

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

2 том 29
2019

Содержание

- ЛИМАНОВСКИЙ А.И., СЯПИН В.Н., ТКАЧЕНКО В.М., СВИРИДОВА Е.А., ПАРФЕНИЙ В.И., ВАСИЛЬЕВ С.В., ТЕРЕХОВ С.В., ТКАЧ В.И.* Консолидация методом кручения под высоким давлением ленточных образцов алюминиевых сплавов с аморфной и кристаллической структурами 5
- ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., МЕТЛОВ Л.С., ЗАХАРОВ А.Ю., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.* Аномальное поведение структурного параметра порядка при пластической деформации кручением 14
- ТЕРЕХОВ С.В.* Размытый фазовый переход в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$: термодинамика фаз и кинетика кристаллизации 24
- ПРОХОРОВ А.А., ЧЕРНЫШ Л.Ф., ПРОХОРОВ А.Д.* Основное состояние иона Tb^{3+} в ванфлековских парамагнетиках $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ 40
- БАРБАШОВ В.И., ЧАЙКА Э.В.* Особенности ионной проводимости керамики ScSZr при полиморфном фазовом переходе $\alpha \leftrightarrow \beta$ под нагрузкой 48

<i>ТОКИЙ Н.В., ТОКИЙ В.В.</i> Распределение электрических зарядов при терминальном гидратировании поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония	56
<i>ШЕМЧЕНКО Е.И., ЛИХТЕНШТЕЙН И.Я.</i> Некоторые особенности морфологии поверхности наноструктурных пленок нитрида углерода, легированных оксидом европия.....	63
<i>АРТЕМОВ А.Н.</i> Статистические свойства динамических систем, контактирующих с логистическим термостатом.....	72
<i>БОЙЛО И.В.</i> Частотная зависимость гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита	87
<i>ПРОХОРОВ И.Ю.</i> Протонные мембраны и суперкислоты.....	98
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., КОРНЕЕВЕЦ А.С., МУХИН А.Б., ЖИХАРЕВ И.В.</i> Особенности работы магнетронной приставки ВУП-5М на постоянном токе.....	110
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ПЕРМЯКОВ В.В.</i> Повышение стабильности магнитного поля соленоида с помощью короткозамкнутых сверхпроводниковых контуров	115

Contents

<i>LIMANOVSKII A.I., SAYAPIN V.N., TKACHENKO V.M., SVYRYDOVA E.A., VASILIEV S.V., PARFENII V.I., TEREKHOV S.V., TKATCH V.I.</i> Consolidation of ribbon samples of the al-based alloys characterized by amorphous and crystalline lattices by high-pressure torsion technique	5
<i>ZAVOROTNEV Yu.D., METLOV L.S., ZAKHAROV A.Yu., TOMASHEVSKAYA E.Yu.</i> Anomalous behavior of the structural order parameter under plastic deformation by twisting	14
<i>TEREKHOV S.V.</i> Blurred phase transition in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy: thermodynamics of phases and kinetics of crystallization.....	24
<i>PROKHOROV A.A., CHERNYSH L.F., PROKHOROV A.D.</i> The ground state of the Tb^{3+} ion in Van Vleck paramagnets $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$	40
<i>BARBASHOV V.I., CHAIKA E.V.</i> Specific features of ionic conductivity in the ScSZr ceramics during stress induced $c \leftrightarrow \beta$ polymorphic transition	48

<i>TOKIY N.V., TOKIY N.V.</i> Electric charge distribution under terminal hydration of (111) surface of a cubic zirconia plate	56
<i>SHEMCHENKO E.I., LICHTENSTEIN I.Ya.</i> Specific features of the surface morphology of nanostructured carbon nitride films doped by europium oxide	63
<i>ARTEMOV A.N.</i> Statistical properties of dynamical systems coupled with a logistic thermostat.....	72
<i>BOYLO I.V.</i> Frequency dependence of current-voltage characteristic hysteresis in heterostructures based on lanthanum-calcium manganite	87
<i>PROKHOROV I.Yu.</i> Protonic membranes and superacids.....	98
<i>NIKOLAENKO Yu.M., KORNEEVETS A.S., MUHIN I.V., ZHIKHAREV I.V.</i> Features of the operation of the VUP-5M magnetron in dc regime	110
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., PERMYAKOV V.V.</i> Enhancement of the solenoid magnetic field stability by shorted superconducting circuits	115

PACS: 61.43.Dg, 62.50.-p, 81.07.Bc

А.И. Лимановский¹, В.Н. Саяпин¹, В.М. Ткаченко¹, Е.А. Свиридова¹,
В.И. Парфений^{1,2}, С.В. Васильев^{1,2}, С.В. Терехов¹, В.И. Ткач¹

КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ЛЕНТОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРАМИ

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

²ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2019 года

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и измерения твердости исследованы структура и механические свойства образцов в форме дисков диаметром 5 мм, полученных кручением под высоким давлением (КВД) двухслойных пакетов из быстроохлажденных чешуек и лент сплавов $Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3}$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ соответственно с кристаллической и аморфной структурами. Установлено, что увеличение твердости дисков, полученных при истинной деформации 190–200, обусловлено частичной нанокристаллизацией аморфной фазы и диспергированием структуры твердого раствора соответственно. Определены минимальные степени деформации, необходимые для консолидации, которые составили 52.6 для аморфных лент сплава $AlNiGd$ и 25.6 – кристаллических чешуек сплава $AlCrZrMo$.

Ключевые слова: неравновесные структурные состояния, микротвердость, консолидация, кручение под высоким давлением, структура

Введение

Сплавы на основе алюминия представляют собой важный класс конструкционных материалов, одним из основных требований к которым является сочетание высокой прочности с малым удельным весом. К настоящему времени многолетние разработки промышленных конструкционных сплавов, базирующихся на использовании известных механизмов упрочнения (измельчение размеров зерен, расширение области твердых растворов, дисперсионное твердение и деформационное упрочнение [1]), привели к созданию материалов с максимальным пределом прочности не более 600–700 МПа. Следовательно, для повышения прочностных характеристик необходим поиск новых механизмов упрочнения.

Одним из таких механизмов является формирование полностью неупорядоченных (аморфных) и частично упорядоченных (нанокомпозитных) структур, позволяющее в сплавах на основе Al, легированных редкоземельными и

переходными элементами, достигать пределов прочности 1000 и 1500 МПа соответственно [2]. Аморфные состояния в сплавах на основе Al получают закалкой из жидкого состояния в результате подавления кристаллизации, в то время как нанокompозитные структуры являются следствием формирования в аморфной матрице нанокристаллов Al, объемная плотность которых может достигать 10^{24} m^{-3} .

Главное препятствие для практической реализации исключительно высокого уровня прочностных свойств алюминиевых сплавов с аморфной и нанокompозитной структурами – низкая склонность расплавов к аморфизации. Несмотря на многочисленные попытки получения объемных образцов аморфных сплавов на основе Al, максимальный диаметр отливок, полученных к настоящему времени, не превышает 2.5 mm [3], что недостаточно для изготовления деталей или элементов конструкций. По этой причине основным направлением разработки высокопрочных алюминиевых сплавов с неравновесными структурами является консолидация быстроохлажденных материалов, получаемых в форме лент, чешуек или порошков, размеры которых в одном измерении не превышают, как правило, 50 μm .

Эксперименты по компактированию аморфных сплавов на основе Al, проведенные методами порошковой металлургии (в частности, изостатическим прессованием или экструзией), показали, что температурные режимы, необходимые для получения материалов с плотностью, близкой к теоретической, приводят к полной кристаллизации, сопровождаемой деградацией прочностных свойств. Более перспективными для этой цели оказались современные методы интенсивной пластической деформации [4], которые первоначально разработаны для модификации структуры кристаллических сплавов. Было установлено, что при больших сдвиговых деформациях в методе винтовой экструзии консолидация дисперсных продуктов происходит при более низких температурах [5], а при использовании метода КВД [4] консолидация аморфных сплавов на основе Al может быть достигнута даже при комнатной температуре [6,7]. Тем не менее, как установлено в этих работах, даже в процессе консолидации при комнатной температуре происходит частичная кристаллизация аморфной фазы.

Следует отметить, что в работах [6,7] метод КВД применялся для консолидации аморфных сплавов $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$ и $\text{AlNiCo}(\text{Y},\text{Ce},\text{Gd})$ в форме порошка и чешуек из размолотых лент соответственно. Вместе с тем с практической точки зрения представлялось интересным изучить условия консолидации быстроохлажденных лент, сложенных в виде слоеного пакета, что являлось основной целью настоящей работы. В качестве объектов исследования были выбраны ленты металлического стекла $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ [8] и алюминиевого сплава, легированного переходными металлами, с высоким содержанием алюминия $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$, который служит основой для разработки жаропрочных сплавов, склонных к дисперсионному твердению после закалки из жидкого состояния [9].

1. Материалы и методы исследования

Исследованные в работе сплавы номинальных составов (в at.%) $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (AlNiGd) и $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$ (AlCrZrMo) готовили индукционным плавлением химически чистых компонентов в кварцевых тиглях в атмосфере Ar. Быстроохлажденные образцы сплава AlNiGd в форме лент шириной 10 mm и толщиной $66 \pm 8 \mu\text{m}$ получали методом спиннингования расплава в защитной атмосфере [8], а сплава AlCrZrMo в форме чешуек длиной несколько сантиметров и толщиной $45 \pm 2 \mu\text{m}$ – методом центробежной фильтрации расплава на воздухе [10]. Как быстроохлажденные ленты, так и чешуйки сплавов AlNiGd и AlCrZrMo соответственно были относительно пластичными и без разрушения выдерживали загиб на 180° с практически нулевым радиусом.

Эксперименты по консолидации лент проводили методом КВД между двумя пуансонами (наковальнями Бриджмена) в форме усеченных конусов с плоскими поверхностями диаметром 5 mm. Обработку осуществляли при комнатной температуре и приложенном давлении 2 GPa со скоростью вращения нижнего подвижного пуансона 1 rpm. Деформации на угол 2π подвергали двухслойные образцы в форме дисков диаметром 5 mm, конечная толщина которых составляла $84 \pm 12 \mu\text{m}$ из лент сплава AlNiGd и $79 \pm 10 \mu\text{m}$ – из чешуек сплава AlCrZrMo. Величину истинной деформации кручения рассчитывали по соотношению [4]:

$$\gamma = \vartheta r / l, \quad (1)$$

где ϑ – угол поворота, rad; r – расстояние от центра образца; l – толщина деформированного образца.

Атомную структуру быстроохлажденных лент и деформированных образцов изучали методами рентгенографического анализа. Дифрактограммы снимали с помощью стандартного автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном кобальтовом излучении. Средние размеры кристаллитов рассчитывали с помощью соотношения Селякова–Шерера $L = \lambda / B \cos \theta$ [11], где λ – длина волны рентгеновского излучения, B и θ – соответственно физическая полуширина и угловое положение дифракционного максимума (111)-Al. Относительную долю кристаллической фазы X в частично закристаллизованном образце оценивали из соотношения $X = A_c / (A_c + A_a)$ [12], где A_c и A_a – площади от рассеяния кристаллической и аморфной фазами соответственно. Для изучения макроструктуры образцов использовали оптический микроскоп МИМ-7, оборудованный цифровой фотокамерой DC 300M для регистрации изображений в компьютере. Влияние деформации на механические свойства образцов оценивали по изменениям микротвердости H_{μ} , измеренной с помощью стандартного микротвердомера ПМТ-3. Испытания проводили под нагрузкой 0.49 N, время экспозиции составляло 10 s. Толщину лент, чешуек и консолидированных пластинок измеряли оптическим длинномером ИКВ-1 с точностью $\pm 1 \mu\text{m}$.

2. Результаты и обсуждение

Рентгенографические исследования недеформированных образцов показали (кривые 1 на рис. 1), что дифрактограммы ленты сплава AlNiGd имеют вид, характерный для аморфных сплавов, что согласуется с результатами работы [8]. Характер дифракционной картины быстроохлажденных чешуек сплава AlCrZrMo принципиально отличен (рис. 1, б) и, как следует из результатов проведенного анализа, она содержит линии нескольких фаз, наиболее интенсивными из которых являются рефлексы (111) и (200) ГЦК-твердого раствора на основе Al. Оценка размеров областей когерентного рассеяния в быстрозакристаллизованном образце по уширению линии (111) дала значение 128 ± 5 nm, а величина постоянной решетки твердого раствора составила 0.4048 nm. Эта величина близка к значению периода решетки чистого Al (0.4049 nm), однако, учитывая различное влияние легирующих элементов сплава на размер решетки Al, определить содержание легирующих элементов в решетке твердого раствора не представляется возможным. Тем не менее наличие на дифрактограмме дополнительной группы относительно слабых рефлексов свидетельствует о присутствии в структуре чешуек некоторого количества интерметаллических соединений, что согласуется с результатами, приведенными в работе [9] для гранул близкого по составу сплава, полученных закалкой со скоростью охлаждения порядка 10^5 K/s.

Измерения микротвердости, выполненные на свободной стороне лент AlNiGd и контактной поверхности чешуек сплава AlCrZrMo, дали значения 2.5 ± 0.2 GPa и 1.3 ± 0.1 GPa соответственно. Отметим, что первое значение H_{μ} несколько ниже приведенного в работе [8] для сплава с таким же номинальным составом, что, вероятно, обусловлено неконтролируемыми вариациями

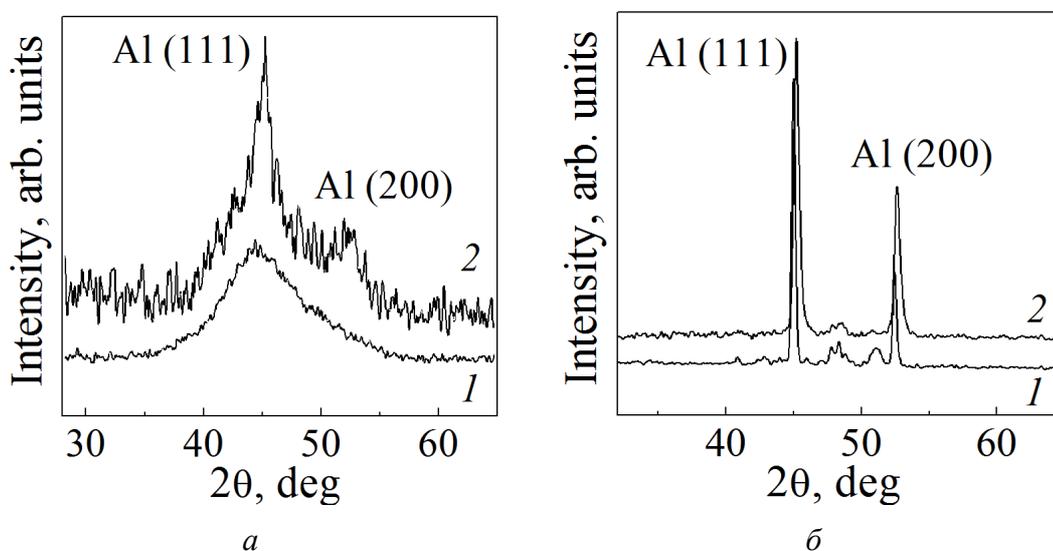


Рис. 1. Дифрактограммы быстроохлажденных лент сплавов Al₈₇Ni₈Gd₅ (а) и чешуек сплава Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3} (б) в исходном состоянии (1) и консолидированных дисков после деформации (2)

химического состава, возникающими вследствие взаимодействия расплава с кварцем в процессе приготовления сплава и литья лент. В отличие от этого значение микротвердости чешуек сплава AlCrZrMo практически совпадает с величиной H_{μ} гранул промышленного сплава 01419 на основе системы Al–Cr–Zr, закристаллизованных при скорости охлаждения порядка 10^5 K/s [9].

Максимальные значения истинных деформаций (на периферии консолидированных дисков), рассчитанные по соотношению (1), составили для аморфных лент 188, а для кристаллических чешуек – порядка 200. Следует отметить, что существенное снижение толщины деформированных дисков по сравнению с суммарной толщиной исходных образцов обусловлено не только приложенным давлением и деформацией, но и высокой степенью шероховатости свободных поверхностей быстроохлажденных материалов (как лент, так и чешуек), полученных односторонним охлаждением.

Рентгенографические исследования показали, что использованные в работе режимы деформации двухслойных пакетов вызвали заметные изменения аморфной структуры – формирование нанокристаллов Al, что проявляется в возникновении размытых отражений от плоскостей (111) и (200) на дифрактограмме деформированного образца (рис. 1,а, кривая 2). Анализ этой дифракционной картины показал, что средний размер нанокристаллов Al составляет 13 ± 1.5 nm, а их объемная доля – 21%. Следует отметить, что при термической обработке большинство металлических стекол на основе Al переходит в равновесное кристаллическое состояние в несколько стадий, на первой из которых формируются нанофазные композиты [2,8]. В частности, нанокompозитная структура, которая образовывалась в аморфном сплаве Al₈₇Ni₈Gd₅ на первой стадии кристаллизации после нагрева до 573 K, содержала 38% нанокристаллов Al со средним размером 16 nm [8]. Из сказанного следует, что деформация пакета аморфных лент сплава AlNiGd приводит к частичной нанокристаллизации.

Как отмечалось выше, формирование наномасштабных кристаллов в процессе интенсивной пластической деформации наблюдалось во многих аморфных сплавах на основе Al [6,7]. В частности, в работе [13] установлено, что кручение под давлением 4 GPa ленты сплава аналогичного состава Al₈₇Ni₈Gd₅ приводит к образованию нанокompозитной структуры со значительно более мелкими (6 nm) нанокристаллами Al, размер которых не зависит от степени деформации (от 1 до 5 оборотов пуансона), однако с более высокой их долей, возрастающей от 23 до 26%. Ввиду того, что прочностные свойства нанофазных композитов существенно определяются структурными параметрами, влияние режимов деформации на структуру должно быть предметом дальнейших систематических исследований.

В отличие от ленты AlNiGd с аморфной структурой в пакете из чешуек сплава AlCrZrMo после деформации не наблюдаются кардинальные изменения кристаллической структуры. Из сравнения дифрактограмм, приведенных на рис. 1,б, следует, что основные изменения картин, обусловленные

деформацией, заключаются в увеличении ширины рефлексов как твердого раствора, так и интерметаллических соединений. В предположении, что уширение обусловлено измельчением областей когерентного рассеяния (вероятнее всего, размеров дендритных ячеек [9]), оценка их средних размеров дала значение 44 ± 2 nm, что практически в три раза меньше, чем в недеформированных образцах. Кроме того, в деформированном образце линии твердого раствора смещены примерно на 0.2 угловых градуса в сторону больших углов (рис. 1,б) по сравнению с образцом в исходном состоянии, что соответствует уменьшению постоянной решетки от 0.4048 до 0.4035 nm. Этот результат свидетельствует, вероятнее всего, об уменьшении концентрации в твердом растворе циркония – единственного легирующего элемента, атомный радиус которого больше радиуса атома Al [14].

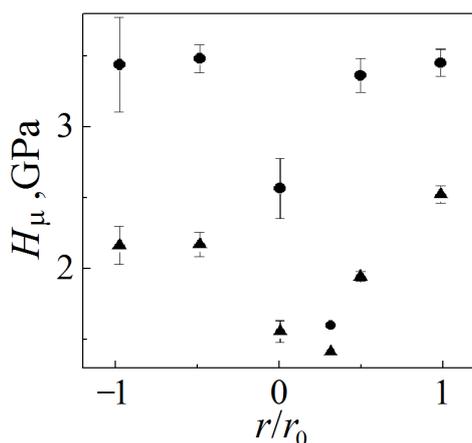


Рис. 2. Микротвердость деформированных дисков из аморфных лент сплава AlNiGd (●) и чешуек сплава AlCrZrMo (▲) с кристаллической структурой в зависимости от расстояния от центра диска (r_0 – радиус диска)

Наблюдаемые структурные изменения образцов с аморфной и кристаллической структурами, вызванные деформацией, приводят к изменению микротвердости, результаты измерения которой представлены на рис. 2. Учитывая, что, согласно соотношению (1), истинная деформация пропорциональна расстоянию от оси вращения, измерения H_{μ} осуществляли в центре диска, на его периферии и на расстояниях примерно 2.5 mm от центра по двум направлениям. Усредненные результаты измерений (рис. 2) показывают, что твердость пластинок возрастает от центра к периферии, т.е. с увеличением степени деформации. В частности, в диске из сплава AlCrZrMo H_{μ} изменяется от 1.54 до 2.1 GPa, а в образце из аморфных лент – от 2.56 до 3.34 GPa, т.е. возрастает на 36 и 30.5% соответственно. Как следует из приведенных данных, твердость в центре деформированных дисков несколько выше H_{μ} лент и чешуек. Это означает, что в реальных экспериментальных условиях центральная часть образца также деформируется, но с более низкой степенью, что характерно для метода КВД [4].

Сопоставление описанных изменений H_{μ} с результатами структурных исследований позволяет предположить, что упрочняющий эффект в деформированных кристаллических чешуйках обусловлен диспергированием структурных составляющих сплава (твердого раствора и интерметаллидов) и, ве-

роятно, увеличением относительного количества дисперсных вторичных кристаллов интерметаллидов, выделившихся из твердого раствора. Для более строгого обоснования механизмов упрочнения в изученных материалах необходимы дополнительные углубленные структурные исследования.

Как отмечалось выше, деформированные двухслойные образцы имели форму дисков диаметром 5 мм, толщина которых была меньше удвоенных толщин исходных лент и чешуек. Несмотря на отсутствие внешних признаков расслоения, представлялось интересным установить степень консолидации слоев в зависимости от приложенной деформации. Для этой цели диски разрушали вдоль линии диаметра и проводили металлографические исследования поверхностей разрушения. Результаты показали, что приложенные степени деформации вызывают консолидацию периферических зон дисков, в то время как в центральной части остаются разделенные слои (правая часть снимка на рис. 3). Оценки диаметров областей, в которых сохраняется расслоение, показали, что они составляют 1.4 мм в образце из аморфных лент сплава AlNiGd и 0.644 мм – в образце из кристаллических чешуек сплава AlCrZrMo. Подстановка величин радиусов этих областей в уравнение (1) показала, что минимальные (критические) значения деформаций γ_{cr} , необходимых для консолидации аморфных лент AlNiGd, составляют 52.6, а консолидация чешуек происходит при заметно более низких (25.6) степенях деформации. Ввиду практически в 2 раза более низкого уровня прочностных характеристик (пропорциональных микротвердости) образцов с кристаллической структурой полученное соотношение значений критических деформаций представляется разумным.

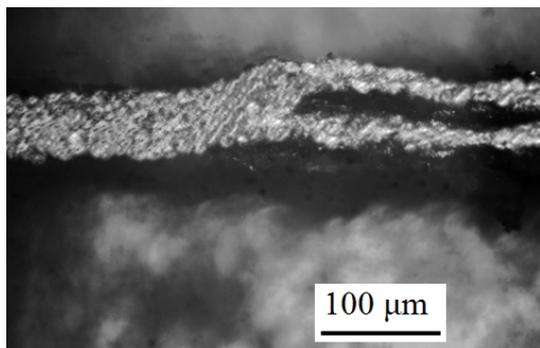


Рис. 3. Макроструктура центральной части сечения деформированного двухслойного диска из аморфных лент сплава AlNiGd

Отметим, что оценка γ_{cr} для консолидации аморфных лент качественно согласуется с результатами работы [6], авторы которой в образцах из порошков размолотых аморфных лент сплавов AlNiCo(Y,Ce,Gd), деформированных кручением на 1 оборот ($\gamma_{max} = 180$), наблюдали наличие пористости, которая исчезала после кручения на 5 оборотов. Из сказанного следует, что для получения методом КВД полностью консолидированных дисков из быстроохлажденных сплавов на основе Al с неравновесными аморфной и кристаллической структурами необходимы дальнейшие эксперименты с использованием более высоких давлений и степеней деформации.

Выводы

Эксперименты по применению метода КВД для консолидации двухслойных пакетов лент сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ с аморфной структурой и чешуек сплава $Al_{95.3}Cr_{2.7}Zr_{0.7}Mo_{1.3}$ с кристаллической показали, что:

- максимальная истинная деформация $\gamma = 188\text{--}200$, создаваемая за 1 оборот пуансона под давлением 2 GPa, приводит к формированию дисков, толщина которых на 12–36% меньше удвоенной толщины исходных материалов;
- деформация лент сплава $AlNiGd$ приводит к частичной нанокристаллизации аморфной матрицы – формированию нанокристаллов Al со средним размером 13 nm и объемной долей 21%;
- деформация чешуек сплава $AlCrZrMo$ вызывает существенное уменьшение областей когерентного рассеяния (от 128 до 44 nm) и понижение степени насыщенности твердого раствора;
- микротвердости, измеренные вдоль диаметров деформированных дисков, возрастают от центра к периферии и достигают значений соответственно 3.34 и 2.1 GPa в сплавах $AlNiGd$ и $AlCrZrMo$, что соответственно на 30.5 и 60% выше значений H_c исходных недеформированных образцов;
- оцененные по макроструктуре сечений дисков критические значения деформаций по использованным в работе режимам КВД, необходимые для консолидации аморфных лент сплава $AlNiGd$ и кристаллических чешуек сплава $AlCrZrMo$, составляют 52.6 и 25.6 соответственно.

1. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
2. A. Inoue, H. Kimura, J. Light Met. **1**, 31 (2001).
3. B.J. Yang, W.Y. Lu, J.L. Zhang, J.O. Wang, E. Ma, Sci. Reports **7**, 11053 (2017).
4. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Progr. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
5. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
6. A.R. Yavari, W.J. Botta Filho, C.A.D. Rodrigues, C. Cardoso, R.Z. Valiev, Scripta Mater. **46**, 711 (2002).
7. Zs. Kovács, P. Henits, L.K. Varga, E. Schafler, Á. Révész, J. Alloys Compd. **561**, 5 (2013).
8. В.В. Маслов, В.И. Ткач, В.К. Носенко, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.В. Максимов, Е.С. Сегида, Металлофиз. новейшие технол. **33**, 663 (2011).
9. В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров, Быстрозакристаллизованные алюминевые сплавы, ВИЛС, Москва (1995).
10. В.В. Коваленко, А.Ф. Полеся, Н.В. Веселовская, в сб.: Рост и дефекты металлических кристаллов, Наукова думка, Киев (1972), с. 431–437.
11. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСиС, Москва (2002).
12. P. Wesseling, B.C. Ko, J.J. Lewandowski, Scripta Mater. **48**, 1537 (2003).
13. A. Aronin, A. Budchenko, D. Matveev, E. Pershina, V. Tkatch, G. Abrosimova, Rev. Adv. Mater. Sci. **46**, 53 (2016).
14. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства, Самсонов (ред.) Металлургия, Москва (1976).

A.I. Limanovskii, V.N. Sayapin, V.M. Tkachenko, E.A. Svyrydova,

S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, S.V. Terekhov, V.I. Tkatch

CONSOLIDATION OF RIBBON SAMPLES OF THE AL-BASED ALLOYS CHARACTERIZED BY AMORPHOUS AND CRYSTALLINE LATTICES BY HIGH-PRESSURE TORSION TECHNIQUE

The structure and the mechanical properties of the disk-shaped samples of 5 mm in diameter have been investigated by X-ray diffraction, optical microscopy and microhardness measurements. The samples are obtained by high pressure torsion (HPT) of two-layer packages of rapidly cooled crystalline flakes of the $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$ alloy and the ribbons of amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. It has been established that an increase in the hardness of the disks deformed under true deformation of about 190–200 is caused by partial nanocrystallization of the amorphous phase and solid solution grain refinement, respectively. The minimal degree of true deformation required for material consolidation are found to be 52.6 and 25.6 for the amorphous AlNiGd ribbons and the AlCrZrMo flakes with crystalline structure, respectively.

Keywords: non-equilibrium structural states, mechanical properties, consolidation, high pressure torsion, structure

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the rapidly cooled $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ ribbons (*a*) and the $\text{Al}_{95.3}\text{Cr}_{2.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Mo}_{1.3}$ flakes (*b*) in as-prepared state (1) and the consolidated disks after deformation (2)

Fig. 2. Microhardness of the deformed crystalline-structured disks made of the amorphous AlNiGd ribbons (●) and the AlCrZrMo flakes (▲) as a function of the distance from the disc center (r_0 is the disk radius)

Fig. 3. Macrostructure of the central part of the cross section of the deformed two-layer disc made of the amorphous AlNiGd ribbons

PACS: 05.70.Ce

Ю.Д. Заворотнев¹, Л.С. Метлов^{1,2}, А.Ю. Захаров³, Е.Ю. Томашевская⁴

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

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

²Донецкий национальный университет

³Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, РФ

⁴Донецкий педагогический институт

Статья поступила в редакцию 16 апреля 2019 года

С помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау рассмотрены высокосимметричные кристаллы при наложении пластической деформации кручением. Изучены эффекты, возникающие при учете предыстории.

Ключевые слова: параметр порядка, предыстория, пластическая деформация кручением

Введение

В настоящее время мегапластической деформации подвергаются не только поликристаллические металлы, но также сплавы с эффектом памяти формы [1], сплавы, претерпевающие фазовые переходы и расслоения [2], а также находящиеся в аморфном состоянии или аморфизирующиеся [3,4]. При этом в материале наряду с процессами генерации и аннигиляции дефектов [5] могут происходить изменения фазового и компонентного состава, магнитного и структурного упорядочения и разупорядочения. Классическая теория фазовых переходов основывается на тезисе существования идеально симметричных кристаллов, относительно которых влиянием структурных дефектов, обязательно присутствующих в реальных телах, либо пренебрегают, либо учитывают в нижайшем приближении [6].

В то же время при мегапластической деформации плотность структурных дефектов становится настолько высокой, что их воздействием невозможно пренебречь, поскольку они искажают симметрию фаз по обе стороны фазового перехода и меняют энергетику материала [7]. В частности, большой интерес вызывает взаимовлияние симметричных параметров порядка (ПП) и плотностей структурных дефектов при деформации кручением под давлением [8].

При объемной [10] и поверхностной обработках интерметаллического соединения Fe₃Al методом механического поверхностного трения [9] выявлен непростой немонотонный характер поведения параметров. В частности, об-

наружены падение величины структурного ПП практически до нулевых значений и последующее его возрастание с выходом на стационарное значение (см. рис. 2 в [10]). Исследованию возможного механизма такого проявления и посвящена настоящая статья.

Теория

Пусть в кристалле при некоторой температуре произошел структурный фазовый переход второго рода и возникло новое состояние (с центром или без центра инверсии), характеризуемое структурным векторным ПП \mathbf{q} . Этот вектор является линейной комбинацией смещений ионов элементарной ячейки и преобразуется по некоторому неприводимому представлению высокосимметричной группы кристалла.

Пусть к кристаллу приложен крутящий момент величиной \mathbf{M} (аксиальный вектор), направленной по оси OZ . Тогда ПП можно считать функцией от текущего числа оборотов N , т.е. $\mathbf{q} = \mathbf{q}(N)$. При малых долях N (0.01–0.02) система находится в упругой области деформаций, и зависимость между моментом \mathbf{M} и числом оборотов N можно аппроксимировать линейным законом Гука. При больших N материал начнет деформироваться пластически, доля упругой деформации снизится, а при выходе на стационарный режим упругая часть деформации станет постоянной и не будет зависеть от полного числа оборотов N .

Все эти закономерности можно аппроксимировать следующей функцией:

$$|\mathbf{M}| = \alpha_1 \text{th}(\alpha_2 N) \quad (1)$$

с двумя подгоночными параметрами α_1 и α_2 , которые определяются экспериментально. Зависимость (1), кроме того, следует из расчетов методами эволюционной неравновесной термодинамики [5].

Согласно (1) при больших N кристалл входит в режим стабилизации (стационарное состояние), и при дальнейшем повышении N вклад упругой части становится неизменным. В этом случае величина модуля крутящего момента \mathbf{M} не зависит от N и является постоянной.

Поставленную задачу будем решать в приближении постоянства модуля ПП с помощью феноменологической теории Ландау. В расчетах будем учитывать предысторию, т.е. предыдущие временные состояния образца. Отметим, что при постоянной скорости кручения угол поворота (число поворотов) прямо пропорционален времени, иными словами, фактически N играет роль времени.

Наложение крутящего момента приводит к возникновению в кристалле длиннопериодической спиральной сверхструктуры, т.е. появляется пространственная неоднородность, которую можно описать производными по координатам от компонент структурного ПП. Поскольку исследуемый кристалл высокосимметричный с центром инверсии [10], симметрия кристалла не допускает существования инвариантов Лифшица. Их появление в разложении плотности неравновесного термодинамического потенциала может

быть связано с включением внешних полей (магнитного, электрического, упругого) [11]. Следовательно, эти инварианты в неравновесном термодинамическом потенциале должны иметь множитель, который изменяет знак при инверсии.

Поскольку ось кручения направлена по оси OZ , выражение M_z^s при любой степени s не может быть таким множителем. Поэтому в высокосимметричных кристаллах, у которых компоненты вектора преобразуются по разным строкам одного неприводимого представления, инвариантами в потенциале Φ_{el} будут только квадраты первых и вторых производных от компонент ПП. В низкосимметричных кристаллах, у которых отдельные компоненты вектора преобразуются по одному и тому же одномерному неприводимому представлению, инвариантами в потенциале Φ_{el} будут произведения первых и вторых производных от разных компонент структурного ПП.

Для обобщения данных, полученных при дальнейшем рассмотрении, выпишем также потенциал Φ_{el} для кристаллов без центра инверсии с инвариантами Лифшица. При изучении спиральной структуры для упрощения задачи будем предполагать, что модуль структурного ПП не зависит от угла поворота в плоскости, перпендикулярной к оси кручения. Необходимо отметить, что подобные потенциалы для аналогичных задач приведены в [12,13]. С учетом вышесказанного можно записать три выражения для плотности неравновесного термодинамического потенциала в виде

$$\Phi_1 = \frac{b_1}{2} q^2(N) + \frac{b_2}{4} q^4(N) + \frac{b_3}{6} q^6(N) + \gamma_1 M^s \left(\left(\frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} \right)^2 \right) + \gamma_2 M^r \left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + q^2(N) \frac{1}{\Delta N} \int_{N-\Delta N}^N A(x) q^2(x) dx + \Phi_{el}, \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \frac{b'_1}{2} q^2(N) + \frac{b'_2}{4} q^4(N) + \frac{b'_3}{6} q^6(N) + \gamma'_1 M^s \left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \frac{\partial q_y}{\partial z} \right) + \gamma'_2 M^r \left(\frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} \right) + q^2(N) \frac{1}{\Delta N} \int_{N-\Delta N}^N A(x) q^2(x) dx + \Phi_{el}, \quad (3)$$

$$\Phi_3 = \frac{b''_1}{2} q^2(N) + \frac{b''_2}{4} q^4(N) + \frac{b''_3}{6} q^6(N) + \gamma''_1 M^s \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma''_2 M^r \left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + q^2(N) \frac{1}{\Delta N} \int_{N-\Delta N}^N A(x) q^2(x) dx + \Phi_{el}, \quad (4)$$

где $\gamma_i (i=1,2)$, $\gamma'_i (i=1,2)$, $\gamma''_i (i=1,2)$, $b_i (i=1,2,3)$, $b'_i (i=1,2,3)$, $b''_i (i=1,2,3)$ – феноменологические постоянные; r – четная степень. Слагаемые с произ-

водными описывают возникающую в результате кручения спиральную структуру. Предпоследние слагаемые в (2)–(4) учитывают предысторию, множитель $A(x)$ задает закон распределения взаимодействия при предыстории. В частности, могут учитываться все или часть предыдущих состояний, а также скорость уменьшения величины взаимодействия, показывающая, насколько быстро уменьшается вес предыдущих состояний.

Возможные законы распределения, рассматриваемые в настоящей работе, представлены на рис. 1. Необходимо отметить, что для ступенчатой (кривая 1), эллиптической (кривая 2) и прямолинейной (прямая 3) функций величина предыстории меньше, чем максимальное значение числа оборотов. Это означает, что до некоторого значения N_1 учитываются все предыдущие состояния. Затем первоначальные состояния начинают последовательно выпадать из рассмотрения. Исключением из правила является экспоненциальное распределение (кривая 4), при котором учитываются все предыдущие состояния. Необходимо отметить недостаток прямолинейного распределения, в котором вес предыдущих состояний одинаков. Во всех остальных распределениях более близкие по «времени» состояния имеют большее влияние на текущее состояние.

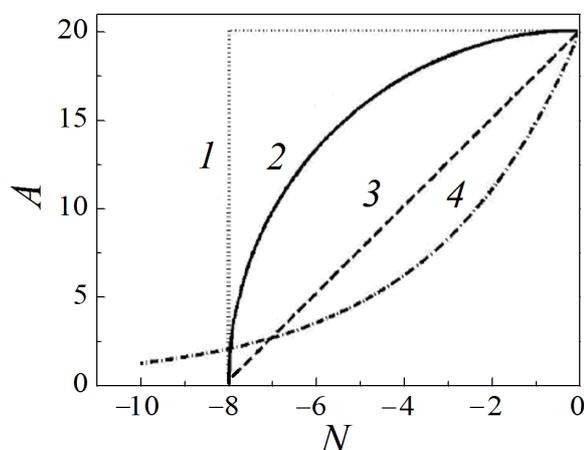


Рис. 1. Способы учета предыстории с помощью ступенчатой (кривая 1), эллиптической (кривая 2) и прямолинейной (прямая 3) функций; 4 – экспоненциальное распределение, учитывающее все предыдущие состояния. Величины A и N даны в относительных единицах

Потенциал Φ_{el} содержит два слагаемых. Первое – потенциал внутрикристаллического упругого взаимодействия, зависящий от инвариантов, составленных из компонент тензора упругости, которые являются макроскопическими параметрами порядка. Второе слагаемое описывает взаимодействие микро- и макроскопического ПП. Явный вид этих слагаемых для разных групп симметрии неоднократно приводился в литературе, в частности в [14,15]. Тензор деформации ε_{ij} симметричен. Согласно [16] для кубической группы симметрии инвариантами симметричного тензора являются следующие комбинации:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \\
 R_2 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_3 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_4 &= \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2, \\
 R_5 &= \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{yz}^2, \\
 R_6 &= \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{yz}^2, \\
 R_7 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{yz}^2, \\
 R_8 &= \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{yz}^2, \\
 R_9 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{yz}^2\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2.
 \end{aligned} \tag{5}$$

В настоящей работе предполагаем, что в кристалле произошел фазовый переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную, такую, что в ней отличны от нуля только диагональные компоненты симметричного тензора деформации, а недиагональные равны нулю. Однако последние появляются при наложении пластической деформации кручением. Следовательно, каждый инвариант, содержащий хотя бы один недиагональный компонент тензора деформации, должен входить в потенциал с множителем M^2 . В итоге

$$\Phi_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \beta_i R_i^2 + M^2 \frac{1}{2} \sum_{i=4}^9 \beta_i R_i^2 + q^2 \left(\sum_{i=1}^3 \gamma_i R_i + M^2 \sum_{i=4}^9 \gamma_i R_i \right). \tag{6}$$

Далее находим равновесные значения компонент тензора упругости как функций от $q(N)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi_{el}}{\partial R_i} = R_i \beta_i + q^2 \gamma_i = 0; (i = 1-3); &\Rightarrow R_i = -\frac{q^2 \gamma_i}{\beta_i}, \\
 \frac{\partial \Phi_{el}}{\partial R_i} = M^2 R_i \beta_i + q^2 \gamma_i = 0; (i = 4-9); &\Rightarrow R_i = -\frac{q^2 \gamma_i}{\beta_i M^2}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

После подстановки (7) в (2) получаем неравновесный термодинамический потенциал без слагаемого Φ_{el} , аналогичный выражению (2) [14]. В результате появляются новые коэффициенты разложения, и новый коэффициент разложения при четвертой степени имеет вид $\frac{\beta_2^*}{4} (1 + BM^2)$, где

$$\frac{\beta_2^*}{4} = \frac{\beta_2}{4} - \sum_{i=1}^3 \frac{\gamma_i^2}{2\beta_i} - \sum_{i=4}^9 \frac{\gamma_i^2}{\beta_i}, \quad B = \frac{\sum_{i=4}^9 \frac{\gamma_i^2}{2\beta_i}}{\frac{\beta_2}{4} - \sum_{i=1}^3 \frac{\gamma_i^2}{2\beta_i} - \sum_{i=4}^9 \frac{\gamma_i^2}{\beta_i}}. \tag{8}$$

Будем искать решение соответствующих уравнений Эйлера:

– для потенциалов (2), (4)

$$q_x = q(N) \cos(kz), \quad q_y = q(N) \sin(kz), \quad (9)$$

– для потенциала (3)

$$q_x = q(N) e^{ikz}, \quad q_y = q(N) e^{-ikz}, \quad (10)$$

где k – модуль вектора распространения. После подстановки (5) и (6) в (2)–(4) и дифференцирования полученных выражений по k во всех случаях имеем

$$k = -\left(M^{s-r} \gamma_1\right) / (2\gamma_2). \quad (11)$$

После подстановки (7) и его аналогов в соответствующие уравнения для модуля структурного ПП имеем одинаковые выражения. Следовательно, фактически полученные ниже результаты будут качественно одинаковыми для кристаллов как с центром, так и без центра инверсии. Согласно оценкам, приведенным в [17], $s-r \geq 4$. В настоящей работе принято $s=6$, $r=2$. Решения уравнения состояния находили с помощью пакета MatLab.

