

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 29  
3 2019

## Содержание

ВАЛЬКОВ В.И., ГОЛОВЧАН А.В., КОЛЕДОВ В.В., МИТЮК В.И., ГРИБАНОВ И.Ф., ЗАПОРОЖЕЦ В.Д., ТОДРИС Б.М., СИВАЧЕНКО Т.С. Стимулирование магнитным полем и давлением магнитоструктур- ных фазовых переходов первого рода беспорядок–беспорядок и беспорядок–порядок в гелимагнетиках системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ .....	5
МИРОШНИЧЕНКО С.В. Деформируемость металла при реверсив- ном выдавливании. Часть I. Влияние неравномерности напряженно- го состояния заготовки на дефектообразование .....	31
ЭФРОС Б.М., ГЛАДКОВСКИЙ С.В., ЭФРОС Н.Б., ТЮТЕНКО В.С. Термомеханическая обработка сталей с метастабильным аустенитом .....	39
ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А. Применение исчисления диф- ференциальных форм в термодинамике. IV. Калориметрия в свете исчисления внешних дифференциальных форм .....	47
ТЕРЕХОВ С.В., ЗАПОРОЖЕЦ В.Д. Границы термической устойчи- вости аморфного материала. I. Взаимодействие фаз в приближении среднего поля .....	65

<i>ОКУНЕВ В.Д., ДБЯЧЕНКО Т.А., БУРХОВЕЦКИЙ В.В.</i> Совмещение элементов классической и квантовой теории для интерпретации оптических спектров керамики $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10} = (\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr})_x(\text{In}_2\text{SrO}_4)_y(\text{In}_4\text{SrO}_6)_{100-(x+y)}$ с неоднородной структурой .....	73
<i>KRASNYUK I.B.</i> Slow periodic oscillations in hypothalamic–pituitary–adrenal axis .....	102
<i>БАРБАШОВ В.И., ЧАЙКА Э.В.</i> Проводимость пленок на основе поливинилового спирта .....	116
<i>СТАРИКОВ Г.П., ЮРЧЕНКО В.М., МЕЛЬНИК Т.Н., ХУДОЛЕЙ О.Г., КРАВЧЕНКО А.В.</i> Активация диффузии метана в угле под воздействием изменяющихся механических и термодинамических параметров пласта .....	122
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О.</i> Коррекция однородности магнитного поля сверхпроводникового соленоида .....	131
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А.</i> Запрещенная зона «узких» углеродных нанотрубок .....	140

# Contents

<i>VAL'KOV V.I., GOLOVCHAN A.V., KOLEDOV V.V., MITYUK V.I., GRIBANOV I.F., ZAPOROZHETS V.D., TODRIS B.M., SIVACHENKO T.S.</i> Magnetic field and pressure reinforcement of the first-order magnetostructural phase transitions of disorder-disorder and disorder-order type in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ helimagnets.....	5
<i>MIROSHNICHENKO S.V.</i> Metal deformability at reversal extrusion. Part 1. The effect of non-uniformity of the stress state of the billet on the defect formation .....	31
<i>EFROS B.M., GLADKOVSKY S.V., EFROS N.B., TYUTENKO V.S.</i> Thermomechanical treatment of steels containing metastable austenite .....	39
<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A.</i> Application of calculation of differential forms to thermodynamics. IV. Calorimetry from the standpoint of external differential forms calculus .....	47
<i>TEREKHOV S.V., ZAPOROZHETZ V.D.</i> Boundaries of thermal stability of an amorphous material. I. Interaction of phases in the mean field approximation.....	65

<i>OKUNEV V.D., D'YACHENKO T.A., BURKHOVETSKI V.V.</i> Nature of fundamental effect of localized states on the optical spectra of the $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10} = (\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr})_x(\text{In}_2\text{SrO}_4)_y(\text{In}_4\text{SrO}_6)_{100-(x+y)}$ ceramics characterized by a strongly inhomogeneous structure .....	73
<i>KRASNYUK I.B.</i> Slow periodic oscillations in hypothalamic–pituitary–adrenal axis.....	102
<i>BARBASHOV V.I., CHAIKA E.V.</i> Conductivity of polyvinyl alcohol films....	116
<i>STARIKOV G.P., YURCHENKO V.M., MEL'NIK T.N., KHUDOLEY O.G., KRAVCHENKO A.V.</i> Activation of methane diffusion in coal under varied mechanical and thermodynamical parameters of a coal seam.....	122
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O.</i> Correction of uniformity of magnetic field of an superconducting solenoid.....	131
SHORT MESSAGES	
<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A.</i> Band gap of «narrow» carbon nanotubes.....	140

PACS: 66.40.gd, 75.30.sg

В.И. Вальков<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1</sup>, В.В. Коледов<sup>2</sup>, В.И. Митюк<sup>3</sup>,  
И.Ф. Грибанов<sup>1</sup>, В.Д. Запорожец<sup>1</sup>, Б.М. Тодрис<sup>1</sup>, Т.С. Сиваченко<sup>1</sup>

# СТИМУЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ДАВЛЕНИЕМ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА БЕСПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК В ГЕЛИМАГНЕТИКАХ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

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

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 31 июля 2019 года

*Проведен теоретический анализ особенностей магнитоструктурных переходов 1-го рода в гелимагнитной системе  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ . Для описания структурных переходов типа смещения  $hex(P_{63}/mmc) \leftrightarrow orth(P_{nma})$  использована модель локальной мягкой моды в приближении смещенного гармонического осциллятора. Показано, что сближение характерных температур для ромбического гелимагнитного НМ( $P_{nma}$ ) и гексагонального парамагнитного РМ( $P_{63}/mmc$ ) состояний под действием магнитного поля приводит к появлению ранее не исследованных периферийных магнитоструктурных переходов 1-го рода с незначительными скачками намагниченности, возрастающими при увеличении индукции магнитного поля. При этом по мере повышения давления до 4 kbar при постоянной индукции магнитного поля периферийные переходы трансформируются в реверсивные магнитоструктурные переходы 1-го рода, а при еще больших (10–14 kbar) давлениях – в полноценные магнитоструктурные переходы 1-го рода со скачками намагниченности, соизмеримыми с максимальным значением. Экспериментальные исследования температурных зависимостей намагниченности в статических магнитных полях с индукцией до 1 Т и давлением до 14 kbar, приведенные в работе, подтверждены теоретическими выводами.*

**Ключевые слова:** магнитоструктурный переход, мягкая мода, гелимагнетизм, периферийные переходы, реверсивные переходы 1-го рода, магнитоупругие свойства, смещенный гармонический осциллятор

## Введение

При синхронизации магнитного и кристалло-структурного\* переходов взаимообусловленность кристаллической и магнитной симметрий приводит

---

\* В дальнейшем для краткости будем называть его структурным.

иногда к усилению или ослаблению управляемых эффектов, полезных для прикладного использования [1,2]. При этом отдельные характеристики магнитных фазовых переходов под действием магнитного поля или давления проявляют аномальное поведение. К примеру, совершенно очевидно, что возрастание магнитного поля вызывает уполоаживание магнитных фазовых переходов, поскольку магнитные характеристики до и после точки перехода сближаются и в полях с большой напряженностью становятся почти неразличимыми. Однако это верно только для традиционно тривиального случая систем, в которых магнитные и структурные переходы существенно разнесены по температуре и не совмещаются при экспериментально достижимом возрастании напряженности магнитного поля.

В настоящей работе в рамках модели мягкой моды для структурного перехода типа смещения проведен теоретический анализ появления скачкообразных изменений магнитоструктурных характеристик под действием магнитного поля или давления в системе Mn–Cr–Ni–Ge, в которой структурный парамагнитный (PM) переход 1-го рода типа смещения из гексагонального в ромбическое состояние  $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$  незначительно отделен по температуре от низкотемпературного изоструктурного магнитного перехода 2-го рода из парамагнитного в геликоидальное состояние  $PM(P_{nma}) \leftrightarrow NM(P_{nma})$ . Рассматриваемый подход также дал возможность описать экспериментально наблюдаемое расщепление обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для случая, когда исходное гексагональное и ромбическое магнитоупорядоченные состояния являются неколлинеарными. Кроме того, он позволил дать объяснение изменению рода фазового перехода при реверсивном изменении температуры, которое наблюдается в ряде образцов исследуемой системы под давлением.

### 1. Гамильтониан и свободная энергия магнитоупругой системы с мягкой модой

Гамильтониан ангармонического кристалла, в котором потенциальная энергия колеблющихся атомов описывается с помощью нормальных колебательных мод  $Q(j, q)$ , имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,q} |P(j, q)|^2 + [\omega_0(j, q)^2] |Q(j, q)|^2 + \frac{1}{4} \sum_{jj', qq', j''j''', q''q'''} \gamma_{jj', j''j'''}(qq', q''q''') Q(j, q) Q(j', q') Q(j'', q'') Q(j''', q'''), \quad (1)$$

где  $P(j, q)$  – импульсы, канонически сопряженные с координатами нормальных мод  $Q(j, q)$ ;  $j$  – номер моды, пробегает  $3s$  значений ( $s$  – число атомов в элементарной ячейке);  $q$  – волновой вектор  $j$ -й моды, пробегает  $N$  дискретных значений;  $\omega_0(j, q)$  – частота  $j$ -й ветви нормальной моды.

Структура  $j$ -й моды, связанная с характерными смещениями  $u_{n\alpha}^k$   $k$ -х атомов в  $n$ -й элементарной ячейке вдоль  $\alpha$ -направления от положения равновесия  $r(n, k) = a_n + r_n^k$ , где  $r_n^k$  – радиус-вектор  $k$ -го атома внутри  $n$ -й ячейки, может быть представлен выражением

$$Q(j, q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, \alpha, n} \sqrt{m_k} \xi_{jk\alpha}(q) u_{n\alpha}^k e^{-iq a_n} = - \sum_n \sum_{\alpha} Q_{n, \alpha}(j, q), \quad (2)$$

где  $j = 1, 2, \dots, s$ ;  $N, m_k$  – число элементарных ячеек и масса  $k$ -х атомов в  $n$ -й ячейке;  $\xi_{jk\alpha}(q)$  – единичный вектор поляризации фонона (собственный вектор динамической матрицы [4]);

$$u_{n\alpha}^k = \frac{1}{\sqrt{N m_k}} \sum_{q, j} \xi_{jk\alpha}(q) Q(j, q) e^{iq a_n}. \quad (3)$$

Из выражения (2) видно, что нормальная мода описывает коллективное смещение атомов всего кристалла. Локальная мода  $Q_{n\alpha}(j, q) = \sum_k \sqrt{m_k / N} \xi_{jk\alpha}(q) u_{n\alpha}^k e^{-iq a_n}$  описывает смещения  $k$ -х атомов вдоль направления  $\xi_{jk\alpha}(q)$  в выделенной  $n$ -й элементарной ячейке (рис. 1).

