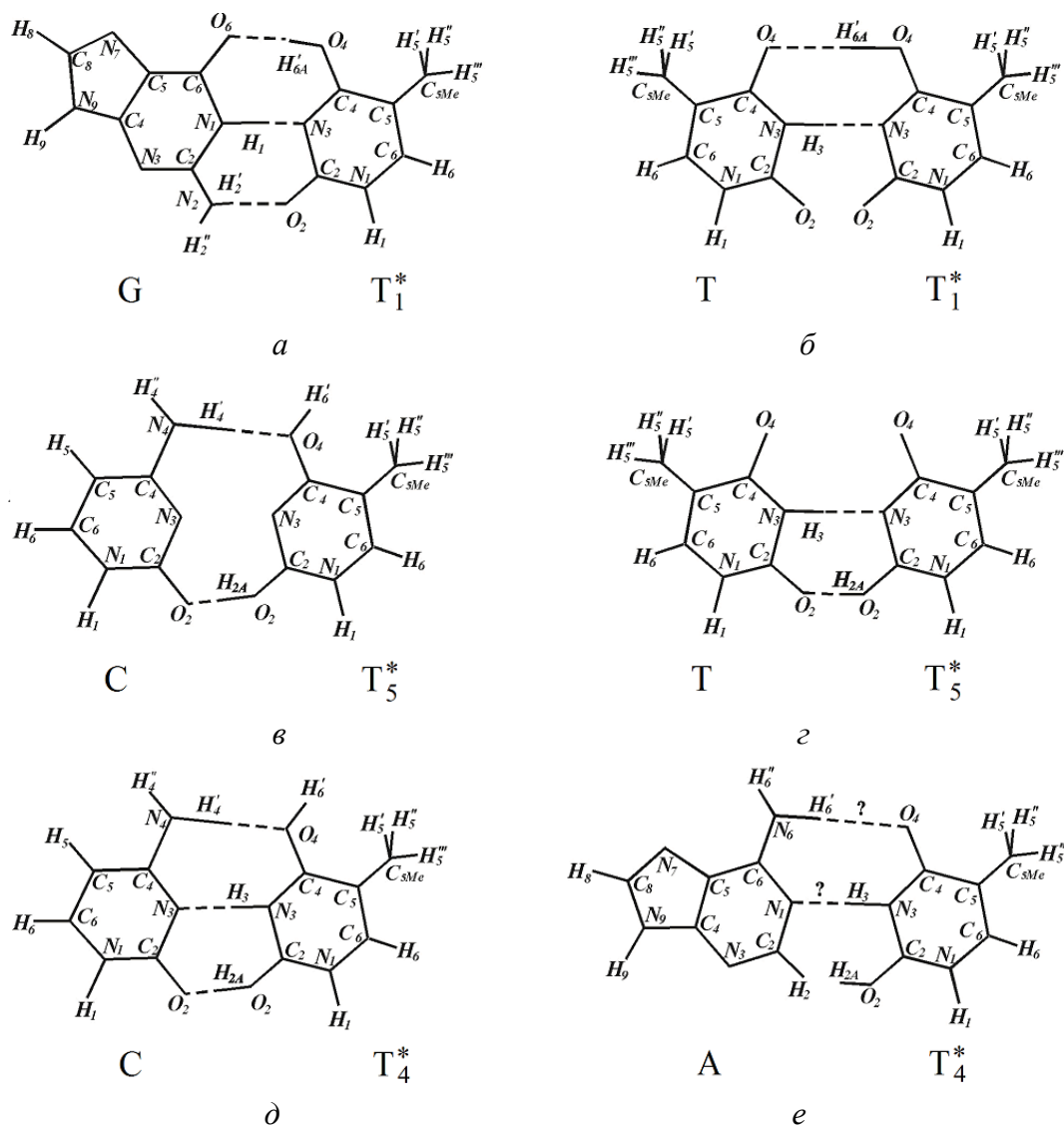
Показано, что таутомерные изменения могут происходить при безызлучательном девозбуждении ДНК, поглотившей ультрафиолетовый квант с триплетных уровней энергии вследствие сильных вынужденных колебаний [1,5,7,25–28]. Такие колебания приводят к изменению длин водородных связей. Одним из этапов является этап полураскрытых метастабильных состояний. Найдено 7 редких таутомерных форм для гуанина и цитозина Уотсона–Крика [1,20] и 5 – для канонических тимина и аденина [5,7,22] (рис. 2), способных влиять на характер спаривания оснований.

При этом инициируется несколько типов повреждений. Во-первых, может произойти двухпротонная фототаутометрия с участием атомов водорода первой и второй Н-связей в парах гуанин–цитозин. Такое состояние оказывается устойчивым и приводит к немишенному мутагенезу. Во-вторых, изменения таутомерных состояний могут произойти у оснований ДНК, находящихся в небольшой окрестности от димеров, при определенных условиях они тоже могут вызывать немишенный мутагенез. В-третьих, изменение таутомерного состояния может произойти при формировании *цис-син* пиримидиновым димеров, являющихся основным видом фотоповреждений, напротив которых чаще всего образуются мутации. Они могут приводить к мишенным мутациям. Изучены условия, при которых редкие таутомерные состояния оснований будут устойчивыми.

#### 4. Полимеразно-таутомерная модель образования мишенных мутаций замены оснований при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры

Проанализируем, как будет происходить синтез, склонный к ошибкам, и SOS-синтез двунитевой ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые димеры  $TT_1^*$ ,  $TT_4^*$  и  $TT_5^*$  (\* означает, что соответствующее основание находится в редкой таутомерной форме). Такой синтез может осуществляться только с участием ДНК-полимераз, способных вести синтез через повреждение. Сделан структурный анализ встраивания оснований напротив этих *цис-син* циклобутановых тиминовых димеров. Возможные варианты образования пар оснований представлены на рис. 3. Напротив тимина  $T_1^*$  (рис. 2,б) может быть встроен гуанин (рис. 3,а) или тимин (рис. 3,б) в канонических таутомерных формах. В первом случае возникнет транзиция А–Т → G–C, во втором – гомологичная трансверсия А–Т → T–A [4,8,22]. Напротив тимина  $T_4^*$  (рис. 2,д) можно встроить цитозин. Тимин  $T_4^*$  может или не привести к мутации, или вызвать трансверсию А–Т → C–G. Тимин  $T_5^*$  (рис. 2,е) способен об-

разовать две водородные связи с цитозином (рис. 3,в) и две водородные связи с тиминном (рис. 3,з). Соответственно образуется или трансверсия  $A-T \rightarrow C-G$ , или гомологичная трансверсия  $A-T \rightarrow T-A$  [4,8,22].

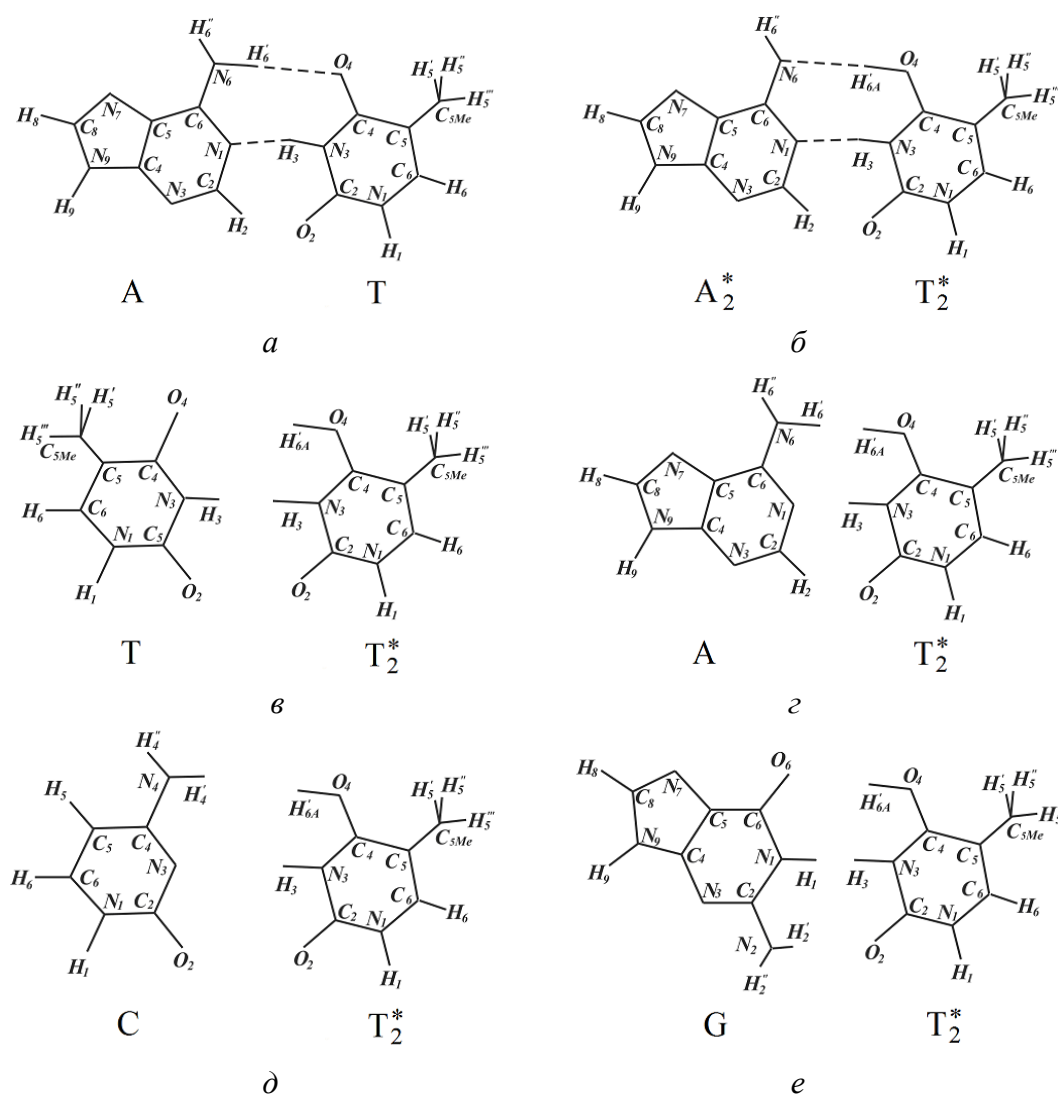


**Рис. 3.** Возможные варианты образования пар между основаниями в редких и канонических таутомernihх формах: а –  $T_1^*$  и G; б –  $T_1^*$  и T; в –  $T_5^*$  и C; г –  $T_5^*$  и T; д –  $T_4^*$  и C; е –  $T_4^*$  и A [4]