Обсуждение результатов

Предыстория не учитывается. В этом случае $A(x)=0$. В результате конкуренции слагаемого четвертой степени по q в (1), с одной стороны, и слагаемых с первой производной в (1) – с другой, получается решение уравнения состояния в виде, представленном графически на рис. 2. Резкое уменьшение значения ПП при малых величинах N с математической точки зрения связано с быстрым ростом коэффициента $(1+BM^2)b_2$. При этом свободный член уравнения состояния, обусловленный наличием инвариантов Лифшица, остается практически незначительным. Затем с ростом N скорость

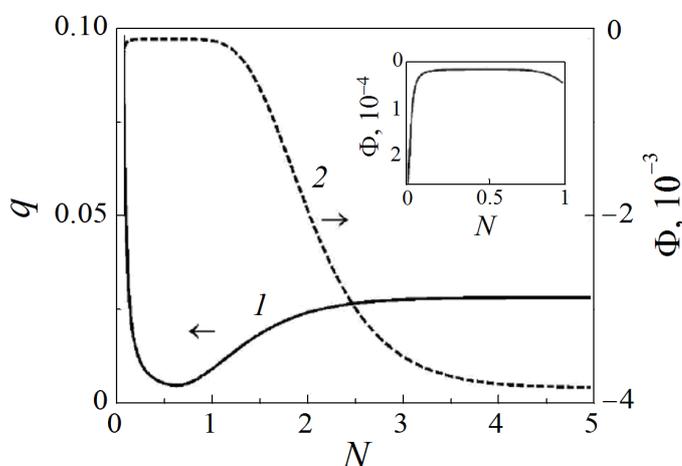


Рис. 2. Зависимости от количества оборотов при кручении без учета предыстории: 1 – структурного ПП, 2 – плотности потенциала. На вставке – начальный участок кривой 2

изменения коэффициента $(1 + BM^2)b_2$ в связи с увеличением вклада пластической составляющей начинает уменьшаться, а вклад конкурирующих слабых резко возрастает, что приводит к повышению модуля ПП и появлению минимума на кривой I . Однако при таких величинах N скорость роста упругой составляющей начинает резко падать, и система входит в режим стабилизации, при котором значения $M(N)$ и $q(N)$ постоянны.

С физической точки зрения каждое устойчивое состояние кристалла характеризуется некоторым минимумом энергии. При высоких температурах глобальный минимум имеет высокосимметричное состояние. С понижением температуры более низкую энергию имеет низкосимметричная фаза, в которую система переходит с помощью фазового перехода либо первого, либо второго рода. При наложении деформации кручением с малыми значениями момента ее упругая составляющая повышает энергию системы (кривая на вставке рис. 2). В результате минимумы высоко- и низкосимметричных фаз начинают сближаться, и в системе становится выгодным обратный переход в высокосимметричное состояние, что и приводит к уменьшению модуля ПП. При дальнейшем увеличении N согласно (1) вклад упругой составляющей ослабевает. В результате энергия кристалла начинает понижаться и модуль ПП растет. Это означает возврат системы в низкосимметричное состояние. После выхода в стабилизационный режим вклад упругой составляющей не изменяется, энергия системы фиксируется, что приводит к независимости значения модуля ПП от числа оборотов.

Учет предыстории. Зависимость конкретного состояния от предыстории может быть различна. Рассмотрим пять случаев.

1. Функция $A(x) = \text{const} \neq 0$, $\Delta N = N$. Это требование означает, что учитывается вся предыстория, причем влияние всех предыдущих состояний на данное одинаково. В результате график зависимости $q(N)$ имеет вид, аналогичный представленному на рис. 2. Однако в режиме стабилизации, в отличие от случая без учета предыстории, имеет место слабое уменьшение величины модуля ПП. С физической точки зрения при наложении деформации кручением и учете предыстории энергия низкосимметричной фазы в результате взаимодействия с предыдущими состояниями повышается еще больше. Если принимается во внимание вся предыстория с одинаковой силой связи, то после выхода в режим стабилизации энергия системы растет, что и приводит к уменьшению величины модуля ПП.

2. Функция $A(x) = \text{const} \neq 0$ при $\Delta N < N$. В этом случае с одинаковой силой учитывается влияние только ΔN предшествующих состояний (см. рис. 1, кривая I). В результате исключения из учета быстро уменьшающихся значений $q(N)$ после выхода в режим стабилизации зависимость модуля $q(N)$ становится колебательной с быстро затухающей амплитудой (рис. 3, кривая I). Чем меньше состояний учитывается в предыстории, тем более сглаженной становится кривая $q(N)$ в области стабилизации. Минимум в этой области обусловлен учетом в предыстории колоколообразного максимума кривой

$q(N)$. Разность числа оборотов, при которых достигаются минимум и максимум, не совпадает с числом учета предыстории. Это объясняется конкуренцией между спадающим участком кривой $q(N)$ без учета предыстории и вкладом от взаимодействия с состояниями на участке максимума. Затем после исключения из предыстории быстро меняющихся состояний суммарная энергия начинает уменьшаться, что приводит к относительно малому росту зависимости $q(N)$ и в конечном итоге – к постоянству его значения.

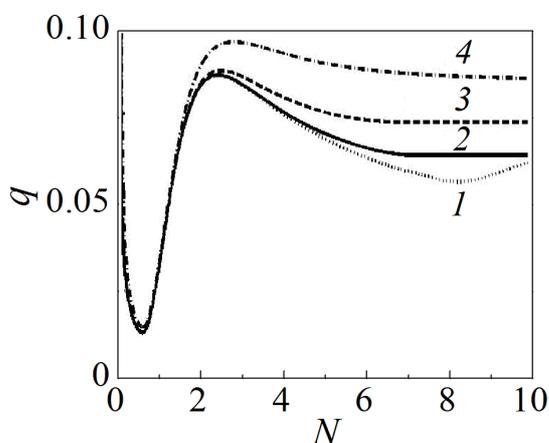


Рис. 3. Зависимости структурного ПП при различных законах учета предыстории. Решения 1–4 отвечают учету соответствующих функций на рис. 1

3. Функция $A(x)$ уменьшается по линейному закону, причем $\Delta N < N$ (см. рис. 1, кривая 3). При этом исключение начальных быстро меняющихся состояний слабо влияет на поведение ПП. Стабилизационный режим достигается быстрее, чем в предыдущем случае (рис. 3, кривая 3).

4. Функция $A(x) = \eta_1 \exp(-\eta_2 \Delta N)$, где η_1, η_2 – феноменологические постоянные. Такой вид взаимодействия свидетельствует о том, что на определенное состояние оказывают влияние все предшествующие, но их вес уменьшается по экспоненциальному закону. Чем больше значение ΔN , тем слабее вклад начальных состояний. В результате получаем представленную на рис. 3 (кривая 4) зависимость $q(N)$. В этом случае имеет место плавный переход к постоянному значению $q(N)$ в режиме стабилизации. При экспоненциальной зависимости предыстории поведение $q(N)$ похоже на аналогичную зависимость при линейно уменьшающейся силе связи распределения, однако имеет место более высокое значение модуля ПП в режиме стабилизации.

5. Функция $A(x)$ в виде четверти эллипса в первой полуплоскости (рис. 1, кривая 2). Для этого случая график зависимости $q(N)$ представлен на рис. 3 (кривая 2). В отличие от случая 4 имеет место более сильная зависимость конкретного состояния от предыстории, но при этом происходит резкое исключение начальных состояний. Такой результат имеет наиболее оптимальное соответствие с экспериментальным графиком работы [9].

При эллиптической зависимости предыстории от числа оборотов малый участок возрастания $q(N)$ также возникает, несмотря на резкое уменьшение веса начальных состояний. Если вклад в предысторию включает участок от нуля до значения, превышающего максимум горба, то при значениях N , со-

ответствующих началу исключения предыстории, появляется горизонтальный участок. Если вклад дают состояния от нуля до значения меньше максимума горба, то такой участок не появляется.

В заключение необходимо отметить, что при выборе $s = 8$ (и более) и $r = 2$ растет разность значений ПП в режиме стабилизации и его минимального значения, что плохо согласуется с экспериментальными данными [10]. Аналогичная картина наблюдается и при увеличении r . Если $s = 5$ и менее, то исчезает минимум и функция $q(N)$ становится монотонно убывающей.

Выводы

1. С помощью феноменологической теории Ландау удалось объяснить изменение величины ПП при наложении на кристалл интенсивной деформации кручением и появление минимума на данной зависимости.

2. Показано, что возникновение локального максимума перед выходом в стабилизационный режим обусловлено учетом предыстории.

1. *Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.В. Weber*, ФТТ **53**, 89 (2011).
2. *I.K. Razumov, Yu.N. Gornostyrev, A.Ye. Yermakov*, Rev. Adv. Mater. Sci. **18**, 757 (2008).
3. *R.V. Sundeeva, A.M. Glezer, A.P. Menushenkov, A.V. Shalimova, O.V. Chernysheva, N.V. Umnova*, Mater. & Design **135**, 77 (2017).
4. *А.М. Глезер, Л.С. Метлов, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова*, Письма в ЖЭТФ **105**, 311 (2017).
5. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
6. *T. Castán, E. Vivas, L. Mañosa, A. Planes, A. Saxena*, in: Magnetism and Structure in Functional Materials (Springer Series in Material Science 79), A. Planes, L. Mañosa, A. Saxena (Eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heldelberg (2005), p. 27–48.
7. *Л.С. Метлов*, Вестник Луганского национального университета № 5(11), 88 (2018).
8. *Ю.Д. Заворотнев, А.Ю. Захаров, Л.С. Метлов*, ФТТ **59**, 226 (2017).
9. *J. Ren, D. Li, P. Xu*, J. Mater. Eng. Perform. **23**, 308 (2014).
10. *А.М. Глезер, I.A. Timshin, I.V. Shchetinin, M.V. Gorshenkov, R.V. Sundeev, A.G. Ezhova*, J. Alloys Compd. **744**, 791 (2018).
11. *В.Г. Барьяхтар, Д.А. Яблонский*, ФТТ **24**, 2522 (1982).
12. *Ю.А. Изюмов*, УФН **144**, 439 (1984).
13. *Ю.Д. Заворотнев, Е.Г. Пашинская, Е.Ю. Томашевская*, ФТВД **27**, № 3, 32 (2017).
14. *И.М. Витебский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский*, ФТТ **23**, 215 (1981).
15. *A.V. Vasil'iev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
16. Э. Спенсер, Теория инвариантов, Мир, Москва (1974).
17. *Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova*, JMMM **349**, 244 (2014).

Yu.D. Zavorotnev, L.S. Metlov, A.Yu. Zakharov, E.Yu. Tomashevskaya

ANOMALOUS BEHAVIOR OF THE STRUCTURAL ORDER PARAMETER UNDER PLASTIC DEFORMATION BY TWISTING

High-symmetry crystals subjected to plastic deformation by twisting are studied with using Landau phenomenological theory of phase transitions. The pre-history effects are analyzed.

Keywords: order parameter, pre-history, plastic deformation by twisting

Fig. 1. Methods of account for pre-history by a step (curve 1), elliptic (curve 2) and linear function (curve 3), respectively; 4 – exponential distribution including all the preceding states. Parameters A and N are in arbitrary units

Fig. 2. Revolution number dependences at twisting without pre-history accounted: 1 – structural order parameter (OP), 2 – potential density. In the inset: the initial part of curve 2

Fig. 3. Structural OP at different laws of pre-history account. Solutions 1–4 are associated with the same functions in Fig. 1

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

С.В. Терехов

РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНОМ СПЛАВЕ
 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$: ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ
И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2019 года

По экспериментальным данным для объемной доли кристаллитов в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ уточнены зависимости параметров ранее предложенной модели идеальных фаз от скорости нагрева q образца. Продемонстрировано хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными температурными и временными зависимостями объемной доли кристаллической фазы. Предложена «диффузионная» модель процесса перехода в кристаллическое состояние. Показано, что рост сферического зародыша описывается кинетическим уравнением, решениями которого являются стационарная функция и функция с автомодельным аргументом. Установлено условие достижения температуры, при которой наблюдается максимум скорости фазового превращения.

Ключевые слова: объемная доля, кристаллическая фаза, параметр порядка, химический потенциал, энергия Гиббса, температура, аморфный сплав

1. Введение: модель идеальных фаз

Простейшие теории фазовых переходов используют термодинамический метод и не учитывают микроскопическое строение системы. Поэтому фазовый переход, обусловленный особенностями поведения термодинамической характеристической функции в особой (критической) точке, называют четким (точечным) фазовым переходом. При выделении или поглощении тепла, отсутствии в критической точке структурных различий между фазами наблюдается фазовый переход первого рода. При различии симметрий двух сосуществующих фаз выделение новой фазы описывается как фазовый переход второго рода. Однако для реальных материалов, в которых наблюдается кооперативное поведение компонентов системы, такое разделение фазовых переходов является чисто условным. Кроме того, они протекают в некотором интервале тех или иных величин (температур, давлений, времен и т.д.). Поэтому во второй половине XX в. они были объединены под общим названием «размытые фазовые переходы».

В силу растянутости размытого фазового перехода при его реализации удается проследить кинетику смены фаз и аномальность поведения некото-

рых свойств системы, получить новую информацию о структуре вещества и наблюдать целый ряд интересных физических явлений, которые при осуществлении точечных фазовых переходов скрыты более интенсивными феноменами. Поэтому теоретические и (тем более) экспериментальные исследования размытых фазовых переходов не только вызывают познавательный интерес, но и имеют большое прикладное значение для применения установленных закономерностей при разработке различных сенсоров, автоматических устройств и технических установок.

В работе [1] была предложена термодинамическая модель аморфного сплава, содержащего две фазы, одна из которых состоит из локальных областей с упорядоченным расположением частиц (кристаллиты), а другая – из малых областей с хаотическим разбросом атомов в пространстве (аморфная матрица). Предположение об отсутствии дальнедействующего взаимного влияния областей позволяет говорить об идеальных фазах (модель идеальных фаз). Ситуация трехфазного состояния сплава, когда локальные области с отсутствием частиц были объединены в единую «фазу пустоты», была исследована в работе [2]. Дискретизация объема «фазы пустоты» позволила ввести новые квазичастицы – «кавитоны» (кавитонная модель: вакансия в кристаллической решетке является частным случаем кавитона). Было изучено их поведение в случаях, когда «фаза пустоты» находится в термодинамическом равновесии или в неравновесном состоянии. Локально-равновесные кавитоны не влияют на энергию Гиббса аморфного сплава, а локально-неравновесные квазичастицы усложняют схему расчета без существенного повышения точности совпадения теоретических расчетов с экспериментальными данными [3] по объемной доле кристаллитов в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Также в работах [1,2] была продемонстрирована адекватность теоретических представлений и экспериментальных данных [3] по зависимостям объемной доли кристаллической фазы и скорости фазового превращения от температуры.

Отметим, что в рамках модели [1] получены более простые соотношения, которые описывают температурные и временные зависимости объемных долей фаз и скоростей фазовых превращений для аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$. Кроме того, предложенная в модели идеальных фаз логарифмическая аппроксимация зависимости параметров модели от скорости нагрева q образца приводит к повышению погрешности расчета при малых величинах q . В этой связи возникает необходимость уточнения этих зависимостей для лучшего согласия теоретических и экспериментальных значений указанных выше величин. Кроме того, требуется исследование экстремальных свойств полной энергии Гиббса аморфного материала, а также разности энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз, что важно для понимания процессов кристаллизации и упорядочения. Поэтому модель идеальных фаз применяется в данной работе для описания роста сферических зародышей кристаллической фазы с использованием теорий Онзагера [4], сродства [5], дис-

сипативных структур [6], обобщенной решеточной модели [7] и модели Даркена–Гурри в изложении [8, с. 314–316].

Целями данной работы являются: нахождение новой аппроксимации зависимости одного из параметров модели идеальных фаз от скорости нагрева аморфного образца; исследование экстремальных свойств энергии Гиббса для системы в целом и разности энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз; получение кинетического уравнения для параметра порядка и анализ его решений.

Согласно модели [1] невзаимодействующие между собой кристаллиты (фаза 1, которая занимает объем V_1) и аморфная матрица (фаза 2, заполняющая объем V_2) располагаются в объеме системы V . Объемные доли фаз вычисляются по формуле

$$x_i = V_i / V \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

и удовлетворяют равенству

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

Определим параметр порядка η как разность объемных долей фаз 1 и 2:

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

Выразим их через величину η с учетом равенства (2):

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}. \quad (4)$$

Так как объемные доли фаз изменяются в пределах от 0 до 1, параметр порядка η принимает значения из интервала от -1 ($x_1 = 0, x_2 = 1$) до $+1$ ($x_1 = 1, x_2 = 0$).

Химические потенциалы идеальных фаз (коэффициенты активности фаз равны 1) при внешних значениях давления P и температуры T в момент времени t описываются формулой

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + \theta \ln x_i(T, t), \quad (5)$$

где $\mu_{i0}(P, T, t)$ – стандартное значение химического потенциала фазы ($i = 1, 2$), $\theta = k_B T$ – температура системы в энергетических единицах измерения, k_B – постоянная Больцмана. Подстановка формул (4) в (5) приводит к выражениям

$$\mu_1 = \mu_{10} - \theta \ln 2 + \theta \ln(1 + \eta), \quad (6)$$

$$\mu_2 = \mu_{20} - \theta \ln 2 + \theta \ln(1 - \eta). \quad (7)$$

Вычислим сумму и разность величин (6) и (7):

$$\mu_p = \mu_1 + \mu_2 = g_0 + \theta \ln(1 - \eta^2), \quad (8)$$

$$\mu_n = \mu_1 - \mu_2 = g_1 + \theta \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right). \quad (9)$$

Здесь параметрические функции $g_0 = \mu_{10} + \mu_{20} - 2\theta \ln 2$ и $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$.

2. Полная энергия Гиббса системы и энергия различия фаз

Полная энергия Гиббса двухфазной системы из расчета на единицу ее объема равна

$$g_p = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \frac{1}{2} \{g_0 + g_1 \eta + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\} = h - sT. \quad (10)$$

Здесь энтальпия Камерлингга–Оннеса

$$h = \frac{1}{2} (g_0 + g_1 \eta) \quad (11)$$

и конфигурационная энтропия Больцмана

$$s = -\frac{k_B}{2} [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]. \quad (12)$$

Вид выражения (12) соответствует идеальному раствору, если записать его в терминах объемных долей фаз (см., напр., [8, с. 311]). Энергию различия кристаллической и аморфной фаз определим формулой

$$g_n = \mu_1 x_1 - \mu_2 x_2 = \frac{1}{2} \{g_1 + g_0 \eta + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) - (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\}. \quad (13)$$

Вычислив первые производные от (10) и (13), найдем экстремумы этих функций

$$\left(\frac{dg_p}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow \mu_n(\eta_0) = 0 \Rightarrow \eta_0 = -\text{th} \left(\frac{g_1}{2\theta} \right), \quad (14)$$

$$\left(\frac{dg_n}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_1} = 0 \Rightarrow \mu_p(\eta_1) + 2\theta = 0 \Rightarrow \eta_1 = \mp \sqrt{1 - \exp \left[-\left(\frac{g_0}{\theta} + 2 \right) \right]}. \quad (15)$$

Формула (14) отвечает обращению в нуль функции (9): $\mu_n = 0$ при $\eta = \eta_0(T)$, что соответствует выполнению равенств химических потенциалов фаз ($\mu_1 = \mu_2$) для любой точки кривой $\eta_0(T)$. Если параметры порядков (14) и (15) одновременно обращаются в нуль при определенной температуре $T = T_x$, то выполняются равенства

$$\begin{cases} g_1 = 0, \\ g_0 = -2\theta_x, \end{cases} \quad (16)$$

где $\theta_x = k_B T_x$, T_x – температура, при которой $\eta_0(T_x) = 0$ и $\eta_1(T_x) = 0$, т.е. $x_1(T_x) = x_2(T_x) = 0.5$.

Экстремумы функций (10) и (13) совпадают, а функции принимают значения

$$\begin{cases} g_p = -\theta_x, \\ g_n = 0. \end{cases} \quad (17)$$

Формула (17) показывает, что обнуление параметров порядка соответствует минимуму энергии Гиббса и достижению равенства энергий Гиббса кристаллической и аморфной фаз.

3. Объемная доля кристаллической фазы и параметры модели

Согласно полученным формулам (4 – первое равенство) и (14 – последнее равенство), а также (10) и (13) из работы [1] запишем зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры в виде

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad (18)$$

где экспериментальные зависимости параметров модели от скорости нагрева q аморфного образца $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в отличие от представленных равенств в работах [1,2] аппроксимируются функциями

$$a(q) = -287.584 + 80.64 \lg(q), \quad (19)$$

$$T_x(q) = 603.5 + 44.6 \sqrt[6]{q}. \quad (20)$$

Отметим, что вместо логарифмической аппроксимации функция (20) представлена степенной функцией с дробным показателем степени, которая существенно улучшает совпадение экспериментальных и теоретических данных для всех измеренных значений скорости нагрева q аморфного образца. На рис. 1 показано сравнение экспериментальных данных и теоретических расчетов для разных скоростей нагрева аморфного образца.

Значения параметров модели для различных значений величины q приведены в табл. 1. Параметр $a(q)$ связан с теплотой $H_x(q)$, поглощаемой единичным объемом аморфного сплава при температуре $T_x(q)$, соотношением

$$H_x(q) = a(q)RT_x(q). \quad (21)$$

В табл. 2 приведены расчетные значения величины (21).

Таблица 1

Параметры модели идеальных фаз

q	5	10	20	40	80	120	160	200
$T_x(q)$	661.82	668.96	676.98	685.98	696.08	702.55	707.42	711.36
$-a(q)$	231.22	206.94	182.67	158.39	134.12	119.92	109.84	102.03

Таблица 2

Теплота $H_x(q)$, поглощаемая единичным объемом аморфного сплава при температуре $T_x(q)$

q	5	10	20	40	80	120	160	200
$-H_x(q) \cdot 10^{-6}$	1.272	1.151	1.028	0.903	0.776	0.700	0.646	0.603

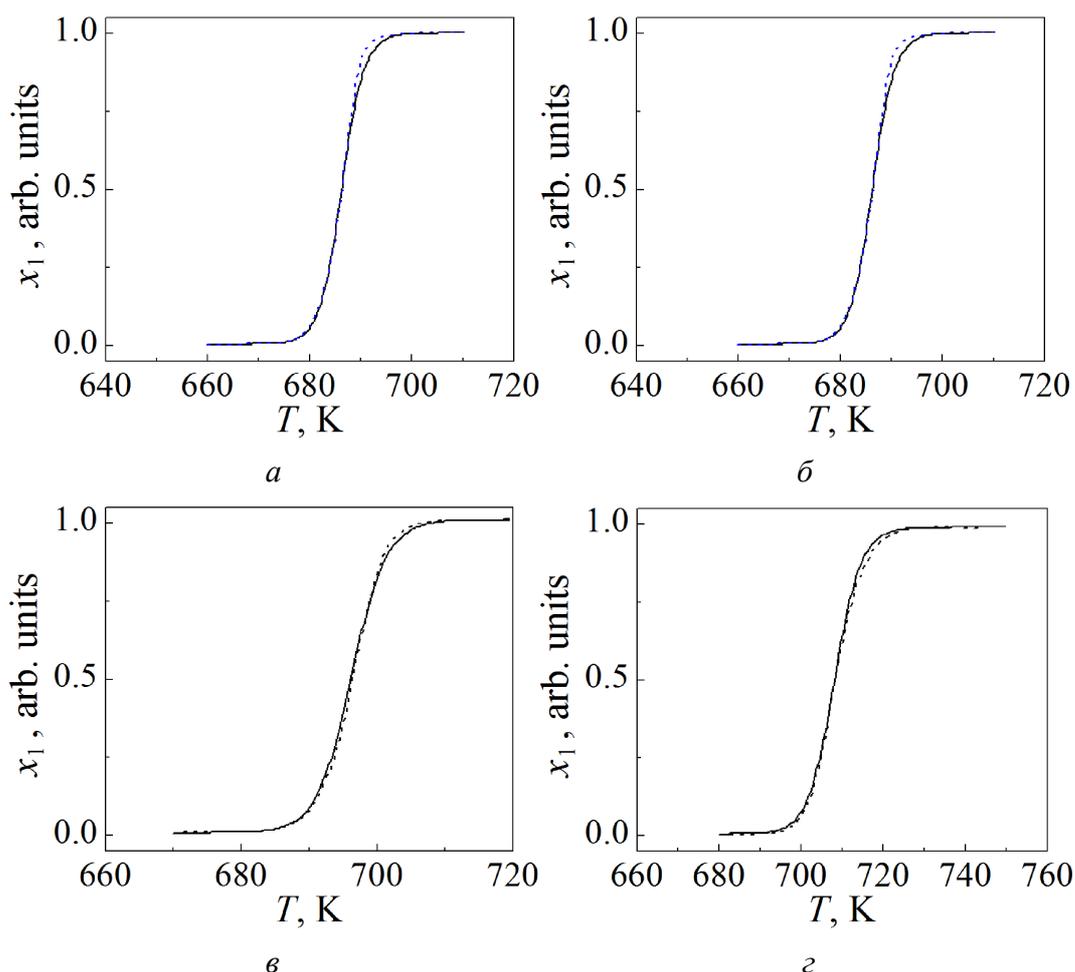


Рис. 1. Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ при $q = 10$ (а), 40 (б), 80 (в), 160 (г) K/min: сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент

В случае «изотермической» кристаллизации объемная доля кристаллической фазы в аморфном сплаве Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ описывается формулой

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(b \frac{t - t_x}{t_x} \right) \right], \quad (22)$$

где параметры модели определены путем минимизации квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных (табл. 3).

Таблица 3

Параметры модели идеальных фаз для случая «изотермической» кристаллизации

T, K	617	619	622	633	649	662
$-b$	4.82	4.69	4.69	4.48	3.76	3.08
t_x^{theor}, s	14367	10046	7602	1697	361	96
$t_x^{\text{exp}}, s [3]$	14730	10165	7251	1726	360	94

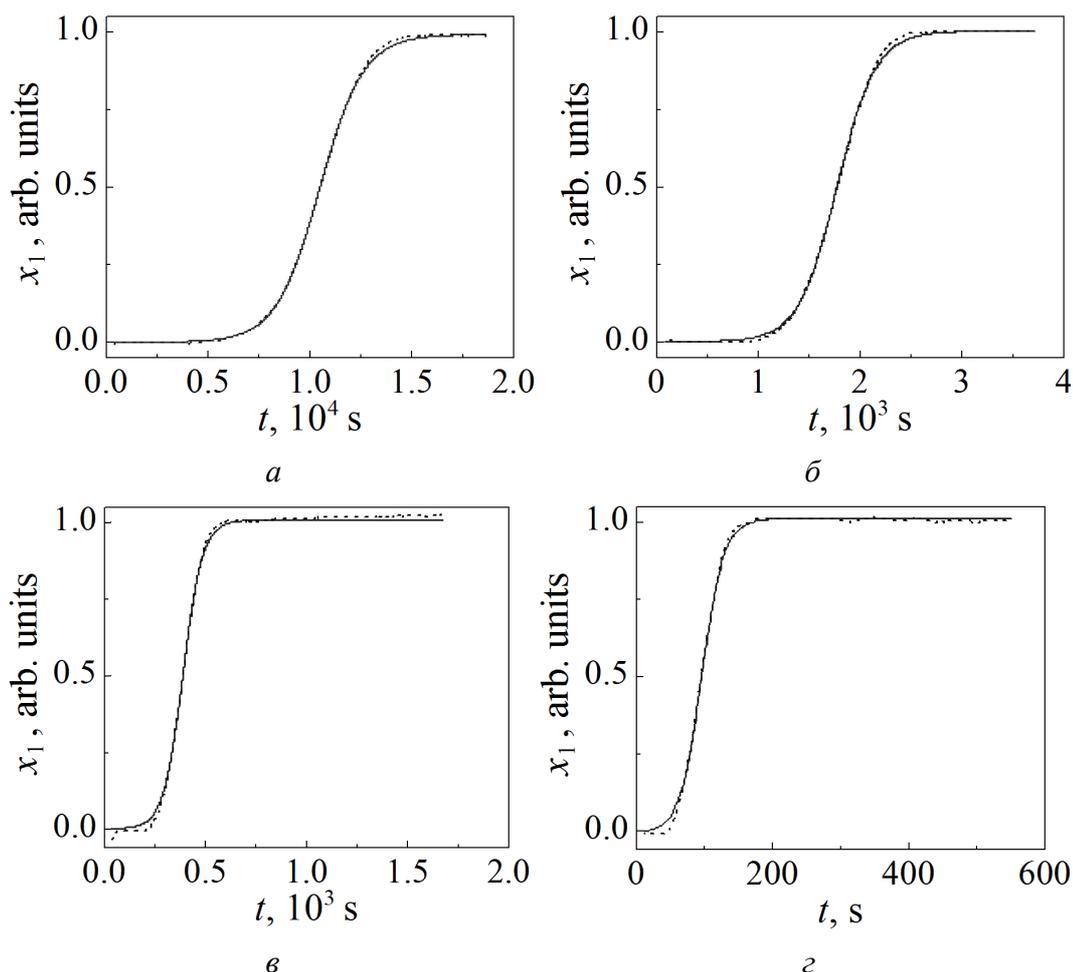


Рис. 2. Временные зависимости объемной доли кристаллической фазы в аморфном сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при $T = 619$ (а), 633 (б), 649 (в), 662 (г) К: сплошные кривые – теория, штриховые – эксперимент

Из таблицы видно, что теоретические (значения получены при подгонке теоретической кривой к экспериментальным результатам с минимальной погрешностью по массиву данных) и экспериментальные значения времени t_x , при котором наблюдается максимальная скорость фазового превращения, близки по своим значениям. На рис. 2 приведены зависимости объемной доли кристаллической фазы от времени выдержки образца при различных фиксированных температурах.

4. Кинетика процесса кристаллизации

При описании кристаллизации зачастую используют такие допущения [8]:

- коэффициент диффузии компонента термодинамической системы не зависит от времени, координат и концентрации компонентов;
- рост зародышей кристаллической фазы происходит в матрице бесконечных размеров; это указывает на пренебрежение диффузионным взаимодействием между кристаллитами, что затрудняет исследование процесса роста

частиц на всех интервалах времени, включая асимптотику кристаллизации (большие времена);

– не учитывается влияние поверхностной энергии растущих зародышей на условия равновесия между кристаллической и матричной фазами.

Рассмотрим кинетику процесса кристаллизации с использованием теорий необратимых процессов Онзагера [4], сродства [5], диссипативных структур [6], обобщенной решеточной модели [7] и теории Даркена–Гурри [8, с. 314–316]. Введем следующие ограничения:

– скорость изменения объемной доли фазы равна скорости ее превращения в другую фазу;

– скорость фазового превращения определяет интенсивность σ_i ($i = 1, 2$) источника (стока) каждой фазы и пропорциональна объемной доле другой фазы (иными словами, каждая из фаз является источником зарождения (или стоком) для другой фазы);

– изменения объемных долей фаз определяются случайными процессами зарождения одной из фаз. В любой момент времени t эти процессы вызывают спорадические изменения параметра порядка в выбранной точке r бесконечного по размерам образца.

Первые два допущения (с учетом равенства (2)) сводятся к выполнению уравнения

$$\frac{dx_1}{dt} = \dot{x}_1 = \sigma_1 = k_1 x_2 = k_1 (1 - x_1), \quad (23)$$

где $k_1(P, T, t)$ – кинетический коэффициент превращения фазы 1 в фазу 2, который зависит от внешних параметров (давления P и температуры T) и времени t . Из формулы (23) видно, что в начальный момент процесса упорядочения ($x_1(0) = 0$) коэффициент k_1 равен начальной скорости изменения объемной доли кристаллической фазы ($k_1 = \dot{x}_1(0)$). Используя начальное условие $x_1(0) = 0$ и полагая зависимость от времени коэффициента $k_1 = k(P, T)nt^{n-1}$ (или $k_1 = k^n(P, T)nt^{n-1}$ – в виде формулы Авраами), приходим к известной формуле модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Авраами (КДМА) [9] после интегрирования дифференциального уравнения (23):

$$x_1 = 1 - \exp(-kt^n). \quad (24)$$

Таким образом, уравнение (24) не учитывает «диффузионное» взаимодействие фаз, т.е. получено при условии пренебрежения третьей гипотезой, принятой в данной работе.

Применение всех гипотез и результатов работ [4–12] позволяет в неравновесном случае записать кинетические уравнения (конвективным движением в фазах пренебрегаем) для объемных долей фаз (1):

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_1 = \sigma_1, \quad (25)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = \sigma_2, \quad (26)$$

где поток фазы i равен $\mathbf{J}_i = -L_i \nabla (\mu_i / \theta)$, $L_i = D_i x_i$ – кинетический коэффициент Онзагера, связанный с коэффициентом «диффузии» (коэффициентом упорядочения–разупорядочения) фазы D_i ; $\sigma_1 = k_1 x_2$, $\sigma_2 = k_2 x_1$, k_i – кинетические коэффициенты превращения фаз друг в друга.

Рассмотрим некоторые из возможных вариантов:

1. При фиксированных значениях внешних параметров (давления P и температуры T), отсутствии фазовых превращений ($\sigma_i = 0$) и потоков на бесконечности сумма уравнений (25) и (26) (с учетом равенства (2)) приводится к соотношению

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0. \quad (27)$$

Формула (27) указывает на то, что оговоренные ограничения описывают взаимное проникновение фаз друг в друга.

2. При наличии реакции превращения сумма уравнений (25) и (26) с учетом (2) и (4) приводит к уравнению

$$\operatorname{div}(-D \nabla \eta) = w_1 + w_2 \eta, \quad (28)$$

здесь $D = \frac{D_1 - D_2}{2}$, $w_1 = \frac{k_2 + k_1}{2}$, $w_2 = \frac{k_2 - k_1}{2}$. При равенстве коэффициентов «диффузии» фаз ($D_1 = D_2$) параметр порядка определяется кинетическими коэффициентами реакций превращения: $\eta = -w_1 / w_2 = (k_1 + k_2) / (k_1 - k_2)$.

3. При почленном вычитании из (25) выражения (26) с учетом (2)–(4) находим

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D^* \nabla \eta) = -w_2 - w_1 \eta, \quad (29)$$

здесь $D^* = \frac{D_1 + D_2}{2}$. С другой стороны, применение теории Онзагера с движущей силой процесса упорядочения (9) приводит к уравнению

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div} \left(-\frac{L}{1 - \eta^2} \nabla \eta \right) = \sigma, \quad (30)$$

где L – кинетический коэффициент Онзагера, σ – интенсивность источника (стока) упорядочения. Сравнение уравнений (29) и (30) приводит к формулам

$$L = D^* (1 - \eta^2), \quad \sigma = -w_2 - w_1 \eta. \quad (31)$$

Из (31) видно, что обращение в нуль параметра порядка (14) $\eta = 0$ дает равенство кинетического коэффициента Онзагера коэффициенту «диффузии», а интенсивность источника (стока) порядка становится равной $\sigma|_{\eta=0} = -w_2$. Дости-

жение реакцией превращения термодинамического равновесия ($\sigma = 0$) приводит к локальному сохранению параметра порядка:

$$\eta = -w_2/w_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2), \quad (32)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D^* \nabla \eta) = 0. \quad (33)$$

5. Рост сферического зародыша

Рассмотрим рост сферического зародыша в бесконечной аморфной матрице без учета деформаций [10], но при реализации фазового превращения в отличие, например, от положений работы [11]. Складывая уравнения (28) и (29), получаем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D_1 \nabla \eta) = k_1 (1 - \eta). \quad (34)$$

Полагая коэффициент D_1 постоянной величиной и переходя в сферическую систему координат, перепишем уравнение (34) в виде (зависимость параметра порядка от угловых координат пренебрегаем, т.е. рост зародыша по всем углам происходит равномерно [12]):

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \eta}{\partial r} = \alpha (1 - \eta), \quad (35)$$

где $\tau = D_1 t / l^2$ – безразмерное время, l – характерная длина задачи, $r = R/l$ – безразмерный радиус зародыша R , $\alpha = k_1 l^2 / D_1$ – параметр фазового превращения.