Устойчивость кристаллической решетки по отношению к смещениям атомов определяется условием  $\omega_0^2(j, q) > 0$ . При  $\omega_0^2(j, q) > 0$  средние значения  $\langle Q(j, q) \rangle = 0$ ,  $\langle u_{n\alpha}^k \rangle = 0$  и смещения атомов кристаллической решетки являются гармоническими колебаниями вблизи положения равновесия  $r(n, k) = a_n + r_n^k$ . Если для какой-либо из мод  $Q(j = j_1, q = q_1)$  при определенной температуре квадрат частоты является отрицательным ( $\omega_0^2(j_1, q_1) < 0$ ), то гармоническая решетка становится неустойчивой по отношению к данной частной нормальной моде. Это приводит к возрастанию величин  $|Q(j = j_1, q = q_1)|$  и  $u_{n\alpha}^k$  в направлении  $\xi_{jk\alpha}(q_1)$  в соответствии с (3). Рост указанных величин ограничивается влиянием ангармонических вкладов. Поэтому если в спектре колебаний кристалла присутствуют мягкие моды, для которых  $\omega_0^2(j_1, q_1) < 0$ , то при понижении температуры возможен структурный переход типа смещения, характеризующийся замораживанием гармонических смещений атомов элементарной ячейки при конечном среднем значении  $\langle u_{n\alpha}^k \rangle \equiv U_{n\alpha}^k \neq 0$  и возникновением для атомов  $n$ -й элементарной ячейки новых положений равновесия  $a_n + r_n^k + U_{n\alpha}^k$ , смещенных на  $U_{n\alpha}^k$ . При повышении температуры возрастающая роль ангармонических вкладов может привести к размораживанию гармонических смещений  $U_{n\alpha}^k = 0$  и вос-

становлению исходного состояния кристалла с прежними положениями равновесия атомов  $a_n + r_n^k$ .

При этом в теории мягкой моды существуют два подхода [4,5]. В так называемом квазигармоническом приближении учитываются взаимодействия мягкой моды с устойчивыми акустическими и другими немаякими модами. Во втором подходе, напротив, рассматриваются взаимодействия только мягких мод между собой.

В сплавах на основе MnAs структурный переход из гексагональной фазы типа NiAs в ромбическую  $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$  с элементарной ячейкой типа MnP согласно расчетам фононного спектра в [6] определяется размягчением мягкой моды с волновым вектором  $q_1 = (0.5, 0, 0)$  и замораживанием локальных оптических колебаний As. В сплавах на основе MnNiGe в элементарной гексагональной ячейке типа  $Ni_2In$  (рис. 1) внутренними локальными позициями являются позиции Ni и Ge. Структурный переход  $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$  в ромбическую фазу с элементарной ячейкой типа TiNiSi по аналогии с MnAs можно связать с замораживанием оптических колебаний атомов Ni и размягчением соответствующей локальной моды.

В обоих случаях структурный переход  $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$  понижает гексагональную симметрию и приводит к удвоению периода гексагональной ячейки в базисной плоскости, перпендикулярной гексагональной оси. Поэтому ромбическая элементарная ячейка является удвоенной по сравнению с гексагональной. При этом происходит стабилизация упругих деформаций  $e_{\alpha\beta}$ , которые вызывают ромбические искажения ромбической ячейки как целого:  $e_2 = (e_{xx} - e_{yy}) / \sqrt{3} \neq 0$ , а в системе Mn–Ni–Ge приводят также к изменению ее объема:  $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \neq 0$  и размера ячейки вдоль гексагональной оси:  $e_3 = e_{zz} \neq 0$ .

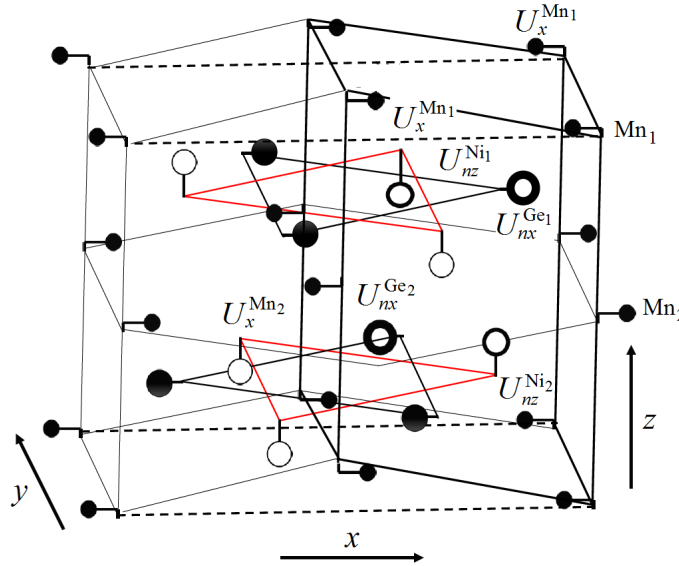
Поскольку в элементарной гексагональной ячейке можно выделить локальные смещения атомов, приводящие к структурному переходу в ромбическое состояние, для описания структурных переходов  $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow PM(P_{nma})$  в MnAs и системе Mn–Cr–Ni–Ge используем приближение локальной моды  $Q_{n\alpha}$ , в котором учитываются только степени свободы, связанные с этой модой [4,5]. Амплитуду нормированной локальной мягкой моды  $Q_n(j, q_1)$  для  $n$ -й гексагональной элементарной ячейки (рис. 1) определим согласно (2) через оптические колебательные смещения атомов Ni:

$$Q_n(j, q_1) = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{a_z \sqrt{N}} \sum_{k=1}^2 [-\xi_{jkz}(q_1)] u_{nz}^k = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{\sqrt{N}} \left[ (u_{nz}^2 - u_{nz}^1) / a_z \right] = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{\sqrt{N}} Q_n. \quad (4)$$

Здесь  $a_\alpha$  – параметр элементарной ячейки вдоль оси  $\alpha \parallel z$ ;  $k = 2$  – число атомов Ni в элементарной ячейке. По смыслу выражение (4) описывает кол-



лективные смещения атомов выбранной элементарной ячейки. Например, в сплавах системы Mn–Ni–Ge и сплавах на основе MnAs среднее статистическое значение  $\langle Q_n \rangle \equiv Q_0 = \frac{1}{a_z} (U_{nz}^1 - U_{nz}^2)$  определяет неравновесные амплитуды смещений атомов As и Ni, которые в статическом состоянии могут рассматриваться как неравновесные параметры структурного порядка при симметрично-групповом описании переходов  $(P6_3 / mmc) \leftrightarrow (P_{nma})$  [3].



**Рис. 1.** Локальные оптические смещения  $U_{nz}^{Ni_1}$ ,  $U_{nz}^{Ni_2}$  и  $U_{nz}^{Ge_1}$ ,  $U_{nz}^{Ge_2}$  атомов соответственно Ni и Ge, относящиеся к  $n$ -й гексагональной ячейке (показана жирными линиями) MnNiGe: ● – атомы Mn; ○, ○ – атомы соответственно Ge, Ni, принадлежащие  $n$ -й ячейке; ●, ○ – атомы Ge, Ni, которые не принадлежат  $n$ -й ячейке; штриховыми линиями выделен базисный участок ромбической ячейки;  $U_{nx}^{Mn_1}$  и  $U_{nx}^{Mn_2}$  – оптические нелокальные смещения атомов Mn<sub>1</sub> и Mn<sub>2</sub>

Эффективный гамильтониан, который включает гармонические и ангармонические слагаемые потенциальной энергии в одной элементарной ячейке, а также парные взаимодействия  $v_{nn'}$  между локальными модами в разных элементарных ячейках, может быть выделен из (1) и приведен к виду [4]:

$$H(Q) = \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 Q_n^2 + \frac{1}{4} \gamma \sum_n Q_n^4 + \frac{1}{6} \Gamma \sum_n Q_n^6 - \frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} Q_n Q_{n'}, \quad (5)$$

где  $m$  – масса одного из двух атомов Ni, смещения которых  $u_{nz}^{1,2}$  формируют структуру локальной моды  $Q_n$ . Полный гамильтониан магнитоупругой системы с учетом (5) представим следующим образом:

$$H = H(Q) + H(e_1, e_2, e_3) + H(s), \quad (6)$$

$$H(e_1, e_2, e_3) = \frac{1}{2} e_1^2 k_0 + \frac{1}{2} k_z e_3^2 + \frac{1}{2} k_{0z} e_1 e_3 + \frac{1}{2} k_1 (e_2)^2 + P e_1 - T (v_0 e_1 + v_z e_3), \quad (7)$$

$$H(s) = - \sum_{n,k,n',k'} J_{nn'}^{kk'} s_n^k s_{n'}^{k'} + g \mu_0 H_{0z} \sum_{ni} s_{nz}^k, \quad (8)$$

где  $\sum_n = N_0$ ,  $\sum_{n,k} = N$  – число элементарных ячеек и число магнитоактивных атомов в единице объема;  $J_{nn'}^{kk'} \equiv J(\Delta R_{nn'}^{kk'})$  – соответствующие интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами на расстоянии  $\Delta R_{nn'}^{kk'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{kk'} + \Delta U_{nn'}^{kk'}$ ;  $s_n^k$  – оператор спина  $k$ -го атома в  $n$ -й элементарной гексагональной ячейке;  $g = 2$  – форм-фактор;  $\mu_0$  – магнетон Бора;  $H_{0z}$  – внешнее магнитное поле.

Для качественного описания термодинамических эффектов в системах с магнитоструктурными переходами типа смещения используем приближение молекулярного поля. В этом приближении для структурной подсистемы координатная часть одночастичной матрицы плотности определяется выражением

$$\rho_n(Q_n) = \frac{1}{Z_n} \exp \left\{ -\beta [V(Q_n) - H_n Q_n] \right\}, \quad \text{где } Z_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\beta [V(Q_n) - H_n Q_n] \right\} dQ_n,$$

$$V(Q_n) = m \omega_0^2 Q_n^2 / 2 + \frac{1}{4} \gamma Q_n^4 + \frac{1}{6} \Gamma Q_n^6, \quad H_n Q_n = \frac{1}{2} N_0 Q_0 V_0(e_1, e_2) Q_n.$$

Свободная энергия в приближении молекулярного поля как верхний предел истинной свободной энергии определяется выражением  $\Omega(Q_0, \sigma) = \langle H(Q) \rangle - TS(\rho)$ , где  $S(\rho) = -k_B \sum_n \langle \ln \rho_n \rangle$ . Однако из-за присут-

ствия ангармонических слагаемых величину  $\rho_n(Q_n)$  невозможно вычислить даже в рамках данного приближения. Поэтому  $\rho_n(Q_n)$  согласно [4] аппроксимируют пробной плотностью вероятности, отвечающей смещенному гармоническому осциллятору. Это вынужденное приближение, накладываемое на приближение молекулярного поля. Однако, на наш взгляд, при качественном описании магнитоструктурных свойств рассматриваемый метод выигрывает по сравнению с широко используемым методом представления свободной энергии в виде степенного ряда по параметру структурного порядка. Объясняется это тем, что в рассматриваемом случае коэффициенты свободной энергии могут сопоставляться не только с результатами барических и рентгеновских исследований, но и с результатами расчетов фононного спектра.

Адекватность такого описания согласно анализу в [4] предполагает выполнение неравенства  $m \omega_0^2 Q_n^2 / 2 > \frac{1}{4} \gamma Q_n^4 > \frac{1}{6} \Gamma Q_n^6$ , что, в свою очередь, предполагает относительную малость ангармонических вкладов и вполне допустимо в рамках модели. Достоинство рассматриваемого подхода

заключается также в возможности описания не только структурных переходов типа смещения, при которых  $\omega_0^2 > 0$ , но и переходов типа порядок–беспорядок при  $\omega_0^2 < 0$ . В этом случае состояние  $Q_0 = 0$  становится внутренне неустойчивым и равновесными являются состояния с двумя минимумами, которым соответствуют два типа смещений:  $Q_{1,2} = \pm Q_0$ . Состояние, при котором оба смещения отличны от нуля, соответствовало бы состоянию типа структурный беспорядок. В противном случае состояние, когда  $Q_1 \gg |Q_2|$  означало бы возникновение структурного порядка. Ниже мы ограничиваемся рассмотрением случая переходов типа смещения  $\omega_0^2 > 0$ ,  $\gamma > 0$ ,  $\Gamma > 0$ .