### 5. Полимеразно-таутомерная модель образования мишеннх инсерций при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры

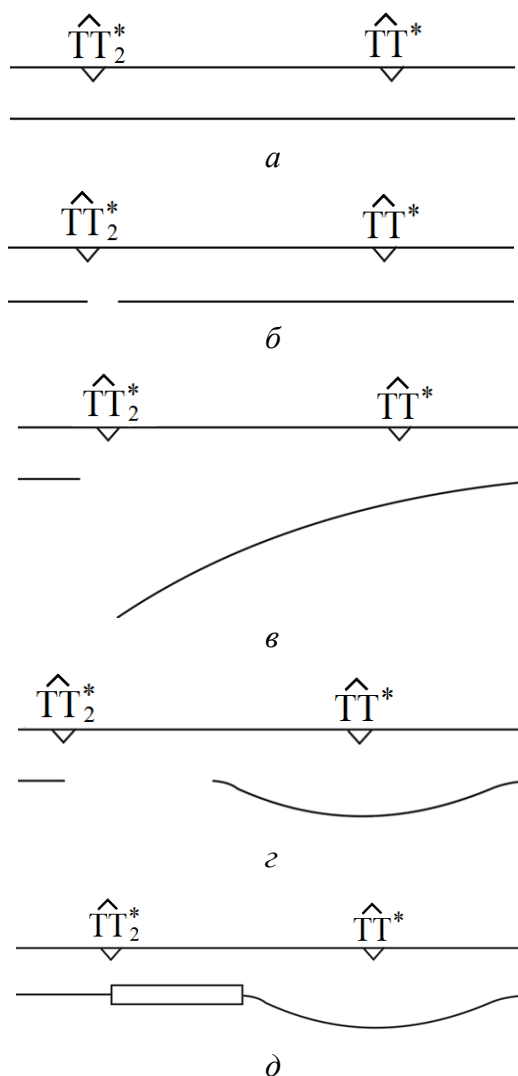
Мутации сдвига рамки чаще всего образуются на участках ДНК с однородным нуклеотидным составом. Это могут быть участки с монотонной последовательностью G–C- или A–T-пар либо последовательным чередовани-

ем А–Т- или Т–А-пар. В рамках развиваемой автором полимерно-таутомерной модели ультрафиолетового мутагенеза предлагается модель механизма образования мишеных инсерций, мутаций сдвига рамки чтения, вызванных *цис-син* циклобутановыми тимinovыми димерами. Структурный анализ встраивания канонических оснований ДНК напротив *цис-син* циклобутановых тимinovых димеров  $TT_2^*$  показал, что напротив них невозможно встроить ни одно каноническое основание так, чтобы образовались водородные связи между основаниями  $T_2^*$  и каноническими основаниями ДНК [14,15] (рис. 4). При этом мы опирались на тот факт, что при синтезе ДНК специализированные или модифицированные ДНК-полимеразы встраивают напротив циклобутановых димеров такие канонические основания, которые способны образовывать водородные связи с основаниями матричной ДНК.



**Рис. 4.** Пары оснований аденин–тимин (а – каноническая, б – редкая  $A_2^* - T_2^*$ ) и структурный анализ возможности спаривания тимина  $T_2^*$  с каноническими основаниями ДНК: в – тимин; г – аденин; д – цитозин; е – гуанин [14]

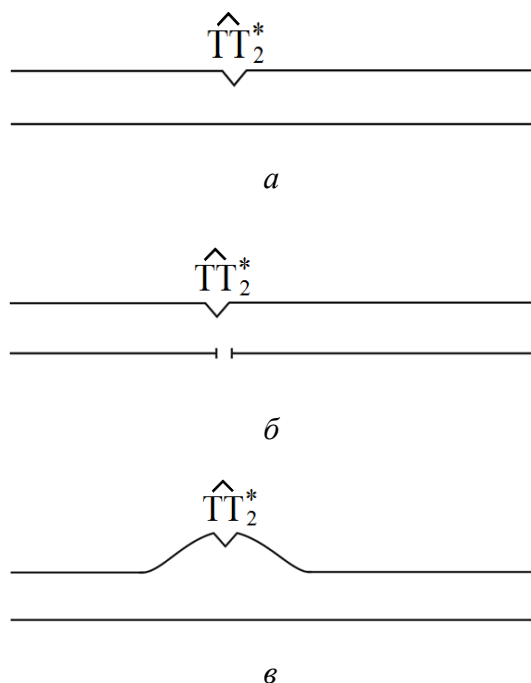
Рассмотрен синтез двухцепочечной ДНК, содержащей в одной из своих цепей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры, одно или оба основания в которых находятся в редких таутомерных формах  $T_2^*$ . Если синтез ДНК происходит с помощью модифицированных или специализированных ДНК-полимераз, то напротив димеров, содержащих молекулы тимина  $T_2^*$ , могут появиться бреши в один нуклеотид. На участках ДНК с однородным нуклеотидным составом в соответствии с моделью Стрейзингера концы растущей нити ДНК могут сползать, соединяться в новом месте и образовывать петли. В результате дочерняя нить удлиняется, появляется мишенная мутация сдвига рамки чтения – мишенная инсерция (вставка из нескольких нуклеотидов) [14,15,22] (рис. 5).



**Рис. 5.** Схемы образования мишенных инсерций из нескольких нуклеотидов: *a* – участок ДНК, содержащий циклобутановые цитозиновые димеры  $T_2^*$  и  $TT$ ; *б* – напротив димера  $T_2^*$  появляется брешь в один нуклеотид; *в* – конец нити ДНК сползает; *г* – образуется петля; *д* – большая брешь застраивается, образуется вставка из нескольких нуклеотидов – мишенная инсерция [14]

# 6. Полимеразно-таутомерная модель образования мишеных делеций при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминоты димеры

Рассмотрен синтез молекулы ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминоты димеры  $TT_2^*$ , который осуществляется с помощью специализированных или модифицированных ДНК-полимераз. Тогда напротив димеров, содержащих молекулы тимина  $T_2^*$ , могут появиться брешы в один нуклеотид. Участок ДНК, содержащий циклобутановые димеры, искривляется, и водородные связи между основаниями рвутся. Поэтому участок ДНК напротив димеров  $TT_2^*$  может выпасть. Если в противоположной нити ДНК образуется петля, то при застройке сформировавшейся брешы дочерняя нить станет короче. В результате выпадет несколько оснований ДНК, т.е. образуется делеция – мутация сдвига рамки чтения. Если образовался один димер  $TT_2^*$ , то напротив него формируется брешь в один нуклеотид. Нить ДНК, содержащая один димер  $TT_2^*$ , может образовать небольшую петлю. Тогда противоположная нить немного сдвинется, а поскольку это однородный участок ДНК, она может соединиться в новом месте. В результате выпадет одно основание, т.е. образуется делеция в один нуклеотид [16,18,22] (рис.6).