Решение уравнения (35) будем искать в виде

$$\eta = 1 - \exp\left[-\int \alpha d\tau + f(r, \tau)\right], \quad (36)$$

которое преобразует уравнение (35) в уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} = 0. \quad (37)$$

Рассмотрим функции, удовлетворяющие уравнению (37):

а) *стационарная функция*

$$f(r, \tau) = \varphi(x), \quad (38)$$

где $x = 1/r$. Подстановка (38) в (37) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = 0, \quad (39)$$

которое имеет два решения:

$$\varphi\left(\frac{1}{r}\right) = \ln C_2, \quad \varphi\left(\frac{1}{r}\right) = \ln\left(\frac{C_1}{r} + C_2\right), \quad (40)$$

где C_i ($i=1,2$) – постоянные интегрирования уравнения (39). Таким образом, сферический зародыш (для случая стационарной функции) растет по одному из законов:

$$\eta_{1c} = 1 - \exp\left(-\int \alpha d\tau + \ln C_2\right), \quad (41)$$

$$\eta_{2c} = 1 - \exp\left[-\int \alpha d\tau + \ln\left(\frac{C_1}{r} + C_2\right)\right]. \quad (42)$$

Отметим, что с ростом радиуса зародыша выражение (42) стремится к виду (41). Отсюда вытекает, что решение (42) содержит как частный случай (41) при больших радиусах зародыша;

б) *автомодельная функция*

$$f(r, \tau) = \psi(\xi), \quad (43)$$

где $\xi = r^2/\tau$. Подстановка (43) в (37) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 + \left(\frac{3}{2\xi} - \frac{1}{4}\right)\frac{d\psi}{d\xi} = 0, \quad (44)$$

которое заменой $y(\xi) = d\psi/d\xi$ сводится к

$$\frac{dy}{d\xi} + y^2 + \left(\frac{3}{2\xi} - \frac{1}{4}\right)y = 0. \quad (45)$$

Уравнение (45) является дифференциальным уравнением Риккати общего вида $y'_x = f(x)y^2 + g(x)y + h(x)$ (см., напр., [13]), сравнивая которое с (45), можно записать, что $f(x) = -1$, $g(x) = \frac{1}{4} - \frac{3}{2x}$, $h(x) = 0$.

Решение (45) имеет вид

$$y(\xi) = \frac{\Phi(\xi)}{C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi}, \quad (46)$$

а функция

$$\Phi(\xi) = \frac{C}{\xi\sqrt{\xi}} \exp(\xi/4). \quad (47)$$

Следовательно, автомодельная функция (43) определяется формулой

$$f(r, \tau) = \int y(\xi) d\xi + C_2, \quad \xi = r^2/\tau. \quad (48)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения при стационарных (случай а) и нестационарных (случай б) условиях существенно отличаются друг от друга.

Если размеры системы достаточно велики по сравнению с размером зародыша, то существует вероятность того, что фазы в локальной области могут прийти в термодинамическое равновесие. Тогда параметр порядка определяется, с одной стороны, формулой (14), а с другой – формулой (36). Это позволяет в момент времени τ связать энергетическую температуру системы θ с размером зародыша r соотношением

$$\theta = \frac{g_1}{2 \operatorname{arctch} \left\{ -1 + \exp \left[- \int \alpha d\tau + f(r, \tau) \right] \right\}}. \quad (49)$$

Согласно формуле (18) параметр g_1 зависит от температуры по формуле

$$g_1 = \lambda(q, T)(\theta - \theta_x), \quad (50)$$

где $\lambda(q, T) = a(q) / \theta$. Из (49) и (50) получаем

$$\theta = \frac{\lambda(q, T)}{\lambda(q, T) + 2 \operatorname{arctch} \left\{ 1 - \exp \left[- \int \alpha d\tau + f(r, \tau) \right] \right\}} \theta_x. \quad (51)$$

Из формулы (51) видно, что равенство $\theta = \theta_x$ достигается при нулевом значении аргумента экспоненты, т.е. при выполнении равенства

$$\int \alpha d\tau = f(r, \tau). \quad (52)$$

Например, для случая стационарной функции (второе равенство (40)) в рамках модели КДМА уравнение (52) приводит к соотношению

$$r = \frac{C_1}{\exp(\phi \tau^n) - C_2}, \quad (53)$$

где $\phi = l^2 k / D_1$. При $C_2 = 0$ радиус зародыша уменьшается экспоненциально с ростом времени, а при выполнении условий $C_2 = 1$, $l^2 k \tau^n / D_1 \ll 1$ – по закону, пропорциональному τ^{-n} .

На рис. 3 показаны графики функции (53) при $C_1 = 1$, $C_2 = 1$, $\phi = 0.1$ и различных значениях параметра n , соответствующих как росту зародыша, так и его растворению. Как видим, при положительном значении постоянной C_1 : взрывной кристаллизации [14–16] (рост зародышей с увеличивающейся скоростью) отвечают значения $n < -1$; при $n = -1$ наблюдается рост кристаллов с постоянной скоростью при наличии малого участка перехода от нулевой скорости роста к постоянному значению; при $-1 < n < 0$ увеличение разме-

ров сферического зародыша происходит с замедляющейся скоростью. При $C_1 < 0$ и $n > 0$ наблюдается скачкообразное возникновение зародышей с различным начальным участком поведения скорости роста, после чего происходит ускоренный рост кристаллита.

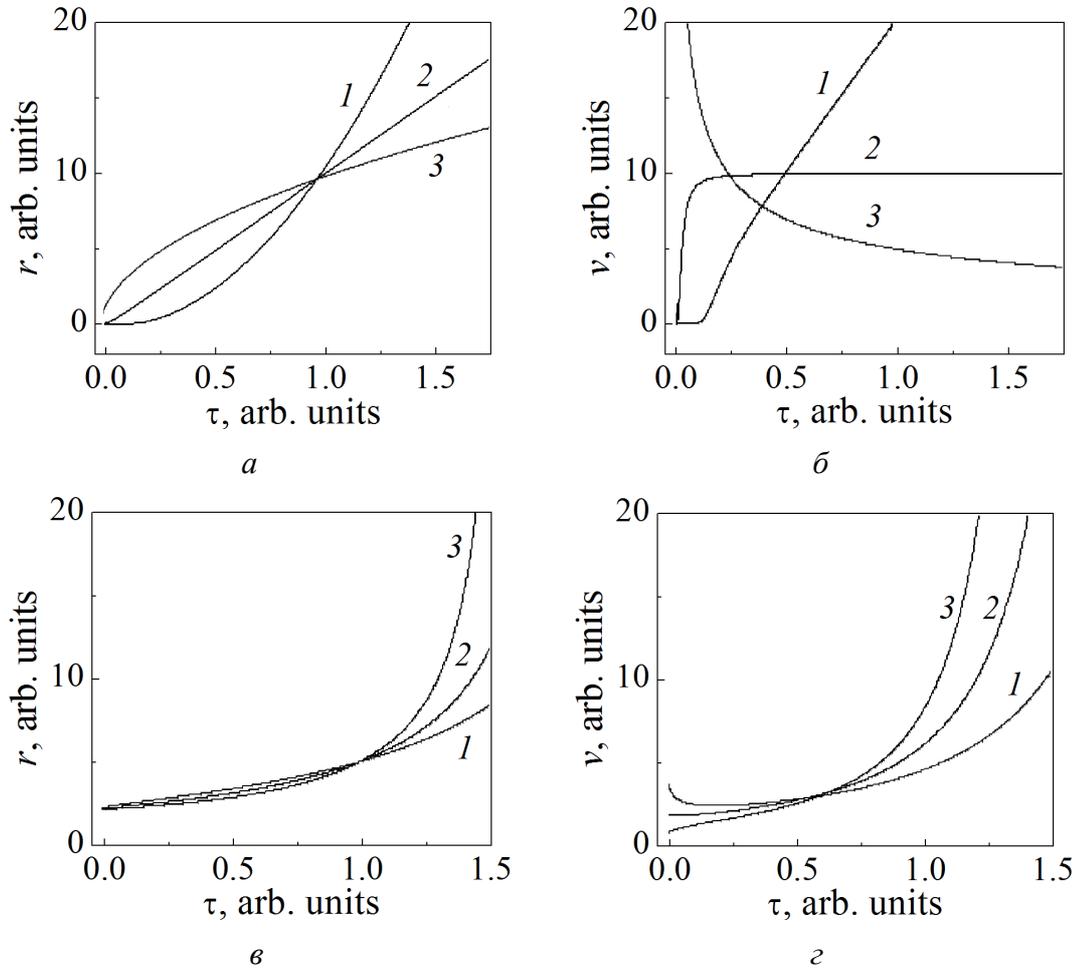


Рис. 3. Временные зависимости радиуса сферического зародыша кристалла (*a, в*) и скорости роста (*б, г*): *a, б* – при $C_1 = 1$ и различных значениях показателя степени: 1 – $n = -2.0$ (возрастающая скорость), 2 – $n = -1.0$ (постоянная скорость), 3 – $n = -0.5$ (замедляющаяся скорость); *в, г* – при $C_1 = -0.5$ и различных значениях n : 1 – 0.7, 2 – 0.95, 3 – 1.3

При реализации автомодельной функции интегрирование (48) приводит к функции

$$\psi(\xi) = C_2 + \ln\left(C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi\right), \quad (54)$$

вид которой показан на рис. 4. Из формулы (54) следует, что автомодельное решение имеет смысл только при выполнении неравенства

$$C_1 + \int \Phi(\xi) d\xi > 0, \quad (55)$$

которое определяет интервал существования этого решения, как видно из рис. 4. Из соотношения (52) следует, что в рамках модели КДМА аналогичное поведение будет демонстрировать приведенное время $\tau(\xi)$, что противоречит физически наблюдаемым явлениям.

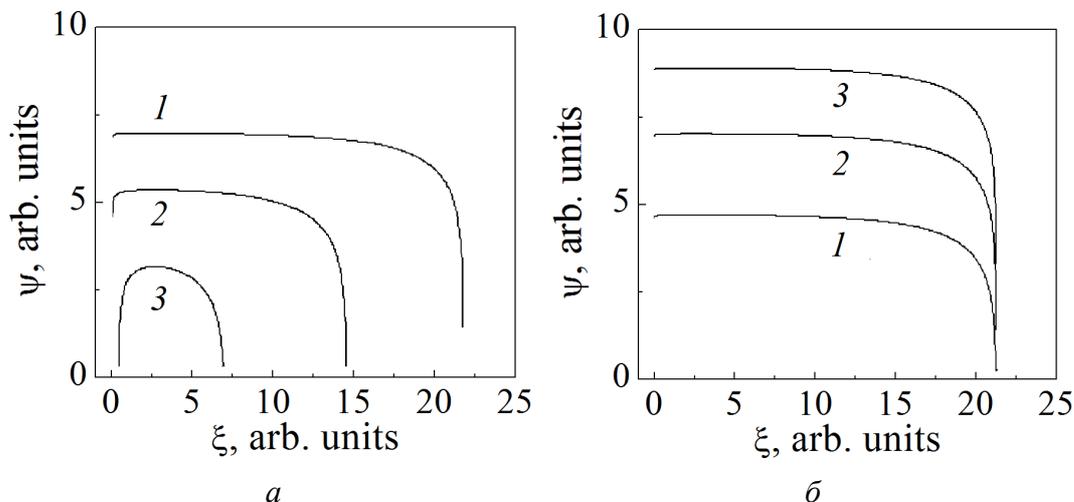


Рис. 4. Графики автомодельной функции при различных значениях параметров: *a* – $C_2 = 2.5, C_1 = 4.5$ (1), 20 (2), 100 (3); *б* – $C_1 = 100, C_2 = 0.05$ (1), 2.5 (2), 4.5 (3)

6. Заключение

1. Модель идеальных фаз адекватно описывает размытый фазовый переход в аморфном сплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$ при установленных по экспериментальным данным зависимостям параметров теоретической модели T_x и a от скорости нагрева образца q .

2. Теплота, поглощаемая аморфным материалом, при изменении скорости нагрева образца q от 200 до 5 K/min лежит в диапазоне $[(-1.272)-(-0.603)] \cdot 10^6$ J/mol.

3. Показано, что модель КДМА не учитывает «диффузионное» взаимодействие фаз при протекании процесса кристаллизации. Наиболее полное его описание возможно при учете спорадических изменений параметра порядка вдоль радиуса растущего сферического зародыша. Эти изменения связаны с множеством таких физических процессов, как: диффузионный поднос вещества к поверхности; флуктуационное образование вблизи поверхности кластеров с упорядоченными в пространстве частицами; релаксация механических и тепловых напряжений; конвективный и баллистический поднос реагентов и т.п. Перечисленные явления приводят к отклонению кинетики кристаллизации от того вида, который отображает модель КДМА.

4. Закономерности роста сферического зародыша в стационарных и нестационарных условиях существенно различаются. Для модели КДМА и стационарной функции установлена зависимость радиуса сферического зародыша от времени при достижении температуры T_x .

Автор искренне благодарен д.ф.-м.н. В.И. Ткачу за предоставление массива экспериментальных данных по аморфному сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и конструктивные критические замечания, которые способствовали значительному улучшению содержания представленной работы.

1. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
2. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
3. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, № 4, 66 (2018).
4. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
5. Т. де Донде, П. ван Риссельберг, Термодинамическая теория родства (книга принципов), Металлургия, Москва (1984).
6. И. Пригожин, Д. Кондепуди, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
7. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
8. Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами, Б.А. Калинин (ред.), МИФИ, Москва (2008).
9. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
10. А.Г. Князева, Я.Г. Донская, Физика горения и взрыва **33**, № 2, 52 (1997).
11. М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин, П.А. Гамов, Л.Д. Менихес, Вестник ЮУрГУ № 11, 78 (2012).
12. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. математ. **1**, 355 (1937).
13. A.D. Polyanin, V.F. Zaitsev, Handbook of Exact Solutions for Ordinary Differential Equations, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton (2003).
14. В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко, УФН **157**, 311 (1989).
15. В.Я. Когай, Письма в ЖТФ **40**, вып. 15, 14 (2014).
16. К.А. Богоносков, Автореф. дис. ... канд. техн. наук, МГУТУ им. К.Г. Разумовского, Москва (2014).

S.V. Terekhov

BLURRED PHASE TRANSITION IN THE $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ AMORPHOUS ALLOY: THERMODYNAMICS OF PHASES AND KINETICS OF CRYSTALLIZATION

On the basis of the experimental data about the volume fraction of crystallites in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy, the heating rate (q) dependences of the parameters of the model of ideal phases reported earlier are specified. A good agreement between the theoretical and experimental temperature and time dependences of the volume fraction of the crystalline phase is shown. A «diffusive» model of the transition to the crystalline state is suggested. It is shown that the growth of a spherical nucleus is described by the kinetic equation with the decision being a stationary function and function with an automodel argument. The condition of achievement of the temperature associated with the maximum of the phase transformation rate is found.

Keywords: volume fraction, crystalline phase, order parameter, chemical potential, Gibbs energy, temperature, metallic glass

Fig. 1. Temperature dependences of the volume fraction of crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy at $q = 10$ (a), 40 (b), 80 (c), 160 (d) K/min: the solid curves are theoretical, the dashed lines are experimental

Fig. 2. Time dependences of the volume fraction of crystalline phase in the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ amorphous alloy at $T = 619$ (a), 633 (b), 649 (c), 662 (d) K: the solid curves are theoretical, the dashed lines are experimental

Fig. 3. Time dependences of the radius of a spherical nuclei of the crystal (a, c) and the growth rate (b, d): a, b – at $C_1 = 1$ and different degrees: $1 - n = -2.0$ (increasing rate), $2 - n = -1.0$ (constant rate), $3 - n = -0.5$ (slowed rate); c, d – at $C_1 = -0.5$ and varied n : $1 - 0.7$, $2 - 0.95$, $3 - 1.3$

Fig. 4. Automodel function at the different values of parameters: a – $C_2 = 2.5$, $C_1 = 4.5$ (1), 20.0 (2), 100 (3); b – $C_1 = 100$, $C_2 = 0.05$ (1), 2.5 (2), 4.5 (3)

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

А.А. Прохоров¹, Л.Ф. Черныш², А.Д. Прохоров²

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНА Tb³⁺
В ВАНФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКАХ EuAl₃(BO₃)₄ и EuGa₃(BO₃)₄

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 5 марта 2019 года

Получены новые данные о состоянии примесных ионов Tb³⁺ в монокристаллах EuAl₃(BO₃)₄ и EuGa₃(BO₃)₄ при изучении спектров электронного парамагнитного резонанса в двух частотных диапазонах – 3-сантиметровом и 8-миллиметровом. Показано, что ионы Tb³⁺ замещают ионы Eu³⁺. Конфигурация кристаллического поля такова, что самыми нижними энергетическими уровнями являются два близко расположенных синглета. Наблюдаемый спектр описывается спиновым гамильтонианом $H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x$, где $g = 17.064 \pm 0.019$, $A = (6.231 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (7.333 \pm 0.016)$ GHz для Tb³⁺ в EuAl₃(BO₃)₄ и $g = 17.664 \pm 0.011$, $A = (6.251 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (3.891 \pm 0.035)$ GHz для Tb³⁺ в EuGa₃(BO₃)₄. Показано, что температурная зависимость ширины линии может быть описана экспоненциальной функцией, характерной для процессов Аминова–Орбаха.

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

Введение

Бораты с общей формулой RM₃(BO₃)₄ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – Al, Fe, Ga, Cr) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными для исследований и практического использования. Они обладают хорошими люминесцентными и нелинейными свойствами, при большой концентрации примесных ионов в алюмоборатах отсутствует концентрационное тушение, что наряду с отличными физическими и химическими характеристиками 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. На кристаллах боратов, легированных ионами иттербия, наблюдаются лазерные импульсы фемтосекундной длительности. Материалы этого семейства с примесью эрбия позволяют получать лазерное излучение с длиной волны около 1.5 μm , 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 – редкоземельные элементы) приводит к антиферромагнитному упорядочению в области 30–37 К [7]. Слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами Tb^{3+} создает в кристалле $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитное упорядочение при температуре 0.68 К [8]. К важным результатам следует отнести обнаружение в некоторых кристаллах боратов магнитоэлектрического эффекта с рекордной для мультиферроиков электрической поляризацией в магнитном поле [9–11].

Кристаллы $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, которые, по данным работ [12,13], относятся к той же пространственной группе $R32$, что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Опубликованы результаты структурных исследований кристаллов $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [14]. Некоторые работы посвящены высокотемпературной кристаллизации, структуре и рентгеновской дифракции редкоземельных галлиевых боратов [15,16]. Недавно в кристаллах $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [17,18], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия.

Таким образом, исследование различных свойств ReGa-боратов представляет интерес не только с познавательной точки зрения, но и в плане практического применения в области лазерной и нелинейной оптики и спинтроники. Ионы тербия обладают богатым энергетическим спектром, который позволяет использовать его в качестве основы для твердотельных лазеров и сцинтилляторов. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} в видимом диапазоне могут быть применены при создании люминофорных материалов.

В данной работе представлены результаты исследования основного состояния иона трехвалентного тербия, внедренного в решетку кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ в микроволновом диапазоне методом электронного парамагнитного резонанса.

Образцы и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуются в структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. В элементарной ячейке алюмобората содержится $Z = 3$ формульные единицы. Координационными полиэдрами Eu^{3+} , $\text{Al}^{3+}(\text{Ga}^{3+})$ и B^{3+} являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Ионы редкоземельного иона располагаются на поворотных осях C_3 в слегка искаженных призмах, в которых верхний и нижний треугольники немного развернуты друг относительно друга. Ионы $\text{Al}^{3+}(\text{Ga}^{3+})$ находятся в кислородных октаэдрах, которые, сочленяясь по ребрам, образуют закрученные колонки, вытянутые вдоль оси C . Атомы B_1 и B_2 расположены в кислородных треугольниках двух типов: B_1 – в треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с Eu-призмами, B_2 – в треугольниках, связывающих между собой витые колонки из $\text{Al}(\text{Ga})$ -октаэдров [12,13].

Кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью 0.2% Tb^{3+} были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Это прозрачные, хорошо ограниченные кристаллы с размерами 0.5–2 mm. Измерения спектров ЭПР ионов Tb^{3+} были проведены на спектрометрах 3-сантиметрового и 8-миллиметрового диапазонов в интервале температур 4–60 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр ЭПР от ионов тербия был обнаружен при низкой температуре вначале в 8-миллиметровом, а затем – 3-сантиметровом диапазоне. Спектр состоит из четырех линий сверхтонкой структуры, которые представлены на рис. 1,а для кристалла $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и рис. 1,б для кристалла $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

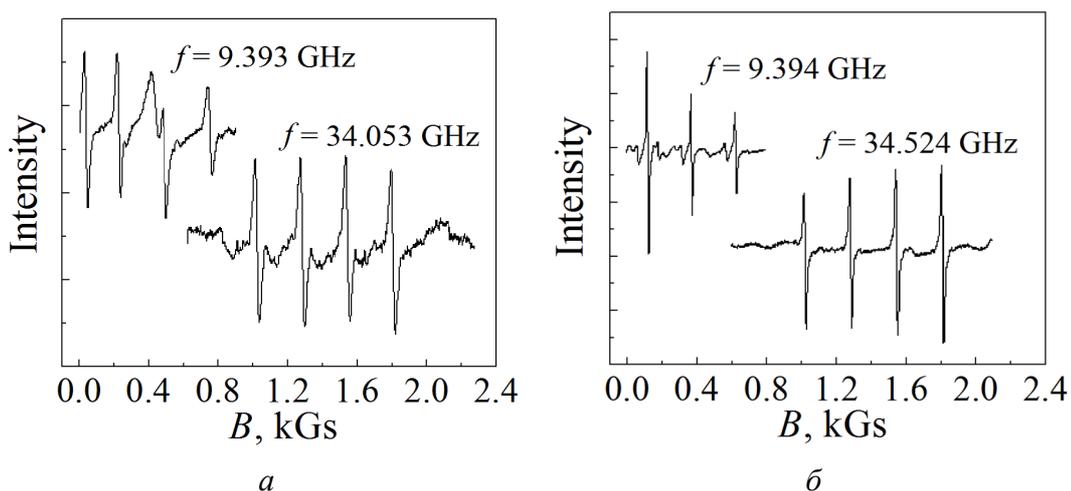


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Tb^{3+} в кристаллах $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (б) на двух частотах

Угловые зависимости спектров показали, что при всех углах наблюдается один спектр, как и для других редкоземельных ионов, внедренных в исследуемые кристаллы [19–24]. Таким образом, ионы Tb^{3+} замещают ионы Eu^{3+} в обеих матрицах. Симметрия узла, в который попадают ионы трехвалентного тербия, D_3 , его электронная конфигурация $4f^8$. Основной мультиплет 7F_6 расщепляется в тригональном поле на 6 синглетов и 4 дублета. Конфигурация кристаллического поля такова, что самыми нижними по энергии оказываются два синглета с небольшим расщеплением, между которыми наблюдаются переходы. Для описания спектров использован спиновый гамильтониан следующего вида [25,26]:

$$H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x, \quad (1)$$

где электронный спин $S = 1/2$, ядерный спин $I = 3/2$, g – эффективный g -фактор, β – магнетон Бора, A – константа сверхтонкого взаимодействия, Δ – параметр, характеризующий расщепление синглетов при нулевом магнитном поле.

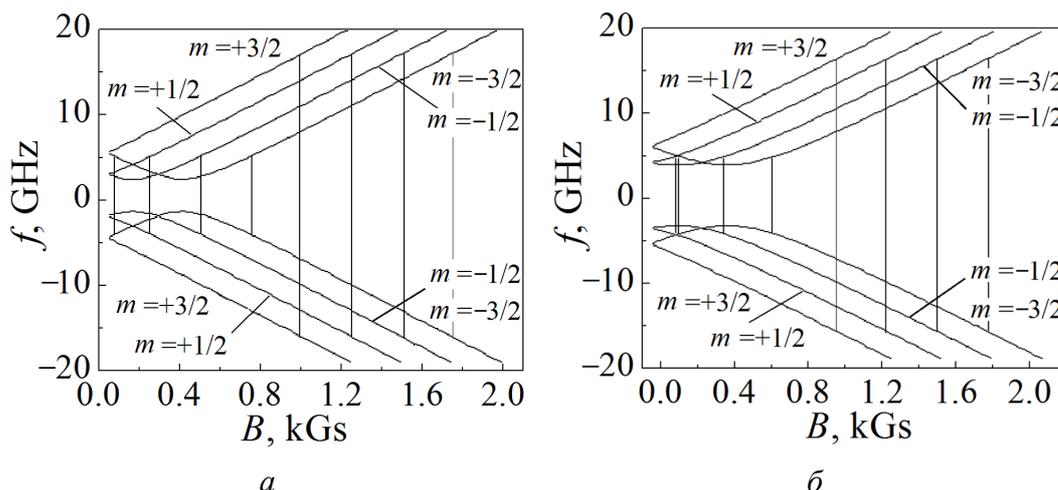


Рис. 2. Энергетические уровни основного состояния иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ (a) и $EuAl_3(BO_3)_4$ (б) в зависимости от магнитного поля. Показаны переходы между уровнями сверхтонкой структуры в 8-миллиметровом и 3-сантиметровом диапазонах

Собственные значения спинового гамильтониана (1) для произвольной ориентации магнитного поля вычисляются по формуле

$$E = \pm 1/2 \left[(g\beta H \cos \Theta + Am)^2 + \Delta^2 \right]^{0.5}, \quad (2)$$

где m изменяется от $+3/2$ до $-3/2$. Энергетические уровни в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ показаны на рис. 2,а.

Когда магнитное поле направлено вдоль оси $Z(C_3)$, переходы осуществляются при условии

$$h\nu = \left[(g\beta H_z + Am)^2 + \Delta^2 \right]^{0.5}. \quad (3)$$

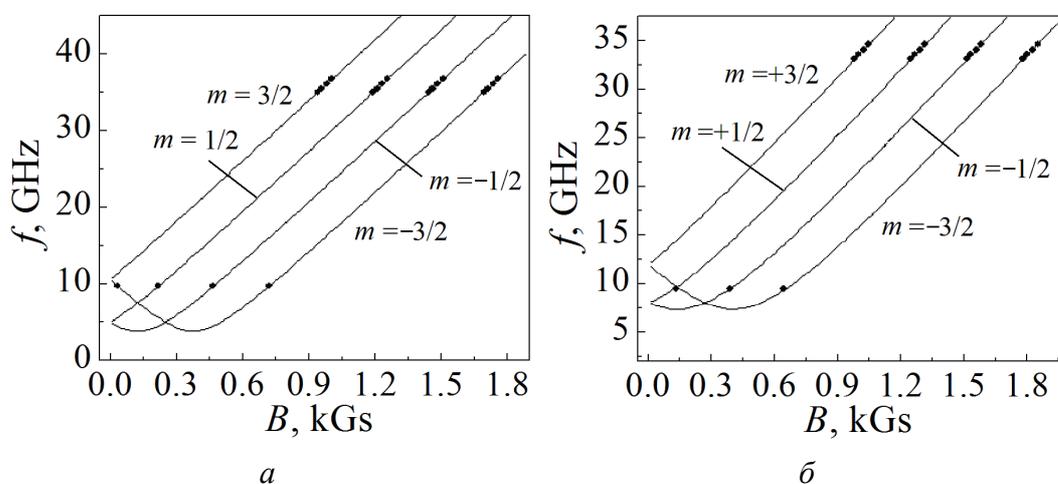


Рис. 3. Зависимости резонансных частот переходов между компонентами сверхтонкой структуры иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ (a) и $EuAl_3(BO_3)_4$ (б)

Для правильного определения параметров измерения проводили на нескольких частотах. Особенности используемого спектрометра не позволяют изменять частоту измерений в больших пределах. В 3-сантиметровом диапазоне это была одна частота, в 8-миллиметровом имелась возможность в небольших пределах перестроить частоту и провести измерения на четырех частотах. Вычисляя параметры, полученные значения частоты и магнитного поля для каждой сверхтонкой линии подставляли в уравнение (3) и проводили подгонку. На рис. 3 показаны зависимости резонансных частот переходов от величины магнитного поля между компонентами сверхтонкой структуры иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$.

Параметры спинового гамильтониана приведены в таблице.

Кристалл	g	Δ	A	ν_1	ν_2
		GHz			
$EuAl_3(BO_3)_4$	17.064 ± 0.019	7.333 ± 0.016	6.231 ± 0.012	7.967	11.879
$EuGa_3(BO_3)_4$	17.664 ± 0.011	3.891 ± 0.035	6.251 ± 0.012	5.094	10.279

В последних двух столбцах таблицы указаны частоты переходов, которые могут наблюдаться в нулевом магнитном поле:

$$h\nu_1(\pm 3/2) = [9/4A^2 + \Delta^2]^{0.5}, \quad h\nu_2(\pm 1/2) = [1/4A^2 + \Delta^2]^{0.5}.$$

Если обратить внимание на спектр иона Tb^{3+} в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$, то можно отметить, что в низкочастотной части спектра вместо ожидаемых четырех линий поглощения наблюдается только три. Это объясняется случайным совпадением двух переходов $m = -3/2$ и $m = +1/2$, которые схематически показаны на рис. 2,б. Пересечение происходит при условии $h\nu = (A^2 + \Delta^2)^{0.5}$.

Редкоземельные ионы, у которых $4f$ -оболочка не заполнена, сильно связаны с колебаниями решетки (кроме иона Gd^{3+} с конфигурацией $4f^7$) [28]. В результате они имеют короткие времена спин-решеточной релаксации, и спектры ЭПР от них фиксируются только при низкой температуре. Зависимость ширины линии от температуры дает возможность определить времена спин-решеточной релаксации и установить ее механизмы. Измерения температурной зависимости ширины линии были проведены в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 . Ширину линии измеряли по расстоянию между экстремальными значениями производной линии поглощения. Спин-фононный вклад в ширину линии определяли, вычитая из общей величины ширину температурно-независимой части, которой является ширина линии при температуре жидкого гелия.

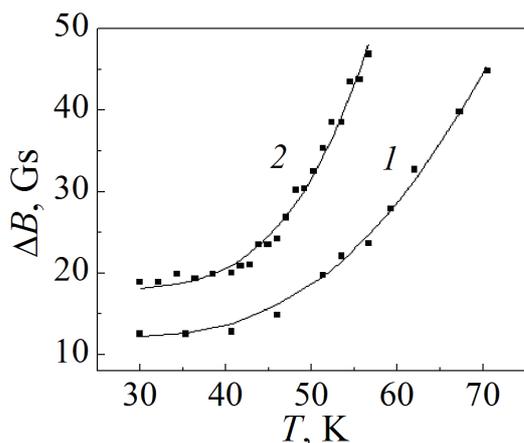


Рис. 4. Зависимости ширины линии ЭПР иона Tb^{3+} от температуры в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ (кривая 1) и $EuGa_3(BO_3)_4$ (кривая 2)

Зависимости ширины линии от температуры представлены на рис. 4 для обоих кристаллов. Они хорошо описываются экспоненциальными функциями:

$$\Delta B = 12 + 1.4 \cdot 10^3 \exp(-262/x) \text{ для } EuAl_3(BO_3)_4,$$

$$\Delta B = 24 + 9.43 \cdot 10^2 \exp(-175/x) \text{ для } EuGa_3(BO_3)_4.$$

Обычно величина Δ указывает на наличие в энергетическом спектре иона уровня энергии, который участвует в релаксации Аминова–Орбаха. Но мы полагаем, что полученная в результате подгонки экспериментальных данных величина Δ является усредненной, поскольку в релаксации при температурах до 65 К могут участвовать и другие уровни энергии мультиплета. Из литературных данных известен энергетический спектр иона Tb^{3+} в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $TbAl_3(BO_3)_4$ [27]. Мультиплет 7F_6 расщепляется в тригональном поле на 6 синглетов и 4 дублета:

$$0, 0, 205(d), 227, 250(d), 311(d), 330, 380(d), 415 \text{ для } YAl_3(BO_3)_4,$$

$$0, 0, 217(d), 275, 271(d), \dots, 436, 472(d), \dots \text{ для } TbAl_3(BO_3)_4.$$

Здесь экспериментально определенные уровни энергии указаны в cm^{-1} . Поскольку температура Дебая для исследуемых кристаллов порядка 400 К [29], большинство уровней энергии расположены в пределах фононного спектра и могут вносить свой вклад в скорость спин-решеточной релаксации, определяющей температурную зависимость ширины линии.

Заключение

Таким образом, в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ и $EuGa_3(BO_3)_4$, допированных тербием, были обнаружены ионы Tb^{3+} . Как следует из угловых зависимостей спектра ЭПР, ион трехвалентного тербия замещает в решетке ион трехвалентного европия. Измерения, проведенные на существенно отличающихся частотах, позволили определить энергетическое расстояние между двумя синглетами основного состояния иона Tb^{3+} , g -факторы, параметры сверхтонкого расщепления, а также рассчитать зависимость энергетических уров-

ней от магнитного поля. Показано, что температурная зависимость ширины линии может быть описана экспоненциальной функцией, характерной для процессов Аминова–Орбаха.

1. *J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang*, Applied Physics **B111**, 233 (2013).
2. *D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé*, Applied Physics Letters **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. **21**, 861 (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. Kuleshov*, 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*, JETP 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. *N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
13. *L.I. Al'shinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko*, Kristall Tech. **14**, 897 (1979).
14. *E.L. Belokoneva, L.I. Al'shinskaya, M.A. Simonov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, N.V. Belov*, J. Struct. Chem. **19**, 332 (1978).
15. *E. Beregi, A. Watterich, J. Madarász, M. Tóth, K. Polgár, J. Cryst. Growth* **237–239**, 874 (2002).
16. *E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko, D.A. Ksenofontov*, Opt. Mater. **49**, 304 (2015).
17. *K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B83**, 180417(R) (2011).
18. *N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev*, JETP Lett. **99**, 67 (2014).
19. *A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov*, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
20. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
21. *A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **A206**, 2617 (2009).
22. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1546 (2011).
23. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).

24. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Low Temp. Phys.* **40**, 730 (2014).
25. J.S. Griffith, *Phys. Rev.* **132**, 316 (1963).
26. P.A. Forrester, C.F. Hempstead, *Phys. Rev.* **126**, 923 (1962).
27. A. Baraldi, E. Buffagni, R. Capelletti, M. Mazzera, I. Földvári, E. Beregi, N. Magnani, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **15**, 012034 (2010).
28. С.А. Альтиулер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
29. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lančok, A.D. Prokhorov, *J. Alloys Compd.* **765**, 710 (2018).

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

THE GROUND STATE OF THE Tb³⁺ ION IN VAN VLECK PARAMAGNETS EuAl₃(BO₃)₄ AND EuGa₃(BO₃)₄

New data on the state of the Tb³⁺ impurity ions in the EuAl₃(BO₃)₄ and EuGa₃(BO₃)₄ single crystals were obtained when studying the spectra of electron paramagnetic resonance in two frequency ranges of 3 cm and 8 mm. Tb³⁺ ions have been shown to replace europium trivalent ions. The configuration of the crystal field is that the lowest energy levels are two closely spaced singlets. The observed spectrum is described by the spin Hamiltonian $H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x$, where $g = 17064 \pm 0.019$, $A = (6.231 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (7.333 \pm 0.016)$ GHz for Tb³⁺ in EuAl₃(BO₃)₄ and $g = 17.664 \pm 0.011$, $A = (6.251 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (3.891 \pm 0.035)$ GHz for Tb³⁺ in EuGa₃(BO₃)₄. It is shown that the temperature dependence of the line width can be described by an exponential function characteristic of Aminov–Orbach processes.

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

Fig. 1. EPR spectra of the Tb³⁺ ion in the EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals at two frequencies

Fig. 2. Energy levels of the ground state of the Tb³⁺ ion in EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals with respect to the magnetic field. The transitions between the levels of superfine structure in the 8-mm and 3-cm ranges are shown

Fig. 3. Dependencies of the resonant frequencies of transitions between the components of the hyperfine structure of the Tb³⁺ ion in EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals

Fig. 4. Temperature dependencies of the EPR line width of the Tb³⁺ ion in the EuAl₃(BO₃)₄ (curve 1) and EuGa₃(BO₃)₄ (curve 2) crystals

PACS: 66.10.Ed, 81.30.Hd, 81.40.-z, 88.30.M-

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка

ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ ИЗ ScSZr ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ $c \leftrightarrow \beta$ ПОД НАГРУЗКОЙ*

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

Статья поступила в редакцию 19 марта 2019 года

Исследовано влияние фазового состава на электропроводность керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной оксидом скандия различной концентрации при нагреве. Показано, что в случае однородного фазового состава и отсутствия в процессе нагрева полиморфных переходов в исследуемом интервале температур на кривых $\lg(\sigma T) - 1/T$ не наблюдаются гистерезисные и аномальные изменения электропроводности. Для двухфазных образцов керамики с повышением концентрации стабилизирующей примеси Sc_2O_3 и уменьшением размера зерна увеличивается количество β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, в области средних (600–630 К) температур на кривых $\lg(\sigma T) - 1/T$ наблюдается скачок электропроводности. Показано, что данный эффект связан с упорядочением кристаллической структуры зерен образца с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

Ключевые слова: стабилизированный скандием диоксид циркония, полиморфный фазовый переход, механическая нагрузка, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

Введение

Эффективность использования керамики из диоксида циркония в качестве рабочих элементов устройств генерации электроэнергии и датчиков контроля концентрации кислорода определяется величиной ее удельной проводимости, термической стойкостью к разрушению и отсутствием в ней деградиационных явлений. Для керамических материалов характерен значительный разброс значений проводимости, зависящий от метода их изготовления [1]. На величину проводимости влияют размеры зерен, наличие пор, концентрация и вид сопутствующих примесей. Ранее нами было установлено [2,3], что эти факторы воздействуют как на объемную, так и на зернограничную проводимость, меняя их соотношение, в том числе при изменении температуры.

* Публикуется по материалам, представленным на VIII Международной научной конференции «ФТТ-2018. Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 24–28 сентября 2018 г.): В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, Упорядочение кристаллитов в керамике из ScSZr при полиморфном фазовом переходе под нагрузкой.

В системах ZrO_2 – Me_2O_3 наивысшей удельной проводимостью обладает керамика из диоксида циркония, легированная 9.3 mol% Sc_2O_3 . Однако широкому использованию указанной керамики в интервале средних (300–700°C) температур препятствуют деградиационные явления, связанные с диффузией ионов скандия из объема к границам зерен. Попытка замедлить данный процесс путем допирования ионами с большим, чем у Sc, радиусом (Ce, La, Y и т.п.) приводит, как правило, к образованию ромбоэдрической фазы, что способствует разрушению при полиморфном фазовом переходе. Анализ фазовой диаграммы системы ZrO_2 – Sc_2O_3 (ScSZ) указывает на существование при комнатной температуре в интервале концентраций 9.3–42.0 mol% Sc_2O_3 стабильных ромбоэдрических β -, γ -, δ -фаз [4].

При нагреве образцов происходит переход из ромбоэдрической в кубическую фазу. Этот фазовый переход проявляет четкие гистерезисные свойства, характерные для полиморфных переходов, и однозначно идентифицируется по аррениусовским зависимостям $\lg(\sigma T) - 1/T$. Высокая чувствительность величины ионной проводимости к структурным особенностям керамических ионных проводников делает информативной данную методику при исследовании особенностей полиморфных переходов в ионопроводящих материалах.

Ранее было установлено, что низкотемпературная аномалия и анизотропия ионной проводимости керамики диоксида циркония, стабилизированного скандием, обязаны присутствию ромбоэдрической фазы [5]. Переход в ромбоэдрическую фазу осуществлялся как при нагреве кубической модификации ScSZ, так и путем уменьшения размера зерен керамики. Было обнаружено, что фактором, оказывающим влияние на характер зависимостей $\lg(\sigma T) - 1/T$, является величина приложенного механического напряжения.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение особенностей ионной проводимости в керамике из ScSZ при полиморфном переходе $\alpha \leftrightarrow \beta$ в условиях приложения к образцу одноосного механического напряжения и определение активационных характеристик данного процесса в контексте решения задачи получения керамики с экстремально высокими значениями удельной ионной проводимости.