В приближении смещенного гармонического осциллятора плотность вероятности  $\rho_n(Q_n)$  задается выражением

$$\rho_n(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[ -\frac{(Q_n - \langle Q_n \rangle)^2}{2\sigma} \right]. \quad (9)$$

Тогда внутренняя энергия  $U = \langle H \rangle$  и энтропия  $S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$ , где среднее значение  $\langle Q_n \rangle = Q_0 = Sp[\rho_n(Q_n)Q_n] = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(Q_n)Q_n dQ_n$ , рассматриваемое как параметр структурного порядка, и дисперсия (средняя квадратичная флуктуация параметра порядка)  $\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle$  используются как независимые переменные и определяются из минимизации свободной энергии  $\Omega(Q_0, \sigma) = \langle H(Q) \rangle - TS(\rho)$ , которая приводится к виду

$$\Omega(Q_0, \sigma, e) = \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0^2 \langle Q_n^2 \rangle + \frac{1}{4} \gamma \sum_n \langle Q_n^4 \rangle + \frac{1}{6} \Gamma \sum_n \langle Q_n^6 \rangle - \frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} \langle Q_n \rangle \langle Q_{n'} \rangle - TS(\rho), \quad (10)$$

где

$$\langle Q_n^2 \rangle = Q_0^2 + \sigma, \quad \langle Q_n^4 \rangle = Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2, \quad \langle Q_n^6 \rangle = Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3, \quad (11a)$$

$$S(\rho) = -k_B \sum_n \langle \ln \rho_n \rangle = \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma, \quad (11b)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} \langle Q_n \rangle \langle Q_{n'} \rangle = \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 \sum_{nn'} v_{nn'} \equiv \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 V_0(e_1, e_2) = \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 V_0(1 + L_1 e_1 + L_2 e_2). \quad (11b)$$

Зависимость фурье-компоненты парного взаимодействия между мягкими модами различных ячеек  $V_0(e_1, e_2)$  от двух типов деформаций: объемных  $e_1$  и ромбических  $e_2$  – учитывает связь фононной подсистемы со статическими деформациями кристалла.

Связь мягкой фононной моды  $Q_0$  со спиновыми степенями свободы в выражении (8) возникает вследствие изменения величин обменных интегралов в результате формирования новой конфигурации атомного расположения магнитоактивных атомов  $k$  ( $k \in \text{Mn}$ ), возникающей в результате вынужденных смещений  $\Delta U_{nn'}^{kk'}(Q_0) = \lambda_{nn'}^{kk'}(Q_0^2)$  атомов Mn и, как следствие, изменения межатомных расстояний в ромбической фазе  $\Delta R_{nn'}^{kk'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{kk'} + \Delta U_{nn'}^{kk'}(Q_0) \equiv \Delta R_{nn'}^{kk'}(\text{hex}) + \lambda_{nn'}^{kk'}(Q_0^2)$  по сравнению с гексагональной конфигурацией, которой соответствуют межатомные расстояния  $\Delta R_{nn'}^{kk'}(\text{hex}) = \Delta R_{nn'}^{kk'}(e_1 - e_3)$ . В приближении среднего поля при использовании модельного гамильтониана  $H(s)_m$  термодинамический потенциал спиновой подсистемы  $\Omega_s(y)$  может быть представлен выражением

$$\Omega_s(y) = \langle H(s) - H(s)_m \rangle_m - \beta^{-1} \ln \text{Tr} \exp(-\beta H(s)_m), \quad (12)$$

где  $\beta = 1/k_B T$ .

Модельный гамильтониан  $H(s)_m$  слоистого магнетика с волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k}(0, 0, k_a)$ , образованной магнитными моментами ферромагнитных слоев [7] в магнитном поле  $H_{0z} \parallel k_a$ , можно записать в виде

$$H(s)_m = - \sum_{ni} 2s_{ni} \left( J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right) \langle s_{ni} \rangle_m - g\mu_0 H_{0z} \sum_{ni} s_{ni} \cos \vartheta. \quad (13)$$

Здесь  $\vartheta$  – угол между направлениями локальной оси квантования и внешнего поля  $H_{0z}$ ;

$$J(k) = J_0(Q_0, e_1 - e_3) + J_1(Q_0, e_1, e_3) \cos \Psi + J_2(Q_0, e_1, e_3) \cos 2\Psi, \quad (14)$$

где  $J_0(Q_0, e_1 - e_3)$ ,  $J_1(Q_0, e_1, e_3)$  и  $J_2(Q_0, e_1, e_3)$  – межатомные обменные интегралы внутри ферромагнитного слоя и между ближайшими слоями на расстояниях  $c_h/2$  и  $c_h$  соответственно;  $\Psi = k_a \pi$  и  $2\Psi$  – углы между спинами атомов, расположенных в ближайших ферромагнитных слоях гексагональной ячейки, перпендикулярных гексагональной оси на расстояниях соответственно  $c_h/2$  и  $c_h$ .

Экстремум функции  $J(k)$  определяется из уравнения  $\partial J(k)/\partial k = 0$ , явное выражение которого имеет вид

$$-\sin \Psi (J_1(Q_0, e_1, e_3) + 4J_2(Q_0, e_1, e_3) \cos \Psi) = 0. \quad (15)$$

Можно показать, что при  $J_1(Q_0, e_1, e_3) > 0$  и  $J_2(Q_0, e_1, e_3) < 0$  конкурирующими решениями (15) будут только геликоидальное ( $\cos \Psi = J_1(Q_0, e_1, e_3)/4|J_2(Q_0, e_1, e_3)| = \delta < 1$ ) с более высоким значением величины  $J(k)$

$(J(k) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (2\delta^2 + 1)|J_2(Q, e_1, e_3)|$  и ферромагнитное ( $\Psi = 0$ ) с более низким значением величины  $J(0)$  ( $J(0) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (4\delta - 1)|J_2(Q, e_1, e_3)|$ ), поскольку при  $\delta < 1$  выполняется неравенство

$$J(k) - J(0) = 2(\delta - 1)^2 |J_2(Q, e_1, e_3)| > 0. \quad (16)$$

Термодинамический потенциал неколлинеарной спиновой системы  $\Omega_s(y)$  в этом случае (внешнее магнитное поле перпендикулярно плоскости геликоиды) легко получить и привести к виду

$$\Omega_s(y) = N \left( J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right) s^2 y^2 - N k_B T \ln Z(X), \quad (17)$$

где  $s$  – собственное значение оператора спина,  $y = \langle s_k \rangle / s$  – относительное значение магнитного момента  $k$ -го атома Mn, соответствующее параметру магнитного порядка в геликоидальном состоянии, которое обнаружено для ряда сплавов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  [7]:

$$X(y) = \left[ 2s^2 y \left[ J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right] + g\mu_0 s H_{0z} \cos \vartheta \right] / k_B T, \quad (18a)$$

$$Z(X(y)) = \left[ \text{sh} \left( 1 + (2s)^{-1} \right) X(y) \right] / \text{sh} \left[ (2s)^{-1} X(y) \right]. \quad (18б)$$

При выборе зависимости компонент  $J(k)$  от параметра структурного порядка исходим из следующих предпосылок.

Во-первых, выражение для полного термодинамического потенциала не может не быть инвариантным относительно операций группы симметрии наиболее симметричной гексагональной фазы.

Во-вторых, для исследуемого типа слоистых антиферромагнитных структур согласно экспериментальным данным (рис. 2) парамагнитная температура Кюри ромбической фазы  $\theta_{\text{orth}} = T_{\text{Corth}} = \frac{2}{3k_B} J(k=0, Q_0 \neq 0) s(s+1) > 0$

должна быть положительной и лишь незначительно уступать температуре Нееля  $T_{\text{North}} = \frac{2}{3k_B} J(k=k_a, Q_0 \neq 0) s(s+1) \geq \theta_{\text{orth}}$ .

В-третьих, парамагнитная температура Кюри гексагональной фазы  $\theta_{\text{hex}} = \frac{2}{3k_B} J(k=0, Q_0=0) s(s+1)$  должна быть значительно ниже аналогичной температуры ромбической фазы  $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$  (рис. 2) [2,3].

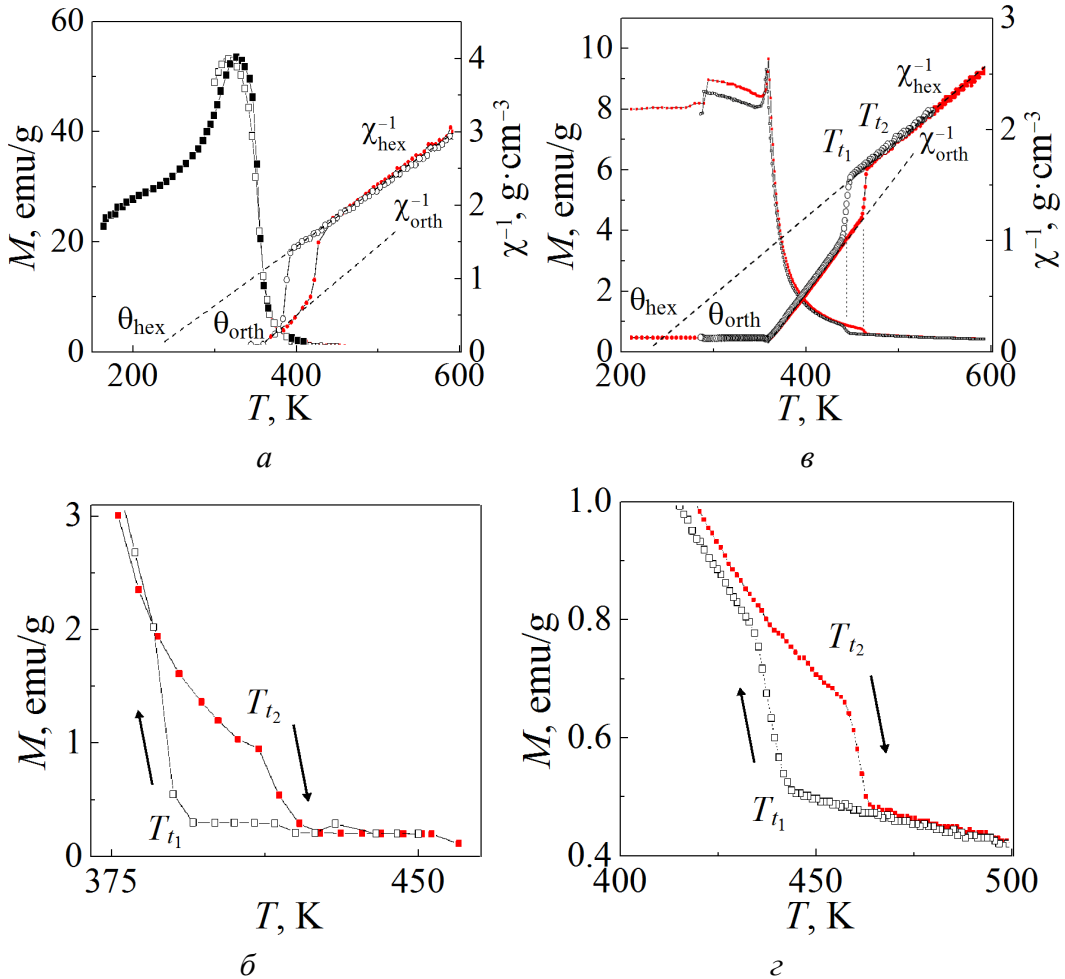
Тогда  $J(k)$ ,  $J(0)$  можно представить в виде разложения по линейным комбинациям деформаций и четным степеням параметров структурного порядка:

$$J(k) = J_{00} \left( 1 + \lambda_{0e} (e_1 - e_3) + Q_0^2 (\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ} (e_1 - e_3)) + \lambda_4 Q_0^4 \right) +$$

$$+ |J_{20}| \left( 1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right) (2\delta^2 + 1), \quad (19a)$$

$$J(0) = J_{00} \left( 1 + \lambda_{0e} (e_1 - e_3) + Q_0^2 (\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ} (e_1 - e_3)) + \lambda_{4Q} Q_0^4 \right) + \\ + |J_{20}| \left( 1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right) (4\delta - 1), \quad (19b)$$

где комбинация деформаций  $e_1 - e_3$  пропорциональна изменению размеров площади элементарной ячейки в базисной плоскости; величина  $\delta = \cos \Psi = J_{10} \left( 1 + Q^2 (\lambda_{1Q} + \lambda_{1eQ} e_1) + \lambda_{1e} e_1 \right) / 4 |J_{20}| \left( 1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right)$  приближенно определяется как постоянная ( $\delta = J_{10} / 4 |J_{20}|$ ). Во всяком случае согласно нейтронографическим исследованиям в [7] такое допущение приемлемо для изучаемых в настоящей работе образцов с  $x = 0.04$  ( $\delta \approx 0.81 - 0.85$ ) и  $x = 0.11$  ( $\delta \approx 0.87 - 0.93$ ).