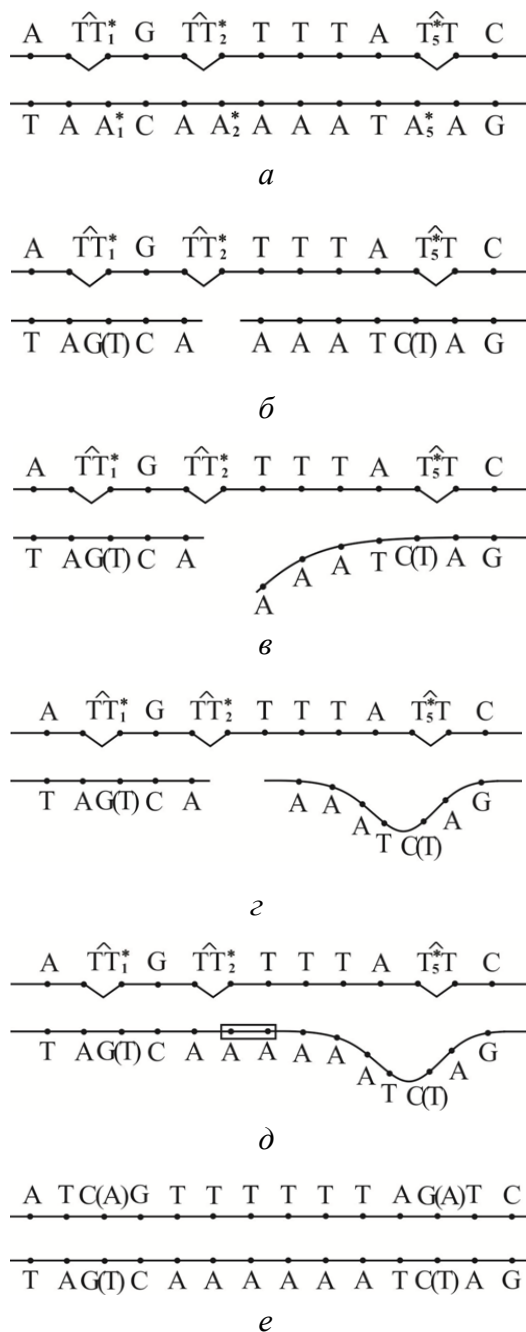
**Рис. 6.** Схемы образования делеций в один нуклеотид: а – участок ДНК, содержащий *цис-син* циклобутановый тиминоты димер  $TT_2^*$ ; б – напротив димера  $TT_2^*$  появляется брешь в один нуклеотид; в – в нити ДНК, содержащей димер  $TT_2^*$ , образуется петля, противоположная нить ДНК сшивается лигазой. В результате дочерняя нить ДНК короче на один нуклеотид, образуется делеция в один нуклеотид [18]

Рассмотрим участок ДНК следующего нуклеотидного состава АТТГТТТТТТАТТС (13 нуклеотидов) (рис. 7,а). Пусть в результате облучения молекулы ДНК образовались *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры  $ТТ_1^*$ ,  $ТТ_2^*$  и  $ТТ_5^*$ , расположенные так, как показано на рис. 3,а. Тогда в противоположной нити ДНК напротив  $Т_1^*$  будет находиться  $А_1^*$ , напротив  $Т_2^*$  –  $А_2^*$ , напротив  $Т_5^*$  –  $А_5^*$  (рис. 3,а). Поскольку эта нить ДНК не содержит циклобутановых димеров, она будет синтезироваться безошибочным образом и, следовательно, к мутациям не приведет. Поэтому в дальнейшем ее рассматривать не будем. Так как кодирующая нить молекулы ДНК, изображенной на рис. 3,а, содержит несколько тиминовых димеров, при условии, что эти димеры не будут удалены в результате репарации, данный участок ДНК будет синтезироваться с помощью модифицированных или специализированных ДНК-полимераз.

В работах [14–16,18] при изучении механизмов образования мутаций сдвига рамки считывания показано, что напротив тимина в редкой таутомерной форме  $T_2^*$  невозможно встроить ни одного канонического основания так, чтобы между тимином  $T_2^*$  и основаниями ДНК образовались водородные связи (см. рис. 4). Поэтому специализированные или модифицированные ДНК-полимеразы оставят брешь в один нуклеотид [14–16,18].

111

ДНК-полимераз образуется вставка из одного нуклеотида – мишенная инсерция в один нуклеотид (рис. 7, д). При репликации нити ДНК, не содержащей циклобутановых димеров, появится участок ДНК АТС(А) GTTTTTTAG(A)ТС (14 нуклеотидов). Таким образом, участок ДНК АТТГТТТТТАТТС (13 нуклеотидов) превратится в участок АТС(А)ГТТТТТТ АГ(А)ТС (14 нуклеотидов) [17,22].

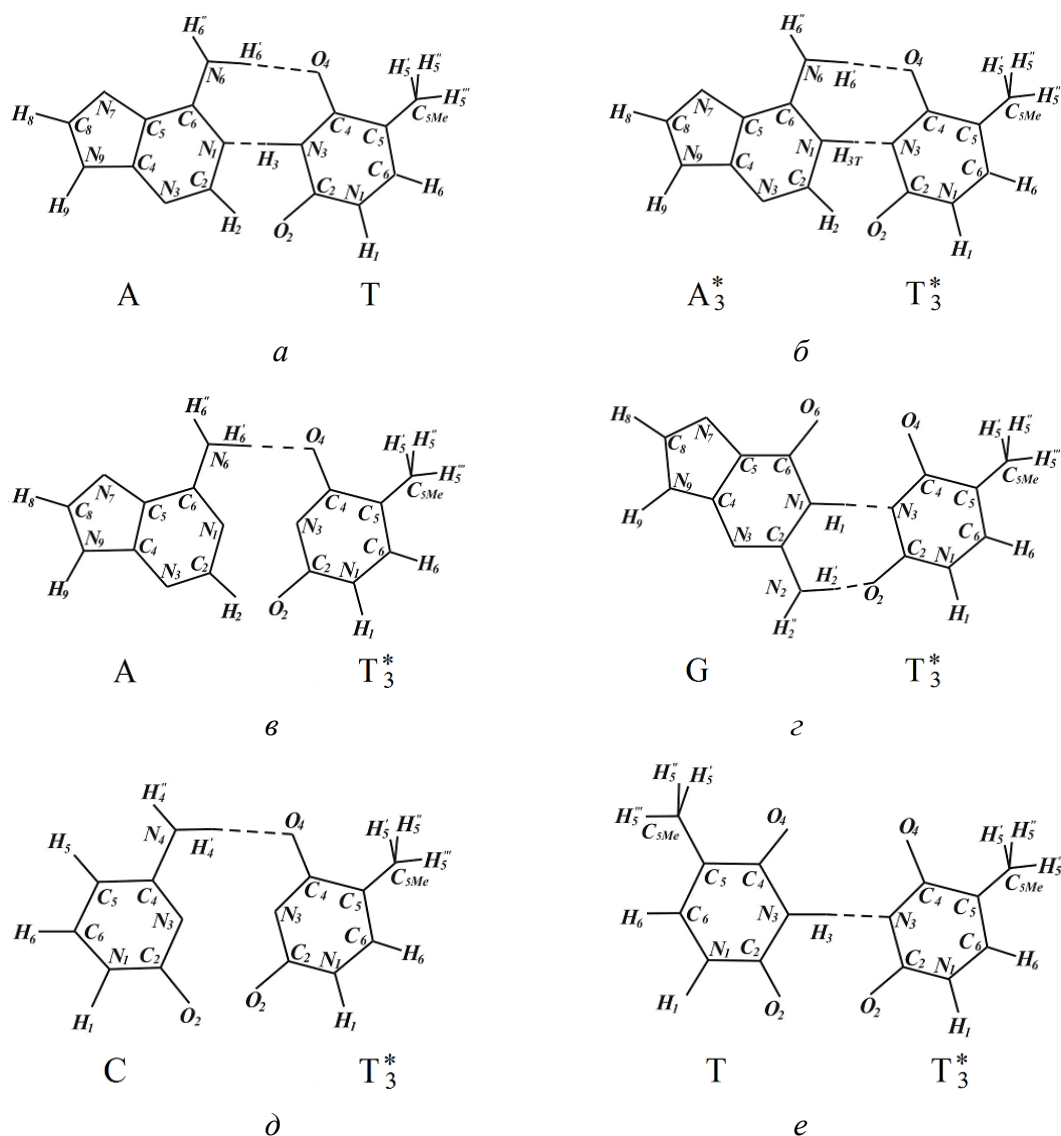


**Рис. 7.** Схемы образования мишенных сложных мутаций, когда длина участка ДНК увеличивается на один нуклеотид. Участок ДНК АТТГТТТТТАТТС (13 нуклеотидов) превратился в участок ДНК АТС(А)ГТТТТТТ АГ(А)ТС (14 нуклеотидов) [17]



# 8. Полимеразно-таутомерная модель образования мишеных задерживающихся мутаций замены оснований при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе двунитевой ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры

Радиационно-индуцированной нестабильностью генома называются биологические эффекты, которые возникают в потомстве облученных клеток через многие поколения клеточного деления. Согласно этому определению такая нестабильность генома включает только задерживающиеся мутации. В настоящее время не ясны механизмы образования радиационно-индуцированной нестабильности генома и задерживающихся мутаций [46]. Обычно для их объяснения используется полимеразная парадигма мутагенеза.