Материалы и методика эксперимента

Для изготовления керамических образцов использовали порошки тождественного состава с размером кристаллитов 20–30 nm. Порошки составов x ScSZ ($x = 8, 9.3, 10, 12, 14, 20$ mol% Sc_2O_3) изготавливали методом обратного совместного осаждения, которое повышает химическую однородность системы по сравнению с керамической методикой. Синтез порошков указанных твердых растворов осуществляли при температуре 1123 K в течение 2 h. Для сравнительных экспериментов использовали порошок состава 10Sc1CeSZ производства DKKK (Япония).

Содержание остаточных примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 и т.д.) в приготовленных порошках не превышало 0.05 mol%. В порошке 10Sc1CeSZ (DKKK) общее содержание остаточных примесей не превышало 0.01 mol%.

После гидростатического прессования давлением 1 GPa образцы спекали при температуре 1500°C в течение 2 h. Плотность спеченных образцов ScSZ составляла $5.0 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Образцы, изготовленные из порошка 10Sc1CeSZ (DKKK), имели плотность 5.5 g/cm^3 .

В данной работе для исследования влияния остаточных примесей на ионную проводимость был использован метод импедансной спектроскопии. Измерения импеданса производили по мостовой схеме с применением усилителя УПИ-2. По полученным частотным зависимостям сопротивления по известным методикам измеряли величины полного сопротивления образца R_{el} и его составляющих – объемного R_g и зернограничного сопротивления R_{gb} : $R_{el} = R_g + R_{gb}$. Диапазон используемых частот составлял 23 Hz–210 kHz. Выбор такого диапазона был обусловлен необходимостью снижения влияния эффектов переполяризации электродов в низкочастотной области и шунтирования в высокочастотной. Запись импедансной кривой производили при фиксированной температуре. Измерения полной величины электропроводности также осуществляли на измерителе E7-13 на частоте 1 kHz по двухзондовой методике. Сопротивление подводящих проводов было менее 0.3 Ω. В качестве электрических контактов использовали платиновые пластинки, которые прижимались к образцам. Давление одноосного сжатия равнялось примерно 0.3 МПа.

Температуру варьировали в диапазоне 523–823 К, т.е. исследования выполняли при относительно низких температурах. Стабилизацию температуры осуществляли с точностью $\pm 0.2 \text{ K}$.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния примесного состава на проводимость керамики из диоксида циркония, стабилизированного скандием, осуществляли с помощью импедансной методики на образцах 10ScSZ и 10Sc1CeSZ (DKKK), которые отличаются примерно в 5 раз концентрацией сопутствующих примесей. Другая особенность указанных материалов – их однофазный состав: согласно данным рентгеноструктурных исследований образцы находились в кубической фазе со структурой флюорита. Здесь представляется важным отметить результаты работ [1,5], авторы которых с помощью более чувствительной методики комбинационного рассеяния света показали, что материал находится преимущественно в t'' -фазе, которая имеет степень тетрагональности $c/a = 1$, но принадлежит к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ вследствие небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси c .

На рис. 1 представлены зависимости удельной проводимости от обратной температуры керамики 10ScSZ (кривая 1) и 10Sc1CeSZ (2), полученные из импедансных измерений. Как видно, в исследуемом диапазоне температур удельная электропроводность более чистого твердого электролита в три раза выше, чем примесного.

Концентрация сопутствующих примесей влияет на характер температурных зависимостей объемной ρ_g и зернограничной ρ_{gb} составляющих удель-

ного сопротивления твердого электролита. На рис. 2 приведены зависимости отношения ρ_{gb}/ρ_g для керамики 10ScSZ (1) и 10Sc1CeSZ (2). Видно, что рост температуры вызывает существенное уменьшение зернограничной составляющей сопротивления, следствием чего должен стать контролирующий механизм электропроводности, связанный с объемным сопротивлением твердого электролита. Полученный результат согласуется с данными, представленными в работе [1] для керамики 10Sc1YSZ (DKKK) и монокристаллов аналогичного состава.

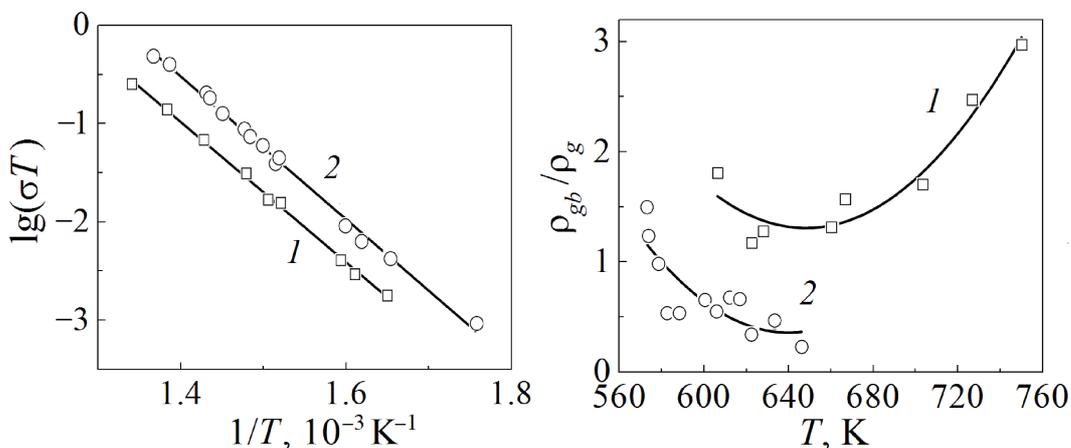


Рис. 1. Влияние примесности на электропроводность твердых электролитов при различной температуре: 1 – 10ScSZ (содержание примесей менее 0.05 mol%), 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (содержание примесей менее 0.01 mol%)

Рис. 2. Температурная зависимость отношения зернограничной ρ_{gb} и объемной ρ_g составляющих удельного сопротивления твердых электролитов: 1 – примесного 10ScSZ, 2 – чистого 10Sc1CeSZ (DKKK)

Следует отметить, что контролирующий характер зернограничной составляющей электросопротивления в более примесных электролитах ScSZ обусловлен не только абсорбцией примесей на границах зерен, но и формированием в приграничной области ромбоэдрической фазы. Возможность образования такой фазы была показана в исследованиях [1,6] при проведении ресурсных испытаний. По-видимому, именно этот механизм реализуется в опытах по изучению электропроводности керамики из ScSZ под нагрузкой [7].

Особенности поведения ионной проводимости данной керамики при нагреве под нагрузкой, связанные с присутствием ромбоэдрической фазы, послужили основанием для проведения специальных экспериментов на образцах стабилизированного скандием диоксида циркония, находящихся практически полностью в ромбоэдрической фазе. На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурных исследований керамики 12ScSZ, указывающие на нахождение материала преимущественно в ромбоэдрической β -фазе.

Температурные зависимости удельной проводимости керамики, находящейся в ромбоэдрической β -фазе, приведены на рис. 4. Как видно, после перехода при нагреве керамики 12ScSZ из ромбоэдрической фазы в кубическую и последующем охлаждении (1-й цикл режима нагрев–охлаждение) происходит формирование высокопроводящей ромбоэдрической фазы, проводимость которой при 400°C почти на порядок выше, чем в исходном состоянии. Последующие нагревы и охлаждения образца без перехода в кубическую фазу показывают стабильность высокопроводящего состояния ромбоэдрической фазы.

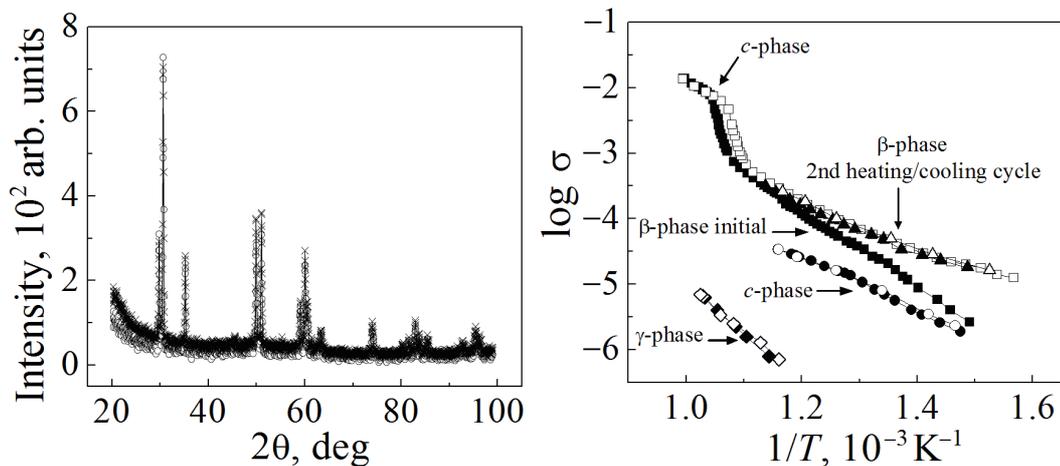


Рис. 3. Рентгеновские спектры образца 12ScSZ: 1 (○) – в исходном состоянии, 2 (×) – после проведения серии измерений ионной проводимости

Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости керамики составов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ с различной концентрацией Sc_2O_3 , %: ■, □, ▲, △ – 12; ●, ○ – 8; ◆, ◇ – 20 (зачерненные символы – нагрев, незачерненные – охлаждение); ■, □ – 1-й температурный цикл, ▲, △ – 2-й цикл

На этом же рисунке для сравнения приведены зависимости удельной проводимости образцов, находящихся в однофазном состоянии: 8ScSZ (c -фаза) и 20ScSZ (γ -фаза). Для таких образцов особенности на зависимостях $\lg \sigma - 1/T$ не обнаруживаются, а кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Образец, находящийся в γ -фазе, нагревался до температуры ниже температуры перехода в кубическую фазу.

Выполненный цикл измерений ионной проводимости керамики из ScSZr с различным содержанием стабилизирующей примеси позволил построить изотермические концентрационные зависимости величины ионной проводимости от концентрации Sc_2O_3 . На рис. 5,а приведены такие зависимости для керамики 12ScSZ при 400°C, свидетельствующие об увеличении удельной проводимости примерно на порядок. Отметим, что полученные значения проводимости для упорядоченного состояния выше примерно в три

раза, чем у керамики 10ScSZ, которая по имеющимся литературным данным обладает наивысшей проводимостью.

На рис. 5,б представлены концентрационные зависимости энергии активации диффузионного движения ионов кислорода, из анализа которых следует, что энергия активации в упорядоченном состоянии ромбоэдрической фазы для концентрации 12 mol% Sc₂O₃ сравнима по величине с ее минимальным значением, полученным ранее для концентрации 10 mol% Sc₂O₃.

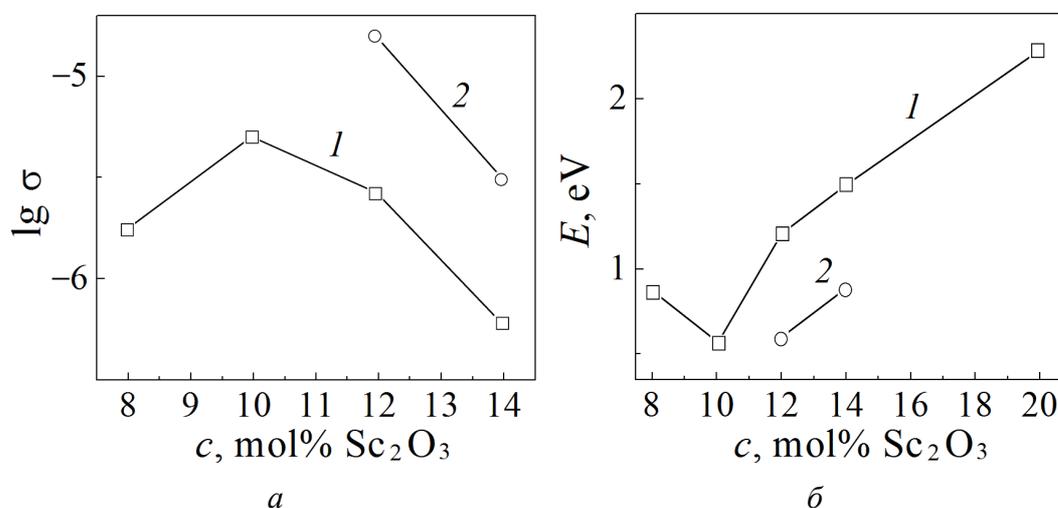


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости (а) и энергии активации диффузионного движения ионов кислорода (б) в керамике ScSZr от концентрации Sc₂O₃: 1 – при 1-м температурном цикле, 2 – при последующих циклах

Измерение проводимости образцов ромбоэдрической фазы в ортогональном исходному направлению при $T = 400^\circ\text{C}$ показывает меньшую (более чем на порядок) величину проводимости, что свидетельствует об анизотропии свойств поликристаллической керамики, которая индуцируется при полиморфном переходе под действием механической нагрузки.

Для сравнения на рис. 3 приведены рентгенограммы, снятые для одной поверхности образца 12ScSZ, находящегося в исходном состоянии (кривая 1) и после проведения серии измерений (кривая 2). Вид спектров показывает, что в обоих случаях при комнатной температуре образец находится в ромбоэдрической фазе. Обращает на себя внимание изменение относительной величины пиков интенсивности, что указывает на упорядочение кристаллитов при фазовом переходе под действием приложенного внешнего механического напряжения, которое в определенной степени можно сравнить с эффектом текстурирования поликристаллов. Тестовые испытания при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение ~ 100 h показали стабильность электрических характеристик образца, что делает перспективным применение данного материала в качестве λ -датчиков и других устройств, где рабочим элементом служит керамика данного состава.

На возможность формирования упорядоченного состояния указывают результаты импедансной спектроскопии образцов, из которых следует, что вы-

сокопроводящее состояние керамики ScSZr, индуцированное под действием внешней механической нагрузки при полиморфном переходе, обязано формированию упорядоченного состояния кристаллитов с ориентацией, соответствующей наивысшему значению проводимости, о чем свидетельствует рост ее объемной составляющей.

Выводы

Изучено влияние фазового состава на электропроводность керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной оксидом скандия в концентрации 8, 9.5, 12, 14, 20 и 30 mol%, при нагреве. Экспериментально показано, что в случае однородного фазового состава образцов керамики и отсутствия в процессе их нагрева полиморфных переходов в исследуемом интервале температур гистерезисных и аномальных изменений электропроводности на кривых $\lg(\sigma T) - 1/T$ не наблюдается. Для двухфазных образцов керамики с повышением концентрации стабилизирующей примеси Sc_2O_3 и уменьшением размера зерна образцов растет количество β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, что сопровождается увеличением скачка электропроводности в области средних (600–630 К) температур на кривых $\lg(\sigma T) - 1/T$. Данный эффект может быть объяснен упорядочением кристаллической структуры зерен образцов с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность профессору Ю.А. Добровольскому (Институт проблем химической физики РАН) за техническое содействие, способствующее успешному выполнению работы.

1. И.Е. Курицына, С.И. Бредихин, Д.А. Азарков, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Ф.О. Милович, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, *Электрохимия* **54**, 554 (2018).
2. В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Ю.Б. Ткаченко, *Огнеупоры и техническая керамика* № 11-12, 10 (2009).
3. V. Barbashov, E. Nesova, G. Akimov, *Phys. Status Solidi* **B250**, 628 (2013).
4. R. Chiba, F. Yoshimura, T. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, *Solid State Ionics* **104**, 259 (1997).
5. Q.A. Islam, M.W. Raja, C. Satra, R.N. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **38**, 1473 (2015).
6. М.А. Борик, С.И. Бредихин, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.А. Панов, П.А. Рыбачкина, С.В. Серыаков, Н.Ю. Табачкова, *J. Cryst. Growth* **443**, 54 (2016).
7. В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, *Огнеупоры и техническая керамика* № 7-8, 26 (2016).

V.I. Barbashov, E.V. Chaika

SPECIFIC FEATURES OF IONIC CONDUCTIVITY
IN THE ScSZr CERAMICS DURING
STRESS-INDUCED $c \leftrightarrow \beta$ POLYMORPHIC TRANSITION

The effect of phase composition on ionic conductivity behavior in the scandia-stabilized zirconia ceramics during heating is studied at varied scandia concentrations. It was found that the homogeneous single-phase (cubic) ceramics revealed no hysteresis or kinks in Arrhenius plots ($\log(\sigma T)$ versus $1/T$) indicating on polymorphic transitions in the course of heating within the temperature range under study (from 523 to 823 K). Unlike the homogeneous material, two-phase ceramics demonstrates a conductivity jump in the medium temperature range (600–630 K) of Arrhenius plot, which increases with an increment in scandia concentration or a decrease in the grain size, being accompanied by a rise in rhombohedral phase β content at room temperature. It is shown that this effect is related to intragrain crystal structure ordering under mechanical stresses arising in the ceramics containing the rhombohedral phase.

Keywords: scandia stabilized zirconia, polymorphic phase transformation, mechanical load, ionic conduction, impedance spectroscopy

Fig. 1. Doping effect on the conductivity of solid electrolytes at different temperatures: 1 – 10ScSZ (content of impurities < 0.05 mol%); 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (content of impurities < 0.01 mol%)

Fig. 2. Temperature dependence for the ratio between partial resistances of the grain boundary and the grain bulk: 1 – 10ScSZ (content of impurities < 0.05 mol%); 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (content of impurities < 0.01 mol%)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the 12ScSZ specimen: 1 (\circ) – the initial state, 2 (\times) – after a series of measurements of ionic conductivity

Fig. 4. Temperature dependences of conductivity in the $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ceramics with different concentration of Sc_2O_3 , %: $\blacksquare, \square, \blacktriangle, \triangle$ – 12; \bullet, \circ – 8; \blacklozenge, \lozenge – 20 (black and white symbols indicate heating and cooling, respectively); \blacksquare, \square – the 1st temperature cycle, $\blacktriangle, \triangle$ – the 2nd cycle

Fig. 5. Sc_2O_3 stabilizing impurity concentration dependences of conductivity (a) and activation energy of the oxygen ion diffusion (b) in the ScSZ ceramics: 1 – at the 1st temperature cycle, 2 – at succeeding cycles

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f

Н.В. Токий, В.В. Токий

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ ПРИ ТЕРМИНАЛЬНОМ ГИДРАТИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ (111) ПЛАСТИНЫ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 22 мая 2019 года

Проведена квантово-механическая оценка влияния расстояния между молекулой терминальной воды и поверхностью (111) кубического диоксида циркония ZrO_2 на электрические заряды воды, а также увлажненного и сухого слоев. Моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT). Применения для диоксида циркония проведены на основе приближения локальной плотности. Обнаружено, что в процессе гидратирования происходит перераспределение электронов, которое характеризуется локальными плотностями зарядов увлажняемого и сухого слоев, а также разностью этих плотностей. Приближаясь к увлажняемому слою поверхности (111) ZrO_2 , молекула терминальной воды приобретает отрицательный электрический заряд, который можно характеризовать локальной плотностью влажного слоя (слой атмосферы с терминальной водой).

Ключевые слова: моделирование, теория функционала плотности, поверхность (111) кубического диоксида циркония, вода, электрический заряд, увлажненный слой, сухой слой

Введение

Адсорбция воды на различных поверхностях кубического диоксида циркония, рассматриваемая теоретически из первых принципов, является актуальной проблемой и привлекает внимание исследователей по настоящее время [1–6]. В работе [7] нами была проведена квантово-механическая оценка влияния расстояния между молекулой терминальной воды и металлической поверхностью (111) ZrO_2 на полную энергию системы и ее составляющие. Минимизацией полной энергии ячейки определено предсказываемое равновесное положение молекулы терминальной воды относительно увлажняемой поверхности. Минимум полной энергии наблюдается при нахождении терминальной воды на расстоянии $3.25/24a$ от металлической поверхности (111) ZrO_2 . Иными словами, возникает равновесное состояние терминальной воды на поверхности пластины. Однако в указанных исследованиях отсутствует рассмотрение электрических явлений, сопутствующих взаимодействию воды с поверхностью оксида, хотя экспериментальный интерес к этим явлениям в последнее время возрастает [8,9].

Цель настоящей работы – начать теоретическое изучение перераспределения электрических зарядов на молекуле терминальной воды и в поверхностных (111) слоях бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония при изменении расстояния между водой и поверхностными слоями.

1. Атомная модель ячейки бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония с поверхностью (111)

Для изучения особенностей терминального гидратирования поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония нами построена атомная модель ее ячейки. В качестве формы ячейки выбран прямоугольный параллелепипед с ребрами $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, длина которых $a = 36.16175676042302$ bohr, $b = 7.38148768880637$ bohr, $c = 12.7851117124568$ bohr (1 bohr = 0.5291772108 Å). Базисный вектор для ядра атома s в ячейке можно записать в виде $\tau_s = \tau_a^s \mathbf{a} + \tau_b^s \mathbf{b} + \tau_c^s \mathbf{c}$. Ячейка, моделирующая гидратирование поверхности (111) диоксида циркония (рис. 1), состоит из 6 атомов циркония, 13 атомов кислорода и 2 атомов водорода с координатами, приведенными в таблице.

Таблица

Координаты ядер атомов

Атом	τ_a	τ_b	τ_c		Слой	
O	3/24	0	1/3	α	Сухой	
		1/2	5/6			
Zr	4/24	0		B		
		1/2				
O	5/24	0	2/3	γ		
	7/24	1/2	1/6			
Zr		8/24	0	2/3	C	Средний
	1/2		1/6			
O	9/24	0	1/3	α		
	11/24	0	2/3			
Zr		12/24	1/2	1/6	γ	
	1/2		5/6			
O	13/24	0	1/3	A	Увлажненный	
		1/2	5/6			
O	14.75/24–19/24	0		β		
		1/2				
O _t	14.75/24–19/24	1/2	5/6			Атмосфера терминальной воды
H ₁	15.486/24–19.736/24	0.612/2	5/6			
H ₂	15.486/24–19.736/24	1.388/2	5/6			

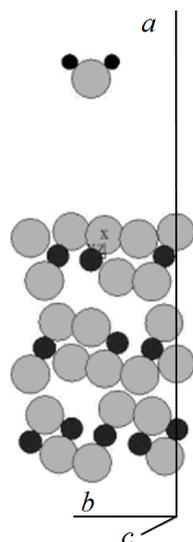


Рис. 1. Модель ячейки кубического диоксида циркония с молекулой воды: \bigcirc – атомы кислорода, \bullet – атомы циркония, \bullet – атомы водорода

2. Метод теории функционала плотности в программном пакете ABINIT

Моделирование терминального гидратирования поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония было выполнено в рамках DFT [7,8,10]. Главной идеей DFT является описание взаимодействия системы фермионов через трехмерную электронную плотность, а не через их многомерные волновые функции. Приложения DFT для диоксида циркония проведены нами на основе приближения для так называемого обменно-корреляционного потенциала. Нужно, однако, отметить, что до сих пор существуют проблемы выбора обменно-корреляционного потенциала и базисных волновых функций. Широкое распространение получил способ выбора этого локального потенциала в виде потенциала для однородного электронного газа – так называемое приближение локальной плотности (LDA).

Моделирование проводили в программе ABINIT [11] с помощью abinit-инструмента nanoHUB [11–14]. Реализацию DFT [10] LDA для энергии обменной корреляции электронов осуществляли с использованием псевдопотенциалов Troullier–Martins для Zr, O и H, а также энергии обрезания для плоских волн 60 Ha.

3. Изменение составляющих полной энергии ячеек при терминальном гидратировании поверхности (111) диоксида циркония

При контакте терминальной воды с поверхностью (111) бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония, т.е. при гидратировании этой поверхности, обнаружено как монотонное, так и немонотонное (с минимумом или максимумом) изменения составляющих полной энергии.

К группе монотонных относятся изменения следующих составляющих (рис. 2,а) локального электрон-ионного взаимодействия, энергии Хартри валентных электронов, кулоновского ион-ионного взаимодействия, обменно-корреляционной энергии валентных электронов. Группа немонотонных вклю-

чает изменение нелокального электрон-ионного взаимодействия (с максимумом) и кинетической энергии (с минимумом) (рис. 2,б).

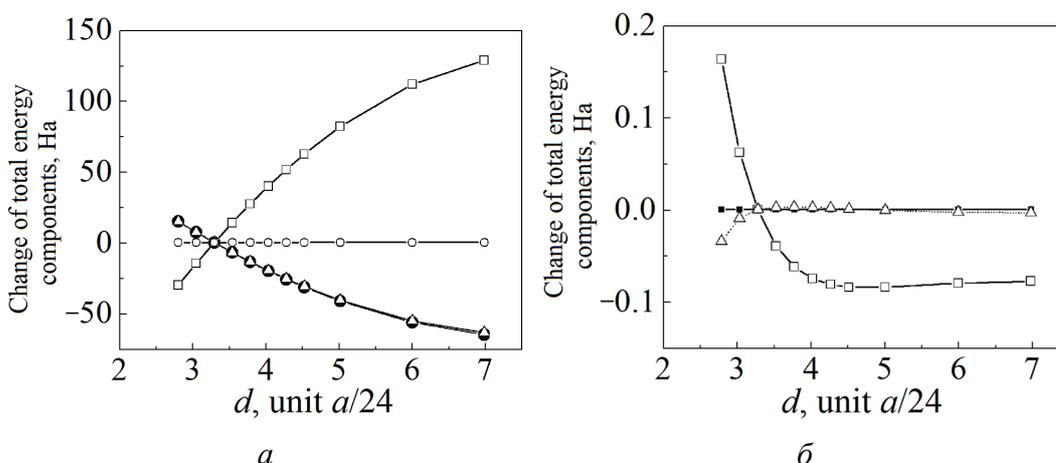


Рис. 2. Влияние расстояния d от молекулы терминальной воды до поверхности (111) пластины ZrO_2 на изменение составляющих полной энергии: *a*: \square – локального электрон-ионного взаимодействия, \bullet – энергии Хартри валентных электронов, Δ – кулоновского ион-ионного взаимодействия, \circ – обменно-корреляционной энергии валентных электронов; *б*: Δ – нелокального электрон-ионного взаимодействия, \square – кинетической энергии, \blacksquare – энергии коррекции ионного остова

Моделирование энергии коррекции ионного остова продемонстрировало, что в нашем приближении положительная величина этой составляющей не изменяется (рис. 2,б).

4. Распределение электрических зарядов при терминальном гидратировании поверхности (111) бесконечной трехслойной пластины кубического диоксида циркония

В результате моделирования получена зависимость электронной плотности от расстояния между молекулой воды и увлажняемым металлическим слоем поверхности (111) ZrO_2 . Рассчитана электронная плотность ячейки при минимуме полной энергии, наблюдаемом при нахождении терминальной воды на расстоянии $3.25/24a$ от металлического слоя поверхности (111) диоксида циркония, иными словами, при равновесном состоянии терминальной воды на поверхности пластины.

Используя полученное распределение электронной плотности по объему ячейки $\rho(x_1, x_2, x_3)$, рассмотрим послойное распределение электрического заряда.

1. Изменение заряда терминальной воды при приближении к увлажняемому слою поверхности (111) диоксида циркония

Электрический заряд молекулы терминальной воды представим в виде

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = q_e \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{\tau_0}^{\tau_H} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + |q_e| [Z_{\text{O}} + 2Z_{\text{H}}], \quad (1)$$

где $q_e = -1.602 \cdot 10^{-19}$ С – заряд электрона; τ_H, τ_0 – соответственно верхняя и нижняя границы слоя атмосферы, увлажненного молекулой терминальной воды; $Z_{\text{O}}, Z_{\text{H}}$ – заряды ионов соответственно кислорода и водорода.

При приближении к увлажняемому слою ZrO_2 (рис. 3, ●) молекула терминальной воды, захватывая электроны поверхностного слоя, приобретает отрицательный электрический заряд. Слой атмосферы с терминальной водой можно характеризовать величиной $q_{\text{H}_2\text{O}}/bc$, которая достигает в равновесном состоянии значения -0.186 C/m^2 .

2. Изменение электрического заряда увлажняемого слоя поверхности (111) диоксида циркония при приближении к нему терминальной воды

Электрический заряд увлажняемого слоя ZrO_2 будем характеризовать величиной

$$\sigma_{\text{H}} = \frac{q_{\text{H}}}{bc} = \frac{q_e}{bc} \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{10a/24}^{14a/24} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + \frac{|q_e|}{bc} [4Z_{\text{O}} + 2Z_{\text{Zr}}], \quad (2)$$

где Z_{Zr} – заряд иона циркония.

Результаты вычислений изменения заряда ZrO_2 при приближении терминальной воды к его увлажняемому слою поверхности (111) представлены на рис. 3, ▼. Как видим, увлажняемый слой, теряя электроны, приобретает положительный электрический заряд, характеристика которого достигает в равновесном состоянии значения $+0.201 \text{ C/m}^2$.

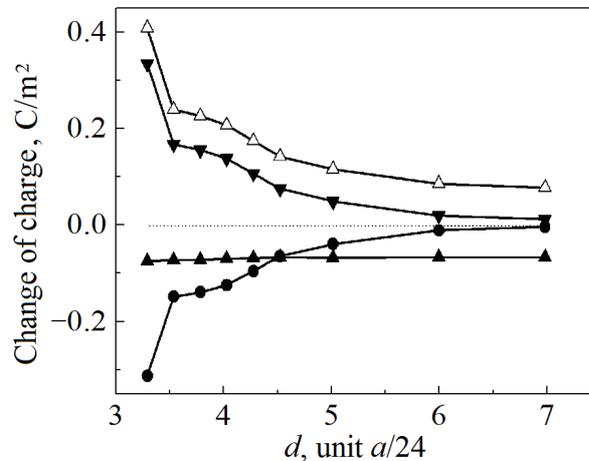


Рис. 3. Влияние расстояния d от молекулы терминальной воды до металлической поверхности (111) пластины ZrO_2 на изменение заряда терминальной воды (●), увлажняемого (▼) и сухого (▲) слоев пластины, Δ – разность поверхностных зарядов увлажняемого и сухого слоев

3. Изменение электрического заряда сухого слоя поверхности (111) диоксида циркония при приближении терминальной воды к увлажняемому слою

Электрический заряд сухого поверхностного слоя пластины ZrO_2 представим в виде

$$\sigma_0 = \frac{q_0}{bc} = \frac{q_e}{bc} \int_0^b dx_2 \int_0^c dx_3 \int_{2a/24}^{6a/24} \rho(x_1, x_2, x_3) dx_1 + \frac{|q_e|}{bc} [4Z_O + 2Z_{Zr}]. \quad (3)$$

Из рис. 3,▲ следует, что при приближении молекулы терминальной воды к увлажняемому слою диоксида циркония, сухой слой, захватывая часть электронов увлажняемого слоя, приобретает отрицательный электрический заряд, характеристика которого достигает в равновесном состоянии значения -0.04 C/m^2 .

4. Изменение разности электрических зарядов увлажняемого и сухого слоев поверхности (111) диоксида циркония при приближении терминальной воды к увлажняемому слою

Результаты вычислений изменения разности электрических зарядов увлажняемого и сухого слоев поверхности (111) диоксида циркония при приближении к увлажняемому слою терминальной воды представлены на рис. 3,Δ. Как видим, эта разность увеличивается и достигает в равновесном состоянии значения $+0.245 \text{ C/m}^2$.

Выводы

При контакте терминальной воды с поверхностью (111) бесконечной пластины кубического диоксида циркония, т.е. когда эта поверхность увлажняется, электроны перераспределяются, что может характеризоваться электрическими зарядами молекулы воды, увлажненного и сухого слоев пластины, а также разницей этих зарядов.

Приближаясь к увлажняемому слою поверхности (111) ZrO_2 , молекула терминальной воды приобретает отрицательный электрический заряд. По мере приближения терминальной воды увлажняемый слой, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а сухой слой, захватывая электроны, приобретает отрицательный заряд.

1. D.T. Chaopradith, D.O. Scanlon, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. **C119**, 22526 (2015).
2. F. Silveri, M.G. Quesne, A. Roldan, N.H. de Leeuw, C.R.A. Catlow, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 5335 (2019).
3. B. Hou, S. Kim, T. Kim, J. Kim, S. Hong, C.B. Bahn, C. Park, J.H. Kim, Scientific Reports **6**, 27916 (2016).
4. B. Hou, C. Park, S. Kim, T. Kim, J.H. Kim, J. Kim, S. Hong, C.B. Bahn, ECS Meeting Abstracts MA2016-02, 1140 (2016).
5. S. Kouva, J. Andersin, K. Honkala, J. Lehtonen, L. Lefferts, J. Kanervo, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 20650 (2014).

6. *S. Muhammad, S.T. Hussain, M. Waseem, A. Naeem, J. Hussain, M. Tariq Jan*, Iranian Journal of Science and Technology **36**, 481 (2012).
7. *Н.В. Токий, Н.А. Гребенюк, В.В. Токий*, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 5 (11), 57 (2018).
8. *Н.А. Гребенюк, Н.В. Токий, В.В. Токий, А.И. Любчик*, Сборник тезисов докладов участников I-й региональной научно-практической интернет-конференции преподавателей, молодых ученых, аспирантов и студентов «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук», А.Д. Гладкая, Д.И. Измайлова (ред.), ГО ВПО ДонНУЭТ имени Михаила Туган-Барановского, Донецк (2017), № 2, с. 26–28.
9. *А.С. Дорошкевич, А.И. Любчик, А.В. Шило, Т.Ю. Зеленьяк, В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий, А.В. Сапрыкина, Х.Т. Холмуродов, И.К. Носолев, В.С. Дорошкевич, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, В.И. Боднарчук, П.П. Гладышев, В.А. Турченко, С.А. Снякина*, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 5, 48 (2017).
10. *P. Hohenberg, W. Kohn*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
11. <http://www.abinit.org/>
12. <https://www.nanohub.org/>
13. *G. Klimeck, G.B. Adams III, S.P. Brophy, M. McLennan, M.S. Lundstrom*, Computing in Science and Engineering **10**, № 5, 17 (2008).
14. *A. Palaria, X. Wang, B.P. Haley, M. Mannino, G. Klimeck*, «ABINIT on nanoHUB».

N.V. Tokiy, V.V. Tokiy

ELECTRIC CHARGE DISTRIBUTION UNDER TERMINAL HYDRATION OF (111) SURFACE OF A CUBIC ZIRCONIA PLATE

In this paper we performed a quantum mechanical estimation of effect of the distance between the terminal water molecules and (111) surface of cubic zirconia on electrical charges of the wetted and dry layers and water. The modeling was done within the framework of the density functional theory (DFT). Applications for zirconia are based on the approximation of local density. It is found that electron redistribution takes place in the course of hydration. The redistribution is characterized by local charge densities of the wetted and dry layers and the difference between the charge densities. When approaching the wetted layer of zirconia, the terminal water molecule acquires a negative electrical charge that can be characterized by the local density of the wet layer (the layer of atmosphere with terminal water).

Keywords: modeling, density functional theory, (111) surface of cubic zirconia, water, electrical charge, wetted layer, dry layer

Fig. 1. Cell of cubic ZrO_2 with H_2O . \circ – oxygen, \bullet – zirconium, \bullet – hydrogen

Fig. 2. The effect of the distance d from the terminal water molecule to the (111) surface on the ZrO_2 components of the total energy: a : \square – local electron-ion interaction, \bullet – Hartree energy of valence electrons, Δ – Coulomb ion-ion interaction, \circ – exchange-correlation energy of valence electrons; b : Δ – non-local electron-ion interaction, \square – kinetic energy, \blacksquare – energy of correction of the ion core

Fig. 3. The influence of the distance d from the terminal water molecule to the metal (111) surface of the ZrO_2 plate on the charge of the terminal water (\bullet), wetted (\blacktriangledown) and dry (\blacktriangle) layers of the plate, Δ – difference in the electric charges of the wetted and dry layers

PACS: 81.15.Cd, 78.55.-m, 85.40.Sz, 81.15.-z, 81.07.Ta

Е.И. Шемченко, И.Я. Лихтенштейн

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЕВРОПИЯ

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

Статья поступила в редакцию 31 мая 2019 года

Исследованы некоторые особенности морфологии поверхности пленок $CN_x:Eu_yO_z$, полученных при различных параметрах работы магнетрона постоянного тока, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что пленки $CN_x:Eu_yO_z$ при малых величинах тока и напряжения магнетрона растут в виде плотноупакованных нанотрубок и наноколонн, не влияющих друг на друга в процессе роста, а при больших величинах указанных параметров растут в виде плотноупакованных пучков наноколонн как самостоятельных субъединиц структуры пленки. Также в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель при малых значениях тока и напряжения магнетрона в плазме могут возникать собственные электромагнитные колебания, модулирующие плотность распыляемого потока вещества мишени, что приводит к появлению регулярной структуры в пленках $CN_x:Eu_yO_z$.

Ключевые слова: нитрид углерода, пленка, наноструктура, наноколонна, атомно-силовая микроскопия, плазма

Введение

Исследование новых свойств известных материалов, обусловленных изменением размерного фактора их структуры, позволяет решать актуальные технические задачи, что ранее было невозможно осуществить традиционными методами.

В этой связи наиболее привлекательно выглядит способ получения материалов с контролируемыми параметрами структурных элементов, обладающих наперед заданными свойствами. Такие элементы могут иметь необходимые химические и физические свойства, обусловленные, в том числе, размерным фактором [1–5].

Особый интерес представляют углеродные пленочные структуры, легированные атомами редкоземельных металлов, поскольку они сочетают в себе полупроводниковые свойства углеродных материалов и оптические свойства, характерные для лантаноидов. Последние при взаимодействии с углеродом способны положительно влиять на формирование наноструктуры в материале.

Такие композитные пленки могут найти применение в оптоэлектронике в качестве компонентов фото- и электролюминесцентных, светопреобразующих и сенсорных устройств. Кроме того, возможно создание на их основе квантовых точек, которые могут быть использованы в качестве кубитов для квантовых компьютеров.

Цель данной работы – проанализировать отдельные механизмы роста наноструктуры пленок нитрида углерода $CN_x:Eu_yO_z$, выращенных с помощью магнетрона постоянного тока, при различных условиях осаждения.

Материал и методики эксперимента

Наноструктурные пленки $CN_x:Eu_yO_z$ получены на модернизированной вакуумной установке ВУП-5М с магнетроном постоянного тока методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота.

Был применен планарный магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошка Eu_2O_3 . Трехвалентный оксид европия специальным образом отжигали в вакууме с целью удаления абсорбированной из атмосферы воды. Комбинированную углеродную мишень стравливали тлеющим разрядом для удаления загрязненных поверхностных слоев непосредственно в ростовом объеме перед каждым напылением серии образцов.

В качестве подложек использовали покровные стекла микроскопа, которые проходили двухступенчатую очистку, включая травление поверхности в тлеющем разряде аргоновой плазмы. Пленки выращивали при стабильном токе магнетрона и напряжении разряда в атмосфере азота. Для исследований были отобраны образцы № 1 и 3, поскольку они были изготовлены при различных параметрах работы магнетрона постоянного тока, и образец № 2 – ввиду наличия особенностей в морфологии его поверхности (таблица).