**Рис. 2.** Экспериментальные температурные зависимости намагниченности  $M$  (■ – нагрев, □ – охлаждение) и обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  (●, ○) в сплавах системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  (а, б –  $x = 0.11$ , в, г –  $x = 0.04$ ) в магнитном поле  $H_0 = 0.86$  Т; б, г – фрагменты высокотемпературных участков зависимостей  $M(T)$  в области структурного перехода

Уравнения состояния  $\partial\Omega/\partial\vartheta=0$ ,  $\partial\Omega/\partial e_1=0$ ,  $\partial\Omega/\partial e_2=0$ ,  $\partial\Omega/\partial e_3=0$ ,  $\partial\Omega/\partial\sigma=0$  имеют решения в аналитической форме. Представление о структуре этих решений можно получить из следующих выражений:

$$\sin \vartheta [h - y(T_N(Q_0, e_1) - \theta_{\text{orth}}(Q_0, e_1)) \cos \vartheta] = 0, \quad (20a)$$

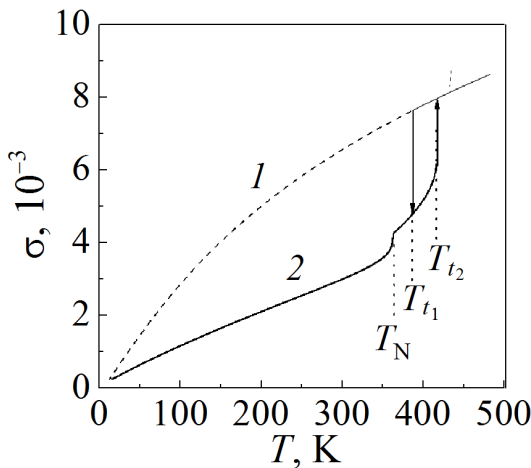
$$e_3(y, Q_0, T) = y^2 D_3(k_0, |k_{0z}|, k_z, Q_0^2) - P\kappa_3 + T\alpha_3 + Q_0^2 L_1 v_0 |k_{0z}| / \Delta, \quad (20б)$$

$$e_1(y, Q_0, T) = y^2 D_1(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2) - P\kappa_1 + T\alpha_1 + Q_0^2 L_1 v_0 / 2k_0 (1 + |k_{0z}|^2 / \Delta), \quad (20в)$$

$$e_2 = V_0 L_2 Q_0^2 \kappa_2 / 2, \quad (20г)$$

где  $h_0 = H_{0z} g \mu_0 (s+1) / 3k_B T_0$ ,  $T_0 = 2s(s+1) J_{00} / 3k_B$ ,  $D_3(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2)$ ,  $D_1(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2)$  – функции параметра структурного порядка  $Q_0^2$  и комбинаций упругих модулей,  $\kappa_3 = 2(|k_{0z}|) / \Delta$ ,  $\alpha_3 = 2(2k_0 v_z + |k_{0z}| v_0) / \Delta$ ,  $\kappa_1 = 1 / k_0 + \kappa_3 (|k_{0z}|)_3 / 2k_0$ ,  $\alpha_1 = v_0 / k_0 + \alpha_3 |k_{0z}| / 2k_0$ ,  $\Delta = 4k_0 k_z - |k_{0z}|^2$ ; первые слагаемые в (20б), (20в) описывают магнитоструктурные вклады в изменения объема элементарной ячейки  $e_1$  и ее размера  $e_3$  вдоль оси  $Oz$ .

Уравнение  $\partial\Omega/\partial\sigma=0$  является в общем случае кубическим. Его решение выражается в аналитическом виде и представляет собой функцию параметра структурного порядка и температуры. Зависимость  $\sigma(T, Q_0)$  является возрастающей функцией температуры. При этом кривая зависимости  $\sigma(T, Q_0=0)$  всегда выше кривой зависимости  $\sigma(T, Q_0>0)$  (рис. 3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости квадратичных флуктуаций параметра порядка  $\sigma(T, Q_0(T))$  при  $Q_0=0$  (кривая 1) и  $Q_0 \neq 0$  (кривая 2);  $H_{0z} = P = 0$

Следует отметить, что деформация  $e_2 = (e_{xx} - e_{yy}) / \sqrt{3} \neq 0$ , описывающая ромбические искажения гексагональной решетки как целого, связана с нарушением соотношения  $c_{\text{orth}} / b_{\text{orth}} - \sqrt{3} = 0$  и является вторичным параметром порядка. При этом взаимосвязь (20г) позволяет использовать рентгенов-

ские измерения параметров решетки для получения информации о температурной зависимости параметра структурного порядка и оценки значений некоторых коэффициентов термодинамического потенциала.

## 2. Анализ магнитоструктурных особенностей гелимагнитных сплавов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ на основе модели мягкой моды

При разнесенных по температуре структурном и магнитном переходах, связанных с изменением симметрий кристаллической решетки и магнитной подсистемы, наблюдается ряд эффектов, которые в слабых магнитных полях позволяют фиксировать магнитометрическими методами парамагнитный структурный переход. Например, теоретический анализ аномального поведения температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  (см. рис. 2) дает возможность определить сразу несколько характерных параметров структурного и магнитного переходов. Это особенно ценно при измерениях под давлением, когда применение рентгеновских методов затруднительно.

Анализ влияния сильных магнитных полей согласно предлагаемой теории предсказывает другие нетривиальные особенности, связанные с усилением скачкообразных аномалий в процессах магнитного разупорядочения. Эти аномалии можно рассматривать как предпосылку изменения рода магнитно-фазового перехода, стимулированного сильным магнитным полем.

Последующие теоретические вычисления проведены при использовании упрощенного набора характерных деформаций – объемных  $e_1$  и ромбических  $e_2$  при  $\lambda_{0e} = \lambda_{1e} = \lambda_{2e} = 0$ .

В этом случае выражение для  $e_2$  сохраняется, а выражения для  $e_1$ ,  $X(y)$  и  $\Omega$  можно привести к виду

$$e_1(y, Q_0, T) = ay^2 Q_0^2 \left[ (\Delta\lambda_1) \cos \vartheta^2 + \lambda_{1AF} \right] \kappa_1 - P\kappa_1 + T\alpha_1 + L_1 Q_0^2 \nu_0 \kappa_1 / 2, \quad (21a)$$

$$X(y) = \left[ h_x y + h_0 \cos \vartheta \right] \frac{2a}{Ta_3}, \quad (21б)$$

$$\begin{aligned} \Omega = ah_x y^2 - a_3 T \ln \left\{ \frac{\sinh \left[ (1+2s)^{-1} X(y) \right]}{\sinh \left[ (2s)^{-1} X(y) \right]} \right\} + \\ + \frac{1}{2} e_1^2 k_0 + \frac{1}{2} k_1 (e_2)^2 + P e_1 - T \alpha e_1 k_0 + \Omega(Q_0, \sigma, e). \end{aligned} \quad (21в)$$

Здесь  $a = \frac{3sa_3 T_0}{2(s+1)}$ ,  $a_3 = Nk_B$ ,  $T_0 = \frac{2}{3k_B} J_{00} s(s+1)$ ,

$$\begin{aligned} h_x = rAF + Q_0^2 (\lambda_{AF} + \lambda_{1AF} e_1) + \lambda_4 Q_0^4 + \cos \vartheta^2 \left( \Delta r + Q_0^2 (\Delta\lambda + \Delta\lambda_1) \right), \quad rAF = 1 + \\ + z(2\delta^2 + 1), \quad \Delta r = rF - rAF = -2z(1-\delta)^2, \quad \Delta\lambda = \lambda_F - \lambda_{AF} = -2\lambda_{20} z(1-\delta)^2, \end{aligned}$$



$$\Delta\lambda_1(\delta) = \lambda_{1F} - \lambda_{1AF} = -2\lambda_{21}z(1-\delta)^2, \quad \lambda_{AF} = \lambda_{00} + z(2\delta^2 + 1)\lambda_{20}, \quad \lambda_F = \lambda_{00} + z(4\delta - 1)\lambda_{20}, \quad z = J_{20} / J_{00}.$$

Система уравнений состояния  $\partial\Omega/\partial y = 0$  и  $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$  для параметров магнитного  $y$  и структурного  $Q_0$  порядков, приведенных в (22а), (22б), может быть решена только численно:

$$\begin{aligned} & -2ay^2 \left\{ [(\Delta\lambda) + (\Delta\lambda_1)e_1(y, Q, T)]x^2(y, Q_0) + [\lambda_{AF} + \lambda_{1AF}e_1(y, Q_0, T)]\lambda_{1AF} + 2\lambda_4 Q_0^2 \right\} - \\ & - \omega_0 + \gamma [Q_0^2 + \sigma(Q_0, T)] + \Gamma [Q_0^4 + 10Q_0^2\sigma(Q_0, T) + 15\sigma(Q_0, T)^2] - \\ & - V_0 [1 + L_1 e_1(y, Q_0, T) + L_2(Q_0)] = 0, \end{aligned} \quad (22a)$$

$$y - B_s(X(y, Q_0, T)) = 0, \quad (22б)$$

где  $x(y, Q_0) = \cos \vartheta(y, Q_0)$ ,  $B_s(X(y))$  – функция Бриллюэна:

$$B_s(X(y)) = \left( \frac{1}{2s+1} \right) \coth \frac{1}{2s+1} X(y) - \left( \frac{1}{2s} \right) \coth \frac{1}{2s} X(y). \quad (23)$$