**Рис. 8.** Пары оснований аденин–тимин (*а* – каноническая, *б* – редкая A<sub>3</sub><sup>\*</sup>–T<sub>3</sub><sup>\*</sup>) и структурный анализ возможности спаривания тимина T<sub>3</sub><sup>\*</sup> с каноническими основаниями ДНК: *в* – аденином; *г* – гуанином; *д* – цитозином; *е* – тиминном [19]

В работах [19,24] предложена полимеразно-таутомерная модель механизма образования мишенных задерживающихся мутаций замены оснований, вызванных *цис-син* циклобутановыми тиминовыми димерами. Мишенные задерживающиеся мутации – это мутации, которые могут появляться через несколько циклов репликации после воздействия мутагена напротив повреждений, способных останавливать синтез ДНК. Они могут быть вызваны, в частности, ультрафиолетовым светом. Структурный анализ встраивания оснований показал, что напротив редкой таутомерной формы тимина  $T_3^*$  можно встроить аденин и любое другое каноническое основание так, чтобы между ними образовались водородные связи (рис. 8). Если синтез ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановый димер  $TT_3^*$ , идет с помощью ДНК-полимераз со сравнительно высокой точностью синтеза, мутации не появятся. Но если в дальнейшем в синтезе ДНК будут участвовать ДНК-полимеразы, обладающие низкой корректорской точностью, могут появиться мишенные задерживающиеся мутации замены оснований. Причем они могут образоваться через много циклов репликации после повреждения ДНК. Кроме того, выяснилось, что даже канонические *цис-син* циклобутановые тиминового димеры могут приводить к мишенным задерживающимся мутациям замены оснований. Они способны вызывать только мишенные задерживающиеся трансверсии  $T-A \rightarrow G-C$  (см. рис. 1). Такие мутации могут образовываться лишь в том случае, когда рядом с каноническим тиминным димером имеется очень много других повреждений ДНК.

Можно сделать вывод, что причиной нестабильности генома является большое количество повреждений ДНК. Не все эти повреждения обязательно должны быть мутагенными. Если они способны останавливать синтез ДНК, то, следовательно, могут приводить к синтезу через повреждение, вызывать ДНК-полимеразы с низкой точностью синтеза и вносить вклад в мутагенез [19,24].

### 9. Интерпретация *A-rule* в свете полимеразно-таутомерной модели ультрафиолетового мутагенеза

*A-rule* – это просто экспериментальные данные по образованию мишенных мутаций замены оснований, появляющихся напротив циклобутановых пиримидиновых димеров, (6–4)-аддуктов и сайтов без оснований. Оно ничего не говорит о процессах, которые происходят, когда образуются мутации, просто фиксируется ошибка. Проанализируем *A-rule* с позиций нашей полимеразно-таутомерной модели ультрафиолетового мутагенеза. Как показывает эксперимент, только несколько процентов циклобутановых пиримидиновых димеров приводит к мутациям, большая часть димеров вовсе не дает мутаций [50].

Согласно полимеразно-таутомерной модели полимеразы, встретив димер с основанием, находящимся в редкой таутомерной форме, встраивает напротив него такое каноническое основание, которое может образовывать водородные связи с матричным основанием. Другими словами, происходит ком-

плементарное встраивание, но само матричное основание находится в неканонической таутомерной форме. Это соответствует экспериментальным данным о работе ДНК-полимераз [8].

Необходимо изучить, как полимеразно-таутомерная модель ультрафиолетового мутагенеза согласуется с *A-rule*. В работах [59,70] проведен анализ экспериментальных данных по работе большого количества полимераз, встраивающих основания напротив сайтов без оснований, циклобутановых пиримидиновых димеров и (6–4)-фотопродуктов. Проанализированы полимеразы *iota* ( $\iota$ ), *kappa* ( $\kappa$ ), T7, Dpo4, Pol  $\xi$ , DinB family, Rew I, Pol V, Pol IV, Pol  $\alpha$ , Tag (Pol I family), HIV reverse transcriptase и Pol  $\delta$  [59]. Опираясь на полимеразную парадигму, автор делает вывод что «инструктивное или неинструктивное поведение повреждений ДНК в прямом нуклеотидном встраивании не является инвариантом свойств повреждения, но зависит от структуры и механизма вовлеченной полимеразы» [59].

С точки зрения полимеразно-таутомерной модели происходит следующее. Когда ДНК-полимеразы V [56],  $\eta$  [40],  $\epsilon$ -T7 [72] и  $\beta$  [77] встраивают аденин напротив *цис-син* циклобутановых тиминовых димеров, это встраивание осуществляется напротив димеров, оба основания в которых находятся в канонических таутомерных формах.

Когда ДНК-полимераза  $\iota$  [73–75] или ДНК-полимераза Pol  $\eta$  [76] встраивает гуанин напротив *цис-син* циклобутановых тиминовых димеров, то это может быть только димер  $TT_1^*$ . Когда ДНК-полимеразы  $\iota$  [73–75] или  $\eta$  [76] встраивают тимин напротив *цис-син* циклобутановых тиминовых димеров, то это могут быть только димеры  $TT_1^*$  или  $TT_5^*$ . Когда ДНК-полимераза  $\beta$  [77] встраивает цитозин напротив *цис-син* циклобутановых тиминовых димеров, то это могут быть только димеры  $TT_4^*$  или  $TT_5^*$ .

Таким образом, небольшая часть *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димеров и (6–4)-фотопродуктов, вызывающих мутации, являются димерами, одно или оба основания в которых находятся в редких таутомерных формах. С этих позиций видно, что *A-rule* – это экспериментальное правило, говорящее о том, что в процессе синтеза ДНК в большинстве случаев ДНК-полимеразы, встретив димеры, не ошибаются и происходит комплементарное встраивание. Напротив тимина, входящего в состав димера, встраивается аденин, а напротив цитозина – гуанин.

## 10. Заключение

Существующие в настоящее время модели не способны описать большинство явлений ультрафиолетового мутагенеза. В данной работе показано, что общепринятая полимеразная парадигма не может адекватно объяснить *A-rule* при синтезе ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры. *A-rule* – это правило, обобщающее эксперименты, описывающие особенности встраивания оснований ДНК напротив *цис-син* циклобутановых пиримидиновых димеров, (6–4)-аддуктов и сайтов без оснований.

Автором предложены и развиваются полимеразно-таутомерные модели ультрафиолетового мутагенеза, радиационно-индуцированных байстендер эффектов и радиационно-индуцированной нестабильности генома. Данный обзор посвящен полимеразно-таутомерным моделям механизмов образования мишеных: мутаций замены оснований, инсерций, делеций, сложных инсерций и задерживающихся мутаций замены оснований при синтезе, склонном к ошибкам, и SOS-синтезе ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры.

Разработан механизм образования редких таутомерных форм в спаренных основаниях ДНК под действием ультрафиолетового света. Показано, что возможно образование пяти редких таутомерных форм тимина и аденина. Они устойчивы, если соответствующие основания входят в состав циклобутановых тиминовых димеров, и редкие таутомерные состояния сохраняются при синтезе ДНК. Оказалось, что *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры  $TT_1^*$ ,  $TT_4^*$  и  $TT_5^*$  могут приводить только к мишенным мутациям замены оснований. Димеры  $TT_2^*$  способны вызывать только мишенные мутации сдвига рамки считывания, инсерции и делеции, димеры  $TT_3^*$  – только мишенные задерживающиеся мутации замены оснований. Канонические димеры ТТ при определенных условиях могут приводить к мишенным задерживающимся мутациям замены оснований. Показано, что полимеразно-таутомерная модель способна объяснить *A-rule* для синтеза, склонного к ошибкам, и SOS-синтеза ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые тиминовые димеры.

Несколько работ, выполненных в последние годы, были посвящены проверке таутомерной гипотезы Уотсона и Крика [103–105]. Были найдены пары гуанин–тимин [103] и цитозин–аденин [104] с одним из оснований в редких таутомерных формах в активных центрах ДНК-полимераз. Результаты [103–105] однозначно демонстрируют, что пары оснований в редких таутомерных формах могут образовываться в активных сайтах ДНК-полимераз. Это обеспечивает автору данной работы сильную поддержку полимеразно-таутомерных моделей мутагенеза посредством прямых структурных доказательств.

1. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 7, 165 (2001).
2. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 8, 183 (2001).
3. Е.А. Гребнева, М.О. Иванов, Біополімери і клітина **17**, 388 (2001).
4. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **17**, 487 (2001).
5. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 205 (2002).
6. Е.А. Гребнева, Біополімери і клітина **18**, 394 (2002).
7. Н.А. Grebneva, J. Mol. Struct. **645**, 133 (2003).
8. Н.А. Grebneva, Environ. Mol. Mutagen. **47**, 733 (2006).
9. Е.А. Гребнева, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки № 2, 306 (2008).
10. Е.А. Гребнева, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки № 1, 323 (2009).