Таблица

Параметры получения образцов пленок $CN_x:Eu_yO_z$

№ образца	Ток магнетрона, mA	Напряжение магнетрона, V	Давление в рабочей камере, mTorr	Время роста, min
1	46–48	375–385	115–118	60
2	47–48	365–372	115–116	60
3	56–58	445–460	120–122	60

АСМ-изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$ были получены с помощью зондовой лаборатории NTEGRA Aura (рис. 1, I–III, а, в). Обработку и анализ АСМ-изображений осуществляли в программном пакете «Image Analysis 3.5.0.16814», который выделяет по заранее заданным параметрам неоднородности на поверхности образца – зерна, являющиеся частями нанотрубок и наноколонн,

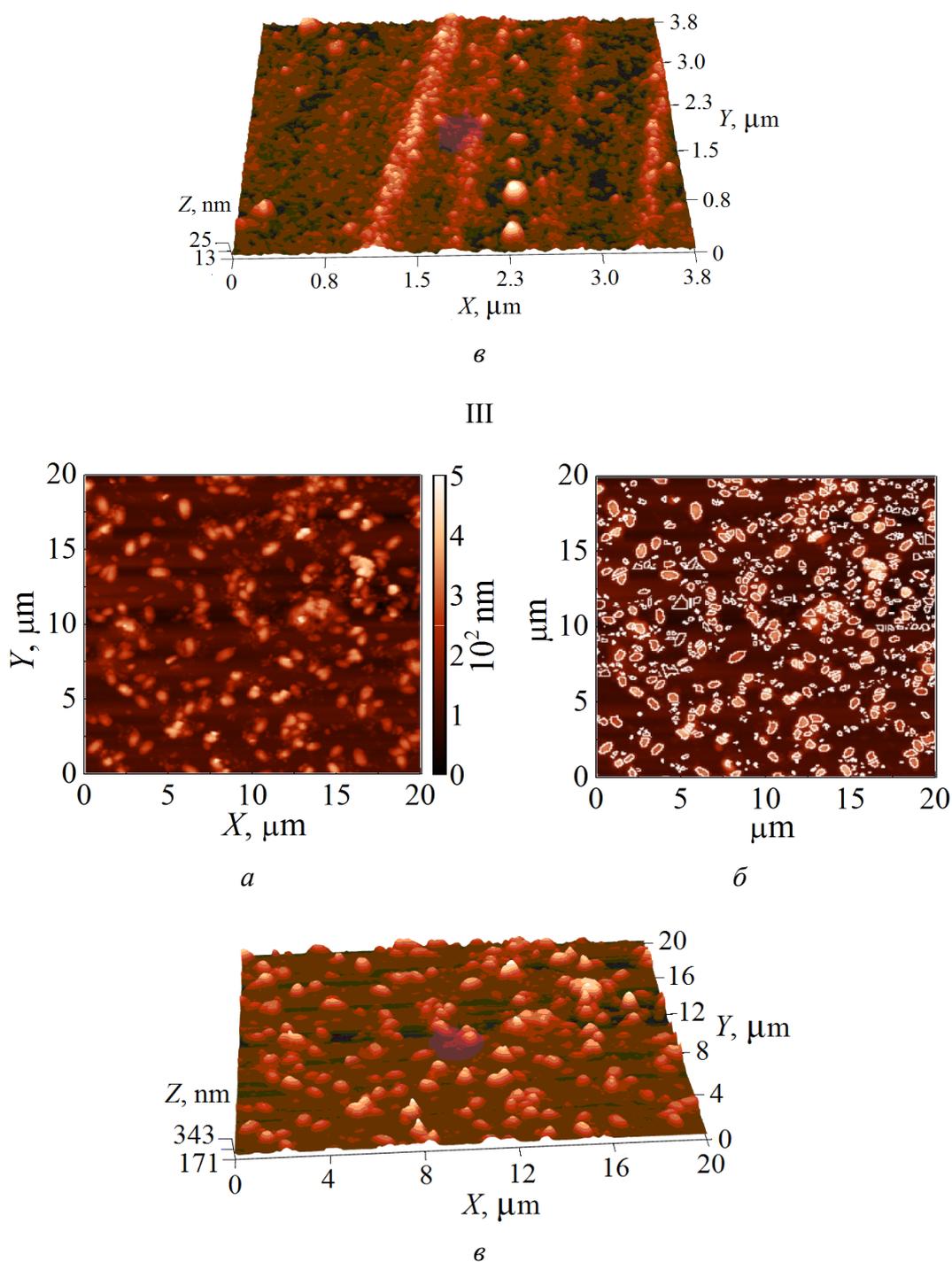
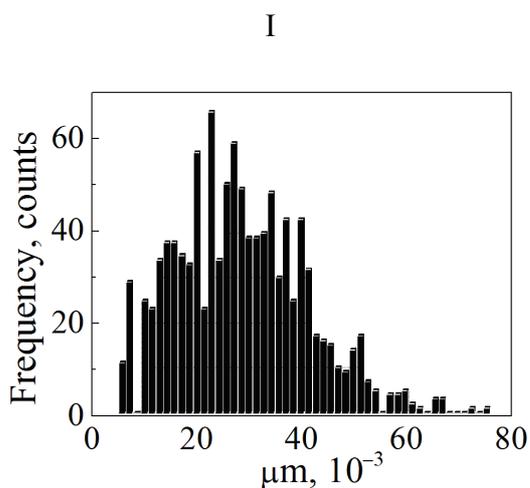


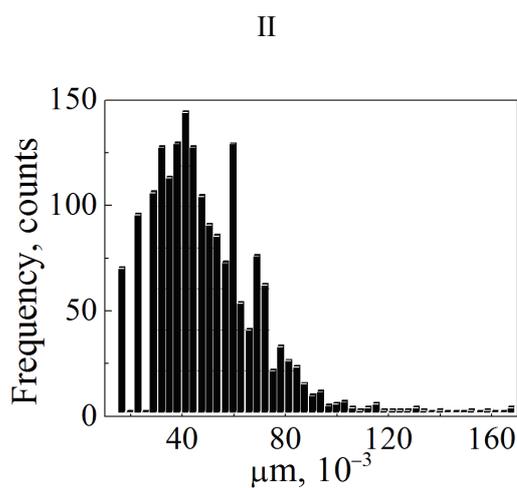
Рис. 1. АСМ-изображения образцов № 1 (I), № 2 (II) и № 3 (III) пленок $CN_x:Eu,O_z$: а и в – соответственно 2-D- и 3-D-изображения пленки; б – изображения выбранных частиц в программном пакете «Image Analysis 3.5.0.16814»

Кроме того, данный пакет дает возможность получать такие характеристики образцов, как диаметр, высота зерен и шероховатость поверхности пленки (рис. 2). Это позволяет визуально оценивать однородность распреде-

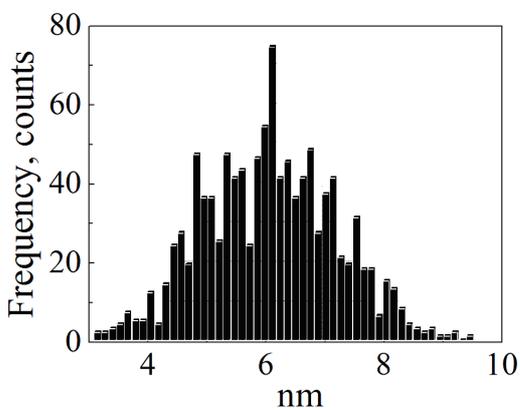
ления зерен по поверхности пленок, выбирать необходимые участки для анализа, при необходимости корректировать параметры выделения.



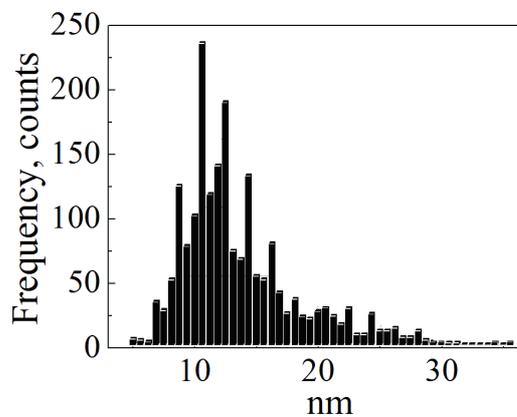
a



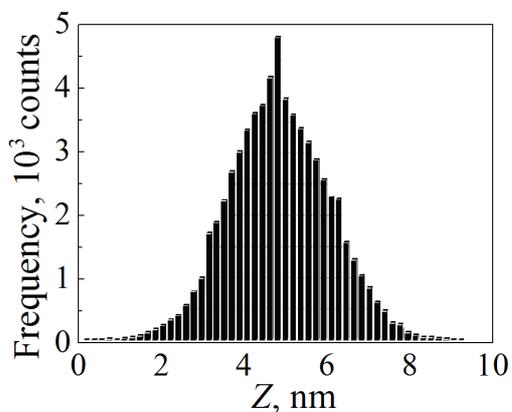
a



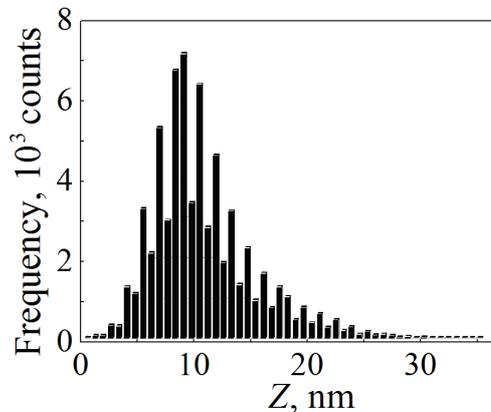
б



б



в



в

III

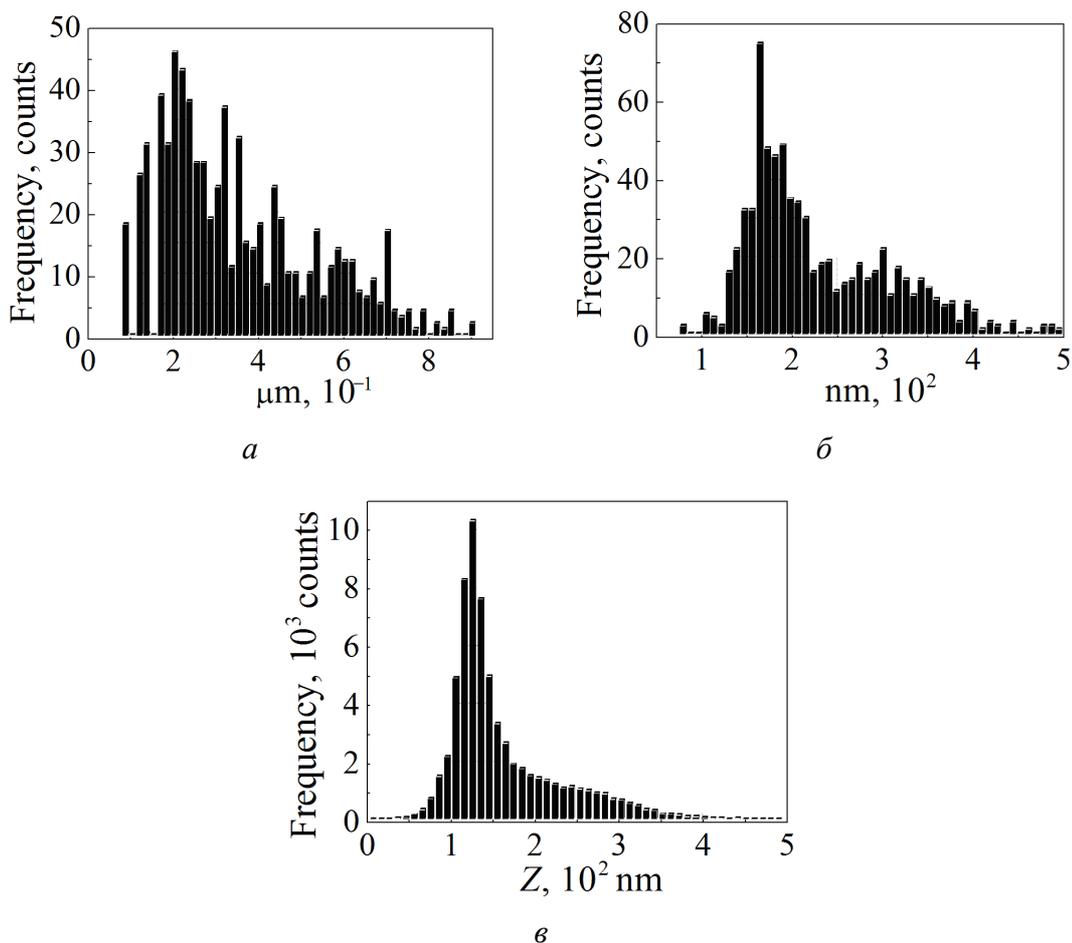


Рис. 2. Гистограммы распределения исследованных величин образцов № 1 (при $S_{sk} = 0.0588$, I), № 2 ($S_{sk} = 1.104$, II) и № 3 ($S_{sk} = 1.423$, III): *a* и *б* – соответственно диаметра и высоты зерна; *в* – шероховатости поверхности пленки

Результаты и обсуждение

Рост пленок № 1 и 2 происходил при малых (примерно одинаковых) величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока (таблица). В результате оба образца имеют ярко выраженную мелкозернистую структуру с характерным диаметром зерен порядка 15–40 nm для № 1 и 20–70 nm для № 2 (рис. 2, I, II, *a*). Это точно соответствует отдельным или объединенным в пары наноколоннам [6–8]. Зерна диаметром менее 15 nm с высокой вероятностью представляют собой нанотрубки. Процесс роста пленки № 3 происходил при наибольших значениях параметров тока и напряжения, что привело к совершенно иной картине (рис. 2, III, *a*) – преимущественный диаметр зерен лежит в пределах от 200 до 400 nm, что соответствует характерным размерам пучков наноколонн [6,7].

Таким образом, можно сделать вывод, что при малых величинах тока и напряжения магнетрона пленка растет в виде отдельных наноколонн и на-

нотрубок, практически не объединяясь в пучки, а при больших величинах – в виде объединенных в пучки наноколонн.

Для образца № 1 характерно достаточно симметричное распределение высоты зерен и параметров шероховатости (рис. 2, I, б, в): коэффициент асимметрии $S_{sk} = 0.0588$, средняя квадратичная шероховатость $S_q = 1.231$ nm. Это указывает на высокую однородность поверхности образца и статистические законы роста наноколонн и нанотрубок. Другими словами, они практически не влияют друг на друга в процессе роста.

В отличие от предыдущего, в образце № 2 отчетливо видны параллельные ряды зерен (рис. 1, II, а, в). При этом распределение высот зерен уже менее симметрично, а точнее – имеет небольшую положительную асимметрию: $S_{sk} = 1.104$ и $S_q = 4.498$ nm. Эти значения шероховатости и четко видимую структуру нельзя объяснить только влиянием наноструктурных элементов друг на друга в процессе роста пленки.

Возникновение упорядоченных структур в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ может быть связано с возникновением в плазме, формируемой магнетроном постоянного тока, устойчивых неоднородностей плотности потока распыленного вещества мишени в виде стоячей волны. Такое явление, по-видимому, возникает при появлении в плазме магнетрона собственных электромагнитных колебаний, модулирующих распыляемый поток, и обусловлено пространственным резонансом в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель, т.е. определяется положением и расстоянием подложкодержателя по отношению к магнетрону при неизменных значениях его тока и напряжения [7,8].

Несмотря на то, что аналогичные процессы достаточно хорошо известны в физике плазмы, данная гипотеза требует проверки на практике. В случае подтверждения этого предположения открываются широкие возможности для формирования упорядоченных наноструктур в пленках нитрида углерода.

Анализ полученных гистограмм (рис. 2, б) показал, что достаточно симметричное (в среднем от 5 до 7 nm) распределение высот зерен в образце № 1 подтверждает предположение об отсутствии влияния друг на друга растущих нанотрубок и наноколонн. В образце № 2 распределение высот заметно несимметрично – в среднем от 8 до 15 nm, что значительно больше, чем в образце № 1. Учитывая, что плотность распределения зерен по образцу не имеет видимых неоднородностей (рис. 1, II, в), можно сделать вывод, что параллельные ряды зерен в пленке отличаются от остальных только высотой. Это хорошо подтверждает предположение о возникновении устойчивых неоднородностей плотности потока распыленного вещества мишени.

Высота зерен в образце № 3 (рис. 2, III, б) очень близка к диаметру пучков, что позволяет говорить о форме конца пучка в виде полусферы [7]. Такая форма соответствует поверхности роста с минимальной энергией, а несимметричность параметров шероховатости свидетельствует о значительном влиянии соседних пучков друг на друга в процессе роста. Иными словами, присутствуют процессы конкуренции за материал роста в механизмах роста пучков наноколонн.

Учитывая предыдущие исследования [6–8], можно уверенно утверждать, что при больших величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока механизм роста пленки изменяется – пучки наноколонн растут как самостоятельные субъединицы структуры пленки.

Выводы

Установлено, что при малых величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока пленки $CN_x:Eu_yO_z$ растут в виде плотноупакованных нанотрубок и наноколонн, которые не влияют друг на друга в процессе роста, а при больших величинах – в виде плотноупакованных пучков наноколонн как самостоятельных субъединиц структуры пленки.

Обнаружено, что в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель при малых значениях тока и напряжения магнетрона постоянного тока в плазме могут возникать собственные электромагнитные колебания, модулирующие плотность распыляемого потока вещества мишени, что приводит к появлению регулярной структуры в пленках $CN_x:Eu_yO_z$.

1. *K. Ohno, F.J. Heremans, C.F. de las Casas, B.A. Myers, B.J. Alemán, A.C. Bleszynski Jayich, D.D. Awschalom*, Appl. Phys. Lett. **105**, 052406 (2014).
2. *M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan, Jr.*, IEEE. Trans. Plasma Sci. **19**, 301 (1991).
3. *H. Haberland, B. von Issendorff, J. Yufend, T. Kolar*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3212 (1992).
4. *H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner*, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 3266 (1992).
5. *H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner*, Mater. Sci. Eng. **B19**, 31 (1993).
6. *Е.И. Шемченко, В.И. Кириченко, А.Н. Гангало*, ФТВД **27**, № 2, 27 (2017).
7. *Е.И. Shemchenko, K.V. Gumennyuk, V.V. Romyantsev*, Journal of Nanoscience with Advanced Technology **1**, № 1, 1 (2015).
8. *Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко, И.Я. Лихтенштейн*, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 5 (11), 151 (2018).

Е.И. Shemchenko, I.Ya. Lichtenstein

SPECIFIC FEATURES OF THE SURFACE MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED CARBON NITRIDE FILMS DOPED BY EUROPIUM OXIDE

Specific features of surface morphology of the $CN_x:Eu_yO_z$ films produced by varied operation mode of a dc-magnetron are studied by atomic-force microscopy (AFM) methods. It is found that the $CN_x:Eu_yO_z$ films grown at low current and voltage of the magnetron have the forms of close-packed nanotubes and nanocolumns that do not interact in the course of growth. At high current and voltage, the films grow as closely-packed bunches of nanocolumns as independent sub-units of the film structure. Besides, electro-magnetic self-oscillations can emerge in magnetron-substrate-substrate holder under small current and voltage. The self-oscillations modulate the density of the sputtered target material flow. Thos fact results in emergence of an ordered structure in the $CN_x:Eu_yO_z$ films.

Keywords: carbon nitride, film, nanostructure, nanocolumn, atomic-force microscopy, plasma

Fig. 1. AFM images of samples № 1 (I), № 2 (II) and № 3 (III) of the $CN_x:Eu_yO_z$ films: a and \bar{b} – 2-D- and 3-D-images of the film, respectively; ϑ – images of the selected particles in the program package «Image Analysis 3.5.0.16814»

Fig. 2. Histograms of distributions of the registered characteristics of samples № 1 (at $S_{sk} = 0.0588$, I), № 2 ($S_{sk} = 1.104$, II) and № 3 ($S_{sk} = 1.423$, III): a and \bar{b} – diameter and height of a grain, respectively; ϑ – surface roughness of the film

PACS: 02.70, 05.20.Gg, 47.11.Mn

А.Н. Артемов

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ЛОГИСТИЧЕСКИМ ТЕРМОСТАТОМ

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

Статья поступила в редакцию 13 мая 2019 года

Статистические свойства динамических систем, связанных с логистическим термостатом, изучены на примере гармонического осциллятора методами кумулянтного анализа. Показано, что термодинамический ансамбль, создаваемый таким термостатом, является неканоническим и неэргодичным. Сформулированы два признака, позволяющих надежно установить неэргодичность детерминистически термостатированных динамических систем.

Ключевые слова: статистические свойства, динамические системы, термостат, кумулянтный анализ

Введение

В настоящее время методы молекулярной динамики широко используются для исследования равновесных термодинамических свойств многочастичных систем. Термостаты, т.е. уравнения движения механики, дополненные динамическими средствами контроля температуры, применяются для моделирования термодинамических ансамблей. Известны стохастические и детерминистические термостаты.

В случае стохастического термостата термодинамический ансамбль описывается стохастической системой уравнений движения Ланжевена. Этот подход в принципе позволяет создать канонический ансамбль. Однако часто он оказывается неудовлетворительным из-за медленной сходимости к состоянию равновесия.

Детерминистические термостаты представляют альтернативный способ решения проблемы. В этом случае ансамбль задается системой обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений в расширенном фазовом пространстве. Дополнительными фазовыми переменными являются один, два или больше коэффициентов псевдотрения, которые подчиняются специфическим уравнениям движения. Эти уравнения устроены таким образом, что они позволяют контролировать некоторые макроскопические параметры ансамблей.

Впервые детерминистический термостат был предложен Нозе [1]. Усовершенствованный Хувером [2], он получил известность как термостат Нозе–Хувера. Он контролирует кинетическую температуру. Неэргодичность

ансамблей, генерируемых этими термостатами, [2,3] стала стимулом для разработки других термостатов [4,5] и целых их семейств [6–10].

Статистические свойства равновесных динамических систем описываются стационарной функцией распределения (СФР), которая удовлетворяет стационарному уравнению непрерывности Лиувилля, соответствующему рассматриваемой системе. В случае стационарной динамической системы, связанной с любым детерминистическим термостатом, одним из решений уравнения непрерывности является СФР, каноническая в физическом фазовом пространстве и гауссова относительно дополнительных переменных. Но реальная функция распределения, полученная путем решения уравнений движения системы, может быть другой и, естественно, неканонической.

Еще одной проблемой является эргодичность обсуждаемых систем. Система является эргодичной, если ее вероятностная мера инвариантна, т.е. ее СФР не зависит от начальных условий. В случае термостатированных систем проверка эргодичности, как правило, сводилась к исследованию геометрических свойств решений. Наиболее распространенным является изучение заполнения фазового пространства траекторией системы. Эти методы не являются надежными, поэтому получаемые результаты оказываются противоречивыми [11–16].

В работе [17] статистические свойства детерминистически термостатированных гармонических осцилляторов на примере трех термостатов [2–4] были исследованы принципиально другим способом. Здесь был использован кумулянтный подход [18,19] для изучения свойств СФР анализируемых систем. В результате было обнаружено, что ряд кумулянтов СФР рассматриваемых систем, полученных усреднением по времени вдоль траекторий, не совпадают с кумулянтами канонических распределений, что свидетельствует о неканоничности создаваемых ансамблей. Кроме того, было показано, что эти неканонические кумулянты зависят от начальных условий, т.е. СФР ансамблей различны на разных траекториях системы, что означает неэргодичность ансамблей.

Логистический термостат [20] отличается от других сильной нелинейностью связи с системой. Авторы считают это преимуществом, улучшающим эргодические свойства термостата. Они полагают, что данный термостат успешно прошел все тесты на эргодичность.

Целью настоящей работы является исследование статистических свойств термодинамического ансамбля, который образуется на основе одномерного гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, методами кумулянтного анализа.

1. Кумулянты и вырожденные уравнения для кумулянтов

В данной работе анализируются статистические свойства детерминистической динамической системы, эволюция которой описывается уравнениями движения вида

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{g}(\mathbf{q}), \quad (1)$$

где \mathbf{q} – вектор фазовых переменных, $\mathbf{g}(\mathbf{q})$ – векторная нелинейная дифференцируемая функция.

Распределение системы в фазовом пространстве описывается функцией распределения $W(\mathbf{q}, t)$. Предполагается существование ее стационарного предела при $t \rightarrow \infty$. Характеристическая функция, которая представляет собой фурье-образ функции распределения

$$\theta(\mathbf{v}, t) = \int \exp\{i(\mathbf{v}\mathbf{q})\} W(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}, \quad (2)$$

является эквивалентным способом описания распределения системы. Моменты и кумулянты – это коэффициенты разложения в ряд характеристической функции и ее логарифма соответственно:

$$\begin{aligned} \theta(\mathbf{v}, t) &= \sum_{m_1 \dots m_n=0}^{\infty} \frac{\alpha(t)_{m_1 \dots m_n}^{q_1 \dots q_n}}{m_1! \dots m_n!} (iv_1)^{m_1} \dots (iv_n)^{m_n} = \\ &= \exp \left(\sum_{m_1 \dots m_n=0}^{\infty} \frac{\kappa(t)_{m_1 \dots m_n}^{q_1 \dots q_n}}{m_1! \dots m_n!} (iv_1)^{m_1} \dots (iv_n)^{m_n} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\alpha(t)_{m_1 \dots m_n}^{q_1 \dots q_n}$ – совместные моменты, $\kappa(t)_{m_1 \dots m_n}^{q_1 \dots q_n}$ – совместные кумулянты n переменных $q_1 \dots q_n$, i – мнимая единица. Полный набор моментов и кумулянт полностью определяет функцию распределения $W(\mathbf{q}, t)$, если ряд (3) сходится при всех $\{v_i\}_{i=1}^n$.

Нужно отметить, что значения моментов и кумулянт для анализа статистических, в частности корреляционных, свойств динамических систем сильно различаются. Так, если совместный момент нескольких переменных отличен от нуля, то это не дает никакой информации относительно их статистической зависимости. Но ненулевой совместный кумулянт нескольких переменных однозначно указывает на статистическую зависимость соответствующих величин.

В дальнейшем нам понадобится понятие кумулянтных скобок [18,19]. Они представляются в виде угловых скобок с несколькими аргументами, разделенными запятыми. Если аргументами являются простые переменные, то кумулянтная скобка совпадает с соответствующим кумулянт, например $\langle q_i, q_j, q_i \rangle = \kappa_{2,1}^{q_i, q_j}$. В случае, когда один или несколько аргументов представляют функции переменных, для выражения скобки через кумулянты нужно выполнить операцию «раскрыть кумулянтные скобки» [18,19].

Кумулянтный анализ широко используется для статистического анализа стохастических дифференциальных уравнений в теории марковских процессов. Функция распределения такой системы подчиняется уравнению Фокке-

ра–Планка. Это уравнение, а также уравнения для кумулянтов определяются двумя (матричными) кинетическими коэффициентами \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 . Первый зависит от структуры динамических уравнений, второй – от случайных сил. В случае детерминистических систем, в которых случайные силы отсутствуют, уравнение Фоккера–Планка вырождается в уравнение непрерывности Лиувилля, которое определяется одним коэффициентом \mathbf{K}_1 .

Впервые кумулянтный анализ для изучения статистических свойств детерминистических систем применил В. Конторович [21]. Вырожденные уравнения для кумулянтов он получил из полной системы [18,19], устремив к нулю амплитуды случайных сил. В работе [17] приведен упрощенный вывод этих уравнений. Здесь мы не будем выводить уравнения, отсылая читателя к цитированной литературе, а просто выпишем их в окончательной форме.

Вырожденные уравнения для кумулянтов зависят от одного кинетического коэффициента $\mathbf{K}_1 = \mathbf{g}(\mathbf{q})$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle q_i \rangle &= \dot{\kappa}_1^{q_i} = \langle K_{1,i} \rangle, \\ \frac{d}{dt} \langle q_i, q_j \rangle &= \dot{\kappa}_{1,1}^{q_i, q_j} = \langle q_i, K_{1,j} \rangle + \langle q_j, K_{1,i} \rangle = 2 \left\{ \langle q_i, K_{1,j} \rangle \right\}_s, \\ \frac{d}{dt} \langle q_i, q_j, q_k \rangle &= \dot{\kappa}_{1,1,1}^{q_i, q_j, q_k} = \langle q_i, q_j, K_{1,k} \rangle + \langle q_i, q_k, K_{1,i} \rangle + \langle q_j, q_k, K_{1,i} \rangle = \\ &= 3 \left\{ \langle q_i, q_j, K_{1,k} \rangle \right\}_s, \\ \frac{d}{dt} \langle q_i, q_j, q_k, q_l \rangle &= \dot{\kappa}_{1,1,1,1}^{q_i, q_j, q_k, q_l} = 4 \left\{ \langle q_i, q_j, q_k, K_{1,l} \rangle \right\}_s, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь символ $\left\{ \dots \right\}_s$ – скобки Стратоновича, которые означают полностью симметричную сумму слагаемых, заключенных внутри. Цифра перед скобками – это число слагаемых в выражении.

Таким образом, уравнения для кумулянтов представляют собой бесконечную систему связанных уравнений. Как правило, рассматривают конечное число уравнений, полагая кумулянты высшего порядка равными нулю.

В данной статье рассмотрим только небольшое число ключевых уравнений, что позволит нам сделать качественные выводы относительно статистических свойств логистического термостата. В качестве механической системы, взаимодействующей с термостатом, примем одномерный гармонический осциллятор с трехмерным расширенным фазовым пространством. Фазовыми переменными в нем являются координата x , импульс p и коэффициент квазитрения ζ . Для упрощения вида уравнений в дальнейшем будем опускать верхние индексы кумулянтов, но при этом фиксируем порядок переменных в нижних индексах, а именно

$$\kappa_{k,l,m}^{x,p,\zeta} = \kappa_{k,l,m}. \quad (5)$$

2. Логистический термостат

Обычно детерминистические термостаты строятся на основе гамильтоновой динамики. Фазовое пространство механической системы расширяется за счет дополнительных динамических переменных, обеспечивающих ее связь с термостатом. Целью такого подхода является создание равновесных канонических термодинамических ансамблей на базе механических динамических систем.

Логистический термостат построен на основе «плотностной динамики» (density dynamics) [22]. Этот подход ориентирован на создание термодинамических ансамблей с произвольной равновесной плотностью вероятности $W(\mathbf{p}, \mathbf{x}, \zeta)$ распределения системы в фазовом пространстве, здесь \mathbf{p}, \mathbf{x} и ζ – фазовые переменные в физическом и расширенном пространстве. Дифференциальные уравнения движения получаются так же, как в гамильтоновой механике, только вместо гамильтониана используется функция $\Theta(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \zeta) = -\ln(W(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \zeta))$.

Для получения логистического термостата функция распределения выбирается в виде [20]:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{x}, \zeta) = \frac{\exp\left\{-\frac{H(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{T}\right\}}{Z} f(\zeta), \quad (6)$$

где $H(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ – гамильтониан механической системы, Z – нормировочный множитель, а в качестве функции распределения дополнительной переменной выбрана функция логистического распределения

$$f(\zeta) = \frac{1}{4Q} \operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{2Q}\right), \quad (7)$$

где параметр Q называется массой термостата.

В случае одномерного гармонического осциллятора, взаимодействующего с логистическим термостатом, уравнения движения динамической системы имеют вид [20]:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -kx - \frac{T}{Q} p \operatorname{th}\left(\frac{\zeta}{2Q}\right), \\ \dot{\zeta} &= \frac{p^2}{m} - T. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь x, p – координата и импульс частицы, ζ – дополнительная переменная – коэффициент квазитрения, m – масса частицы, k – коэффициент упругости, T – температура термостата.

Особенностью системы (8) является то, что стационарная функция распределения

$$W(q) \propto \exp \left\{ -\frac{p^2}{2mT} - \frac{kx^2}{2T} \right\} f(\zeta) \quad (9)$$

удовлетворяет стационарному уравнению непрерывности Лиувилля. Частная функция распределения, относящаяся к физическому фазовому пространству, – гауссова и каноническая. Она полностью определяется двумя ненулевыми кумулянтами

$$\kappa_{2,0,0} = \frac{T}{k}, \quad \kappa_{0,2,0} = mT. \quad (10)$$

Распределение дополнительной переменной дается логистической функцией (7). Она задается бесконечным числом кумулянтов.

Функция (9) не единственное решение уравнения Лиувилля. Нашей целью является изучение статистических свойств равновесных термодинамических ансамблей, реализующихся в результате решения уравнений движения (8). В последующих разделах эта задача решается методами кумулянтного анализа.

3. Кумулянтные уравнения и кумулянты логистического термостата

Кинетические коэффициенты \mathbf{K}_1 определяются структурой системы уравнений (8):

$$\mathbf{K}_1 = (K_{1,x}, K_{1,p}, K_{1,\zeta}) = \left(\frac{p}{m}, -kx - \frac{T}{Q} p \operatorname{th} \left(\frac{\zeta}{2Q} \right), \frac{p^2}{m} - T \right). \quad (11)$$

Поскольку нас интересуют свойства равновесного ансамбля, будем анализировать только стационарные уравнения для кумулянтов. Слева от каждого уравнения указывается знак производной по времени от кумулянта, чтобы было понятно, из какого нестационарного уравнения получено данное выражение.

Рассмотрим простейшее уравнение

$$\dot{\kappa}_{1,0,0} : \langle K_{1,x} \rangle = \left\langle \frac{p}{m} \right\rangle = \frac{1}{m} \kappa_{0,1,0} = 0. \quad (12)$$

Из него следует, что первый кумулянт импульса равен нулю. Он равен среднему значению импульса и совпадает с аналогичным кумулянтом канонического распределения. Кумулянты, совпадающие с кумулянтами канонической функции распределения, в дальнейшем будем называть каноническими.

Следующее уравнение является более сложным:

$$\dot{\kappa}_{0,1,0} : \langle K_{1,p} \rangle = -k \langle x \rangle - \frac{T}{Q} \left\langle p \operatorname{th} \left(\frac{\zeta}{2Q} \right) \right\rangle = -k \kappa_{1,0,0} - \frac{T}{Q} \left\langle p \operatorname{th} \left(\frac{\zeta}{2Q} \right) \right\rangle = 0. \quad (13)$$

Оно связывает первый кумулянт координаты со статистическим средним функции переменных p и ζ . Полученное уравнение не позволяет непосредственно определить кумулянт $\kappa_{1,0,0}$, поскольку указанное статистическое

среднее не может быть вычислено аналитически. Однако, учитывая, что этот кумулянт представляет собой среднее значение координаты, из соображений симметрии можно понять, что он равен нулю. К тому же данное утверждение легко проверяется численно. Таким образом, кумулянт $\kappa_{1,0,0}$ тоже является каноническим. На основании аналогичных рассуждений можно заключить, что $\kappa_{0,0,1} = 0$.

Следующее уравнение определяет нетривиальный канонический кумулянт:

$$\dot{\kappa}_{0,0,1} : \langle K_{1,\zeta} \rangle = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle - T = \frac{1}{m} (\langle p, p \rangle + \langle p \rangle^2) - T = \frac{1}{m} \kappa_{0,2,0} - T = 0. \quad (14)$$

Здесь среднее от квадрата импульса выражено через кумулянты (П1) (см. приложение) и учтено, что кумулянт $\kappa_{0,1,0}$ равен нулю. В результате получаем $\kappa_{0,2,0} = mT$, что совпадает с аналогичным кумулянтом канонического распределения (10).

Счетное множество тривиальных канонических решений уравнений для кумулянтов получим, рассматривая уравнения

$$\dot{\kappa}_{n,0,0} : \left\langle \underbrace{x, \dots, x}_{n-1}, K_{1,x} \right\rangle = \left\langle \underbrace{x, \dots, x}_{n-1}, \frac{p}{m} \right\rangle = \frac{1}{m} \kappa_{n-1,1,0} = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Последнее уравнение, которое мы рассмотрим, является ключевым в данном исследовании. Оно связывает кумулянты $\kappa_{2,0,0}$ и $\kappa_{0,2,0}$ с кумулянтной скобкой, содержащей нелинейную функцию:

$$\dot{\kappa}_{1,1,0} : \langle p, K_{1,x} \rangle + \langle x, K_{1,p} \rangle = \frac{1}{m} \langle p, p \rangle - k \langle x, x \rangle - \frac{T}{Q} \left\langle x, p \operatorname{th} \left(\frac{\zeta}{2Q} \right) \right\rangle = 0. \quad (16)$$

Для того чтобы раскрыть такую скобку, нужно разложить функцию в ряд и раскрывать скобки в каждом слагаемом. Поскольку нас интересуют только качественные ответы, ограничимся двумя первыми членами ряда

$$\begin{aligned} & \frac{1}{m} \kappa_{0,2,0} - k \kappa_{2,0,0} - \frac{T}{2Q^2} \langle x, p \zeta \rangle + \frac{T}{24Q^4} \langle x, p \zeta^3 \rangle - \dots = \\ & = \frac{1}{m} \kappa_{0,2,0} - k \kappa_{2,0,0} - \frac{T}{2Q^2} \kappa_{1,1,1} + \frac{T}{24Q^4} \kappa_{1,1,3} - \dots = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Во второй строке использованы выражения (П2) и (П3) для кумулянтных скобок и принято во внимание, что все кумулянты первого порядка равны нулю.

Дальнейший анализ статистических свойств системы возможен только с использованием численных методов.

4. Численный подход

Численный подход подразумевает численное решение системы уравнений движения (8). Статистические средние при этом рассматриваются как средние по времени вдоль траекторий движения системы, асимптотически (при $t_{av} \rightarrow \infty$) сходящиеся к их предельным значениям:

$$\left\langle x^k p^m \zeta^n \right\rangle_t = \frac{1}{t_{av}} \int_t^{t+t_{av}} x(s)^k p(s)^m \zeta(s)^n ds \xrightarrow{t_{av} \rightarrow \infty} \left\langle x^k p^m \zeta^n \right\rangle. \quad (18)$$

Здесь t_{av} – время усреднения; $x(s)$, $p(s)$, $\zeta(s)$ – значения фазовых переменных на траектории системы в момент времени s .

Кумулянты не являются статистическими средними. Они представляют собой нелинейные комбинации статистических средних (моментов). Поэтому, чтобы вычислить кумулянт, нужно выразить его через моменты и вычислять моменты как средние по времени (в качестве примеров см. выражения (П4), (П5)).

Система уравнений (8) нелинейная. В зависимости от параметров она демонстрирует регулярное (периодическое) и хаотическое движения.

4.1. Регулярное движение

Регулярное движение системы реализуется при больших значениях массы термостата и относительно малых значениях начальных координаты x_0 и импульса p_0 . Для того чтобы определить тип движения системы, строим сечение Пуанкаре, которое представляет собой множество точек пересечения фазовой траекторией системы плоскости $\zeta = 0$. На рис. 1 приведено сечение Пуанкаре при $Q = 1$ и начальных условиях $x_0 = 0.2$ и $p_0 = 0$. На нем показаны два типа точек. В точках, находящихся между двумя горизонтальными прямыми, траектория системы пересекает плоскость $\zeta = 0$ в направлении от положительных значений переменной ζ к отрицательным. Внешние точки соответствуют противоположному направлению траектории.