Следует отметить, что теоретический анализ существенно аномального поведения температурных зависимостей обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  (см. рис. 2) в температурном диапазоне, который включает температуры более высокие, чем температуры структурного перехода  $T_s$ , проводится на основе уравнений (20), (22) при  $X \ll 1$ ,  $T \gg T_N$ . В этом случае теоретическая безразмерная зависимость  $\chi^{-1}(T, Q_0)$ , определяемая выражением  $\chi^{-1}(T, Q_0) = h_0 / y \cos \vartheta$ , вычисляется из уравнения (22б) при  $h_0 \rightarrow 0$ . Уравнения (20а) и (22б) при условиях  $X < 1$ ,  $T > T_N$ ,  $h_0 \rightarrow 0$  можно привести к виду

$$[T - T_N(Q, e_1)] \sin \vartheta = 0, \quad (24a)$$

$$y = \frac{(s+1)}{3s} X(y). \quad (24б)$$

Из уравнения (24а) следует, что  $\vartheta = 0$ . Этот результат вполне ожидаем, поскольку при температурах, более высоких, чем температура магнитного разупорядочения (в данном случае  $T_N$ ), локальные магнитные моменты магнитоактивных центров вне зависимости от низкотемпературного магнитного порядка ориентируются преимущественно вдоль внешнего магнитного поля. Тогда для безразмерной восприимчивости  $\chi^{-1}(T, Q_0)$  можно получить выражение

$$\chi^{-1}(T, Q_0) = \frac{T}{T_0} - \left[ rF(\delta) + Q_0^2 \left[ \lambda_F + \left( \alpha T - P\kappa + \frac{v_0 L_1 Q_0^2 \kappa}{2} \right) \lambda_{1F} \right] + \lambda_4 Q_0^4 \right], \quad (25)$$

где  $Q_0 = Q_0(T, P)$  определяется из решений уравнения состояния (22а) при  $y = 0$ . Решения уравнений (22а), (22б) показывают, что при  $m\omega_0^2 < V_0 < 2m\omega_0^2$  и слабом взаимодействии мягкой моды с однородными деформациями плавные температурные зависимости  $Q_0(T, P)$  описывают переход 2-го рода и температура исчезновения  $T_t$  параметра структурного порядка  $Q_0$  соответствует равенству термодинамических потенциалов для высокосимметричной ( $Q_0(T, P) = 0$ ) и низкосимметричной ( $Q_0(T, P) \neq 0$ ) фаз. Переход 1-го рода, описывающий скачкообразное возникновение параметра структурного порядка при  $T = T_{t1}(P)$  и исчезновение его при  $T = T_{t2}(P) > T_{t1}(P)$ , реализуется при возрастании значений величин  $L_1, L_2$  до критических значений  $V_0^2(L_{1k}^2 \kappa_1) \geq \eta_{1k}$ ,  $V_0^2 L_{2k}^2 \kappa_2 \geq \eta_{2k}$ . При этом температура равенства термодинамических потенциалов высоко- и низкосимметричной фаз находится внутри диапазона  $\Delta T(P) = T_{t2}(P) - T_{t1}(P)$ , который определяет максимально допустимую величину температурного гистерезиса парамагнитного структурного перехода 1-го рода  $PM(P_{63}/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ . Следует отметить, что при возрастании давления величина  $\Delta T(P)$  и скачки параметра структурного порядка  $\Delta(Q_0(T, P))$  уменьшаются и в соответствии с экспериментом [8] наблюдается тенденция к трансформации парамагнитных переходов 1-го рода к переходам 2-го рода.

Из выражения (25) видно, что при  $rFT_0 < T_{t1}$  в районе температур структурного перехода  $T_{t1}, T_{t2}$  к традиционной зависимости  $\chi^{-1}(T) = T - \theta_{\text{hex}}$  ( $rFT_0 = \theta_{\text{hex}} < rAFT_0 \leq T_{t1}$ ) примешивается температурный вклад, обусловленный структурными параметрами порядка  $Q_0$  и объемными деформациями  $e_1$ . В зависимости от знаков коэффициентов  $\lambda_{i,j}$  и рода структурного перехода при  $T_t$  можно наблюдать различные аномальные особенности поведения теоретической зависимости  $\chi^{-1}(T, Q_0)$ , отражающие кардинально противоположную роль высокотемпературного парамагнитного структурного перехода в формировании низкотемпературного магнитного порядка и гигантского магнитокалорического эффекта [3].

Для описания магнитоструктурных свойств рассматриваемых германидов системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  исходим из условий

$$L_1 \geq L_{1k} > 0, L_2 \geq L_{2k} > 0, \lambda_F > 0, \lambda_{AF} > 0, \lambda_{1F} < 0, \\ \lambda_{1AF} < 0, \delta \leq 0.925. \quad (26)$$

В этом случае можем констатировать следующее.

1. Парамагнитный структурный переход из гексагональной ячейки  $\text{hex}(P6_3/mmc)$  типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  в ромбическую  $\text{orth}(Pnma)$  типа  $\text{TiNiSi}$ , который ассоциируется в настоящей работе с возникновением параметра структурного порядка  $Q_0$ , является переходом 1-го рода и описывается скачкообразной температурной зависимостью этого параметра (рис. 4,б,з). Характерной особенностью зависимости  $Q_0(T)$  является наличие температурного гистерезиса  $\Delta T_t = T_{t2} - T_{t1}$ , внутри которого эта зависимость соответствует метастабильному состоянию, соответствующему максимуму термодинамического потенциала, и разделяет стабильные ромбическое  $Q_0(T \leq T_{t1}) \neq 0$  и гексагональное  $Q_0(T \geq T_{t2}) = 0$  состояния.

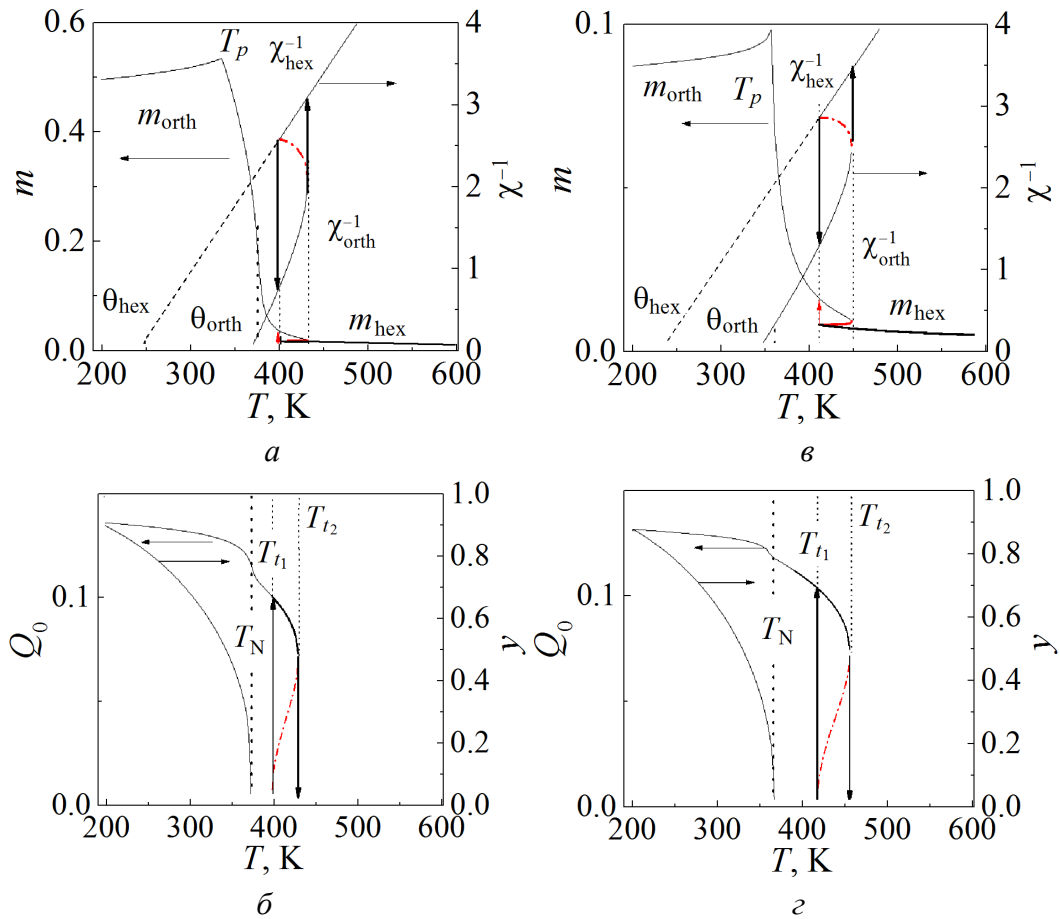
2. Из рис. 4,а видно, что температуры скачкообразного расщепления зависимости  $\chi^{-1}(T, Q_0)$  на две ветви совпадают с температурами лабильности парамагнитных ромбической  $T_{t2}$  и гексагональной  $T_{t1}$  фаз:  $Q_0 \neq 0$  ( $Q_0 = 0$ ). При этом в полном согласии с экспериментальными данными (см. рис. 2) теоретические значения парамагнитных температур соответствуют условию  $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}} < T_N$ . Данный результат теоретически обосновывает интуитивный вывод о том, что магнитоупорядоченные состояния в германидах системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  являются структурно-индуцированными.

3. При температурах  $T \leq T_N(\delta) < T_{t1}$  появляется отличное от нуля значение параметра магнитного порядка геликоидального состояния  $y$ . Зависимость  $y(T)$  при  $H_{0z} = 0$  описывает изоструктурный переход 2-го рода в геликоидальную фазу  $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{HM}(\text{orth})$ , степень отклонения которой от ферромагнитной фазы согласно уравнению (18) нарастает с уменьшением параметра  $\delta$ . Уменьшение  $\delta$  также коррелирует с понижением содержания Cr.

4. В относительно слабых магнитных полях ( $H_{0z} \leq 1 \text{ Т}$ ) температурная зависимость относительной намагниченности  $m$ , которая связана с температурно-зависимым параметром геликоидального порядка  $y$  соотношением  $m(T) = y(T) \cos \vartheta(T)$ , имеет характерный пик (рис. 4) и качественно совпадает с экспериментальными зависимостями  $M(T)$  (см. рис. 2). Как показывает анализ, температура спонтанного ( $H_{0z} = 0$ ) магнитного упорядочения  $T_N(\delta)$ , соответствующая условию  $y(T_N) = 0$ , тем ближе к температуре пика  $T_p$  зависимости  $m(T)$ , чем меньше значение напряженности магнитного поля. Для выбранного значения напряженности магнитного поля соотношение  $T_p \approx T_N$  лучше выполняется для меньших значений  $\delta$ .