11. Е.А. Гребнева, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки № 2, 132 (2011).
12. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 10, 181 (2012).
13. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 1, 143 (2013).
14. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 11, 156 (2014).
15. Е.А. Гребнева, Мол. Биол. **48**, 531 (2014).
16. Н.А. Grebneva, J. Phot. Mat. Techn. **1**, № 2, 19 (2015).
17. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 5, 145 (2015).
18. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 4, 124 (2015).
19. Е.А. Гребнева, Доповіді НАН України № 5, 101 (2016).
20. Н.А. Grebneva, Int. J. Mol. Biol.: Open Access **1**, № 1, 1 (2016).
21. Н.А. Grebneva, Int. J. Mol. Biol.: Open Access **2**, № 2, 1 (2017).
22. Н.А. Grebneva, Polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis. Targeted base substitution and frameshift mutations caused by *cis-syn* cyclobutane thymine dimmers, LAP Lambert Academic Publishing, Germany (2017).
23. Е.А. Гребнева, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2(4), часть 1, 157 (2017).
24. Е.А. Гребнева, ФТВД **27**, № 3, 131 (2017).
25. Е.А. Гребнева, Укр. фіз. журн. **37**, 1636 (1992).
26. Е.А. Гребнева, Докл. НАН Украины № 2, 73 (1994).
27. Е.А. Гребнева, Мол. Биол. **28**, 805 (1994).
28. Е.А. Гребнева, ФТВД **6**, № 3, 141 (1996).
29. C. Tomasetti, B. Vogelstein, Science **347**, 78 (2015).
30. A. Banyasz, I. Vayá, P. Changenet-Barret, T. Gustavsson, T. Douki, D. Markovitsi, J. Amer. Chem. Soc. **133**, 5163 (2011).
31. A. Besaratinia, J.I. Yoon, C. Schroeder, S.E. Bradforth, M. Cockburn, G.P. Pfeifer, FASEB J. **25**, 3079 (2011).
32. G.P. Pfeifer, Photochem. Photobiol. **65**, 270 (1997).
33. J.-H. Yoon, C.-S. Lee, T.R. O'Connor, A. Yasui, G.P. Pfeifer, J. Mol. Biol. **299**, 681 (2000).
34. S.K. Banerjee, A. Borden, R.B. Christensen, J.E. LeClerc, C.W. Lawrence, J. Bacteriol. **172**, 2105 (1990).
35. M.J. Horsfall, A. Borden, C.W. Lawrence, J. Bacteriol. **179**, 2835 (1997).
36. В.М. Крутяков, Мол. Биол. **40**, № 2, 1 (2006).
37. A. Hendel, O. Ziv, Q. Gueranger, N. Geacintov, Z. Livneh, DNA Repair (Amst) **7**, 1636 (2008).
38. C.R. Vasquez-Del, T.D. Silverstein, S. Lone, R.E. Johnson, L. Prakash, S. Prakash, A.K. Aggarwal, J. Mol. Biol. **408**, 252 (2011).
39. H. Ikehata, H. Kudo, T. Masuda, T. Ono, Mutagenesis **18**, 511 (2003).
40. M.J. Santiago, E. Alexandre-Durán, M. Ruiz-Rubio, Mutat. Res. **601**, 51 (2006).
41. C.-I. Wang, J.-S. Taylor, Biochemistry **31**, 3671 (1992).
42. X. Veaute, G. Mari-Giglia, C.W. Lawrence, A. Sarasin, Mutat. Res. **459**, 19 (2000).
43. E. Heidenreich, H. Eisler, F. Steinboeck, Mutat. Res. **593**, 187 (2006).
44. J.G. Levine, R.M. Schaaper, D.M. DeMarini, Genetics **136**, 731 (1994).
45. D.M. DeMarini, M.L. Shelton, A. Abu-Shakra, A. Szakmary, J.G. Levine, Genetics **149**, 17 (1998).

46. J.B. Little, L. Gorgojo, H. Vetrovs, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **19**, 1425 (1990).
47. J.J.B. Boesen, S. Stuivenberg, C.H.M. Thyssens, H. Panneman, F. Darroudi, P.H.M. Lohman, J.W.I. Simons, *Mol. Gen. Genet.* **234**, 217 (1992).
48. K. Harper, S.A. Lorimore, E.G. Wrigh, *Experimental Hematology* **25**, 263 (1997).
49. J.P. O'Reilly, C. Mothersill, *Int. J. Radiat. Biol.* **72**, 111 (1997).
50. C.W. Lawrence, S.K. Banerjee, A. Borden, J.E. LeClerc, *Mol. Gen. Genet.* **222**, 166 (1990).
51. J.R. Christensen, J.E. LeClerc, P.V. Tata, R.B. Christensen, C.W. Lawrence, *J. Mol. Biol.* **203**, 635 (1988).
52. C.W. Lawrence, P.E.M. Gibbs, A. Borden, M.J. Horsfall, B.Y. Kilbey, *Mutat. Res.* **299**, 157 (1993).
53. B.A. Kunz, B.W. Glickman, *Genetics* **106**, 347 (1984).
54. A. Brotcorne-Lannoye, G. Maenhaut-Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 3904 (1986).
55. O. Niwa, *J. Radiat. Res.* **47**, Suppl., B25 (2006).
56. M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, *Nature* **404**, 1014 (2000).
57. A. Maor-Shoshani, N.B. Reuven, G. Tomer, Z. Livneh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 565 (2000).
58. P. Pham, J.G. Bertram, M. O'Donnell, R. Woodgate, M.F. Goodman, *Nature* **409**, 366 (2001).
59. J.-S. Taylor, *Mutat. Res.* **510**, 55 (2002).
60. T.M. Rünger, U.P. Kappes, *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine* **24**, 2 (2008).
61. J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **18**, 123 (1953).
62. D.-H. Lee, G.P. Pfeifer, *J. Biol. Chem.* **278**, 10314 (2003).
63. H. Ikehata, T. Ono, *J. Radiat. Res.* **52**, 115 (2011).
64. H. Nagasawa, J.B. Little, *Cancer Res.* **52**, 6394 (1992).
65. M.A. Kadhim, S.R. Moore, E.H. Goodwin, *Mutat. Res.* **568**, 21 (2004).
66. J.R. Whiteside, S.L. Allinson, T.J. McMillan, *Photochem. Photobiol.* **87**, 435 (2011).
67. M. Kadhim, S. Salomaa, E. Wright, G. Hildebrandt, O.V. Belyakov, K.M. Prise, M.P. Little, *Mutat. Res.* **752**, 84 (2013).
68. W.F. Morgan, M.B. Sowa, *Cancer Lett.* **356**, 17 (2015).
69. J.B. Little, *Oncogene* **22**, 6978 (2003).
70. B.S. Strauss, *DNA Repair (Amst)* **1**, 125 (2002).
71. S.L. Yu, R.E. Johnson, S. Prakash, L. Prakash, *Mol. Cell. Biol.* **21**, 185 (2001).
72. L. Sun, M. Wang, E.T. Kool, J.-S. Taylor, *Biochemistry* **39**, 14603 (2000).
73. Y. Wang, R. Woodgate, T.P. McManus, S. Mead, J.J. McCormick, V.M. Maher, *Cancer Res.* **67**, 3018 (2007).
74. P. Auerbach, R.A.O. Bennett, E.A. Bailey, H.E. Krokan, B. Demple, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 17711 (2005).
75. V. Pagès, R.E. Johnson, L. Prakash, S. Prakash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 1170 (2008).
76. H. Zhang, W. Siede, *Nucleic Acids Res.* **30**, 1262 (2002).
77. L. Servant, C. Cazaux, A. Bieth, S. Iwai, F. Hanaoka, J.-S. Hoffmann, *J. Biol. Chem.* **277**, 50046 (2002).

78. V.H. Harris, C.L. Smith, W.J. Cummins, A.L. Hamilton, H. Adams, M. Dickman, D.P. Hornby, D.M. Williams, J. Mol. Biol. **326**, 1389 (2003).
79. J.C. Delaney, P.T. Henderson, S.A. Helquist, J.C. Morales, J.M. Essigmann, E.T. Kool, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 4469 (2003).
80. О.М. Кречківська, Д.А. Косач, О.О. Судаков, Д.М. Говорун, Біополімери і клітина **19**, 382 (2003).
81. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Модельный потенциал протона и свойства водородной связи в вакууме и диэлектрической среде, Препринт ДонФТИ – 84–3 (78).
82. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. структ. химии **26**, № 4, 65 (1985).
83. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. структ. химии **26**, № 5, 71 (1985).
84. H.A. Grebneva, J. Molec. Struct. **296**, 127 (1993).
85. Е.А. Гребнева, Ж. структ. химии **38**, 422 (1997).
86. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журн. **33**, 1456 (1988).
87. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журн. **34**, 1791 (1989).
88. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo, Int. J. Quant. Chem. **57**, 219 (1996).
89. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo, Int. J. Quant. Chem. **62**, 115 (1997).
90. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. физ. химии **71**, 920 (1997).
91. Е.А. Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журн. **25**, 1142 (1980).
92. Е.А. Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журн. **27**, 422 (1982).
93. Е.А. Гребнева, Ж.П. Ольховская, К.Б. Толпыго, Биофизика **28**, 519 (1983).
94. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Укр. физ. журн. **34**, 832 (1989).
95. H.A. Grebneva, K.B. Tolpygo, Studia Biophysica **135**, 115 (1990).
96. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Биофизика **35**, 395 (1990).
97. К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева, Укр. физ. журн. **38**, 355 (1993).
98. К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева, Укр. физ. журн. **38**, 855 (1993).
99. К.Б. Толпыго, Е.А. Гребнева, Укр. физ. журн. **38**, 976 (1993).
100. К.Б. Толпыго, J. Molec. Struct. **299**, 185 (1993).
101. Е.А. Гребнева, К.Б. Толпыго, Ж. физ. химии **63**, 1032 (1994).
102. Е.А. Гребнева, Хим. физика **12**, 1027 (1993).
103. K. Bebenek, L.C. Pedersen, T.A. Kunkel, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 1862 (2011).
104. W. Wang, H.W. Hellings, L.S. Beese, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 17644 (2011).
105. S. Xia, W.H. Konigsberg, Protein Sci. **23**, 508 (2014).