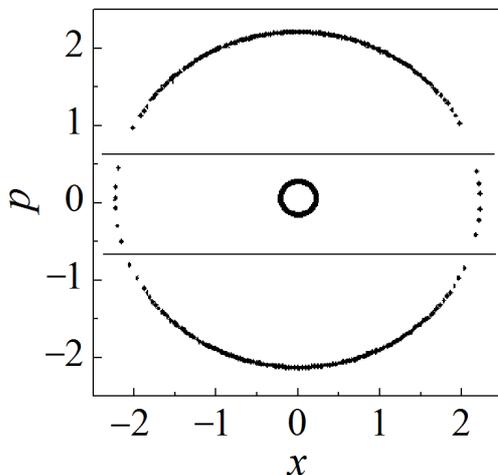


Рис. 1. Сечение Пуанкаре фазового пространства системы гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, в режиме регулярного движения

На рис. 2 приведены средние по времени $\langle x, x \rangle_t$, $\langle p, p \rangle_t$ и $\langle x, p, \zeta \rangle_t$, асимптотически сходящиеся к кумулянтам $\kappa_{2,0,0}$, $\kappa_{0,2,0}$ и $\kappa_{1,1,1}$ соответственно. Система уравнений решалась с начальными условиями $x_0 = 0$, $p_0 = 0.1$ и $\zeta_0 = 0$. Вычисляемые величины являются статистическими средними и совпадают с соответствующими моментами, поскольку все кумулянты (моменты) первого порядка равны нулю. Среднее $\langle p, p \rangle_t$ быстро сходится к значению $\kappa_{0,2,0} = mT = 0.5$, совпадающему по величине с аналогичным кумулянтном канонического распределения (10). Средние $\langle x, x \rangle_t$ и $\langle x, p, \zeta \rangle_t$ также быстро сходятся к некоторым значениям, отличающимся, однако, от величин соответствующих канонических кумулянтов $\kappa_{2,0,0} = T/k = 0.5$ (10) и $\kappa_{1,1,1} = 0$.

Таким образом, на этом рисунке показаны два разных типа средних. Первый представлен каноническим средним $\langle p, p \rangle_t$. Такие средние асимптотически сходятся к кумулянтам канонического распределения, которые явля-

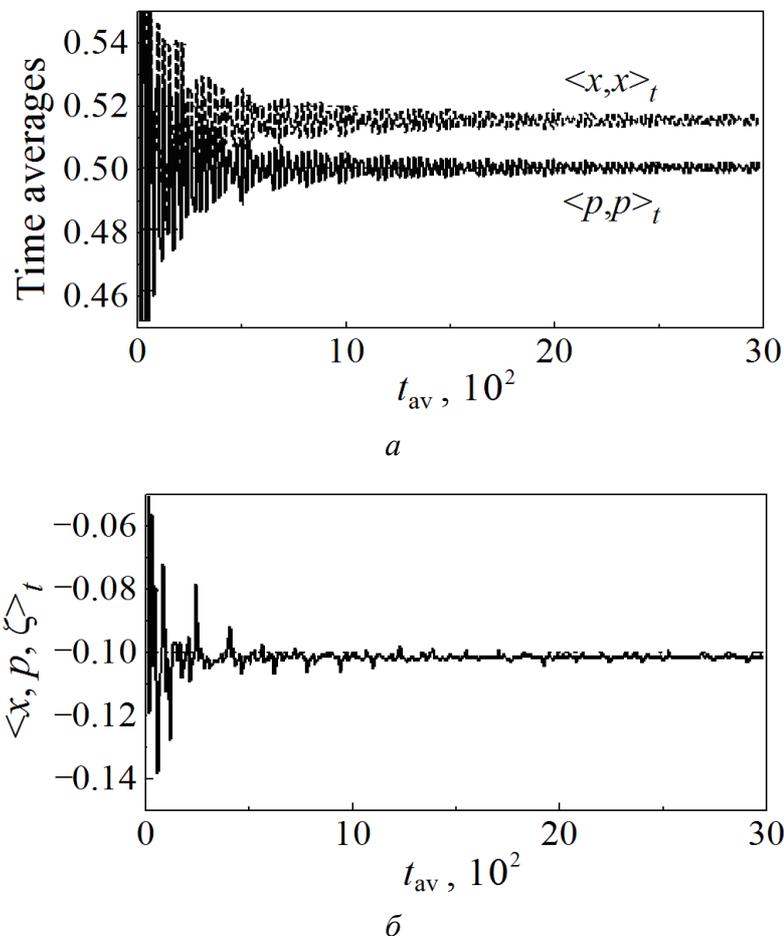


Рис. 2. Зависимости средних по времени системы гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, от времени усреднения в режиме регулярного движения

ются однозначными решениями уравнений для кумулянтов. Они зависят только от параметров системы.

Средние второго типа, кроме параметров системы, зависят и от начальных условий системы уравнений (8). Эта зависимость показана на рис. 3 на примере среднего $\langle x, p, \zeta \rangle_t$. Для получения каждой точки на графике средние по времени вычислялись с $t_{av} = 10000$.

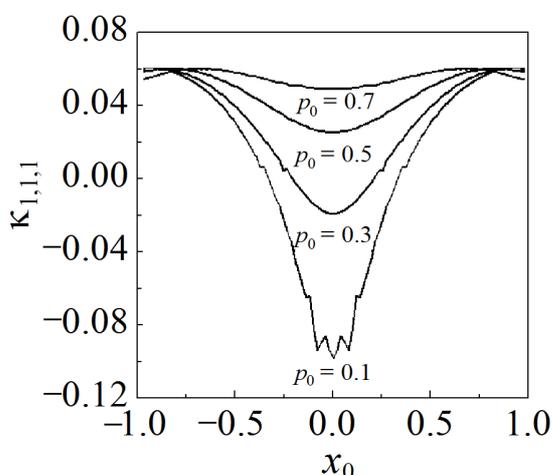


Рис. 3. Зависимость среднего по времени $\langle x, p, \zeta \rangle_t$, сходящегося к кумулянту $\kappa_{1,1,1}$, от начального значения координаты x_0 при различных значениях начального импульса p_0 и $\zeta_0 = 0$

Зависимость от начальных условий хотя бы одного кумулянта означает такую зависимость всей функции распределения. Отсюда следует, что при усреднении по времени мы имеем разные функции распределения на разных траекториях движения системы. А это является признаком неэргодичности созданного данным термостатом термодинамического ансамбля.

4.2. Хаотическое движение

Хаотический режим движения системы в большей степени соответствует идее эргодичности. Все расчеты в данном разделе проводились с массой термостата $Q = 0.1$ и начальными условиями $x_0 = 0$, $p_0 = 0.1$ и $\zeta_0 = 0$. Хаотический характер движения при этих параметрах подтверждается сечением Пуанкаре фазового пространства системы плоскостью $\zeta_0 = 0$, показанным на рис. 4. Здесь так же, как на рис. 1, горизонтальными линиями разделены точки, в которых траектория пересекает плоскость в разных направлениях.

На рис. 5 представлена зависимость временных средних $\langle x, x \rangle_t$ и $\langle p, p \rangle_t$, которые должны сходиться к кумулянтам $\kappa_{2,0,0}$ и $\kappa_{0,2,0}$, при хаотическом движении системы. Как видно из рисунка, среднее $\langle p, p \rangle_t$ очень быстро достигает своего предельного значения, совпадающего с величиной канонического кумулянта $\kappa_{0,2,0} = 0.5$ (10). Другое среднее $\langle x, x \rangle_t$ ведет себя иначе, оно не демонстрирует стремления к какому-либо пределу. В предыдущем разделе было показано, что при регулярном режиме движения системы это

среднее не сходится к своему каноническому кумулянту, а значит, зависит от начальных условий.

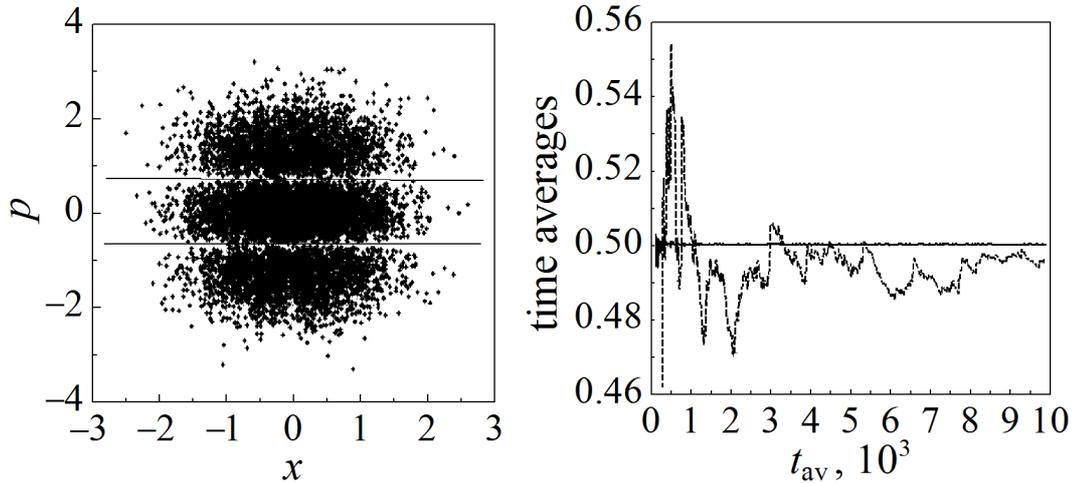


Рис. 4. Сечение Пуанкаре фазового пространства системы гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, в режиме хаотического движения

Рис. 5. Зависимость средних по времени системы гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, от времени усреднения при хаотическом движении системы: ---- — $\langle x, x \rangle_t$ — — $\langle p, p \rangle_t$

Еще одно среднее по времени, $\langle x, p, \zeta \rangle$, которое ведет себя подобным образом, приведено на рис. 6. Здесь время усреднения увеличено на порядок, однако сходимости к определенному пределу не наблюдается.

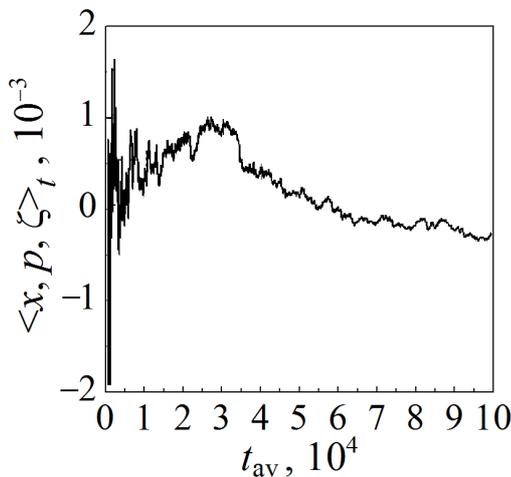


Рис. 6. Зависимость среднего по времени $\langle x, p, \zeta \rangle_t$ от времени усреднения при хаотическом движении системы

5. Признаки неэргодичности ансамбля

Установить неканоничность термодинамического ансамбля довольно легко. Для этого достаточно обнаружить хотя бы один кумулянт СФР, который отличается от такого же кумулянта канонического распределения. Решение

вопроса об эргодичности ансамбля требует более детального анализа свойств кумулянтов и средних по времени.

Поведение средних по времени, аппроксимирующих канонические и неканонические кумулянты, в системе гармонического осциллятора, связанного с логистическим термостатом, качественно согласуется с поведением таких же средних в случае других детерминистических термостатов. Причины такого поведения подробно обсуждаются в [17].

Обобщая результаты настоящей работы и работы [17], сформулируем здесь два признака неэргодичности детерминистически термостатированных систем. Эти признаки в отличие от прежних не требуют большого объема вычислений и дают надежный результат.

Первый признак заключается в следующем. В неэргодической системе определяемые численно средние по времени, аппроксимирующие канонические кумулянты, довольно быстро ($t_{av} \approx 3000 - 10000$) сходятся к своим пределам. В отличие от них средние, аппроксимирующие неканонические кумулянты, в хаотическом режиме движения «сходятся» очень медленно, вернее, они не имеют определенного предела.

Такое поведение средних связано, с одной стороны, с неустойчивостью хаотических систем относительно начальных условий. Это означает, что сколь угодно близкие в начальный момент времени траектории за конечное время экспоненциально быстро расходятся на конечное расстояние. Как результат, в произвольный момент времени сколь угодно близкими к данной траектории оказываются траектории с произвольными (не близкими) начальными условиями. При усреднении по точной траектории это не имело бы никакого значения.

Но, с другой стороны, при численном решении дифференциальных уравнений реально решается разностное уравнение, которое аппроксимирует дифференциальное с конечной точностью. Поэтому на каждом шаге по времени численное решение перескакивает с одной точной траектории на другую, близкую. Однако близкие траектории соответствуют различным начальным условиям. Таким образом, численная траектория системы состоит из множества точек, принадлежащих разным точным траекториям с разными начальными условиями. Она не является сколько-нибудь близкой ни к одной точной траектории.

Если вдоль численной траектории усредняется величина, не зависящая от начальных условий (например, канонический кумулянт), то такое среднее по времени быстро сходится к своему пределу. Если же усредняемая величина зависит от начальных условий (например, неканонический кумулянт), то такое среднее не будет сходиться к какому-либо определенному пределу. На деле это выглядит как очень медленная «сходимость».

Второй признак связан со структурой системы уравнений для кумулянтов. В подразделе 4.1 показано, что при регулярном движении системы средние по времени быстро сходятся к своим пределам. Это позволяет лег-

ко, прямыми численными расчетами определить зависимость неканонических кумулянтов от начальных условий. Как пример приведена такая зависимость кумулянта $\kappa_{1,1,1}$ (см. рис. 3). Канонические же кумулянты от начальных условий не зависят.

И те, и другие кумулянты являются решениями бесконечной системы уравнений для кумулянтов. Различие в поведении кумулянтов возникает потому, что система уравнений разбивается на две группы.

Подсистема уравнений для канонических кумулянтов хорошо определена: число неизвестных в ней равно числу уравнений. Решения этих уравнений однозначны и зависят только от параметров системы.

Система уравнений для неканонических кумулянтов является недоопределенной: число неизвестных в ней превышает число уравнений. Число решений такой системы бесконечно. Решения, кроме параметров динамической системы, могут зависеть от внешних факторов, например от начальных условий.

Поскольку режим движения динамической системы определяется главным образом ее параметрами, с уверенностью можно сказать, что все сказанное в полной мере относится и к хаотическому движению, так как структура системы уравнений не зависит от величины ее параметров. Поэтому, обнаружив зависимость кумулянта от начальных условий при регулярном движении системы, можно утверждать, что не существует такого набора параметров, при котором система является эргодичной.

Заключение

В работе методами кумулянтного анализа изучены статистические свойства системы гармонического осциллятора, взаимодействующего с логистическим термостатом. Основное внимание обращено на проблему каноничности и эргодичности создаваемого термостатом термодинамического ансамбля.

На основе анализа свойств системы уравнений для кумулянтов и средних по времени сформулированы два признака неэргодичности термостатированных систем. Они применены к результатам численного исследования системы уравнений (8).

Численное решение системы уравнений (8) показало следующее. Если система находится в режиме регулярного движения, то все временные средние быстро сходятся к своим предельным значениям (см. рис. 2). При этом установлено, что неканонические кумулянты зависят от начальных условий (рис. 3). В соответствии со вторым признаком, сформулированным в предыдущем разделе, термодинамический ансамбль, создаваемый термостатом, является неэргодичным.

В хаотическом режиме картина иная: все средние, соответствующие каноническим кумулянтам, сходятся быстро (рис. 5), в то время как средние, соответствующие неканоническим кумулянтам, «сходятся» очень медленно (рис. 5, 6). Это, на основании первого признака, тоже свидетельствует о неэргодичности ансамбля.

Неканоничность ансамбля следует из того факта, что некоторые кумулянты СФР, в частности $\kappa_{1,1,1}$ и $\kappa_{2,0,0}$, отличаются от кумулянтов канонической функции распределения. Следовательно, логистический термостат, также как другие детерминистические термостаты [17], создает неканонический и неэргодичный термодинамический ансамбль.

Эффективность предложенных способов проверки неэргодичности детерминистически термостатированных систем не ограничена одномерным гармоническим осциллятором. Указанные признаки с тем же успехом могут быть применены для выявления неэргодичности систем с большим числом измерений, систем с более сложными потенциалами и многочастичных систем.

Приложение

$$\langle p^2 \rangle = \langle p, p \rangle + \langle p \rangle^2 = \kappa_{0,2,0} - (\kappa_{0,1,0})^2, \quad (\text{П1})$$

$$\langle x, p\zeta \rangle = \kappa_{1,1,1} + \kappa_{1,1,0}\kappa_{0,0,1} + \kappa_{1,0,1}\kappa_{0,1,0}, \quad (\text{П2})$$

$$\begin{aligned} \langle x, p\zeta^3 \rangle = & \kappa_{1,1,3} + 3\kappa_{1,0,2}\kappa_{0,0,1} + \kappa_{1,0,3}\kappa_{0,1,0} + 3\kappa_{1,1,1}(\kappa_{0,0,1})^2 + 3\kappa_{1,0,2}\kappa_{0,1,0}\kappa_{0,0,1} + \\ & + \kappa_{1,1,0}(\kappa_{0,0,1})^3 + 3\kappa_{1,0,1}(\kappa_{0,0,1})^2\kappa_{0,1,0} + 3\kappa_{1,1,0}\kappa_{0,0,2}\kappa_{0,0,1} + 3\kappa_{1,0,1}\kappa_{0,1,1}\kappa_{0,0,1}, \quad (\text{П3}) \end{aligned}$$

$$\kappa_{0,2,0} = \langle p, p \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2, \quad (\text{П4})$$

$$\kappa_{1,1,1} = \langle x, p, \zeta \rangle = \langle xp\zeta \rangle - \langle x \rangle \langle p\zeta \rangle - \langle p \rangle \langle x\zeta \rangle - \langle \zeta \rangle \langle xp \rangle + 2\langle x \rangle \langle p \rangle \langle \zeta \rangle. \quad (\text{П5})$$

1. S. Nose, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
2. W.G. Hoover, Phys. Rev. **A31**, 1695 (1985).
3. H.A. Posch, W.G. Hoover, F.J. Vesely, Phys. Rev **A33**, 4253 (1986).
4. P.K. Patra, B. Bhattacharya, J. Chem. Phys. **140**, 064106 (2014).
5. W.G. Hoover, B.L. Holian, Phys. Lett. **A211**, 253 (1996).
6. D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer, Ann. Phys. **204**, 155 (1990).
7. G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman, J. Chem. Phys. **97**, 2635 (1992).
8. H. Watanabe, H. Kobayashi, Phys. Rev. **E75**, 040102(R) (2007).
9. P.K. Patra, B. Bhattacharya, J. Chem. Phys. **142**, 194103 (2015).
10. A. Samoletov, V. Vasiev, J. Chem. Phys. **147**, 204106 (2017).
11. P.K. Patra, B. Bhattacharya, Phys. Rev. **E90**, 043304 (2014).
12. W.G. Hoover, C.G. Hoover, CMST **20**, 87 (2014).
13. W.G. Hoover, C.G. Hoover, D.J. Isbister, Phys. Rev. **E63**, 026209 (2001).
14. P.K. Patra, J.C. Sprott, W.G. Hoover, C.G. Hoover, Mol. Phys. **113**, 2863 (2015).
15. W.G. Hoover, C.G. Hoover, CMST **21**, 5 (2015).
16. W.G. Hoover, J.C. Sprott, P.K. Patra, Phys. Lett. **A379**, 2935 (2015).
17. A.N. Artemov, J. Stat. Phys. **174**, 992 (2019).
18. А.Н. Малахов, Кумулянтный анализ случайных негауссовых процессов и их преобразований, Советское радио, Москва (1978).

19. S. Primak, V. Kontorovich, V. Lyandres, Stochastic Methods and Their Applications to Communications. Stochastic Differential Equations Approach, Wiley, New York (2004).
20. D. Tapias, A. Bravetti, D.P. Sanders, CMST **23**, 11 (2017).
21. V. Kontorovich, Math. Meth. Appl. Sci. **30**, 1705 (2007).
22. I. Fukuda, H. Nakamura, Phys. Rev. **E65**, 026105 (2002).

A.N. Artemov

STATISTICAL PROPERTIES OF DYNAMICAL SYSTEMS COUPLED WITH A LOGISTIC THERMOSTAT

Statistical properties of dynamical systems coupled with a logistic thermostat are investigated by the example of a harmonic oscillator by means of cumulant analysis methods. It is shown that the thermodynamic ensemble created by such a thermostat is a non-canonical and non-ergodic one. Two indications are formulated to determine the non-ergodicity of deterministically thermostated dynamical systems reliably.

Keywords: statistical properties, dynamical systems, thermostat, cumulant analysis

Fig. 1. The Poincaré section of the phase space of the system of a harmonic oscillator coupled with a logistic thermostat in the regular motion mode

Fig. 2. Averaging time dependences of the time averages of the system of a harmonic oscillator coupled with the logistic thermostat in the regular motion mode

Fig. 3. The dependence of the time average $\langle x, p, \zeta \rangle_t$ converging to the cumulant $\kappa_{1,1,1}$ on the initial coordinate x_0 for different values of the initial momentum p_0 and $\zeta_0 = 0$

Fig. 4. The Poincaré section of the phase space of the system of a harmonic oscillator coupled with a logistic thermostat in the chaotic motion mode

Fig. 5. Averaging time dependence of the time averages of the system of a harmonic oscillator coupled with a logistic thermostat in the chaotic mode of the system motion: ---- — $\langle x, x \rangle_t$ — $\langle p, p \rangle_t$

Fig. 6. Averaging time dependence of the time average $\langle x, p, \zeta \rangle_t$ in the chaotic mode of the system motion

PACS: 73.43.Cd, 73.50.-h, 77.80.Fm

И.В. Бойло

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГИСТЕРЕЗИСА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОГО МАНГАНИТА

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

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2019 года

Представлено моделирование эффекта резистивных переключений в гетероструктурах на основе допированного кальцием манганита лантана. Исследована частотная зависимость площади петли гистерезиса электрический ток–напряжение, определяющей величину эффекта памяти в электронных устройствах. Обнаружено различие в частотной зависимости положительной и отрицательной площадей петли гистерезиса. Показана взаимосвязь между пространственным распределением концентрации кислородных вакансий и величиной эффекта памяти.

Ключевые слова: резистивные переключения, манганиты, эффект памяти, кислородные вакансии, гистерезис

Введение

Быстрое, обратимое и существенное изменение электрического сопротивления гетероструктур при переключении между двумя долгоживущими состояниями с разным сопротивлением – необходимое условие для эффективной работы резистивной памяти с произвольным доступом. Разные состояния при этом соответствуют информации, хранимой в ячейке памяти, – логическим 1 или 0. Перспективными материалами для создания таких ячеек являются манганиты, в частности допированные кальцием манганиты лантана при достаточно высоких (комнатных) температурах [1–4].

Лантан-кальциевый манганит $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), в котором трехвалентный ион La замещается двухвалентным Ca, – яркий представитель семейства манганитов редких земель, исследуемый начиная с 1960-х годов. В нем имеются трехвалентный марганец Mn^{3+} и четырехвалентный марганец Mn^{4+} , который появляется в результате замены трехвалентного иона La двухвалентным ионом Ca. Общая проводимость соединения состоит из двух частей. Первая представляет собой металлическую проводимость, обусловленную двойным обменом между Mn^{3+} и Mn^{4+} через ионы кислорода [5–7], имеющим место при достаточно большом количестве ионов четырехвалентного марганца. Наличие вакансий кислорода ослабляет металлическую проводимость за счет уменьшения количества ионов Mn^{4+} из соображений ло-

кальной электронной нейтральности. Вторая часть проводимости – полупроводниковая. Ее механизм прыжковый, при этом носителями заряда являются малые поляроны [8–10].

Взаимодействие двойного обмена и поляронная проводимость, из которых складывается проводимость лантан-кальциевого манганита, определяют полное электрическое сопротивление гетероструктуры на основе LSMO, переключающееся из высокорезистивного состояния в низкорезистивное в процессе циклического изменения приложенного электрического сигнала.

Охарактеризовать эффект памяти можно площадью петли гистерезиса электрический ток–напряжение. Эта площадь выражается в единицах мощности. В силу закона Ома нулевому приложенному напряжению соответствует нулевой ток, а значит, петля гистерезиса представляет собой наклонную восьмерку. Площадям ее половинок можно приписать знак. При периодическом изменении тока через гетероструктуру положительная половинка петли (при положительных значениях тока и напряжения) обходится по часовой стрелке, а отрицательная – против (ее площадь также отрицательна). Необходимо отметить точные аналитические выражения для площади петли, полученные с помощью дифференциального уравнения Бернулли [11] в модели мемристора, предложенной в работе [12]. Для идеального мемристора [13] площадь петли гистерезиса пропорциональна квадрату частоты электрического сигнала [14,15]. Однако поведение реальной гетероструктуры, например, манганита с подложкой из алюминия, который легко окисляется [16], и проницаемым для кислорода платиновым электродом [17] будет существенно отличаться.

Интенсивные исследования последних десятилетий в области резистивных переключений показали, что основной причиной эффекта памяти в гетероструктурах на основе редкоземельных манганитов является электромиграция вакансий кислорода [18–21], которые в оксидах переходных металлов более подвижны, чем металлические катионы [22]. В настоящей работе предлагается моделирование площади петли гистерезиса электрический ток–напряжение в гетероструктурах на основе допированного манганита лантана в рамках предположения об электромиграции кислородных вакансий, формирующих ударную волну концентрации вакансий в пленке манганита [23].

1. Моделирование пространственного распределения кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита

Концентрация вакансий c подчиняется уравнению непрерывности $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$, где полный поток j вакансий кислорода, каждая из которых несет заряд q , включает в себя диффузию и дрейф подвижных вакансий кислорода. Среднюю скорость кислородных вакансий, движущихся вдоль пространственной координаты x во времени t в пленке лантан-кальциевого манганита толщиной d под действием электрического поля E , можно представить как [24,25]:

$$v = av \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qaE}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где v – частота попыток преодолеть барьер с энергией активации E_A и переместиться на расстояние a , k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, К.

Дрейфовый поток вакансий имеет вид $j_{\text{drift}} = c(c_{\text{max}} - c)v$, так как он пропорционален концентрации вакансий c и количеству мест в решетке, которые может занять вакансия: $(c_{\text{max}} - c)$, где c_{max} – максимальная концентрация подвижных вакансий. Для лантан-кальциевого манганита $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ характерно наличие четырехвалентного Mn, число ионов которого определяется количеством двухвалентных ионов Ca и ионов кислорода O^{2-} . Поэтому максимальная концентрация кислородных вакансий $\delta_{\text{max}} = c_{\text{max}} + c_{\text{metal}}$, необходимая для восстановления электронейтральности, составляет половину количества ионов Ca^{2+} , т.е. 0.15 на формульную единицу [26]. Соответственно максимальная концентрация подвижных вакансий кислорода $c_{\text{max}} = 0.15 - c_{\text{metal}}$ на формульную единицу. Следуя работе [23], для демонстрации формирования ударной волны концентрации кислородных вакансий в пленке манганита множителем $(c_{\text{max}} - c)$ в дрейфовом потоке можно пренебречь [24,25]. Но при моделировании процессов переключения на низких частотах, когда концентрация вакансий вблизи интерфейса металл/LCMO существенно возрастает и достигает максимальной величины, указанный множитель необходимо учитывать.

Диффузионный поток вакансий j_{diff} с коэффициентом диффузии D для данного материала (при температуре T) определяется с помощью первого закона Фика: $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$.

Электрический ток I , вызывающий пространственное перераспределение кислородных вакансий, представляет собой периодическую во времени t функцию с периодом T_0 . Его удобно определить при помощи эллиптической функции Якоби $\text{sn}(u|m)$ как $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}\left(4(t/T_0)K(m)|m\right)$, где $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, I_{max} – амплитуда электрического тока. Параметр m при этом позволяет плавно варьировать форму сигнала от синусоидальной до прямоугольной. В рассматриваемом случае $m = 0.999$ такие сигналы интересны в плане практических исследований [27,28].

Локальная напряженность электрического поля E и электрический ток I связаны законом Ома: $E = \rho(c)I$, где ρ – локальное значение удельного сопротивления образца. Вводя безразмерные переменные $t \rightarrow t/T_0$, $x \rightarrow x/d$, $I(t) \rightarrow I(t)/I_{\text{max}}$, уравнение непрерывности (в случае малых электрических полей $qaE \ll k_B T$) можем преобразовать в следующее безразмерное выражение для концентрации $c \rightarrow c/c_{\text{max}}$:

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

где $f(c) = c_{\max} \partial_x (c(1-c)\rho(c))$, $\gamma_1 = DT_0 / d^2$, $\gamma_2 = dq\rho_0 I_{\max} / k_B T$, $\rho \rightarrow \rho / \rho_0$, ρ_0 – сопротивление образца при $\delta = 0$.

Функцию $\rho(c)$ можно построить по данным исследований температурной зависимости удельного сопротивления ρ образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ с концентрацией кислородных вакансий $\delta = 0, 0.01, 0.025$ [10]. Однако для моделирования переключений сопротивления гетероструктуры локальное сопротивление необходимо знать во всей области значений концентрации вакансий, поэтому требуется экстраполяция в область малых и больших величин концентрации.

Так как транспортные свойства манганита определяются не только прыжковой проводимостью, вклад взаимодействия двойного обмена будет понижать сопротивление материала. При концентрациях кислородных вакансий δ ниже точки c_{metal} , определенной экстраполяцией кривой $\rho(c)$ до пересечения с осью концентрации, проводимость имеет металлический характер. В настоящее время полагают, что переход металл–изолятор имеет ключевое значение для процесса переключения электрического сопротивления в наноустройствах [29]. Наличие подвижных кислородных вакансий $c = \delta - c_{\text{metal}}$ меняет характер проводимости. Причина такого поведения объясняется тем, что появление вакансий кислорода влияет на содержание четырехвалентного марганца в легированном кальцием манганите лантана, уменьшающееся с ростом c . Таким образом, с увеличением содержания вакансий кислорода становится меньше цепочек $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, которые определяют транспортные свойства материала. При $\delta \sim \delta_{\max}$ у состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ весь избыточный заряд компенсирован вакансиями кислорода, образец находится в изолирующем состоянии и вклад от металлической проводимости отсутствует.

Действительно, в манганитах с максимальным значением концентрации кислородных вакансий сопротивление существенно больше, чем в образцах без дефицита кислорода [30]. В составах с дефицитом кислорода, где заряд частично компенсирован кислородными вакансиями, а частично – ионами Mn^{4+} , преобладает полупроводниковый тип проводимости. Сходный характер поведения сопротивления в кобальтитах [31], включающих ионы кобальта разной валентности, поможет функции $\rho(c)$ приобрести законченный вид, позволяя экстраполировать экспериментальные данные [10] в область больших значений концентрации c .

Для моделирования конкретной зависимости, которая обладает описанными выше свойствами линейности при малых концентрациях вакансий и насыщается при больших концентрациях, воспользуемся функцией гиперболического тангенса

$$\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c), \quad (3)$$

где константы α_1 и α_2 определяются из эксперимента [10], $\alpha_1 \sim 1.4$, $\alpha_2 \sim 5.2$.

Влияние вакансий кислорода на транспортные свойства лантан-кальциевого манганита представлено на рис. 1. Точки на кривой соответствуют экспериментальным данным [10], которые использованы для построения полной зависимости локального сопротивления от концентрации кислородных вакансий.

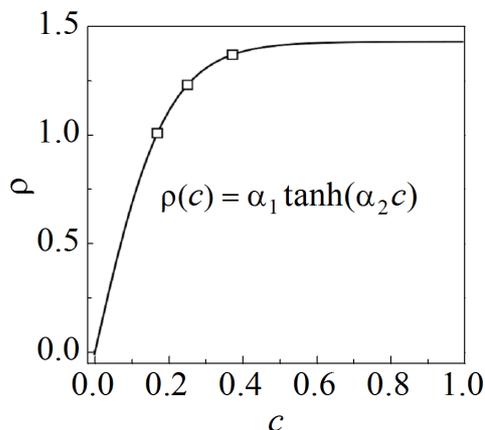


Рис. 1. Зависимость локального сопротивления ρ (в единицах ρ_0) от концентрации подвижных вакансий c (в единицах c_{\max}). Точками показаны экспериментальные значения для $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [10]

Такое поведение $\rho(c)$ согласуется с существующими представлениями о смешанном механизме проводимости, связанном с двойным обменом, и переходе к чисто поляронной проводимости с повышением концентрации кислородных вакансий.

Уравнение (2), описывающее распределение концентрации подвижных кислородных вакансий в пленке манганита в различные моменты времени со значением c_0 в начальный момент времени ($t = 0$), необходимо дополнить граничными условиями. Представим их в следующем виде:

$$j(t, x)|_{x=0} = 0, \quad (4)$$

$$c(t, x)|_{x=d} = c_0. \quad (5)$$

Первое условие задает равный нулю поток вакансий кислорода на границе между ЛСМО и подложкой из металла, который легко окисляется (в частности, алюминия [16]), тогда как второе условие определяется характером десорбции-сорбции кислорода на поверхности лантан-кальциевого манганита, граничащей с проницаемым для кислорода металлом – платиной [17,19].

Численное решение поставленной выше задачи в области малых значений концентрации вакансий кислорода представлено в [24]. В данной работе численный расчет уравнения (1) выполнен методом адаптивных сеток с помощью программы для системы одномерных дифференциальных уравнений в частных производных [32]. Методика расчета подробно изложена в работе [32], где применяются малые пространственные шаги расчетной сетки там, где это необходимо. Дело в том, что в нашем случае решением уравнения являются ударные волны [23,24] и большие градиенты концентрации не всегда позволяют получить достаточно точное решение. Адаптивная сетка позволяет локально уменьшить пространственный шаг в той области, где концентрация

кислородных вакансий существенно возрастает, за счет увеличения его в основном пространстве, где концентрация вакансий изменяется незначительно.

2. Частотная зависимость площади петли гистерезиса в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита

Полученное с помощью метода адаптивных подвижных сеток [32] пространственно-временное распределение концентрации вакансий кислорода позволяет выполнить численный расчет площади петли гистерезиса электрический ток (I)– напряжение (V). При этом полное сопротивление определяется следующим интегралом:

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx. \quad (6)$$

Положительную площадь, заключенную внутри петли гистерезиса, контур которой обходится по часовой стрелке, можно представить в виде

$$S(t) = \int_0^{V_{\max}} I(t) dV, \quad (7)$$

где V_{\max} – напряжение порядка нескольких вольт, при котором наблюдается эффект резистивных переключений в допированном кальцием манганите лантана при комнатной температуре [2–4].

Последнее выражение допускает следующее преобразование:

$$S(t) = \int_0^{T_0/2} I(t) \frac{dV}{dt} dt. \quad (8)$$

При обходе петли гистерезиса против часовой стрелки происходит изменение знака площади:

$$S'(t) = \int_{T_0/2}^{T_0} I(t) \frac{dV}{dt} dt. \quad (9)$$

На рис. 2 показана частотная зависимость площади петли гистерезиса электрический ток–напряжение. Благодаря применению метода [32] удалось исследовать всю область значений γ_1 . Учитывая большой диапазон изменения параметра $\gamma_1 = DT_0 / d^2$, по горизонтали используем логарифмическую шкалу.

Характерной особенностью частотной зависимости площади, как видно из рис. 2, является наличие одного максимума: при малых и достаточно больших частотах величина площади уменьшается до нуля, а значит, эффект памяти исчезает. При $\gamma_1 = 1.15$ наблюдается максимальное значение положительной площади петли. По мере дальнейшего увеличения параметра $\omega \sim 1/\gamma_1$ частотная зависимость площади претерпевает небольшой излом при значениях $0.02 \leq \gamma_1 \leq 0.03$. Кривая на рис. 2,б имеет форму колокола. Площадь петли гистерезиса отрицательна, ее модуль достигает максимума в районе

точки $\gamma_1 = 0.2$ с последующим снижением. Величина площади положительной петли в несколько раз больше, чем отрицательной, в частности отношение максимальных значений положительной и отрицательной площадей составляет $S/S' \sim 0.56/0.22 \sim 2.5$. Причиной такого отличия, по-видимому, является непрозрачная для кислородных вакансий граница манганита с подложкой, с одной стороны, и прозрачность верхней границы – с другой. Во время первых полупериодов от границы с подложкой движется ударная волна концентрации кислородных вакансий, а во время вторых – изменения концентрации вакансий происходят преимущественно в области открытой верхней границы.

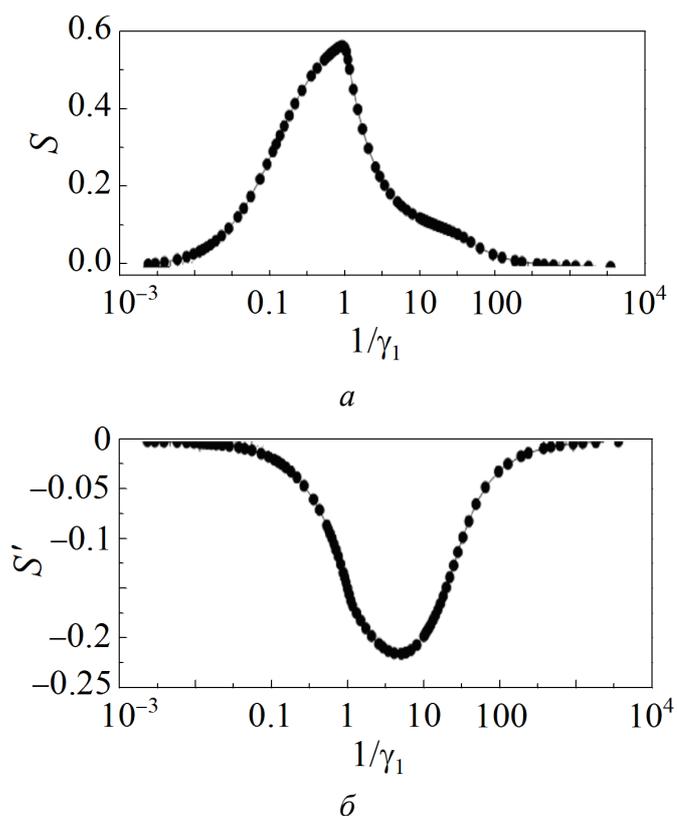


Рис. 2. Зависимость положительной S (а) и отрицательной S' (б) площадей петли гистерезиса от параметра $1/\gamma_1 \sim \omega$

Взаимосвязь между пространственным распределением кислородных вакансий и величиной эффекта памяти представлена на рис. 3 для двух предельных случаев – очень больших и очень малых частот. Отсутствие гистерезиса в обоих случаях объясняется профилем концентрации вакансий.