Это отчетливо просматривается из сравнения рис. 4,а,б и рис. 4,в,з, на которых температурные зависимости магнитоструктурных характеристик, вычисленные для  $\delta = 0.925$  и  $0.83$  в относительно слабых магнитных полях, моделируют поведение образцов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  с  $x = 0.11$  и  $0.04$  соответственно. Значение  $T_p(H_{0z})$  можно сопоставить с предельной низкотемпературной границей устойчивости коллинеарного ферромагнитного со-

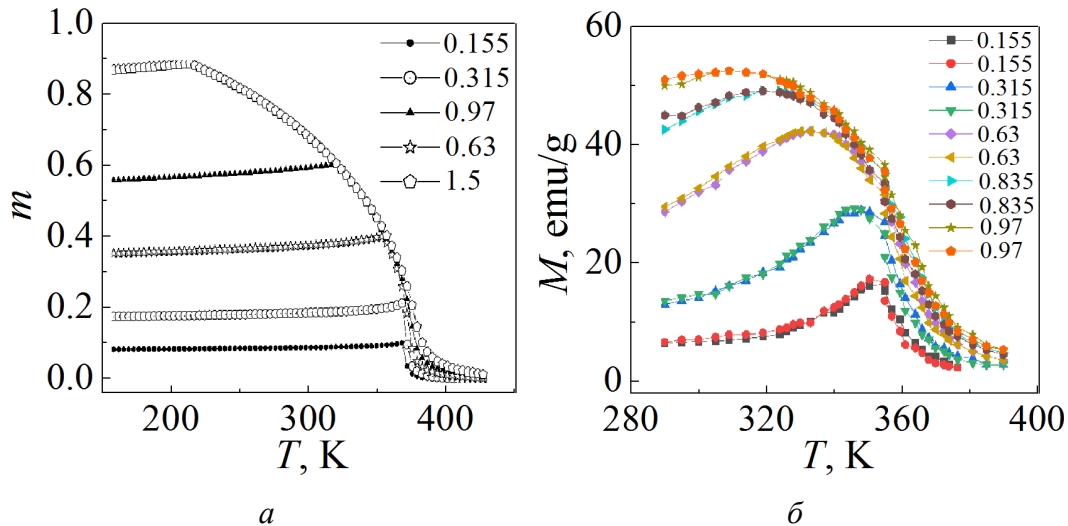
стояния в поле. При  $T \leq T_p(H_{0z})$  к магнитному моменту системы примешивается гелимагнитный вклад. Очевидно, что при возрастании магнитного поля область коллинеарного ферромагнитного состояния должна расширяться за счет подавления гелимагнитного вклада при низких температурах. Данный процесс должен сопровождаться увеличением максимума намагниченности при  $T = T_p(H_{0z})$  и смещением его к низким температурам (уменьшением температуры  $T_p(H_{0z})$ ). Это отчетливо видно из рис. 5, на котором сравниваются теоретические и экспериментальные зависимости намагниченности от температуры применительно к образцу с  $x = 0.11$ .



**Рис. 4.** Теоретические зависимости магнитных  $m$ ,  $\chi^{-1}$ ,  $y$  и структурных  $Q_0$  характеристик, моделирующие сплавы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ : а, б –  $\delta = 0.095$  ( $x = 0.11$ ); в, г –  $\delta = 0.83$  ( $x = 0.04$ ). Безразмерные величины  $m$  и  $Q_0$  рассчитаны в поле  $H_{0z} = 0.86$  Т,  $y$  и  $\chi^{-1}$  – в поле  $H_{0z} = 0$

Эволюция теоретических зависимостей  $m(T)$  при возрастании напряженности относительно слабого магнитного поля прослеживается из рис. 5,а.

Сравнение рисунков 2 и 4, 5,а и 5,б показывает хорошее качественное согласие теории и эксперимента. Поэтому можно полагаться на адекватность результатов, полученных на основе последующих теоретических расчетов.



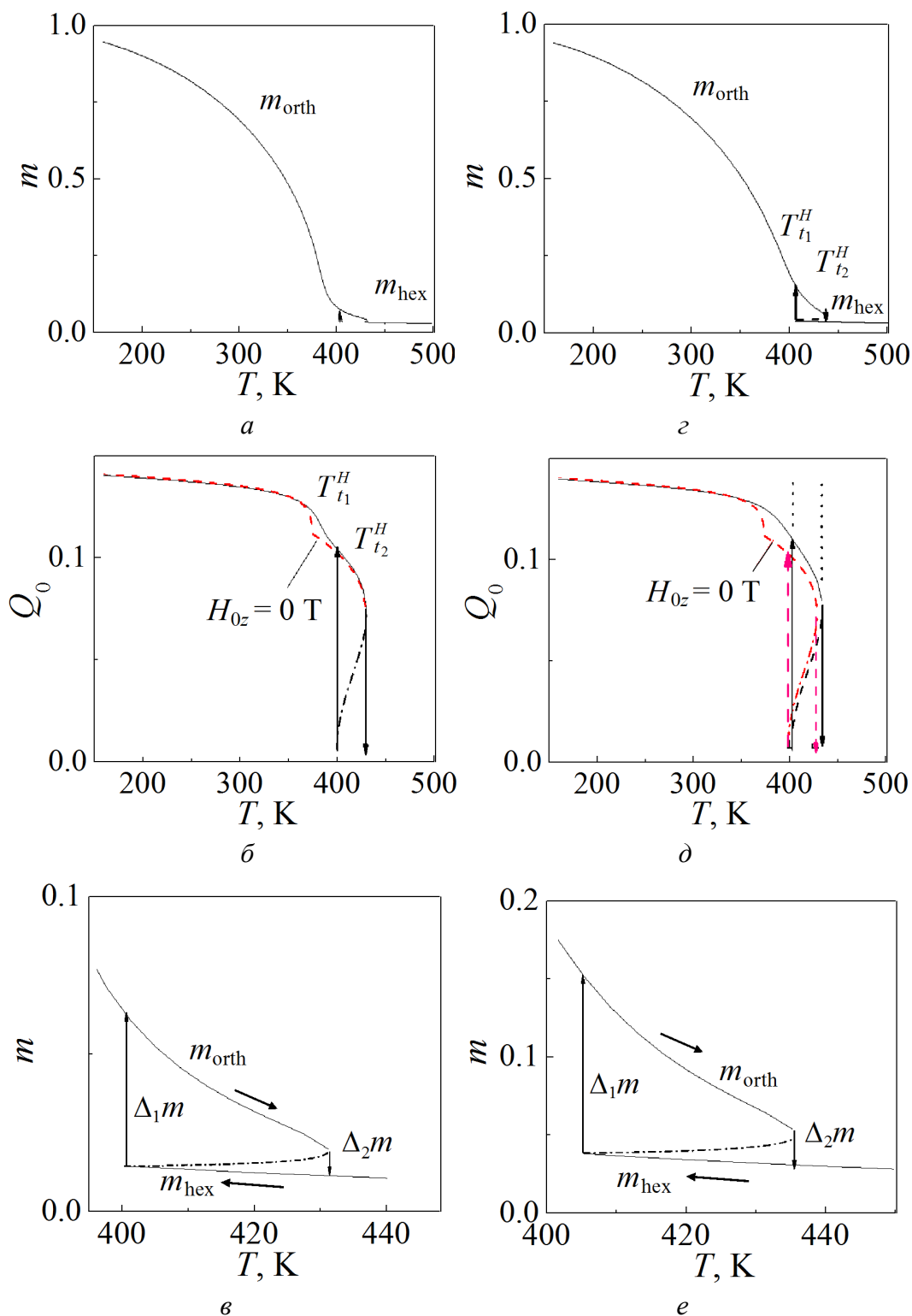
**Рис. 5.** Эволюция температурных зависимостей намагниченности при возрастании внешнего магнитного поля: *a* – теория ( $\delta = 0.925$ ), *б* – эксперимент для образца с  $x = 0.11$

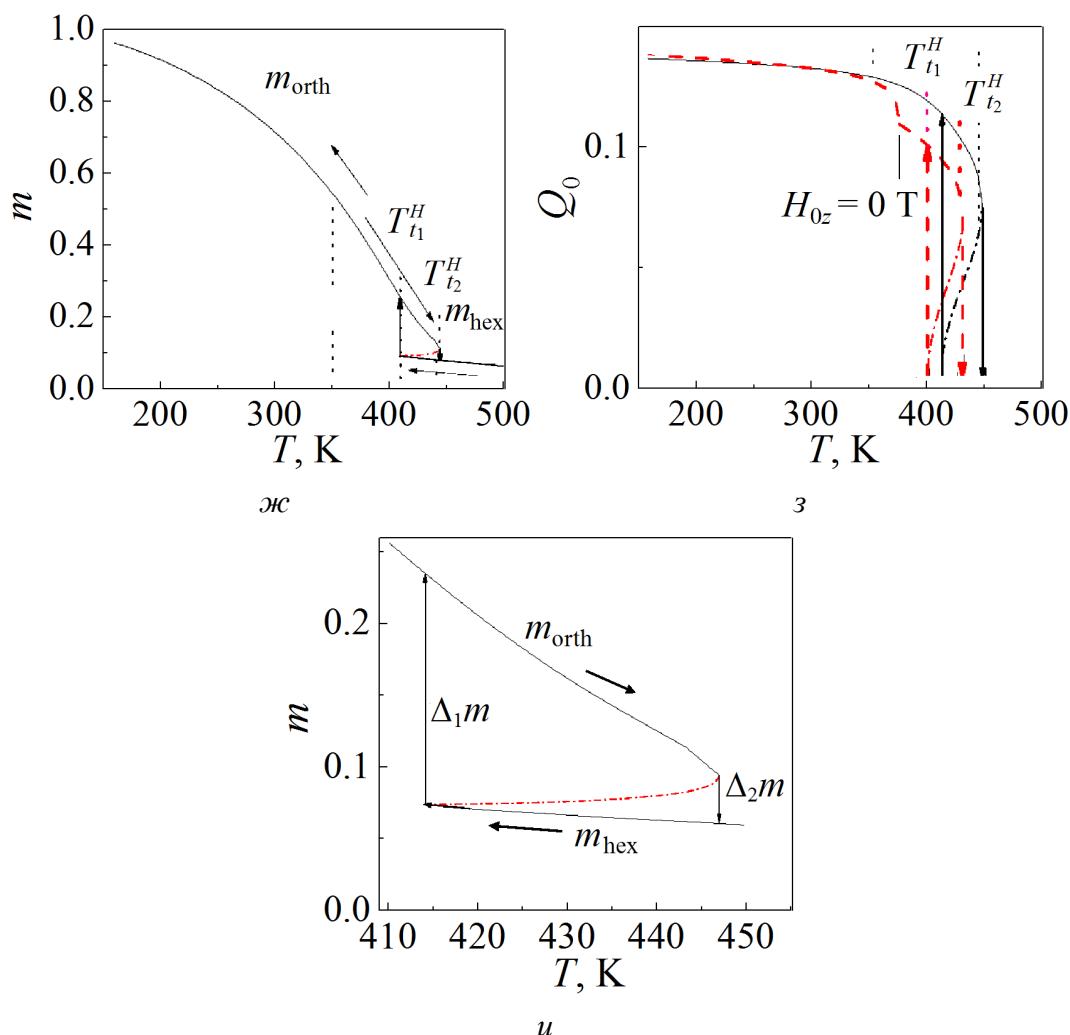
Поясним сказанное на примере анализа теоретических зависимостей  $m(T)$ ,  $Q_0(T)$  в сильных магнитных полях. На рис. 6 эти зависимости рассчитаны для  $\delta = 0.925$  при трех значениях напряженности магнитного поля. Здесь можно выделить две основные особенности: 1) полное подавление гелимагнитного состояния уже в поле  $H_{0z} = 2$  Т; 2) появление скачкообразных процессов на высокотемпературных участках зависимостей  $m(T)$  (фрагменты высокотемпературных участков зависимостей  $m(T)$  на рис. 6, в, е, и).

Первая особенность обусловлена энергетической близостью гелимагнитного и коллинеарного ферромагнитного состояний при  $\delta = 0.925$ . Например, для случая  $\delta = 0.83$ , который моделирует свойства более устойчивого гелимагнетика  $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{NiGe}$  ( $x = 0.04$ ), полное подавление гелимагнитного состояния (смещения  $T_p(H_{0z})$  из области положительных значений температур) происходит при  $H_{0z} = 10$  Т.