H.A. Grebneva

# REVIEW OF POLYMERASE-TAUTOMERIC MODELS FOR TARGETED ULTRAVIOLET MUTAGENESIS UNDER ERROR-PRONE AND SOS SYNTHESIS OF DOUBLE-STRANDED DNA CONTAINING C/S-SYN CYCLOBUTANE TIMINE DIMERS

It is shown that the generally accepted polymerase paradigm is not able to explain even the *A-rule*. The author suggests and develops a polymerase-tautomeric model for ultraviolet mutagenesis. A mechanism for the formation of rare tautomeric forms in DNA base pairs has been developed. The conditions of stability of the rare tautomeric forms are investigated. It is shown that tymine forms five rare tautomeric conformations that are able to affect the character of base pairing. The rare tautomeric forms are stable when the respective bases are involved in cyclobutane pyrimidine dimers. During the error-prone or

SOS synthesis, special and modified DNA-polymerases incorporate the canonical bases, which can form hydrogen bonds with the bases of the template DNA, opposite to cyclobutane pyrimidine dimers. The author proposes the polymerase-tautomeric models for mechanisms of targeted base substitution mutations, targeted insertions, targeted deletions, targeted complex insertions and targeted delayed base substitution mutations formation during error-prone or SOS synthesis of DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers.

**Keywords:** UV-mutagenesis, rare tautomeric forms of DNA bases, *cis-syn* cyclobutane thymine dimers, targeted base substitution mutations, targeted deletions, targeted insertions, targeted complex insertions, targeted delayed substitution mutations, error-prone replication, SOS replication

**Fig. 1.** Structural analysis of possible pairing of canonical thymine T with canonical DNA bases: *a* – adenine (Watson–Crick pair); *б* – cytosine; *в* – guanine; *г* – thymine [24]

**Fig. 2.** Possible tautomeric states of thymine and adenine: *a* – canonical states; *б–е* – rare ones [5]

**Fig. 3.** Possible pairs of bases in rare and canonical tautomeric conformations: *a* –  $T_1^*$  and G; *б* –  $T_1^*$  and T; *в* –  $T_5^*$  and C; *г* –  $T_5^*$  and T; *д* –  $T_4^*$  and C; *е* –  $T_4^*$  and A [4]

**Fig. 4.** Pairs of adenine-thymine bases (*a* – canonical one, *б* – rare  $A_2^* - T_2^*$ ) and structural analysis of potential pairing of thymine  $T_2^*$  with the canonical DNA bases: *в* – thymine; *г* – adenine; *д* – cytosine; *е* – guanine [14]

**Fig. 5.** Generation of a targeted insertion of several nucleotides: *a* – DNA region contains the *cis-syn* cyclobutane dimers  $TT_2^*$  and TT; *б* – a one-nucleotide gap arises opposite to the cyclobutane dimer  $TT_2^*$ ; *в* – the end of the growing DNA strand slips; *г* – a loop is formed; *д* – the large gap is filled in to produce a targeted insertion of several nucleotides [14]

**Fig. 6.** Generation of a one-nucleotide targeted deletion. *a* – DNA site containing the *cis-syn* cyclobutane thymine dimer  $TT_2^*$ ; *б* – a one-nucleotide gap arises opposite to the *cis-syn* cyclobutane thymine dimer  $TT_2^*$ ; *в* – DNA strand containing *cis-syn* cyclobutane dimer  $TT_2^*$  forms a small loop. The opposite DNA strand is joined by ligase. As a result, DNA site containing the gap is shifted by one nucleotide. A one-nucleotide targeted deletion is formed [18]

**Fig. 7.** Generation of a targeted complex insertion of one nucleotide. The DNA site ATTGTTTTTATTC consisting of 13 nucleotides has been replaced by the DNA site ATC(A)GTTTTTTAG(A)TC consisting of 14 nucleotides [17]

**Fig. 8.** Adenine-thymine base pairs (*a* – canonical one, *б* – rare  $A_3^* - T_3^*$ ) and structural analysis of pairing of thymine  $T_3^*$  with canonical DNA bases: *в* – adenine; *г* – guanine; *д* – cytosine; *е* – thymine [19]



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

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

## ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ КОРОТКОЗАМКНУТОГО СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО СОЛЕНОИДА

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

Статья поступила в редакцию 6 февраля 2018 года

*Проведены исследования по экранированию рабочей зоны короткозамкнутого сверхпроводящего соленоида от внешних магнитных полей-помех (ВПП) с помощью дополнительных сверхпроводниковых контуров, индуктивно связанных с соленоидом. Получены решения, которые определяют размеры двух универсальных контуров для экранирования рабочей зоны соленоида от внешнего однородного поля-помехи. Экспериментальные исследования показали, что коэффициент экранирования от ВПП этих контуров составляет не менее 100. Получены также решения универсального контура для экранирования рабочей зоны соленоида от неоднородной помехи, обусловленной квадратичным градиентом поля. Показано, что использование сверхпроводниковых контуров для одновременной компенсации однородной и неоднородной помех повышает стабильность однородного магнитного поля соленоида в 200 раз.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, стабильность магнитного поля, однородность поля, экранирующий контур, внешнее магнитное поле-помеха, коэффициент экранирования, градиент магнитного поля, сигнал ядерного магнитного резонанса

Сильные магнитные поля с высокой однородностью и стабильностью получают с помощью сверхпроводниковых соленоидов, закороченных ключом. Однако часто работа соленоида в таком режиме сопровождается влиянием на стабильность поля ВПП, вызванных работой находящихся поблизости мощных электроустановок, контурами заземления, нестабильностью поля Земли и др. В некоторых случаях такие ВПП способны ухудшить стабильность магнитного поля соленоида до уровня, который становится неприемлемым для работы, например, спектрометров ЭПР и ЯМР.

Задача устранения влияния ВПП на стабильность магнитного поля соленоида не нова и имеет ряд традиционных решений, связанных с применением систем с обратной связью, управляемых сложной электроникой [1–3]. В соленоидах эту задачу можно решить путем использования явления сохранения потокосцепления для замкнутых контуров, которое связано с малым омическим сопротивлением либо с его отсутствием [4]:

$$\Phi + LI = \text{const} , \quad (1)$$



Из выражения (4) видно, что в  $N$ -контурной СМС ток в каждом контуре безынерционно следует за изменением ВПП, поэтому квазистационарность последних не учитывается.

Результирующее изменение магнитного поля  $dB_{\text{res}}/dt$ , состоящего из ВПП и полей, созданных токами, наведенными в контурах, выглядит так:

$$\frac{dB_{\text{res}}}{dt} = \frac{dB_{\text{INF}}}{dt} + \sum_{i=1}^N \left[ C_i \frac{dI_i}{dt} \right] = \left[ 1 - \frac{1}{D} \left( \sum_{i=1}^N C_i D'_i \right) \right] \frac{dB_{\text{INF}}}{dt}, \quad (5)$$

где  $C_i$  – магнитная постоянная  $i$ -го контура ( $B_i = C_i I_i$  – поле, создаваемое  $i$ -м контуром). Полученное выражение (5) позволяет сформулировать условие компенсации изменения магнитного поля соленоида, вызванного ВПП:

$$K = \frac{dB_{\text{res}}/dt}{dB_{\text{INF}}/dt} = 1 - \frac{1}{D} \sum_{i=1}^N C_i D'_i = 0. \quad (6)$$

Отметим, что условие (6) не зависит от величины и скорости изменения ВПП и определяется лишь геометрическими размерами обмоток контуров и их электрическими параметрами ( $L$ ,  $M$ ,  $C$  и  $R$ ). В случае одноконтурного соленоида приходим к известному результату [4,6]:

$$K = 1 - C \frac{S}{L}. \quad (7)$$

Однако использование одноконтурного соленоида, удовлетворяющего условию (7), не позволяет изготовить реальную магнитную систему, так как на геометрические размеры соленоида заранее накладываются ограничения. При расчете же реального соленоида в первую очередь стремятся обеспечить требуемую величину и однородность магнитного поля путем нахождения его оптимальных размеров. Кроме того, СМС для создания высокооднородных полей содержат порядка десяти обмоток коррекции однородности поля соленоида, т.е. они не являются одноконтурными. Поэтому реальной представляется следующая схема компенсации нестабильности магнитного поля, вызванной ВПП.

Если СМС состоит из  $N - 1$  контуров, то добавляется еще один контур, по возможности, простой конструкции. Этот дополнительный контур называют компенсатором нестабильности магнитного поля (КНМП). Он также содержит сверхпроводниковый ключ, который разомкнут во время запитки током соленоида и обмоток коррекции неоднородности поля. Поэтому наличие такого компенсатора и его индуктивная связь с соленоидом не влияют на процессы работы с соленоидом. После запитки соленоида и обмоток коррекции неоднородности поля КНМП замыкается ключом, и с этого момента он осуществляет компенсацию нестабильности поля соленоида, вызванной ВПП.

В ряде работ [5–7] рассматривался дополнительный контур для устранения внутренней нестабильности магнитного поля, обусловленной наличием

остаточного сопротивления в местах соединения выводов обмотки соленоида, которую будем называть внутренней помехой. Эта помеха и ВПП – два различных типа неустойчивости магнитного поля, и не обязательно, чтобы один дополнительный контур устранял оба типа неустойчивости одновременно. Однако для соленоида с однородным полем в области, где размещается контур, было показано [8], что КНМП, устраняющий внутреннюю помеху, устраняет и ВПП.