Из рисунка видно, что при $\gamma_1 = 0.00025$ (что соответствует высокой частоте подаваемого сигнала) распределение концентрации вакансий практически полностью однородно, как в начальный момент времени ($t = 0$). При $\gamma = 700$ (что соответствует исчезающе малой частоте) наблюдается следующая картина: два пространственных распределения концентрации вакансий соответ-

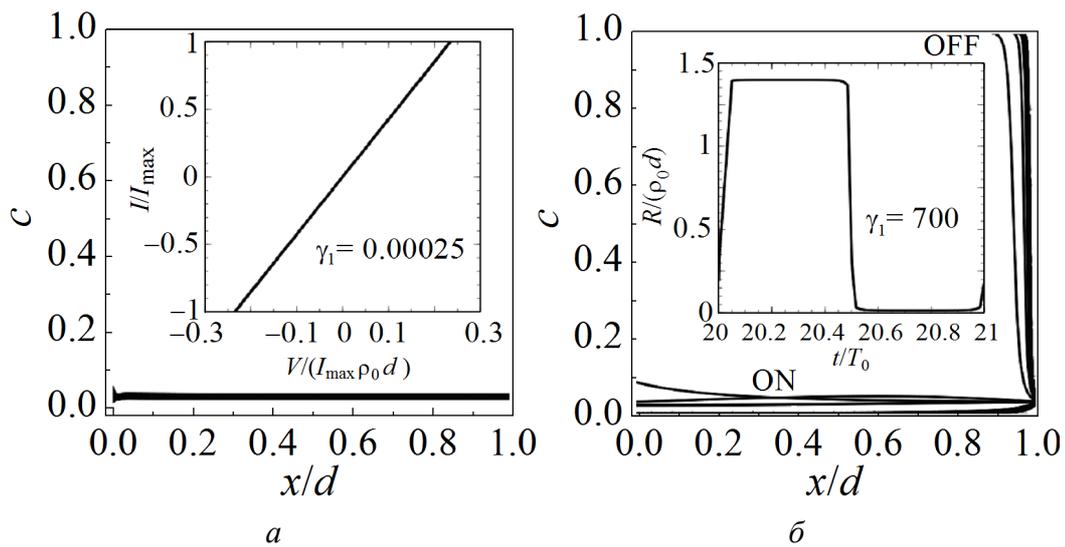


Рис. 3. Пространственное распределение концентрации вакансий в течение одного периода для случаев $\gamma_1 = 0.00025$ (а) и 700 (б). На вставках: а – вольт-амперная характеристика гетероструктуры, б – изменение полного сопротивления гетероструктуры

ствуют двум резистивным состояниям – высоко- (OFF) и низкорезистивному (ON). В первом случае система находится в одном резистивном состоянии. Во втором наблюдается высокорезистивное состояние системы в первой половине периода, тогда как во второй половине гетероструктура находится в состоянии с низким сопротивлением. Таким образом, существенное различие между вольт-амперными характеристиками тесно связано с особенностями пространственного распределения вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита.

Максимум в частотной зависимости площади естественно также связать с пространственным распределением концентрации. Возрастание S с повышением

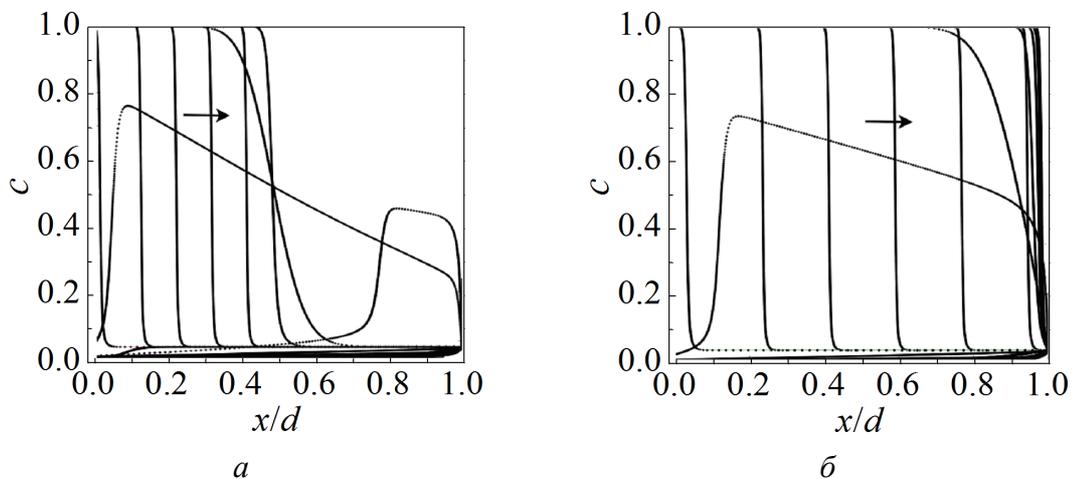


Рис. 4. Пространственное распределение концентрации вакансий в течение одного периода для случаев $\gamma_1 = 0.5$ (а) и 1.15 (б). Стрелки показывают направление движения волны

частоты происходит вплоть до максимального значения, которое наблюдается при $\gamma_1 = 1.15$. Сравним пространственные распределения концентрации кислородных вакансий, соответствующие значениям параметров $\gamma_1 = 0.5$ и 1.15 . Динамика изменений приведена на рис. 4.

Как видим, при $\gamma_1 = 1.15$ наблюдается проникновение ударной волны концентрации вакансий практически полностью в пленку манганита (за исключением небольшой области). С дальнейшим увеличением частоты $\omega \sim 1/\gamma_1$ уменьшается толщина слоя, обедненного кислородом. В случае $\gamma_1 = 0.5$ вакансии формируют движущуюся вглубь ударную волну концентрации, однако при этом они располагаются преимущественно вблизи непрозрачной границы металл/манганит. Максимальное значение площади петли гистерезиса S (рис. 2,а) больше примерно в 6 раз, чем, например, в случае $\gamma_1 = 0.5$, когда ударная волна вакансий не проникает в глубь образца. Величина площади при $\gamma_1 = 0.5$ всего $S \sim 0.1$. Соответственно площадь петли гистерезиса определяется пространственным перераспределением концентрации вакансий кислорода в образце.

Заключение

Все полученные выше результаты указывают на то, что величина эффекта памяти тесно связана с пространственным распределением кислородных вакансий в пленке манганита.

Результаты численных расчетов свидетельствуют, что площадь петли гистерезиса растет с увеличением частоты электрического сигнала, достигает максимального значения, определяемого пространственным распределением вакансий, а затем уменьшается. Рассмотрены условия формирования максимальной петли гистерезиса. Оказалось, что необходимым условием максимальной величины площади петли является практически полное проникновение ударной волны концентрации кислородных вакансий в пленку манганита.

Структура частотной зависимости положительной и отрицательной площадей петли гистерезиса в лантан-кальциевых манганитах отличается так же, как и максимальная величина эффекта. Различие обусловлено тем, что один из металлов в гетероструктуре металл–манганит–металл непроницаем для кислорода (подложка), а другой является прозрачным для него.

Установлено, что величина эффекта памяти определяется пространственным распределением концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита, которое меняется в зависимости от частоты электрического сигнала. Отсутствие перераспределения концентрации вакансий в пленке свидетельствует об отсутствии эффекта памяти. Последнее имеет место в пределе низких и высоких частот электрического сигнала. Различие вольт-амперных характеристик в двух представленных случаях обусловлено пространственным распределением вакансий кислорода. При высоких частотах распределение концентрации слабо отклоняется от начального распределения вакансий в пленке манганита. При низких частотах наблюдается два ус-

тойчивых пространственных распределения вакансий, которые соответствуют двум резистивным состояниям. При этом подаваемый ток изменяется настолько медленно, что распределение вакансий в каждый момент времени уравнивается за счет эффекта диффузии, а значит, гистерезис отсутствует.

Таким образом, исследованы особенности частотной зависимости площади петли гистерезиса в лантан-кальциевом манганите $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. Эта зависимость позволяет осуществить контроль за эффектом памяти и добиться максимальной его величины в гетероструктурах на основе данного манганита.

1. *D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li*, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
2. *R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang*, Appl. Phys. Lett. **90**, 182118 (2007).
3. *R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen*, J. Appl. Phys. **107**, 063703 (2010).
4. *X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen*, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).
5. *C. Zener*, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
6. *P.-G. de Gennes*, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
7. *I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, G.N. Chobot, H. Szymczak*, Письма в ЖЭТФ **70**, 583 (1999).
8. *D. Adler*, Radiation Effects **4**, 123 (1970).
9. *X.F. Song, G.J. Lian, G.C. Xiong*, Phys. Rev. **B71**, 214427 (2005).
10. *L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor*, «Role of Point Defects on the Properties of Manganites» (2004), arXiv:cond-mat. Mtrlsci/0412606.
11. *P.S. Georgiou, S.N. Yaliraki, E.M. Drakakis, M. Barahona*, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **468**, 2210 (2012).
12. *D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams*, Nature **453**, 80 (2008).
13. *L. Chua*, IEEE Transactions on Circuit Theory **18**, 507 (1971).
14. *Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolková*, IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs **59**, 607 (2012).
15. *Z. Biolek, D. Biolek, V. Biolková, Z. Kolka*, International Journal of Circuit Theory and Applications **44**, 1202 (2016).
16. *B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke*, J. Appl. Phys. **98**, 033715 (2005).
17. *A. Grill, W. Kane, J. Viggiano, M. Brady, R. Laibowitz*, Journal of Materials Research **7**, 3260 (1992).
18. *A. Sawa*, Mater. Today **11**, 28 (2008).
19. *B. Bryant, C.H. Renner, Y. Tokunaga, Y. Tokura, G. Aeppli*, Nat. Commun. **2**, 212 (2011).
20. *Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
21. *Z.-H. Wang, Y. Yang, L. Gu, H.-U. Haberman, R.-C. Yu, T.-Y. Zhao, J.-R. Sun, B.-G. Shen*, Nanotechnology **23**, 265202 (2012).
22. *R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot*, Advanced Materials **21**, 2632 (2009).

23. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg, Phys. Rev. **X6**, 011028 (2016).
24. I.V. Boylo, Phys. Status Solidi **B254**, 1600698 (2017).
25. И.В. Бойло, ФТВД **28**, № 1, 96 (2018).
26. Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, J. Zhang, Appl. Phys. Lett. **70**, 3362 (1997).
27. S. Kim, S.-J. Kim, K.M. Kim, S.R. Lee, M. Chang, E. Cho, Y.-B. Kim, C.J. Kim, U -In Chung, In-Kyeong Yoo, Sci. Rep. **3**, 1680 (2013).
28. S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D.C. Gilmer, D. Ielmini, IEEE Transactions on Electron Devices **59**, 2468 (2012).
29. J. del Valle, P. Salev, F. Tesler, N.M. Vargas, Y. Kalcheim, P. Wang, J. Trastoy, M.-H. Lee, G. Kassabian, J.G. Ramirez, M.J. Rozenberg, I.K. Schuller, Nature (2019).
30. I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, K. Baerner, J. Phys.: Condens. Matter **12**, L155 (2000).
31. J.R. Sun, H.W. Yeung, H. Li, K. Zhao, H.N. Chan, H.K. Wong, J. Appl. Phys. **90**, 2831 (2001).
32. J.G. Blom, P.A. Zegelting, ACM Transactions on Mathematical Software **20**, 194 (1994).

I.V. Boylo

FREQUENCY DEPENDENCE OF CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC HYSTERESIS IN HETEROSTRUCTURES BASED ON LANTHANUM-CALCIUM MANGANITE

In the paper, modeling of resistive switching in heterostructures based on doped lanthanum-calcium manganite is presented. The frequency dependence of the area of the current-voltage hysteresis loop is investigated, which determines the magnitude of the memory effect in electronic devices. It is found that the frequency dependence of the negative and the positive areas of the hysteresis loop are different. The relationship between the spatial distribution of the oxygen-vacancy concentration and the magnitude of the memory effect is shown.

Keywords: resistive switchings, manganites, memory effect, oxygen vacancy, hysteresis

Fig. 1. Local resistance ρ (in the units of ρ_0) vs the concentration of mobile vacancies c (in the units of c_{\max}). The points indicate the experimental data for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [10]

Fig. 2. The $1/\gamma_1 \sim \omega$ parameter dependence of the positive area of the hysteresis loop S (a) and the negative one S' (b)

Fig. 3. Spatial distribution of the vacancy concentration for a period in the cases of $\gamma_1 = 0.00025$ (a) and 700 (b). In the insets: a – current-voltage characteristics of the heterostructure, b – change in the total resistance of the heterostructure

Fig. 4. Spatial distribution of the vacancy concentration for a period in the cases of $\gamma_1 = 0.5$ (a) and 1.15 (b). The arrows indicate the direction of the wave movement

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Np, 88.30.pd, 88.80.F–, 82.45.Wx, 82.45.Gj

И.Ю. Прохоров

ПРОТОННЫЕ МЕМБРАНЫ И СУПЕРКИСЛОТЫ

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

Статья поступила в редакцию 4 марта 2019 года

Выполнен функциональный анализ молекулярной структуры мембран типа Nafion, который показал, что главным элементом структуры является фторсульфовая суперкислота. Построены функциональные аналоги пленок типа Nafion из доступных исходных материалов, включая поливиниловый спирт (ПВС), янтарную и серную кислоты и диоксид циркония. Полученные мембраны даже в неоптимизированном состоянии продемонстрировали протонную проводимость до 0.006 S/cm, близкую к коммерческим материалам.

Ключевые слова: ионный перенос, полимерные наноккомпозиты, материалы для энергетики, энергетические устройства

Введение

Актуальность сравнительно новой области физики – неэлектронных явлений переноса в конденсированных средах и, в особенности, ионной проводимости – в последний год резко повысилась. Эти физические дисциплины отвечают за аккумуляцию энергии в электрохимических источниках тока, которое является ключевым элементом, определяющим развитие энергетики и технологии в целом [1].

В 2018 г. альтернативная энергетика добилась значительных результатов. Как показано на рис. 1, в Германии – большой северной стране – доля возобновляемых источников (солнца, ветра, биомассы и ГЭС) в выработке электроэнергии впервые превзошла долю ископаемых (бурого и каменного угля) [2]. Однако этот факт не стал сенсацией, хотя, казалось бы, открыл путь к устойчивой энергетике будущего. Причина в том, что генерация основных возобновляемых источников нестабильна.

На графике генерации (рис. 2) видно, что производимая электроэнергия четко делится на две почти равные части: стабильную – за счет традиционных источников и пиковую – за счет ветра и солнца. Стабильная генерация в 2018 г. почти не изменилась, а на пиковую энергию спрос настолько мал, что временами ее цена становилась отрицательной. Иными словами, предприятия электрических сетей платили потребителям за использование энергии. Фактически возобновляемые источники оказались невостребованными. Более того, будучи подсоединенными к общеевропейской сети, они ухудшают качество электроэнергии, и эта низкокачественная энергия расползается сейчас из Германии по всей Европе.

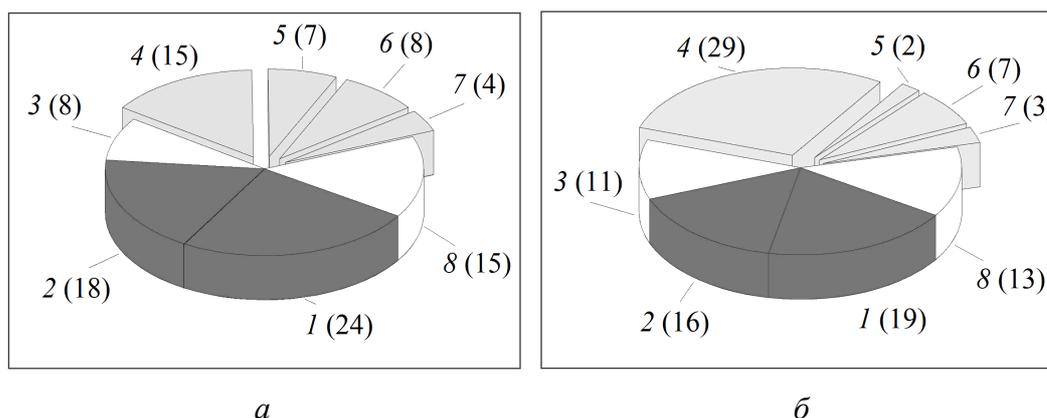


Рис. 1. Доли основных возобновляемых (□) и ископаемых (■) источников в выработке электроэнергии в 2016 (а) и 2018 (б) годах по данным Федерального министерства экономики и технологий Германии [2]: 1 – бурый уголь (лигнит), 2 – каменный уголь, 3 – газ, 4 – ветер, 5 – солнце, 6 – биомасса, 7 – ГЭС, 8 – АЭС; в скобках указана доля, %

Проблема дефицита компенсационных мощностей, способных работать при пиковых нагрузках, известна давно. Для доведения доли возобновляемых источников в энергетическом балансе до 40% и выше в 2018 г. Германия использовала весь набор освоенных компенсационных механизмов, в первую очередь гидроаккумулирующие станции (ГАЭС) и угольные ТЭС быстрого запуска [3]. Однако такие источники имеют типичное время выхода на мощность порядка двух суток [3], тогда как типичные времена изменения прогнозируемой солнечной генерации и непрогнозируемой ветровой (см. вставку на рис. 2) измеряются часами. Поэтому ГАЭС и ТЭС используются главным образом для компенсации долговременных сезонных перепадов.

Вторым по важности и степени внедрения компенсационным механизмом, способным поглощать даже кратковременные пики генерации, являются электрохимические батареи [4]. Их можно классифицировать по типу реакций (свинцовые, литий-ионные, натрий-серные, проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы) и по назначению (промышленные, транспортные, бытовые). В Германии, как и во всем мире, наиболее распространены литий-ионные накопители – в централизованном электроснабжении и электромобилях [5], а также свинцово-кислотные – в быту. Литий-ионные аккумуляторы самые дорогие ввиду ограниченных запасов лития на планете [5], поэтому более перспективными считаются проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы [6]. Однако их действие основано на протонных мембранах, которые в Германии не разрабатываются.

Суммарная емкость батарей всех типов стремительно растет, но к концу 2018 г. в Германии она не превышала 0.5 GW [7], в то время как требуемый уровень составляет 8–11 GW (рис. 2).

Третий и, возможно, самый перспективный компенсационный механизм – производство топлива за счет электроэнергии – разрабатывается корпорацией

«Siemens» и находится на стадии промышленных испытаний. Уже более 8 лет научно-исследовательский сектор корпорации под руководством химика Александра Тремеля работает над электролизерами на основе полимерных мембран, способных превращать даровую пиковую электроэнергию в топливо. В январе 2019 г. вышла его книга «Энергия в топливо» [8].

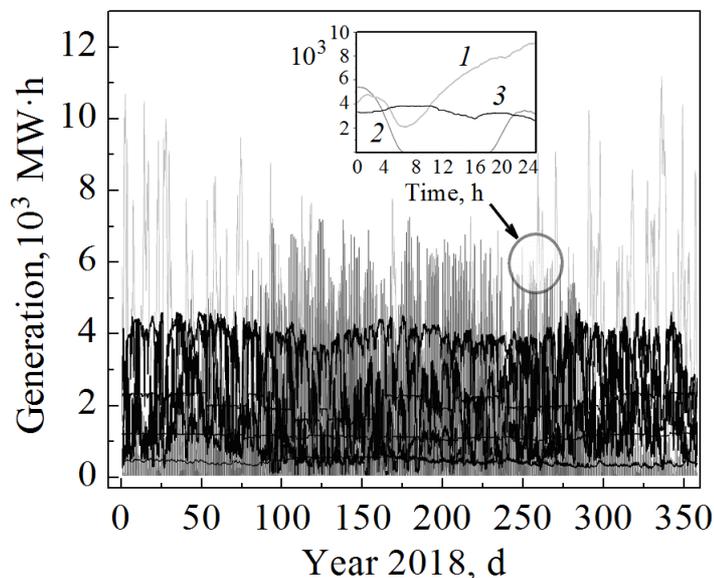


Рис. 2. Четвертьчасовой кумулятивный график выработки электроэнергии из основных возобновляемых и ископаемых источников в 2018 г. по данным Федерального министерства экономики и технологий Германии [2]: 1 – ветер, 2 – солнце, 3 – остальные источники. На вставке – произвольно выбранный суточный интервал, иллюстрирующий скорость и размах изменения генерации от возобновляемых источников в сравнении с традиционными (на примере бурого угля)

Однако, поскольку корпорация не занималась разработкой собственных мембран, созданные ею электролизеры были основаны на коммерческих пленках типа Nafion американской корпорации «DuPont» и, следовательно, не имели потенциала к масштабированию. Поэтому в 2018 г. корпорация «Siemens» сосредоточила усилия на получении водорода на стандартных промышленных электролизерах и использовании его для производства метана и аммиака.

К сожалению, ввиду известных недостатков водородной энергетики стоимость полученного метана оказалась в 3–4 раза выше цены природного газа, что дает основание считать проблему пиковой энергии и альтернативной энергетики в целом нерешенной.

В настоящей работе раскрыты принципы построения протонных мембран типа Nafion как суперкислот и на основе полученных представлений синтезированы аналогичные материалы с близкими свойствами, изучена их долговечность и обсуждены перспективы использования в большой энергетике.

1. Теория: принцип построения протонных мембран

1.1. Суперкислоты и протонная проводимость

Для достижения высокой проводимости мембран с фиксированным зарядом +1 необходимо создать как можно большую концентрацию ионов водорода с как можно большей подвижностью. Водорода много в любой органике и в той же воде, однако нужен не вообще водород, а водород в виде максимально слабосвязанных ионов, т.е. максимально сильных кислот.

Самой сильной из обычных кислот, как известно, является серная кислота H_2SO_4 . Ее pH достигает -1 , что обеспечивает ионную проводимость электролита на ее основе около 1.0 S/cm при н.у. (30%-ный стандартный раствор), а функция кислотности Гаммета, применяемая для сравнения очень сильных кислот, составляет -12 в концентрированном виде и -13 – в растворах. Действительно, сернокислым электролитом обычно пропитывают мембрану при измерениях проводимости, а иногда серная кислота вводится и в состав полимерного электролита (см., напр., [9]).

Однако серная кислота в плане применения в мембранах обладает двумя серьезными недостатками. Во-первых, она жидкая и может вытекать или испаряться в открытой электрохимической системе, если химически не связана с материалом мембраны (в последнем случае она перестанет быть кислотой). Так, в современных гелевых аккумуляторах серная кислота связывается силикагелем, но ввиду его растрескивания со временем эксплуатационные свойства батареи становятся труднопрогнозируемыми. По этой причине в гель добавляют ПВС, но предварительно его химически связывают с тетраэтилортосиликатом [10]. Во-вторых, серная кислота является сильнейшим окислителем за счет легкого отщепления одного атома кислорода с образованием сернистой кислоты H_2SO_3 . Находясь в органической мембране, серная кислота со временем окисляет ее с почернением и охрупчиванием. Поэтому использование ее в мембранах ограничено кратковременными демонстративными измерениями.

Таким образом, для применения в мембранах нужна кислота, во-первых, как можно более сильная, во-вторых, твердая и, в-третьих, неокислительная. Само возникновение и дальнейшее развитие протонных мембран стали возможными благодаря эффективному способу ликвидации окислительной способности H_2SO_4 путем замены «лишнего» атома кислорода на кислотный остаток другой кислоты. При этом достигаются: 1) прекращение окисления органики; 2) еще большее увеличение силы кислоты за счет ослабления связи протонов с общим кислотным остатком; 3) возможность образования твердого протонного донора в случае, если эта вторая кислота находится в твердом состоянии при н.у. В противном случае такую составную кислоту можно «сцепить» с подходящим полимером.

Простейшим примером сульфокислоты является хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl . Эта кислота – жидкость, а ее сила чуть больше серной (-13.8 по

Гаммету). По данному признаку ее можно отнести к суперкислотам [11]. Еще сильнее (-15.1 по Гаммету) другая простейшая суперкислота – фторсульфоновая HSO_3F . Обе кислоты жидкие, интенсивно реагируют с водой и органикой. Именно HSO_3F и стала основой современных полимерных ионных электролитов.

1.2. Протонные мембраны типа Nafion

Принципы создания первого и непревзойденного до сих пор протонного полимерного электролита Nafion были изложены еще при его создании в 1966 г. [12], а затем подтверждены многочисленными дальнейшими исследованиями [13]. Блочная структура Nafion представлена на рис. 3,а. Прежде всего, жидкую фторсульфоновую суперкислоту 1 нужно сделать твердой, т.е. превратить ее в иономер – твердый электролит. Для этого кислоту присоединяют к полимеризующемуся спирту 2 с образованием эфира. Спирт берут простейший, виниловый, но с учетом наличия фтора в кислоте заменяют водород фтором. Полученный эфир соединяют с обычным фторопластом 3 путем сополимеризации. Это нужно для защиты суперкислоты от влаги и достигается, в том числе, благодаря водоотталкивающему характеру фторопласта.

Слабосвязанные ионы водорода остаются в сульфогруппах суперкислоты и придают материалу в целом свойства сильной кислоты. Известно, что пленки Nafion сами по себе могут использоваться как катализаторы, поскольку имеют функцию Гаммета порядка -12 , близкую к таковой у серной кислоты.

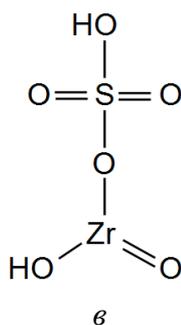
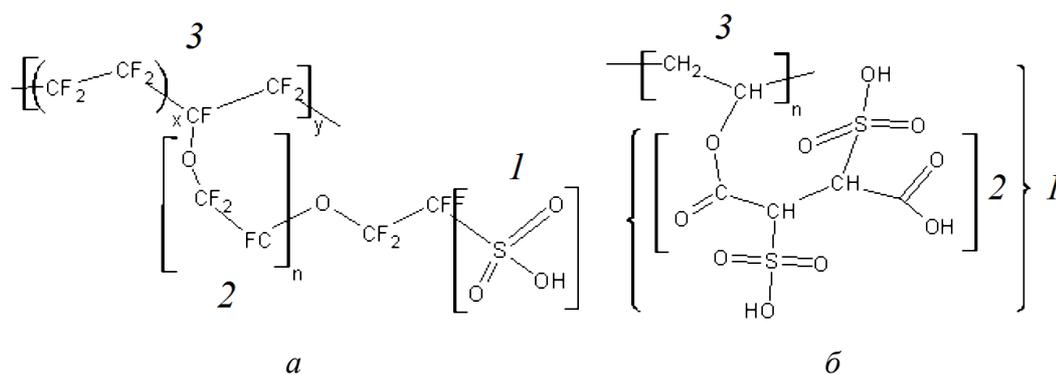


Рис. 3. Принцип построения полимерных мембран на основе суперкислот с высокой протонной проводимостью: *a* – Nafion, *б* – ПВХ + СЯК, *в* – протонный донор – СЦК: 1 – суперкислота, 2 – несущий полимер, 3 – сополимер (матрица)

1.3. Поливиниловый спирт и сульфоянтарная кислота

Альтернативный электролит на иной химической основе нужно строить, начиная с выбора суперкислоты. Из распространенных сульфокислот первоочередное внимание привлекает сульфоянтарная кислота (СЯК). Янтарная кислота твердая и безводная, что избавляет от необходимости связывать ее с несущим полимером, а синтез сульфокислоты сводится просто к нагреву смеси янтарной и серной кислот с выпариванием образующейся воды. В отличие от хлор- и фторсульфоновой кислот СЯК не обнаруживает интенсивной реакции с водой; напротив, в продаже она имеется в форме 70%-ного водного раствора. Важным обстоятельством является также двухосновность СЯК, позволяющая использовать ее одновременно для протонирования и поперечного сшивания полимеров.

Как показано на рис. 3.б, янтарная кислота 2, присоединением сульфогрупп к которой образуется суперкислота 1, сама служит несущим полимером. Остается только вставить его в защитную полимер-матрицу 3. В качестве матрицы чаще всего используется ПВС ввиду его доступности, легкости работы и низкой проницаемости [14].

1.4. Твердые протонные доноры

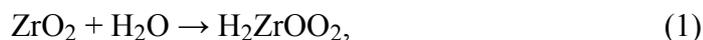
Помимо совместно полимеризованных сульфокислот, в протонный электролит можно вводить и другие жидкие и/или твердые суперкислоты в качестве доноров. Как правило, такие доноры представляют собой соединение двух кислотных остатков, один из которых должен представлять собой оксидное соединение металла с переменной валентностью. Подобные суперкислоты называются гетерокислотами [15]. Фосфорно-вольфрамовая и фосфорно-молибденовая кислоты были одними из первых протонных доноров в мембранах на основе ПВС [15]. Однако эти кислоты жидкие и обладают теми же недостатками (за исключением окислительной способности), что и серная кислота, хотя и сильнее последней.

Из твердых гетерокислот, ввиду стойкости и доступности, интерес представляют сульфокремниевая, сульфотитановая и сульфоциркониевая кислоты; последняя относится к классическим суперкислотам [11]. Удобны они тем, что синтез гетерокислоты происходит в водной среде без нагрева. Поэтому достаточно ввести в состав материала частицы соответствующего оксида (покрытые соответствующей мета-кислотой или гидроксидом на поверхности) и потом пропитать его серной кислотой. Поскольку частицы твердые и стойкие, их внутренний объем фактически не участвует в реакциях, и нужна только максимально развитая поверхность.

В 2000-х гг. основная масса мембран изготавливалась из полимеров на основе ПВС и содержала протонированные наполнители на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и тому подобных оксидов и минералов. В числе последних следует особо выделить монтмориллонит (ММТ). Это глинистый слоистый минерал, который отличается от каолина очень низким содержанием Al_2O_3 и

FeO_x и фактически представляет собой смесь слоистого оксида кремния и силиката натрия [14].

Сумма реакций (на примере сульфациркониевой кислоты (СЦК), см. рис. 3,б) на поверхности частиц оксидного наполнителя в разбавленной серной кислоте следующая:



На поверхности частиц возникает сульфокислота с рН ниже, чем у серной.

1.5. Дегградация суперкислот

Обычно сульфокислоты синтезируются в безводной среде путем, например, продувки нагретой концентрированной H_2SO_4 газообразным хлороводородом: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. Альтернативный вариант заключается в нагреве смеси концентрированных кислот выше 100°C , чтобы молекулы воды уходили из зоны реакции, например: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCF} \rightarrow \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. В реакции (2) серная кислота вытесняет воду из гидрата. Но из этого автоматически вытекает, что любая сульфокислота будет при хранении поглощать воду из воздуха и превращаться в исходную смесь кислот с тем же окислительным действием, которого пытались избежать, а также с потерей сверхактивности водородных ионов. Такой же процесс дегградации будет, естественно, происходить и в готовых мембранах.

Скорость реакции, обратной (2), будет определяться в основном скоростью термически активированного разрыва молекул воды, а также скоростью ее проникновения к точкам контакта с суперкислотой. Но если первая является по существу константой, зависящей только от температуры, то вторая определяется таким свойством материала, как проницаемость, которая в пленках Nafion высока по сравнению с ПВС [14,15].

Вопрос о дегградации со временем мембран типа Nafion крайне слабо исследован. Известно, что продуктами и признаками дегградации являются HF и SO_4^{2-} [16]. Известно также, что промывка водой в течение нескольких суток не дает отрицательного эффекта, но срок службы обычно ограничен временем 1000–2000 h (т.е. 1–2 месяца) [17]. Следовательно, при непрерывной работе мембраны нужно через месяц менять. Это требует соответствующей конструкции топливного элемента, а также поднимает вопросы о стоимости газопроницаемых электродов, самой пленки и, главное, платинового катализатора.

Указанные особенности привели к тому, что в 2000-х гг. большинство работ по протонным мембранам было выполнено на аморфном ПВС, проницаемость которого на порядок выше, чем у Nafion, – в среднем 10^{-7} против 10^{-6} cm^2/s . Многие авторы для сшивания ПВС использовали СЯК [18–20]. Стойкость последней в воде, особенно при нагреве вплоть до кипячения [20],

позволила впервые экспериментально измерять долговечность мембран, которая в случае ПВС + СЯК превысила 2000 h [17].

1.6. Постановка задачи

На сегодняшний день мировым рекордом, по-видимому, является индийская работа Солански с сотр. [17], в которой протонная проводимость мембран с матрицей из ПВС, сополимеризованной суперкислотой в форме формилбензолсульфоната натрия и твердым протонным донором в форме сульфатированных частиц TiO_2 , превзошла измеренную в тех же условиях проводимость Nafion 117. Срок службы новых мембран оказался больше, а проницаемость – выше.

Целью настоящей работы является достижение аналогичных результатов, но на более простых материалах, которые могут быть синтезированы из распространенных прекурсоров в любой лаборатории.

2. Экспериментальное построение протонных мембран

2.1. Синтез дисульфоянтарной кислоты

Сульфоянтарная кислота была получена прямым синтезом из концентрированной серной и янтарной кислот химической чистоты согласно следующему уравнению реакции (см. рис. 3,б):

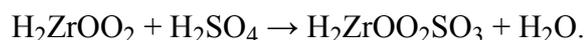


Смесь жидкой серной и твердой янтарной кислот нагревали в термошкафу со скоростью $200^\circ C/h$, периодически помешивая. При $190^\circ C$ масса стала однородной, появилась белая пена, началось интенсивное испарение воды. При этой температуре выполнена изотермическая выдержка в течение 1 h с последующим охлаждением в термошкафу. Получено однородное прозрачное темное воскоподобное вещество – дисульфоянтарная кислота.

Общая потеря массы составила 4.5% в соответствии с ожидаемой, исходя из вышеприведенного уравнения реакции. Раствор полученной кислоты в воде при концентрации 2M имел pH 0.1–0.2.

2.2. Синтез сульфоциркониевой кислоты

Предполагаемое уравнение реакции:



Синтез производили в водной среде с измерением pH. Порошок ZrO_2 ч.д.а. помещали в стакан и заливали дистиллированной водой с TDS 48 ppm и исходным pH 6.3. Для контроля такое же количество воды было залито в другой стакан без ZrO_2 . В оба стакана по каплям добавляли H_2SO_4 и измеряли pH растворов (рис. 4).

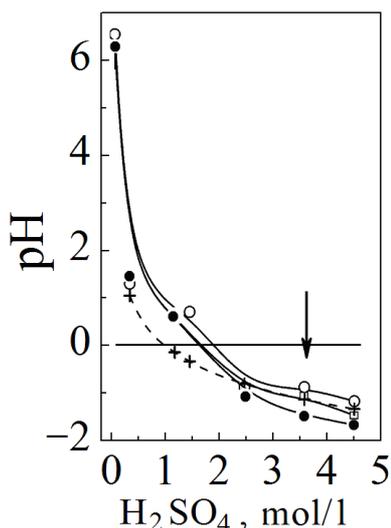


Рис. 4. Изменение pH в процессе синтеза СЦК. Стрелкой отмечена концентрация раствора, при которой он становится суперкислотой: \circ – контрольный раствор H_2SO_4 , \square – раствор над ZrO_2 , \bullet – pH в массе порошка ZrO_2 , $+$ – расчет

Видно, что в системе $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$ при концентрации около 3.5 mol/l образуется суперкислота, которая в массе порошка уверенно превосходит по силе как экспериментальные, так и теоретические значения pH для растворов H_2SO_4 .

2.3. Приготовление протонных мембран

Для приготовления протонных мембран ПВС, СЯК и дистиллированную воду отмеряли в весовой пропорции 1.7:0.3:20. В воде, нагретой до 60°C при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке, растворяли СЯК и вводили ПВС, после чего температуру доводили до 90°C . Перемешивание продолжали на такой скорости, чтобы примерно через 15 min получить однородный вязкий раствор без комочков и пузырьков воздуха. Затем дополнительно вводили СЦК (влажную) в количестве 0.5 весовых частей, так что конечный расчетный весовой состав материала был следующий: ПВС + 12% СЯК + 20% СЦК. Для сравнения были приготовлены также мембраны без протонного донора и с 20% гранулированного протонированного монтмориллонита (H^+ -ММТ) согласно [14].

Горячий шликер разливали на стеклянные пластины, высушивали в течение суток, после чего мембраны отделяли от стекла и хранили в герметически закрывающейся емкости.

2.4. Протонная проводимость

Значения ионной проводимости при комнатной температуре, измеренные методом импедансной спектроскопии [14], приведены на рис. 5. Для сравнения показана также средняя проводимость коммерческих пленок типа Nafion (согласно обзору [21]) и ранее полученных мембран ПВС + ММТ. Видно, что мембраны с сополимеризованной и диспергированной суперкислотами имеют комнатную проводимость, превышающую все полученные в [14] результаты и вплотную приближающуюся к проводимости пленок Nafion. При этом нужно подчеркнуть, что полученные в настоящей работе материалы не оптими-

зированы ни по составу, ни по рабочей температуре, что оставляет значительный резерв для возможного дальнейшего улучшения.

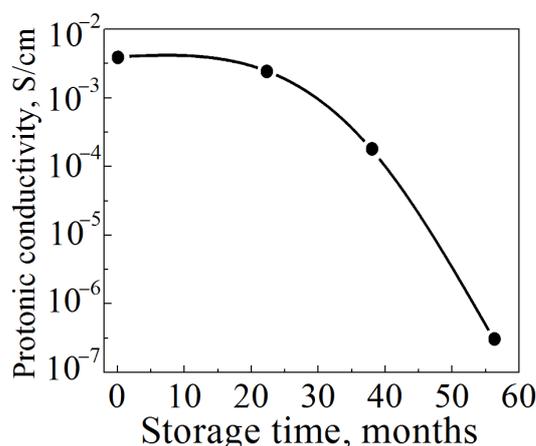
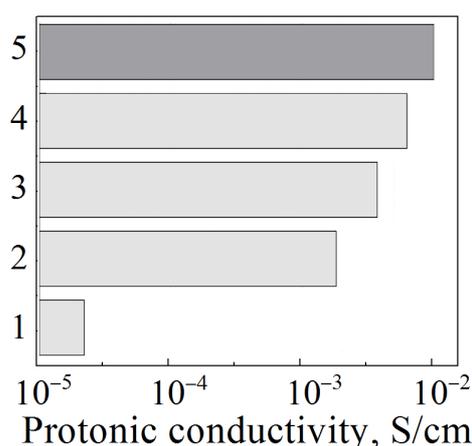


Рис. 5. Протонная проводимость мембран: 1 – ПВХ + дегранулированный H⁺-ММТ [14], 2 – ПВХ + СЯК, 3 – ПВХ + гранулированный H⁺-ММТ [14], 4 – ПВХ + СЯК + СЦК, 5 – Nafion [21]

Рис. 6. Дегградация мембран ПВХ + 20% H⁺-ММТ в процессе хранения

2.5. Дегградация протонных мембран

Для получения данных о дегградации (см. п. 1.5) была составлена сводка характеристик мембран типа ПВХ + 20% ММТ с разными сроками хранения на воздухе, графически представленная на рис. 6. Как следует из графика, допустимый срок хранения мембран на открытом воздухе достигает 10–20 месяцев, что существенно превышает известные литературные данные.

Выводы

Таким образом, подход к полимерным протонным электролитам как к суперкислотам, закрепленным на несущем полимере и помещенным в защитную матрицу стойкого сополимера, позволил построить функциональные аналоги коммерческих пленок типа Nafion из доступных исходных материалов, включая поливиниловый спирт, янтарную и серную кислоты и диоксид циркония. Полученные мембраны даже в неоптимизированном состоянии продемонстрировали протонную проводимость до 0.006 S/cm, близкую к коммерческим продуктам.