Вторая особенность, связанная с началом (завершением) процессов магнитного упорядочения (разупорядочения), обусловлена существенным смещением температур лабильности гексагонального  $T_{t1}^H$  и ромбического  $T_{21}^H$  состояний в поле за пределы температур лабильности  $T_{t1}^0$ ,  $T_{21}^0$  этих состояний в отсутствие поля. Скачки намагниченности  $\Delta_1 m < \Delta_2 m$  в данном случае связаны с различием величин  $m_{\text{orth}}(T)$  и  $m_{\text{hex}}(T)$  в ромбической и гексагональной фазах при одной и той же температуре за пределами температур лабильности  $T_{t1}^0$ ,  $T_{21}^0$ . Поэтому скачкообразная аномалия зависимостей  $m(T)$  может рассматриваться как стимулированное сильным магнитным полем совмещение высокотемпературного периферийного участка магнитного разупорядочения (FM)  $\leftrightarrow$  (PM) и структурного перехода порядок–порядок (hex)  $\leftrightarrow$  (orth).

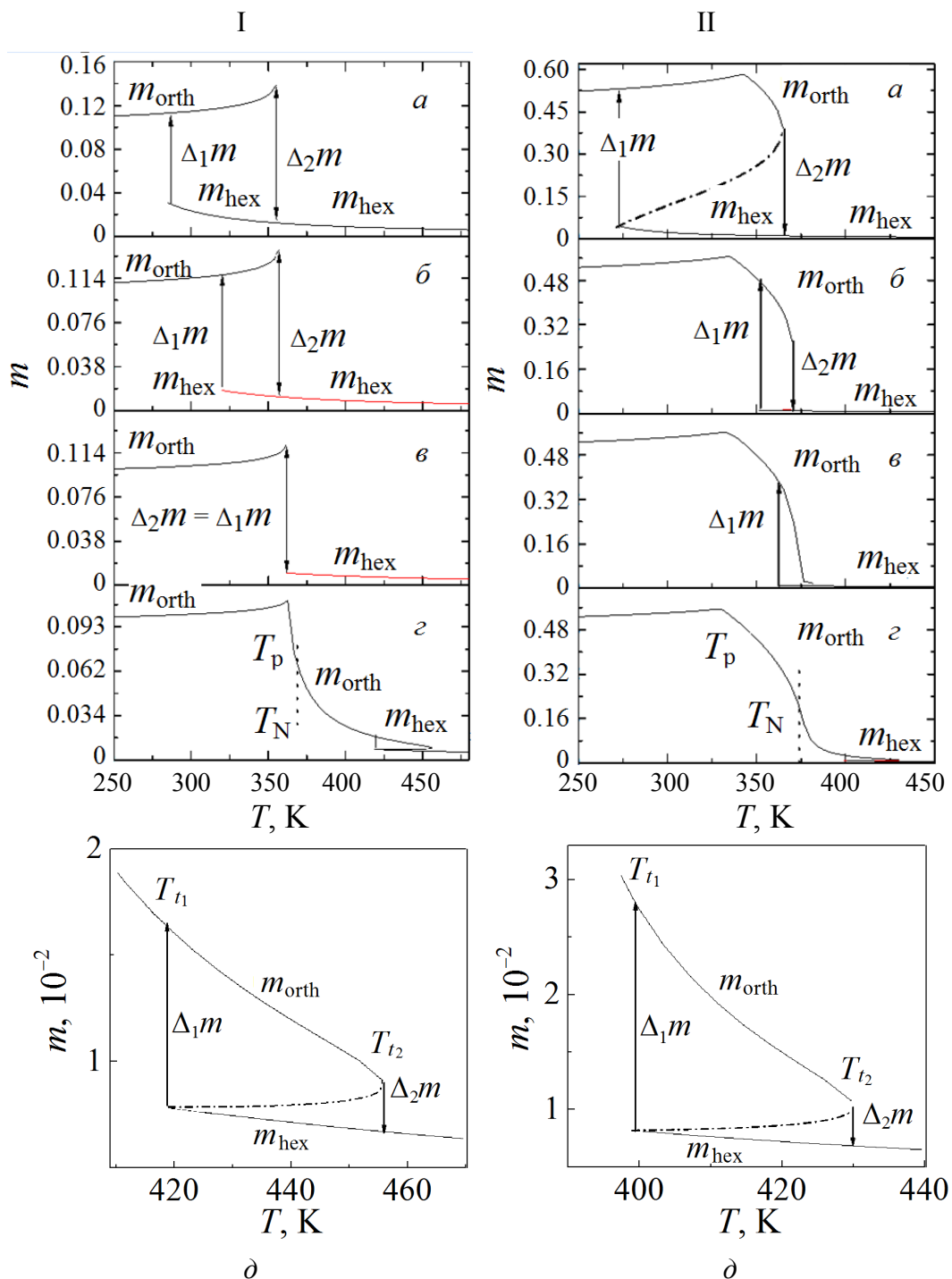
Эти переходы более явно проявляются в сильных магнитных полях, поскольку, как видно из рис. 6, скачки намагниченности увеличиваются при возрастании поля. Однако и в слабом магнитном поле эти переходы обнаружены и обеспечивают аномалию обратной РМ-восприимчивости (см. рис. 2, а, б).





**Рис. 6.** Магнитные фазовые переходы 1-го рода беспорядок–беспорядок, стимулированные магнитным полем с разной величиной напряженности  $H$ ,  $T$ : а, б, в – 2, г, д, е – 5, ж, з, и – 10: --- – спонтанные ( $H_{0z} = 0$ ) зависимости параметра структурного порядка; -.-.- – метастабильные состояния зависимостей  $Q_0(T)$ ,  $m(T)$ ; температура пересечения этих линий и линий  $m_{\text{hex}}(T)$  определяет температуру лабильности гексагонального состояния  $T_{t1}^H \geq T_{t1}$  в магнитном поле; сплошные (пунктирные) вертикальные стрелки вверх и вниз отмечают температуры лабильности в конечном поле  $H = H_{0z}$  (поле  $H_{0z} = 0$ )  $T_{t1}^H$  и  $T_{t2}^H$  ( $T_{t1}^0$  и  $T_{t2}^0$ ); в, е, и – фрагменты периферийных высокотемпературных участков зависимостей  $m(T)$

Более существенного эффекта в этом плане можно ожидать от спонтанного совмещения магнитного и структурного переходов. Тогда даже в слабых магнитных полях при выполнении условий (26) могут возникнуть не только смещение периферийных участков зависимости  $m(T)$  к границам лабильности структурных переходов, но и полное слияние магнитного FM – PM, НМ – PM (типа порядок–беспорядок) и структурного (orth)  $\leftrightarrow$  (hex) (типа порядок–порядок) переходов. В этом случае магнитоструктурные переходы



**Рис. 7.** Теоретические зависимости  $m(T)$ , моделирующие барические особенности образцов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  при различных давлениях  $P$ , kbar:  $a - 14$ ,  $\delta - 10$ ,  $\epsilon - 4$ ,  $z - 0$ ; I –  $\delta = 0.83$  ( $x = 0.04$ ), II –  $\delta = 0.095$  ( $x = 0.11$ );  $\delta$  – фрагменты высокотемпературных участков  $m(T)$  в области структурного перехода при  $P = 0$

FM(orth)  $\leftrightarrow$  PM(hex) при конечном значении величины магнитного поля и переходы NM(orth)  $\leftrightarrow$  PM(hex) при  $H_{0z} = 0$ , приводящие к магнитному бес-



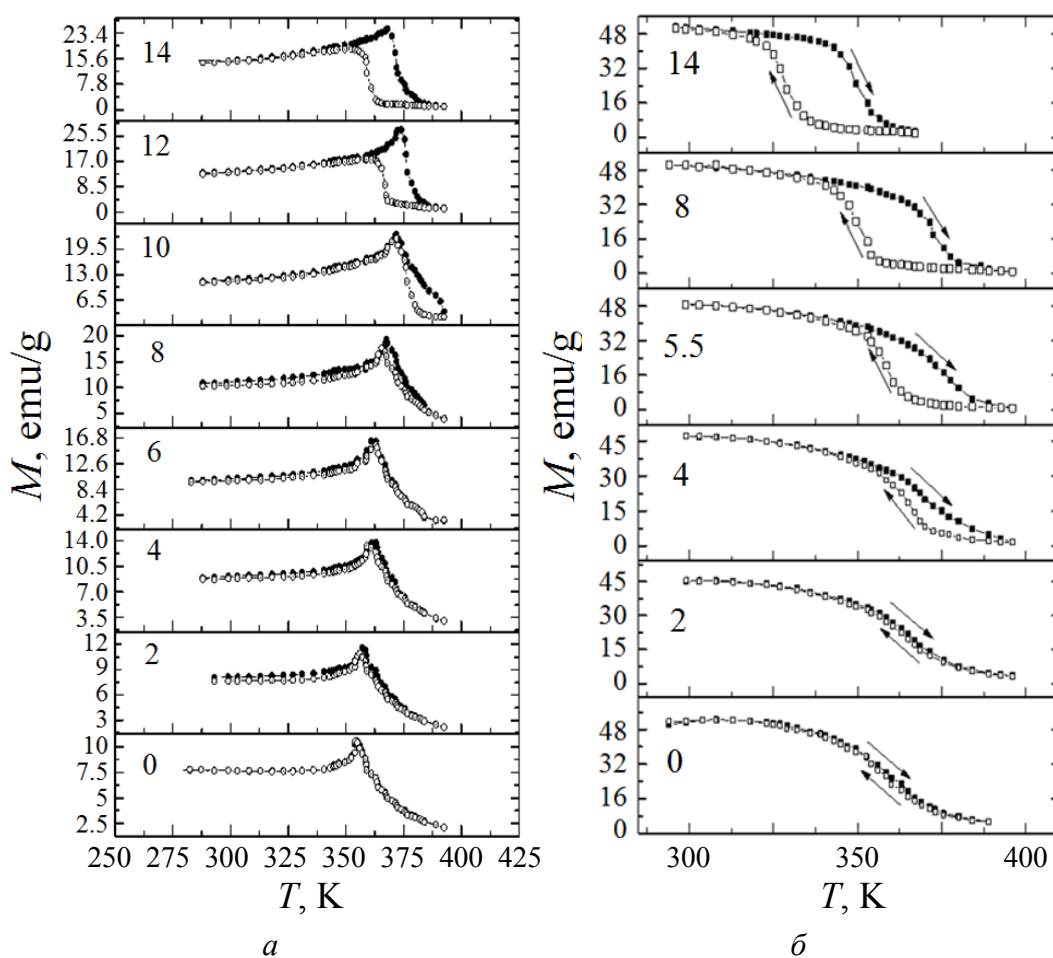
порядку, будут переходами 1-го рода. На практике подобное спонтанное со-  
вмещение может быть реализовано при изменении содержания  $Cr$ , путем вы-  
сокотемпературной закалки образцов [2] или при воздействии гидростатиче-  
ского давления [3]. Для адекватного описания барических эффектов (рис. 7)  
в исследуемых германидах структурно-упругий коэффициент должен быть  
положительным ( $L_1 > 0$ ). Это приводит к понижению температур лабильно-  
сти гексагонального  $T_{t1}$  и ромбического  $T_{t2}$  состояний и, как следствие, воз-  
никновению при конечном значении магнитного поля ( $H_{0z} = 0.97$  Т) ряда эф-  
фектов, которые напрямую обусловлены реакцией структурной подсистемы на  
магнитное состояние спиновой подсистемы. Как видно из рис. 7, при  $P \leq 2$  kbar  
при «низких» температурах ( $T_p \leq T_N < T < T_{t1}$ ) изменение намагниченности  
формируется как плавная безгистерезисная функция  $m(T)$ . В высокотемпе-  
ратурной области ( $T_{t1}(P) < T < T_{t2}(P)$ ) наблюдается слабая аномалия зави-  
симости  $m(T)$  (рис. 7,б,г). Эта аномалия, порожденная смещением под дей-  
ствием магнитного поля периферийного участка магнитного разупорядоче-  
ния (FM)  $\leftrightarrow$  (PM) и структурного перехода 1-го рода порядок–порядок  
(hex)  $\leftrightarrow$  (orth), является причиной расщепления обратной магнитной вос-  
приимчивости (см. рис. 2 и 4).