Согласно выражению (6) для двухконтурной системы коэффициент проникновения ВПП в центральной зоне соленоида

$$K = 1 - \frac{C_1(S_1L_2 - S_2L_1) + C_2(S_2L_1 - S_1L_2)}{L_1L_2 - M^2}. \quad (8)$$

Возможны различные решения условия компенсации (8) при заданных размерах соленоида, но наибольший интерес представляют те решения, которые носят универсальный характер, т.е. не зависят от геометрии соленоида. В процессе расчетов оказалось, что условие (8) допускает такие решения, но при этом возникает требование, чтобы соленоид создавал однородное магнитное поле в объеме, в котором расположен КНМП. Данное требование автоматически выполняется, если необходимо стабилизировать однородное магнитное поле соленоида спектрометра ЭПР или ЯМР. Поэтому сначала рассматривались решения условия компенсации (8), приемлемые с точки зрения их использования в соленоидах с однородным магнитным полем. Таким решением может быть однослойный стабилизирующий контур. Ранее было показано [4], что бесконечно длинный тонкий контур экранирует однородные ВПП. Однако его нельзя использовать совместно с соленоидом, так как на его краях поле неоднородное. Поэтому было найдено решение – вместо бесконечно длинного тонкого контура использовать однослойный контур с длиной, приведенной к его внутреннему диаметру:

$$\beta = \frac{l}{D} = 0.87, \quad (9)$$

где  $l$  – длина контура,  $D$  – его диаметр.

Однако этот контур имеет естественный предел возможности повышения стабильности магнитного поля, обусловленный неоднородностью собственного магнитного поля. Учет наибольшего квадратичного члена в разложении в ряд поля, создаваемого контуром:

$$B = B_0 \left[ 1 + E_2 \left( \frac{r}{a} \right)^2 + E_4 \left( \frac{r}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (10)$$

(где  $a$  – радиус контура,  $r$  – радиус рабочей зоны) дает следующее ограничение на величину коэффициента проникновения ВПП:

$$K > E_2 \left( \frac{r}{a} \right)^2.$$

Это ограничение возникает по причине того, что в однородных СМС (например, спектрометрах ЭПР и ЯМР) важно не только стабилизировать магнитное поле, но и обеспечивать его высокую однородность. Однако однослойный универсальный контур, стабилизируя величину магнитного поля, будет ухудшать его однородность.

Данные обстоятельства потребовали поиска новых решений универсальных контуров, которые создавали бы собственное однородное магнитное поле. Такому требованию удовлетворяет трехслойный контур [9], в котором наружный корректирующий паз в последнем слое позволяет скомпенсировать наибольший квадратичный член разложения поля в ряд. Универсальный трехслойный контур имеет следующие приведенные размеры (рис. 1):

$$\beta = \frac{l}{D} = 1.475, \quad \beta_c = \frac{l_c}{D} = 0.55, \quad (11)$$

где  $l$  – длина контура,  $l_c$  – длина наружного паза,  $D = 2a$  – средний диаметр контура.

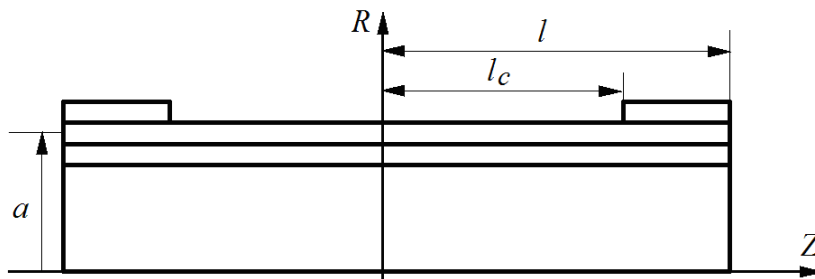


Рис. 1. Экранирующий контур для компенсации однородного ВПП

Однако для экранирования рабочей зоны СМС одновременно от однородного и неоднородного ВПП не достаточно одного контура, служащего для экранирования однородного ВПП. Совместно с этим контуром необходимо использовать дополнительный контур для компенсации того градиента поля, которым обусловлена неоднородность ВПП.

Теоретическое обоснование возможности компенсации внешнего неоднородного магнитного поля с помощью индуктивно связанных контуров рассмотрено в работе [10]. Расчет контура для компенсации градиента магнитного поля, которым обусловлено неоднородное ВПП, состоит в следующем. Пусть малое изменение внешнего поля в области, где расположен контур, в сферической системе координат с осью  $Z$ , направленной вдоль оси соленоида, имеет вид

$$\Delta B_z(r, \theta) = \Delta B_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \Delta(BE_m) P_m(u) \left( \frac{r}{a_1} \right)^m, \quad (12)$$

где  $\Delta B_0$  – изменение величины ВПП в начале координат;  $P_m(u)$  – полиномы Лежандра;  $\theta$  – полярный угол радиус-вектора  $r$ ;  $a_1$  – масштаб разложения, используемый для выделения безразмерных коэффициентов  $E_m$ . Отметим, что изменение градиента  $m$ -го порядка  $\Delta(BE_m)$  происходит за счет изменения как величины внешнего поля  $B$ , так и коэффициентов  $E_m$ . Обозначим через  $\Delta\Phi$  изменение суммарного (через все витки контура) потока вектора индукции магнитного поля, которое создается изменением внешнего поля. Если  $L_{\text{cir}}$  – индуктивность контура, то наведенный в нем ток будет

$$\Delta I_{\text{cir}} = -\frac{\Delta\Phi}{L_{\text{cir}}}. \quad (13)$$

Поле, создаваемое этим током в контуре, имеет вид

$$\Delta B_z^{\text{cir}}(r, \theta) = \mu_0 n \Delta I_{\text{cir}} \sum_{m=1}^{\infty} A_m P_m(u) \left(\frac{r}{a_1}\right)^m, \quad (14)$$

где  $A_m$  – коэффициенты разложения, зависящие от геометрии контура и отношения  $a_1/a$ ,  $a$  – радиус обмотки контура;  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $n$  – линейная плотность витков обмотки. Используя выражения (12) и (14) и учитывая (13), получаем условие компенсации изменения  $m$ -го градиента поля:

$$\Delta(BE_m) - \mu_0 n \left(\frac{\Delta\Phi}{L_{\text{cir}}}\right) A_m = 0. \quad (15)$$

Геометрию такого контура следует выбирать с условием, чтобы  $\Delta\Phi$  было пропорционально  $\Delta(BE_m)$ . Тогда, осуществляя компенсацию малой величины изменения градиента  $m$ -го порядка, контур будет компенсировать изменение градиента поля на любую конечную величину.

Рассмотрим компенсацию наибольшего по величине квадратичного градиента ВПП  $d^2H/dz^2$ . В этом случае контур выбирают в виде двух пар однослойных катушек, при этом центральная пара включена встречно паре крайних катушек. Сумма длин катушек с «положительной» намоткой витков равна сумме длин катушек с «отрицательной» намоткой. Это обеспечивает равенство нулю суммарной площади витков с учетом их взаимной ориентации, а следовательно, равенство нулю потока вектора индукции поля, создаваемого постоянной составляющей внешнего поля через обмотку контура. Условие (15) при таком выборе геометрии контура переходит в уравнение [11]:

$$\frac{L_{\text{cir}}}{\mu_0 n^2 a^3} = \left(\frac{2\pi}{3}\right) \Delta f_2 \left[ (\gamma_1^2 - \beta_1^2) - (\gamma_2^2 - \beta_2^2) \right], \quad (16)$$

где  $\beta_1 = l_1/a$ ,  $\gamma_1 = l_2/a$ ,  $\beta_2 = l_3/a$ ,  $\gamma_2 = l_4/a$  – приведенные к внутреннему диаметру длины обмоток контура и зазоры между ними, а  $\Delta f_N = [f_N(\gamma_1) - f_N(\beta_1)] - [f_N(\gamma_2) - f_N(\beta_2)]$ , при этом

$$f_2(x) = \left(\frac{3x}{2}\right)(1+x)^{-5/2}, \quad (17)$$

$$f_4(x) = -\left(\frac{5x}{8}\right)(4x^2 - 3)(1+x^2)^{-7/2}. \quad (18)$$

Чтобы контур не создавал четвертого градиента поля, ухудшающего его однородность, дополнительно к уравнению (16) необходимо условие  $\Delta f_4 = 0$ . Тогда уравнения (16) и (18) имеют решения:

$$\beta_1 = 0.0676, \quad \gamma_1 = 0.7276, \quad \beta_2 = 0.7776, \quad \gamma_2 = 1.4376. \quad (19)$$

Геометрия экранирующего контура для компенсации квадратичной составляющей ВПП приведена на рис. 2.