1. С. Филиппов, Форсайт **12**, № 4, 20 (2018).
2. German electricity market (2019) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.smard.de/en/downloadcenter/download_market_data.
3. H.-W. Sinn, European Economic Review **99**, 130 (2017).
4. C. Mostert, B. Ostrander, S. Bringezu, T.M. Kneiske, Energies **11**, 3386 (2018).
5. E.M. Sarkar, T. Sarkar, M.D. Bharadwaj, Current Science **114**, 2453 (2018).

6. *M. Resch, J. Bühler, B. Schachler, R. Kunert, A. Meier, A. Sumper*, Int. J. Energy Res. **43**, 337 (2019).
7. *P. Stenzel, J. Linssen, M. Robinius, D. Stolten*, Strommarkttreffen «Batterien: Kostenentwicklung, Technologien, Anwendungen» IEK-3, Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik, Berlin (2018).
8. *A. Tremel*, Electricity-based Fuels, Springer International Publishing (2018).
9. *P.B. Palani, R. Kannan, S. Rajashabala, S. Rajendran, G. Velraj*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **73**, 012128 (2015).
10. *A.M. Sajjan, N.R. Banapurmath, R.P. Tapaskar, S.M. Patil, P.B. Kalahal, A.S. Shettar*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **376**, 012078 (2018).
11. *В.Д. Штейнгарц*, Соросовский образовательный журнал № 3, 82 (1999).
12. *D.J. Connolly, W.F. Gresham*, U.S. Patent 3,282,875 (1966).
13. *K.A. Mauritz, R.B. Moore*, Chem. Rev. **104**, 4535 (2004).
14. *И.Ю. Прохоров*, Протонные мембраны на основе поливинилового спирта, LAP LAMBERT Academic Publishing (2018).
15. *J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon*, J. Power Sources **216**, 48 (2012).
16. *C. Chen, T.F. Fuller*, Polymer Degradation and Stability **94**, 1436 (2009).
17. *J.N. Solanki, P.S. Mishra, Z.V.P. Murthy*, Quim. Nova **39**, 704 (2016).
18. *J. Zhang, G. Jiang, J. Shi, P. Xu, J. Qiao*, Proc. 223rd ECS Meeting Abstracts, May 12–16, 2013, Toronto, Ontario, Canada, 128 (2013).
19. *N. Endo, M. Sugita, M. Higa, Y.M. Lee*, Trans. Mater. Res. Soc. Japan **34**, 375 (2009).
20. *J.-W. Rhim, H.B. Park, C.-S. Lee, J.-H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee*, J. Membr. Sci. **238**, 143 (2004).
21. *A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla*, Bull. Mater. Sci. **32**, 285 (2009).

I.Yu. Prokhorov

PROTONIC MEMBRANES AND SUPERACIDS

Functional analysis of molecular structure of Nafion-type membranes has shown that fluorosulfonic superacid is a key element of the molecular structure. Functional analogues of Nafion-type films have been constructed with using commonly available source materials including polyvinyl alcohol (PVA), succinic and sulfuric acids, and zirconium dioxide. The resulting membranes demonstrated proton conductivity up to 0.006 S/cm even in a non-optimized state, which is close to commercial materials.

Keywords: ionic transport, polymer nanocomposites, energy applications, energy devices

Fig. 1. Shares of principal renewable (□) and fossil (■) energy sources in gross German electric power production in 2016 (*a*) vs. 2018 (*b*) as reported by Federal Ministry for Economic Affairs and Energy of Germany [2]: 1 – brown coal (lignite), 2 – bituminous coal, 3 – gas, 4 – wind, 5 – sun, 6 – biomass, 7 – hydropower, 8 – nuclear power

Fig. 2. Quarter-hourly stacked-area plot of electricity generation in 2018 as reported by Federal Ministry for Economic Affairs and Energy of Germany [2]: 1 – wind, 2 – sun, 3 – rest sources. The inset shows an arbitrarily chosen daily section illustrating generation change rate and magnitude for renewable sources as compared with fossil ones (exemplified by the brown coal)

Fig. 3. The building-block concept of high-protonic-conduction of superacid-based polymeric membranes: *a* – Nafion, *b* – PVA + sulfosuccinic acid (SSA), *c* – sulfosuccinic acid (SZA) as the protonic donor

Fig. 4. pH as a function of sulfuric acid concentration in course of sulfozirconic acid synthesis. The arrow indicates the concentration value where the solution may be considered as a superacid. ○ – reference H₂SO₄ solution, □ – solution above ZrO₂, ● – pH inside the bulk of ZrO₂, + – calculated pH values

Fig. 5. Protonic conductivity of membranes: 1 – PVA + degranulated H⁺–MMT (montmorillonite) [14], 2 – PVA + SSA, 3 – PVA + granulated H⁺–MMT [14], 4 – PVA + SSA + SZA, 5 – Nafion [21]

Fig. 6. Degradation of PVA + 20 wt% H⁺–MMT membranes in course of storage

PACS: 85.40.Sz, 52.77.Dq

Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, А.Б. Мухин, И.В. Жихарев

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ МАГНЕТРОННОЙ ПРИСТАВКИ ВУП-5М НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

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

Статья поступила в редакцию 3 июня 2019 года

Экспериментально изучены физические процессы и технические характеристики магнетронной приставки ВУП-5М при питании ее от штатного (импульсного) и дополнительного регулируемого источника питания постоянным током. Рассмотрены особенности периодически повторяемых процессов включения и выключения магнетронного разряда при распылении керамической мишени в импульсном режиме и технические решения, обеспечивающие работу устройства. Приведены данные по S-образной вольт-амперной характеристике (ВАХ) магнетрона и распределение температуры газовой среды в рабочем пространстве.

Ключевые слова: магнетронная приставка ВУП-5М, вольт-амперная характеристика, термомпара, магнетронный разряд, тонкие пленки

Установка ВУП-5М благодаря недорогой, но удачной с точки зрения технических характеристик конструкции широко представлена в лабораториях многих высших учебных заведений и научных институтов стран европейского и азиатского пространства (стран СНГ) и используется, в частности, для изготовления покрытий и пленочных структур на основе перспективных оксидных материалов. Изначально ВУП-5М была предназначена для изготовления пленочных покрытий. Усовершенствование конструкции магнетронной приставки [1–4] позволило нам выполнить условия для получения высококачественных эпитаксиальных пленок на основе многокомпонентных оксидных материалов. В то же время конструкция магнетронной приставки содержит ряд компромиссных технических решений, которые выполняют свою функцию, но для понимания физики реализуемых процессов требуется изучение подробностей. В частности, режим работы на постоянном токе в ВУП-5М является на самом деле импульсным.

В отношении питания магнетрона задача заключается, во-первых, в обеспечении «мягкого» включения магнетронного разряда без образования лавинного пробоя в рабочем пространстве и, во-вторых, в поддержании стабильного разряда в течение длительного времени, необходимого для выращивания пленки. Мы изготовили регулируемый блок питания постоянным током и выяснили, что указанные выше условия хорошо выполняются при

включении в цепь питания мощного резистора сопротивлением $\sim 4 \text{ k}\Omega$. Примерно таким сопротивлением на постоянном токе характеризуется магнетрон в рабочем состоянии.

В штатном блоке питания используется другое техническое решение. Выпрямитель блока питания выполнен по двухполупериодной схеме без сглаживания. Магнетрон подключен к выпрямителю через резистор номиналом 600Ω , а регулирующим элементом является оптически управляемый тиристор, который открывается на относительно короткое время с частотой 100 Hz .

На рис. 1 показана последовательность импульсов тока в рабочем состоянии магнетрона при питании от штатного источника. Наличие отдельных импульсов тока означает, что с такой же частотой появляется и исчезает магнетронный разряд. Возникает вопрос, каким образом достигается «мягкий» режим включения разряда в таких условиях?

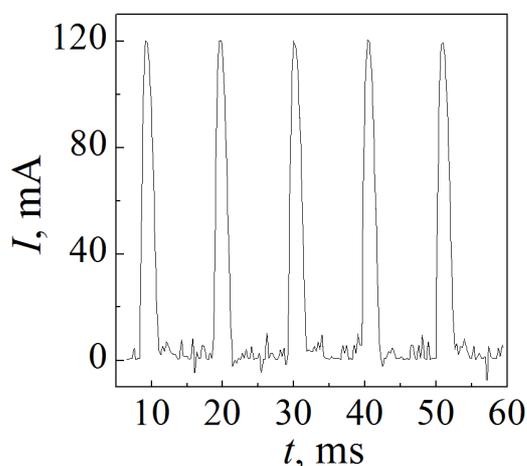


Рис. 1. Периодические импульсы тока в магнетроне

Временные зависимости напряжения, измеренные с помощью электрического зонда в режиме максимально короткого и более длительного питающего импульса, приведены на рис. 2. Значения напряжения в импульсах отрицательные, поскольку в конструкции магнетрона анод электрически соединен с корпусом установки, а потенциал контролируется с помощью электрического зонда, размещенного на расстоянии 0.5 cm от мишени. Временная зависимость изменения напряжения на катоде, представленная на рис. 2, в, по виду несколько отличается от зависимости на рис. 2, б, в частности большим изменением амплитуды напряжения. Общей для всех зависимостей, приведенных на рис. 2,

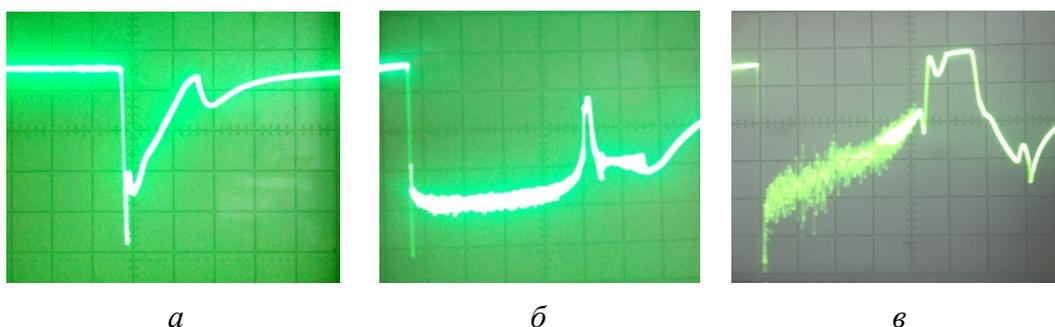


Рис. 2. Эпюры временного изменения потенциала в рабочем пространстве магнетрона при минимально коротком (а) и относительно длинном (б) импульсах питающего напряжения; в – временные изменения потенциала на катоде магнетрона

является особенностью начального фронта импульса, заключающаяся в наличии короткого выброса напряжения на аноде с амплитудой > 400 V. Она отражает процесс образования магнетронного разряда, в котором проявляется нелинейная ВАХ магнетрона, обусловленная как механизмом самого газового разряда, так и тепловыми эффектами в мишени [5,6].

На рис. 3 показана ВАХ магнетрона, измеренная в режиме его питания постоянным током с помощью АЦП с относительно невысоким быстродействием (около 60 ms на регистрацию точки). Как видно, для реализации магнетронного разряда в газовой среде аргон–кислород при заданном давлении $\sim 10\text{--}20$ мТорр необходима разность потенциалов между анодом и катодом ~ 300 V. Возникновение газового разряда, который также можно контролировать по характерному свечению плазмы, вызывает резкое понижение сопротивления магнетрона. В результате наблюдается S-образная ВАХ с отрицательным участком dI/dU . Далее, после переходного процесса, наблюдается монотонный участок постепенного увеличения тока в зависимости от приложенного напряжения, на котором выбирается рабочая точка.

Обратная ветвь ВАХ при снижении напряжения питания не совпадает с прямой ветвью. Факт наличия гистерезиса между прямой и обратной ветвями ВАХ является известным результатом. Он наблюдается также при вариации не только питающего напряжения, но и, например, давления газовой среды [5]. Это можно объяснить изменением условий после включения газового разряда. В процессе работы магнетрона в его рабочем пространстве происходит нагрев мишени и газовой среды. Для предотвращения чрезмерного нагрева мишени в магнетронной приставке предусмотрено принудительное водяное охлаждение. Тем не менее ее поверхность нагревается до температур выше 100°C . В результате на обратной ветви ВАХ газовый разряд исчезает при более низком значении напряжения, чем значение, при котором он возникает.

На рис. 4 приведены значения температуры термопары (железо–константан), размещенной в плазме магнетронного разряда, в зависимости от расстояния от мишени вдоль ее цилиндрической оси при нескольких значениях тока. Как видно, максимальная температура достигается в окрестности мишени и плавно понижается при удалении от нее. В зависимости от тока магнетрона температура повышается практически пропорционально величине

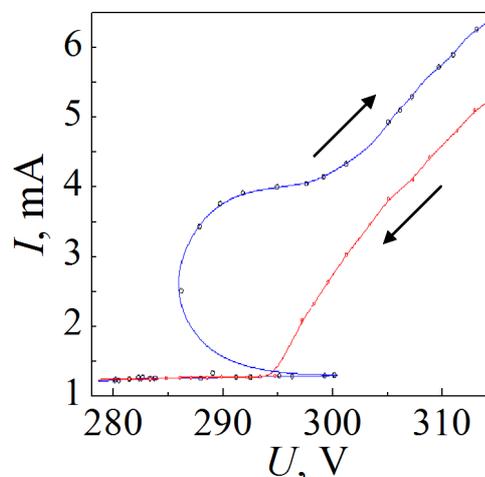


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика магнетрона в режиме включения и выключения газового разряда

тока (рис. 5). Показания термопары отражают в основном температуру газовой среды, а также нагрев сплавного контакта за счет рассеяния на нем относительно крупных заряженных и нейтральных частиц мишени, имеющих направленное движение.

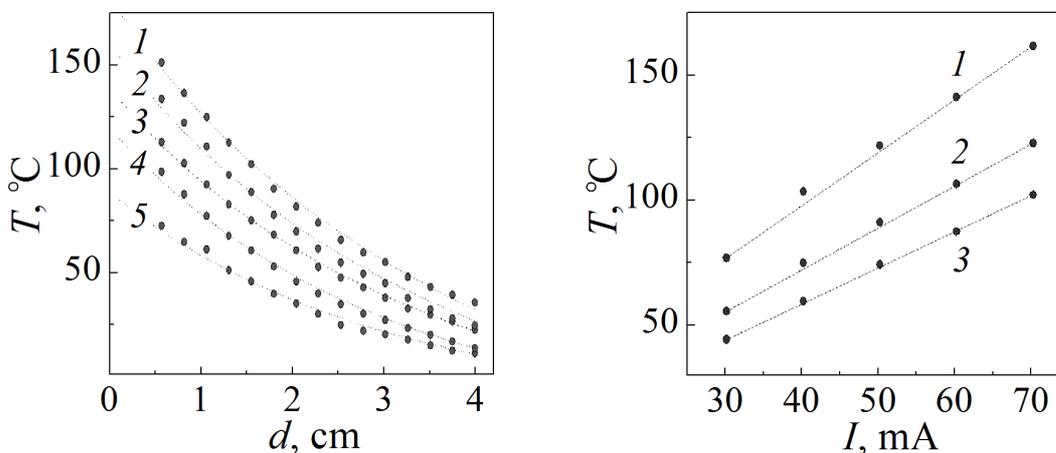


Рис. 4. Распределение температуры термопары T , расположенной в рабочем пространстве магнетрона вдоль цилиндрической оси мишени, в зависимости от расстояния от мишени d при нескольких значениях тока I , mA: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60, 5 – 70

Рис. 5. Зависимость температуры термопары T от тока магнетрона I для трех расстояний от мишени d , cm: 1 – 0.25, 2 – 1, 3 – 1.5

Возвращаясь к зависимостям, приведенным на рис. 2, отметим, что использование импульсного режима управления является неоптимальным. Во-первых, это связано с периодическим повторением переходного процесса через каждые 10 ms, а во-вторых – с изменением питающего напряжения в пределах импульса (рис. 2,в). Отсутствие лавинного пробоя в момент образования газового разряда отчасти обеспечивается наличием балластного резистора. Кроме того, после открытия тиристора и появления тока часть напряжения падает на сопротивлении выпрямительных диодов и обмотки трансформатора. То есть выходное сопротивление блока питания превышает 600 Ω . Это в некоторой степени стабилизирует процесс работы магнетрона при питании его напряжением, изменяющимся в пределах каждого импульса, но не способствует стабильной работе устройства.

Поскольку физические процессы в плазме и динамика частиц в рабочем пространстве характеризуются значительно меньшими временами, чем длительность питающих импульсов, распыление мишени фактически следует считать периодическим повторением работы магнетрона на постоянном токе. Отличие заключается в присутствии переходных процессов при возникновении и исчезновении газового разряда.

1. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
2. Патент Украины на полезную модель № 49697, Вакуумная установка для магнетронного распыления мишеней, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Опубл. 11.05.2010 г., Бюл. № 9.
3. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).
4. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, Письма в ЖТФ **45**, вып. 13, 44 (2019).
5. Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман, Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением, Техносфера, Москва (2014).
6. П.В. Каштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипpler, УФН **177**, 473 (2007).

Yu.M. Nikolaenko, A.S. Korneevets, A.B. Mulin, I.V. Zhikharev

FEATURES OF THE OPERATION OF THE VUP-5M MAGNETRON IN DC REGIME

The physical processes and technical characteristics of the VUP-5M magnetron have been investigated experimentally for pulse and steady DC power supply. Consideration includes the features of periodically repeating processes of switching on and off of a magnetron plasma discharge for sputtering of a ceramic target in a pulsed mode and technical solutions ensuring the operation of the device. The data on the S-shaped current-voltage characteristic (CVC) of the magnetron and the distribution of temperature of the gaseous medium in the working space are given.

Keywords: magnetron device VUP-5M, current-voltage characteristic, thermocouple, magnetron discharge, thin films

Fig. 1. Periodic current pulses in the magnetron

Fig. 2. Plots of time dependences of the potential in the working space of the magnetron at minimally short (*a*) and relatively long (*b*) supply voltage pulse; *b* – time dependences of the potential at the cathode of the magnetron

Fig. 3. Current-voltage characteristic of the magnetron in the on and off mode of the gas discharge

Fig. 4. Temperature distribution of the thermocouple located in the working space of the magnetron along the cylindrical axis of the target depending on the distance from the target *d* at several current values *I*, mA 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60, 5 – 70

Fig. 5. Dependence of the thermocouple temperature *T* on the magnetron current for three distances from the target *d*, cm: 1 – 0.25, 2 – 1, 3 – 1.5

PACS: 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.40.Ik, 84.71.Ba, 84.71.Mn

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

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СОЛЕНоиДА С ПОМОЩЬЮ КОРОТКОЗАМКНУТЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ КОНТУРОВ

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

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2019 года

На основе свойства сохранения потокосцепления для системы короткозамкнутых индуктивно связанных обмоток выведено условие стабилизации магнитного поля сверхпроводникового соленоида (СПС) с помощью дополнительного короткозамкнутого сверхпроводникового контура. Предложены варианты конструкции и расположения контура в соленоиде, а также способы увеличения степени стабилизации магнитного поля.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, стабилизирующий контур, степень стабилизации магнитного поля, индуктивность и взаимная индуктивность, сверхпроводниковый вариометр индуктивности

Стабильность магнитного поля СПС определяется стабильностью тока источника питания, которая редко превышает 10^{-4} Ое/ч [1]. Закорачивание обмотки соленоида сверхпроводниковым ключом обеспечивает долговременную работу в режиме замороженного тока с высокой стабильностью магнитного поля, если гарантирована сверхпроводимость всех звеньев [2–4]. Однако контакты между отдельными частями обмотки не всегда можно выполнить идеальными, особенно в обмотках, изготовленных из многожильных композиционных сверхпроводников. По этой причине замороженный в СПС ток уменьшается за счет потери энергии в неидеальных контактах, а стабильность магнитного поля становится неудовлетворительной. Для ее повышения используют стабилизирующий сверхпроводниковый короткозамкнутый контур, имеющий с соленоидом индуктивную связь [5,6]. По мере затухания тока в СПС из-за наличия конечного сопротивления в контактах в стабилизирующем контуре наводится ток, обеспечивающий сохранение сцепленного с ним магнитного потока. Однако предположение, что сохранение постоянства магнитного потока, сцепленного со стабилизирующим контуром, всегда обеспечивает и сохранение величины магнитного поля в СПС, является недостаточно точным, поскольку второе является частным случаем первого при соблюдении дополнительных условий.

Найдем условие сохранения величины магнитного поля в центре системы, состоящей из соленоида с магнитной постоянной C_s и стабилизирующего контура, выполненного в виде короткозамкнутой сверхпроводниковой катушки, которая размещена коаксиально и симметрично относительно центра СПС. Стабилизирующий контур имеет магнитную постоянную C_c , индуктивность L_c и взаимную индуктивность с соленоидом M .

Через некоторое время работы системы, после уменьшения тока СПС на величину ΔI_s , в стабилизирующем контуре наведется ток I_c , определяемый величиной потокосцепления его с СПС. Согласно свойству сохранения потокосцепления

$$-\Delta I_s M = I_c L_c, \quad (1)$$

откуда

$$I_c = -\Delta I_s M / L_c. \quad (2)$$

Суммарное изменение магнитного поля в центре системы ΔB является суммой изменений поля соленоида

$$\Delta B_s = C_s \Delta I_s \quad (3)$$

и поля тока, наведенного в замкнутом стабилизирующем контуре

$$B_c = C_c I_c = -\Delta I_s M C_c / L_c, \quad (4)$$

и равно

$$\Delta B = \Delta B_s + B_c = \Delta I_s (C_s - M C_c / L_c). \quad (5)$$

Полученное соотношение является следствием свойства сохранения потокосцепления в замкнутом стабилизирующем контуре и выполняется всегда. Нас интересует случай стабилизации магнитного поля СПС, т.е. когда требуется выполнение условия $\Delta B = 0$. При этом возникает необходимость выбора определенных соотношений параметров соленоида и стабилизирующего контура, а именно

$$C_s / C_c = M / L_c. \quad (6)$$

Возможности стабилизации могут быть значительно расширены, если в условии (6) использовать понятие магнитной постоянной в произвольной точке, обозначающее отношение величины магнитного поля в любой выбранной точке внутри или вне СПС к ее току. Однако при стабилизации магнитного поля в произвольной точке направления магнитных полей СПС и стабилизирующего контура в этой точке могут не лежать на одной прямой, вследствие чего полная компенсация полей невозможна. Для гальваномагнитных, ЯМР- [7] и других исследований важно обеспечить стабилизацию составляющих магнитного поля по выбранному направлению. В этом случае параметры соленоида и стабилизирующего контура выбираются в соответствии с условием (6), где C_s и C_c соответствуют магнитным постоянным СПС и стабилизирующего контура в заданной точке и по выбранному направлению.

Максимальный диапазон стабилизации ΔB_{\max} , обозначающий максимальную величину потери напряженности магнитного поля в замкнутом СПС, которая еще может быть скомпенсирована стабилизирующим контуром перед выходом его в нормальное состояние вследствие достижения критических параметров, например тока, определяется выражением

$$\Delta B_{\max} = C_c (I_{\max} - I_0), \quad (7)$$

где I_{\max} – максимальный ток стабилизирующего контура, I_0 – начальный ток контура.

С целью повышения эффективности и расширения диапазона стабилизации удобно использовать стабилизирующий контур с начальным максимальным обратным током, введенным в него перед началом работы через его токовводы от внешнего источника [8]. Тогда в первой половине диапазона стабилизации возникающий в контуре стабилизирующий ток будет вычитаться из начального тока, разгружая стабилизирующий контур от максимального тока до нуля, а во второй половине – нагружать контур от нуля до максимальной величины. Таким образом, использование стабилизирующего контура с максимальным обратным током позволяет примерно вдвое увеличивать диапазон стабилизации по магнитному полю, току и времени или вдвое уменьшать размеры стабилизирующего контура по числу витков или сечению сверхпроводника.

Поскольку токовводы к СПС и контуру являются одним из основных источников теплоподвода в криостат, сокращение их количества повышает экономичность работы сверхпроводниковой магнитной системы. Если соленоид и стабилизирующий контур выполнены из одного типа сверхпроводника, то их можно запитывать через общие токовводы от одного внешнего источника. Для этого соленоид 1 (рис. 1) при помощи контактов 2, имеющих потери, соединяется с ключом 3, образуя замкнутую цепь. Подогреватель 4 служит для размыкания ключа 3 переводом его в нормальное состояние. Дополнительный сверхпроводниковый стабилизирующий контур 5 замыкается ключом 6 с подогревателем 7. Все устройство расположено в криостате 8 и работает следующим образом. При разомкнутых ключах 3 и 6 соленоид и стабилизирующий контур, соединенные последовательно перемычкой, запитываются от общего внешнего источника тока через токовводы 9 и 12. При этом СПС запитывается в направлении его рабочего тока, а стабилизирующий контур – в направлении его обратного тока. После достижения заданного значения магнитного поля ключи 3 и 6 замыкаются, внешний источник отключается и СПС переходит в рабочий режим со стабилизацией магнитного поля.

Неточности, допущенные при расчете и изготовлении СПС и контура, искажение размеров и формы при охлаждении и действии электромагнитных сил, а также изменение индуктивных характеристик СПС и контура в сильном магнитном поле нарушают приведенное соотношение (6) и ухудшают стабильность поля.

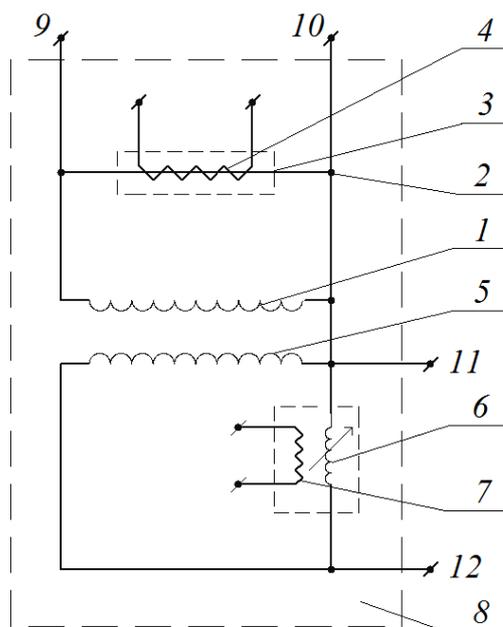


Рис. 1. Электрическая схема сверхпроводящего соленоида с подстраиваемым стабилизирующим контуром, нагруженным максимальным обратным током: 1 – соленоид, 2 – контакты, 3 – ключ соленоида, 4 – подогреватель ключа соленоида, 5 – стабилизирующий контур, 6 – ключ контура, 7 – подогреватель ключа контура, 8 – криостат, 9–12 – токовводы

С целью обеспечения выполнения условия (6) и повышения степени стабилизации магнитного поля последовательно к стабилизирующему контуру подключается дополнительная сверхпроводящая обмотка переменной индуктивности. Такая обмотка в виде сверхпроводящего вариометра конструктивно выполняется из двух соединенных последовательно сверхпроводящих катушек (рис. 2,а): неподвижной 1 и подвижной 2, взаимная индуктивность которых зависит от их относительного положения.

Роль дополнительной обмотки переменной индуктивности может выполнять сверхпроводящая катушка 1, индуктивность которой подстраивается

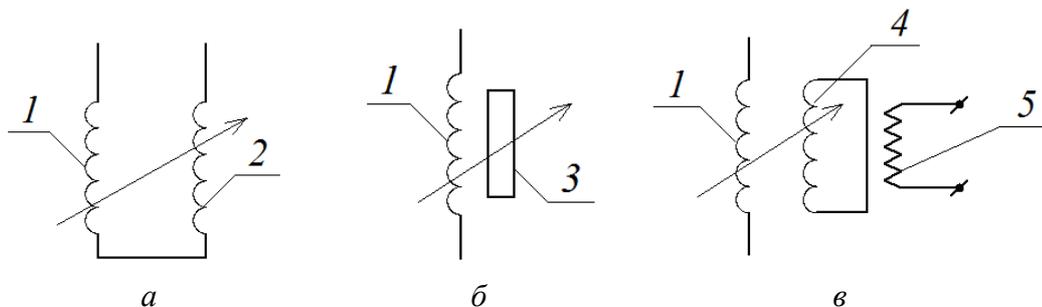


Рис. 2. Варианты выполнения сверхпроводящей обмотки переменной индуктивности: 1 – неподвижная катушка, 2 – подвижная катушка, 3 – ферромагнитный сердечник, 4 – короткозамкнутая катушка, 5 – подогреватель

механическим перемещением ее сердечника 3, выполненного из ферромагнитного материала или сверхпроводника (рис. 2,б). В качестве такого сердечника также может использоваться короткозамкнутая катушка 4 (рис. 2,в). Сверхпроводниковый ключ, замыкающий и размыкающий стабилизирующий контур, содержит рабочий элемент, переходящий из сверхпроводникового в нормальное состояние при действии подогревателя 5 и обратно – за счет охлаждения в ванне с жидким гелием при выключении подогревателя. При этом эффективность действия ключа пропорциональна сопротивлению его рабочего элемента в нормальном состоянии, вследствие чего этот элемент и ключ в целом должны быть достаточно длинными (1–5 м). С учетом этого обстоятельства в качестве рабочего элемента ключа используется дополнительная обмотка переменной индуктивности, снабженная подогревателем и закрепленная на верхнем фланце СПС.

Стабилизирующий контур может быть размещен в рабочем отверстии или снаружи соленоида либо внутри обмотки. Занимать место в рабочем отверстии СПС неэкономично, а наибольшая величина магнитного поля в этом месте снижает токонесущую способность материала контура. При установке последнего снаружи СПС снижается эффективность использования и увеличиваются габариты контура. Размещение его в обмотке СПС обеспечивает более широкие возможности его применения. Учитывая неравномерность распределения величины магнитного поля по сечению обмотки соленоида 1 (рис. 3), в качестве стабилизирующего контура удобно использовать часть обмотки СПС 2, расположенной в относительно слабом магнитном поле и имеющей запас по токонесущей способности [9]. При этом по данной части витков одновременно проходит ток замкнутого соленоида и ток стабилизации.

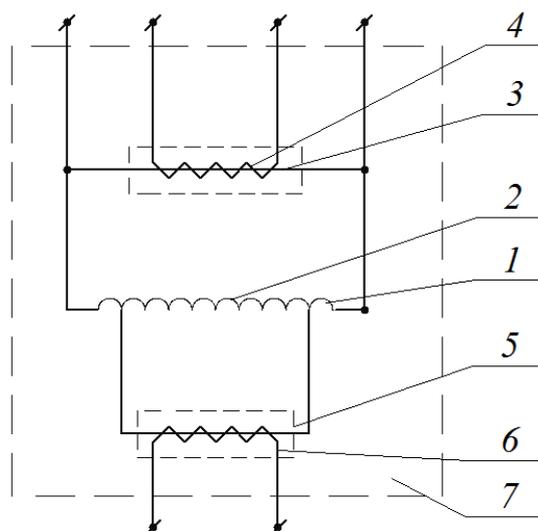


Рис. 3. Электрическая схема сверхпроводникового соленоида со стабилизирующим контуром, образованным из части витков обмотки соленоида: 1 – соленоид, 2 – контур, 3 – ключ соленоида, 4 – подогреватель ключа соленоида, 5 – ключ контура, 6 – подогреватель ключа контура, 7 – криостат

С целью повышения степени стабилизации магнитного поля СПС контур также изготавливается составным из нескольких последовательно соединенных катушек, часть которых обладает возможностью перемещения относительно СПС [10]. На рис. 4 приведена электрическая схема соленооида и контура из двух симметрично расположенных катушек, выполненных с возможностью поступательного перемещения относительно СПС вдоль его оси в разные стороны на равные расстояния.

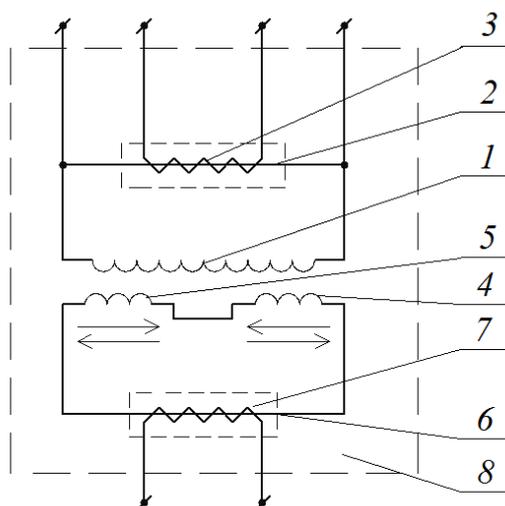


Рис. 4. Электрическая схема соленооида и стабилизирующего контура, выполненного с возможностью перемещения: 1 – соленоид, 2 – ключ соленооида, 3 – подогреватель ключа соленооида, 4, 5 – катушки контура, 6 – ключ контура, 7 – подогреватель ключа контура, 8 – криостат

Экспериментальные исследования по стабилизации магнитного поля с помощью короткозамкнутого контура проведены на соленоиде со следующими параметрами, мм: внутренний диаметр 40, наружный 96, длина 193. Магнитная постоянная соленооида $C_s = 0.21$ Т/А, индуктивность $L_s = 18$ Н. К выводам соленооида подпаян сверхпроводниковый ключ. Стабилизирующий контур в виде четырехслойной катушки длиной 72 мм, намотанной сверхпроводниковым проводом диаметром 0.33 мм, размещен в отверстии соленооида. Магнитная постоянная контура $C_c = 0.0115$ Т/А, индуктивность $L_c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ Н, взаимная индуктивность с соленоидом 0.22 Н.

Исходная стабильность магнитного поля СПС в режиме замороженного тока, измеренная датчиком ЯМР (при разомкнутом стабилизирующем контуре), составила $1.5 \cdot 10^{-4}$ Ое/ч. После замыкания контура стабильность магнитного поля повысилась до $6 \cdot 10^{-6}$ Ое/ч, т.е. в 25 раз. Для подстройки параметров контура использовали сверхпроводниковый вариометр, состоящий из двух коаксиальных катушек индуктивностью $2 \cdot 10^{-5}$ Н и последовательно соединенный с контуром. В процессе подстройки контура за счет механического перемещения внутренней катушки вариометра относительно внешней общая индуктивность стабилизирующего контура изменялась в пределах

10%, что позволило подобрать нужное значение индуктивности контура и повысить стабильность магнитного поля соленоида до уровня $(2-3) \cdot 10^{-6}$ Ое/л.

Таким образом, стабильность магнитного поля замкнутого СПС с неидеальными соединительными контактами в обмотке может быть повышена на один-два порядка за счет применения стабилизирующего контура при определенном выборе его параметров и возможности их подстройки в процессе работы.

Все соотношения, полученные для замкнутого СПС с неудовлетворительной стабильностью магнитного поля, возникающей за счет потерь в неидеальных контактах соленоида, можно без изменений применять к СПС без ключа с неудовлетворительной стабильностью поля, возникающей за счет нестабильности тока источника питания.

Выводы

1. Приведено условие стабилизации магнитного поля СПС с помощью дополнительного короткозамкнутого сверхпроводникового стабилизирующего контура, индуктивно связанного с соленоидом.

2. В качестве стабилизирующего контура можно использовать часть витков обмотки соленоида, имеющей запас по току.

3. Степень стабилизации магнитного поля СПС повышается за счет изготовления стабилизирующего контура из нескольких последовательно соединенных катушек, часть которых обладает возможностью перемещения относительно СПС. Кроме того, для этой цели можно использовать вариометр переменной индуктивности, последовательно соединенный с контуром.

4. Результаты экспериментальных исследований по применению стабилизирующих контуров для повышения стабильности магнитного поля замкнутого СПС показали возможность повышения стабильности его поля в десятки раз.

1. Ю.В. Киселев, Приборы и техника эксперимента № 5, 162 (1972).
2. В.В. Пермяков, В.В. Шапаренко, Н.В. Таряник, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ХФТИ АН УССР, Харьков (1975), вып. 1(3), с. 28–30.
3. Дж. Уильямс, Сверхпроводимость и ее применение в технике, Мир, Москва (1973).
4. Р.Д. Исаак, Р.Б. Шварц, Приборы для научных исследований **46**, № 5, 146 (1975).
5. А.с. МКИ Н 01 F 7/22, 28.У11. Сверхпроводящая магнитная система со стабилизацией магнитного поля, С.М. Кохановский, В.Н. Шахтарин, Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки № 23, 1972.
6. Пат. США 3.818.396, МКИ Н 01 F 7/22, 18.У1. Сверхпроводящая катушка повышенной стабильности, Изобретения за рубежом № 11 (часть 1), 1974.
7. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Д.О. Федюк, В.В. Сухой, ФТВД **28**, № 2, 121 (2018).
8. А.с. 609387, МКИ Н 01 F 13/00. Способ стабилизации магнитного поля, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Р. Клименко; Оpubл. 07.02.1978.
9. А.с. 600967, МКИ Н 01 F 7/22, Н 01 L 39/16. Сверхпроводящая магнитная система со стабилизацией магнитного поля, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, З.Ф. Матюшина; Оpubл. 06.12.1977.

10. А.с. 683491, МКИ Н 01 L 39/16, Н 01 F 7/22. Сверхпроводящая магнитная система со стабилизацией магнитного поля, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, И.Г. Гавриш, И.И. Аршавский; Опубл. 11.05.1979.

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

ENHANCEMENT OF THE SOLENOID MAGNETIC FIELD STABILITY BY SHORTED SUPERCONDUCTING CIRCUITS

On the basis of the ability of conservation of flux linkage in a system of shorted inductively-coupled coils, a condition was derived for magnetic field stabilization in a superconducting solenoid (SCS) by an additional shorted superconducting circuit. Variants of the design and the solenoid are presented as well as the methods of enhancement of the degree of stabilization of the magnetic field.

Keywords: superconducting solenoid, stabilizing circuit, degree of magnetic field stabilization, inductance and mutual inductance, superconducting variable inductor

Fig. 1. Electric schematic of a superconducting solenoid with an adjustable stabilizing circuit loaded by the maximum reverse current: 1 – solenoid, 2 – contacts, 3 – solenoid key, 4 – solenoid key heater, 5 – stabilizing circuit, 6 – circuit key, 7 – circuit key heater, 8 – cryostat, 9–12 – input leads

Fig. 2. Variants of the superconducting coil of adjustable inductance: 1 – stationary coil, 2 – moving coil, 3 – ferromagnetic core, 4 – shorted coil, 5 – heater

Fig. 3. Electric schematic of the superconducting solenoid with the stabilizing coil formed by a part of solenoid coil: 1 – solenoid, 2 – circuit, 3 – solenoid key, 4 – solenoid key heater, 5 – coil key, 6 – coil key heater, 7 – cryostat

Fig. 4. Electric schematic of the solenoid and the stabilizing circuit suitable for transfer: 1 – solenoid, 2 – solenoid key, 3 – solenoid key heater, 4, 5 – circuit coils, 6 – circuit key, 7 – circuit key heater, 8 – cryostat

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

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

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотации, ключевые слова, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Недопустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. *Все индексы должны быть на английском языке.* Экспоненту следует обозначать как «exр», а не как «е» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям,

должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миныхов, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

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

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

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

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

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 06.06.2019 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.32. Уч.-изд. л. 11.11. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.