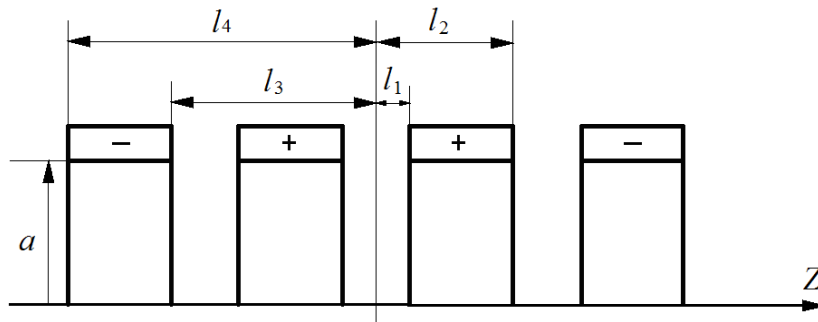


Рис. 2. Экранирующий контур для компенсации квадратичной составляющей ВПП

Полученные решения контуров для экранирования от однородного ВПП (выражения (9) и (11)) были проверены в экспериментах на лабораторном сверхпроводниковом соленоиде с размерами:  $D_{\text{inn}} = 42 \text{ mm}$ ,  $D_{\text{ext}} = 94 \text{ mm}$  и длиной  $193 \text{ mm}$ . Однородность поля соленоида составляла  $4 \cdot 10^{-5}$  arb. units на длине  $10 \text{ mm}$ , а нестабильность поля в короткозамкнутом режиме – не более  $1 \cdot 10^{-6}$  arb. units/h. Однослойный экранирующий контур с приведенной длиной  $\beta = l/D = 0.87$  имел диаметр  $38 \text{ mm}$  и длину  $33 \text{ mm}$ , а трехслойный контур – средний диаметр  $36.2 \text{ mm}$ , длину  $53.4 \text{ mm}$  и длину паза  $20 \text{ mm}$ . Контуров были закорочены сверхпроводниковыми ключами и размещались в отверстиях соленоида.

Внешнее поле-помеха создавалось медной обмоткой, намотанной на гелиевый криостат КГ-100, в котором размещался соленоид. Обмотка была выполнена в виде системы колец Гельмгольца диаметром  $350 \text{ mm}$  и длиной  $250 \text{ mm}$ , что обеспечивало неоднородность ВПП на длине соленоида не более  $5 \cdot 10^{-2}$  arb. units. Магнитное поле соленоида измерялось автодинным ЯМР-тесламетром [11].

Исследования работы сверхпроводниковых контуров проводили следующим образом. При разомкнутых ключах контуров и соленоида в последний вводили ток и возбуждали заданное значение магнитного поля, после чего

ключ соленоида замыкали, и он переходил в режим «замороженного» магнитного потока. Тесламетром измеряли резонансную частоту сигнала ЯМР  $f_0$ , соответствующую величине магнитного поля соленоида. Затем с помощью медной обмотки создавали ВПП, которое, накладываясь на поле соленоида, изменяло его величину. Измеряли резонансную частоту сигнала ЯМР  $f_1$  и вычисляли разность частот  $f_0 - f_1 = \Delta f_1$ .

Затем замыкали ключ конкретного контура, возбуждали ВПП и измеряли новое значение резонансной частоты  $f_2$ , после чего вычисляли  $f_0 - f_2 = \Delta f_2$ . Коэффициент экранирования контура определяли как отношение  $\Delta f_1 / \Delta f_2$ .

Исследования показали, что однослойный контур обеспечивает коэффициент экранирования от ВПП, равный 68, при этом контур ухудшает однородность магнитного поля соленоида примерно на 25%; трехслойный контур обеспечивает коэффициент экранирования 64, однородность поля соленоида при этом не ухудшается. Измеренные значения коэффициента экранирования не предельны, и, как отмечалось выше, их можно существенно увеличить, варьируя такие параметры контура, как  $L$ ,  $M$  и  $C$  (8). Индуктивность контура в исследованиях изменяли путем включения в его цепь сверхпроводникового вариометра индуктивности, использование которого позволило увеличить коэффициент экранирования от ВПП более чем до 100.

Аналогичные исследования по экранированию от ВПП с неоднородным распределением поля были проведены на СМС для спектрометра ЭПР [12], однородность магнитного поля которого была на уровне  $1 \cdot 10^{-6}$  arb. units в объеме ампулы диаметром 5 mm. В состав СМС входят соленоид для возбуждения магнитного поля с индукцией 6 Т, обмотка развертки поля и обмотки компенсации осевых ( $dH/dz$ ,  $d^2H/dz^2$ ,  $d^3H/dz^3$ ) и радиальных ( $dH/dx$ ,  $dH/dy$ ,  $d^2H/dzdx$ ,  $d^2H/dzdy$ ) градиентов для повышения однородности поля соленоида. Трехслойный контур с наружным пазом для компенсации однородного ВПП изготовлен из сверхпроводника диаметром 0.1 mm, имеет диаметр 72 mm, длину 106 mm, длину наружного паза 39.6 mm и размещается в отверстии соленоида. Сверхпроводниковый контур для компенсации квадратичной составляющей ВПП намотан проводником диаметром 0.33 mm сверху соленоида и состоит из двух пар встречно-включенных однослойных обмоток. Длина каждой обмотки 48 mm, зазор между центральными обмотками 10.5 mm, между крайними – 112 mm. Этот контур одновременно использовали и в качестве обмотки компенсации квадратичного градиента поля  $d^2H/dz^2$  при коррекции однородности магнитного поля соленоида. ВПП создавали медной обмоткой, намотанной снаружи на гелиевый криостат, для возбуждения как однородного, так и ВПП, создающего квадратичный градиент.

Исследования работы сверхпроводниковых контуров проводили по аналогичной методике, за исключением того, что сначала была произведена коррекция однородности поля соленоида до уровня  $1 \cdot 10^{-6}$  arb. units в объеме рабочей ампулы с помощью обмоток компенсации градиентов поля. Амплитуда ВПП не превышала нескольких эрстед. Суммарный коэффициент экранирования



как от однородного, так и от ВПП с неоднородным распределением поля, обусловленным квадратичным градиентом поля  $d^2H/dz^2$ , составил не менее 200.

### Выводы

1. Расчеты по экранированию рабочей зоны короткозамкнутого соленоида от однородных ВПП позволили получить решения, которые определяют приведенные к диаметру длины двух универсальных контуров. Экспериментальные исследования показали, что коэффициент экранирования от ВПП этих контуров составляет не менее 100.

2. Получены решения универсального контура для экранирования от неоднородного ВПП, обусловленного квадратичным градиентом поля. Контур выполнен в виде двух пар последовательно соединенных однослойных катушек, при этом пара согласно-включенных центральных катушек включена встречно паре согласно-включенных крайних катушек.

3. Применение сверхпроводниковых контуров для одновременной компенсации однородного и неоднородного ВПП, обусловленного квадратичным градиентом поля, повышает стабильность высокооднородного магнитного поля СМС в 200 раз.

1. С.Г. Рабинович, Р.Г. Скрынников, Измерительная техника № 8, 38 (1968).
2. Р.Г. Скрынников, В.В. Филиппов, в сб.: Труды ВНИИМ (1972), вып. 140, с. 83–88.
3. Р.Г. Скрынников, в кн.: Стабилизаторы напряженности магнитного поля, Энергия, Ленинград (1975).
4. C.F. Hempstead, Y.B. Kim, A.R. Strnad, J. Appl. Phys. **34**, 3226 (1963).
5. В.В. Пермяков, В.В. Курочкин, Н.В. Таряник, И.Р. Клименко, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости, Черногловка (1979), вып. 3, с. 97–101.
6. А.с. СССР № 346758, Сверхпроводящая магнитная система со стабилизацией магнитного поля, С.М. Кохановский, В.Н. Шахтарин.
7. В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Г. Гавриш, З.Ф. Матюшина, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости, Черногловка (1979), вып. 3, с. 84–88.
8. В.В. Сухой, В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, А.О. Тимошенко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1981), вып. 3(17), с. 46–49.
9. А.с. СССР 1075853, Сверхпроводящее устройство для стабилизации магнитного поля, В.В. Сухой, Н.В. Таряник, А.Я. Лаптиенко, В.И. Курочкин, Н.Н. Карагай, Н.В. Морковин.
10. В.В. Сухой, В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, А.О. Тимошенко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1981), вып. 3(17), с. 50–55.
11. А.А. Глущенко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
12. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Е.А. Дворников, Д.О. Федюк, ФТВД **27**, № 2, 98 (2017).

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

## ENHANCEMENT OF MAGNETIC FIELD STABILITY OF A SHORT-CIRCUITED SUPERCONDUCTING SOLENOID

Experiments are performed that are aimed to shielding of the working zone of a short-circuit superconducting solenoid from external magnetic field noise (EFN) by additional superconducting circuits inductively coupled to the solenoid. The solutions are obtained that determine the sizes of two universal circuits that screen off the working zone of the solenoid from external homogeneous noise field. The tests have shown that the screening factor of the circuits is above 100. The solutions of an universal circuit shielding the working zone of the solenoid from an inhomogeneous noise determined by square gradient of field. It is demonstrated that the application of superconducting circuits to simultaneous compensation of both homogeneous and inhomogeneous noise enhances the stability of homogeneous magnetic field of the solenoid by the factor of 200.

**Keywords:** superconducting solenoid, magnetic field stability, field homogeneity, shielding circuit, external magnetic field noise, screening factor, magnetic field gradient, signal of nuclear magnetic resonance

**Fig. 1.** Shielding circuit aimed at compensation of homogeneous EFN

**Fig. 2.** Shielding circuit aimed at compensation of quadratic component of EFN

### Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd\_donetsk@mail.ru

#### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

**3. Формулы** следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

**4. Рисунки** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на  $\frac{1}{2}$  ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

**5. Аннотация** (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миных*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

**8. Подписуточные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подписуточную подпись.

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

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

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

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

*Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.*

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*  
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*  
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114  
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)  
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.  
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 22.06.2018 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.02. Уч.-изд. л. 11.73. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.