При высоких давлениях  $P \geq 10$  kbar зависимости  $m(T)$  демонстрируют  
ярко выраженный переход 1-го рода, сопровождающийся скачкообразными  
изменениями намагниченности  $\Delta_1 m$ ,  $\Delta_2 m$  и температурным гистерезисом  
 $\Delta(T)$ , который определяется характеристиками структурного перехода  
(hex)  $\leftrightarrow$  (orth) и совпадает с гистерезисом зависимостей  $Q_0(T)$ :  $\Delta(T) =$   
 $= T_{t2}(P) - T_{t1}(P)$ . Таким образом, теория предсказывает эволюцию изострук-  
турных переходов 2-го рода FM(orth)  $\leftrightarrow$  PM(orth) ( $H_{0z} = 0.97$  Т) или  
НМ(orth)  $\leftrightarrow$  PM(orth) ( $H_{0z} = 0$ ) к магнитоструктурным переходам 1-го рода  
FM,НМ(orth)  $\leftrightarrow$  PM(hex) в процессе возрастания давления. Этот результат  
подтверждается экспериментальными исследованиями температурных зави-  
симостей  $M(T)$  в магнитном поле  $H_0 = 0.97$  Т (рис. 8).

Об эволюционном характере процесса говорит и тот факт, что при про-  
межуточных величинах давления ( $0 < P < 10$  kbar) теория предсказывает фа-  
зовые переходы, в которых изменение рода происходит при реверсивном  
изменении температуры. Например, при  $P = 4$  kbar согласно рис. 7,б при по-  
нижении температуры наблюдается скачкообразное возрастание намагни-  
ченности, как при переходах 1-го рода. Скачок намагниченности  $\Delta_1 m$  со-  
ставляет 72% от максимального значения. При обратном увеличении темпе-  
ратуры уменьшение намагниченности на 96% происходит непрерывно, как  
при переходах 2-го рода. При этом температуры скачкообразного возникно-  
вения и плавного исчезновения намагниченности разделены температурным  
гистерезисом. Такие переходы будем называть реверсивными.

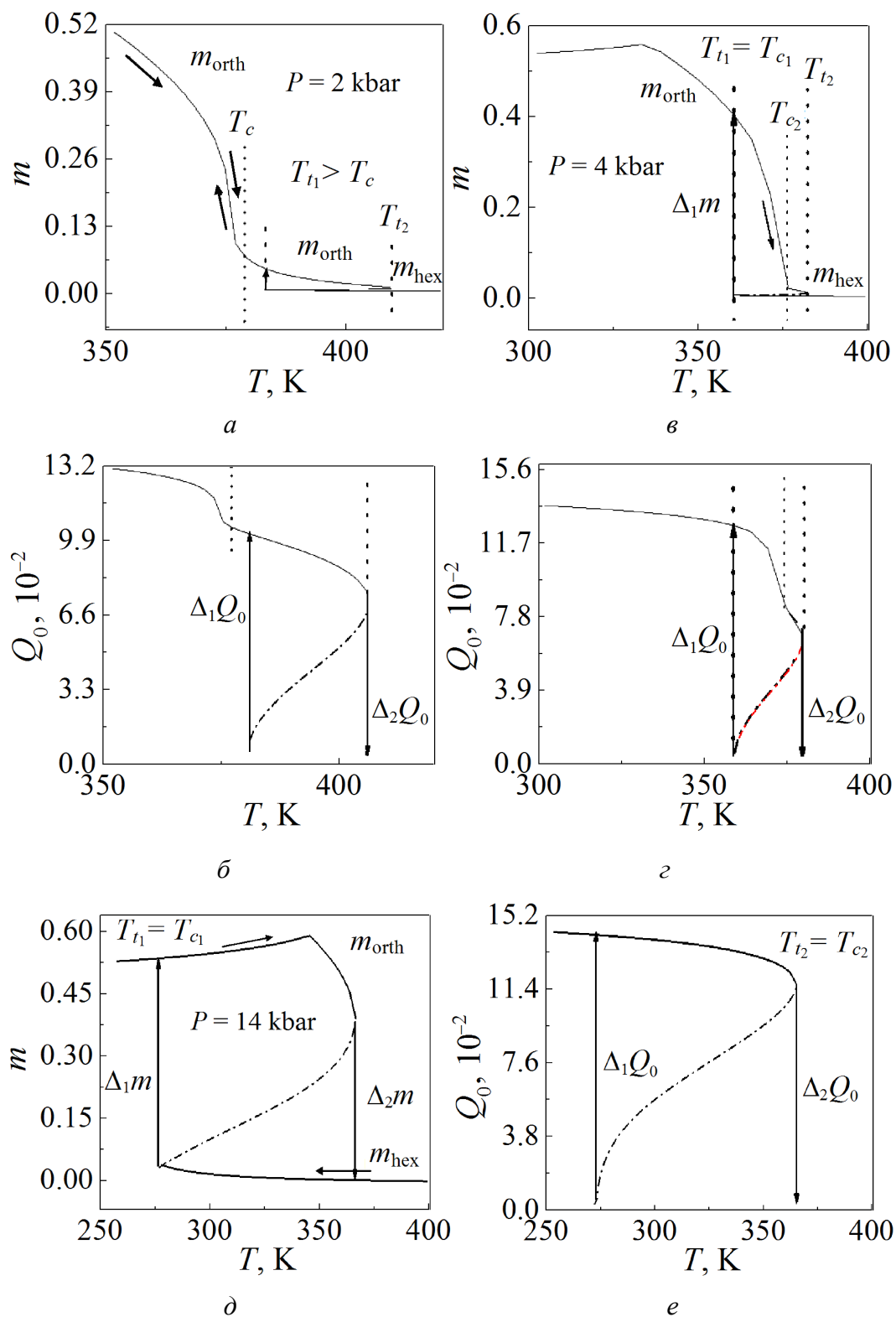
Экспериментальное обнаружение реверсивных переходов в сплавах с  
 $x = 0.04$  при  $P = 10$  kbar и в сплавах с  $x = 0.11$  при  $P = 4$  kbar (рис. 8) делает

актуальным вопрос о механизме их возникновения. Разрешение этого вопроса может быть получено из анализа совмещенных температурных зависимостей параметров магнитного и структурного порядков для двух характерных давлений (рис. 9). Анализ зависимостей на рис. 9 при  $P = 4$  kbar показывает, что реверсивные переходы 1-го рода в относительно слабом магнитном поле возникают, если условная температура Кюри  $T_C$  (при которой снижение намагниченности достигает порядка 90%) удовлетворяет неравенству  $T_{t1}^0(P) < T_C(P) < T_{t2}^0(P)$ . В этом случае понижение температуры до  $T = T_{t1}$  приводит к магнитоструктурному переходу 1-го рода  $PM(hex) \rightarrow FM(orth)$ , сопровождающемуся существенным скачком намагниченности  $\Delta_1 m$ , вполне сопоставимым с ее максимальным значением.



**Рис. 8.** Экспериментальные изобарические температурные зависимости намагниченности для образцов с  $x = 0.04$  ( $\delta = 0.83$ ) (а) и  $x = 0.11$  ( $\delta = 0.925$ ) (б). Числа вблизи зависимостей – величины давления  $P$ , kbar

Обратное повышение температуры приводит к плавному изоструктурному снижению намагниченности в пределах ромбического состояния. Это можно интерпретировать как частичную трансформацию периферийного магнито-



**Рис. 9.** Теоретические зависимости  $m(T)$  и  $Q_0(T)$ , демонстрирующие стимулированную давлением эволюцию магнитоструктурных переходов 1-го рода: *a*, *б* – периферийных ( $P = 2$  kbar); *в*, *г* – реверсивных ( $P = 4$  kbar); *д*, *e* – полноценных ( $P = 14$  kbar);  $\delta = 0.925$ ,  $H_{0z} = 0.97$  T

структурного перехода 1-го рода подмагниченный беспорядок (hex)–беспорядок (orth) в реверсивный магнитоструктурный переход 1-го рода  $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$ . При более высоких давлениях, например 14 kbar (рис. 7), происходит полная трансформация периферийного магнитоструктурного перехода 1-го рода беспорядок (hex)–беспорядок (orth) в обычный магнитоструктурный переход 1-го рода  $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$ , когда оба скачка намагниченности  $\Delta_1 m$ ,  $\Delta_2 m$  соизмеримы с максимумом намагниченности.

При давлениях менее 4 kbar, когда  $T_c(P) < T_{t1}^0(P) < T_{t2}^0(P)$ , высокотемпературные периферийные переходы 1-го рода беспорядок (hex)–беспорядок (orth) существенно отделены от плавных зависимостей  $m_{orth}(T)$ , которые можно интерпретировать как подмагниченные изоструктурные переходы 2-го рода  $PM(orth) \leftrightarrow FM(orth)$ . На рис. 9, в, г приведены зависимости  $m(T)$ ,  $Q_0(T)$ , рассчитанные при  $P = 2$  kbar, иллюстрирующие сказанное. Здесь скачки  $\Delta_1 m(T_{t1}) \ll m(T_p)$ ,  $\Delta_2 m(T_{t2}) \ll \Delta_1 m(T_{t2}) \ll m(T_p)$ , сопровождающие магнитоструктурные периферийные переходы 1-го рода магнитный беспорядок–беспорядок, существенно ниже максимального значения намагниченности  $m(T_p)$ . В этом случае для их фиксации в эксперименте требуются особо чувствительные методы.

### Заключение

Анализ экспериментальных результатов гелимагнитных систем в рамках теории взаимодействующих мягких мод позволил предсказать, обнаружить экспериментально и дать объяснение ряду магнитоструктурных эффектов, наблюдаемых в системе германидов  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ .

Дано объяснение аномальному поведению обратной парамагнитной восприимчивости в области температур структурного парамагнитного перехода.

Показано, что сближение характерных температур для магнитного упорядочения и температур лабильности гексагонального  $PM(P6_3/mmc)$  и ромбического  $NM(P_{nma})$  состояний, обусловленное воздействием магнитного поля и гидростатического давления, приводит к появлению ранее не исследованных периферийных магнитоструктурных переходов 1-го рода с незначительными скачками намагниченности.

Показано, что по мере увеличения давления периферийные переходы трансформируются в реверсивные магнитоструктурные переходы 1-го рода и при еще больших давлениях – в полноценные магнитоструктурные переходы 1-го рода со скачками намагниченности, соизмеримыми с ее максимальным значением.

Работа выполнена в рамках государственного задания при частичном финансировании РФФИ, грант № 18-07-01320.

1. J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski, JMMM **38**, 205 (1983).
2. В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная, ФТТ **59**, 266 (2017).
3. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, ФТТ **60**, 1113 (2018).
4. Р. Блини, Б. Жеки, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки, Мир, Москва (1975).
5. Б.А. Струков, А.П. Леванюк, Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, Наука, Москва (1983).
6. J. Łażewski, P. Piekarz, K. Parlinski, Phys. Rev. **B83**, 054108 (2011).
7. B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła, Phase Transit. **91**, 118 (2018).
8. R. Duraj, A. Szytuła, T. Jaworska-Goląb, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, Journal of Alloys and Compounds **741**, 449 (2018).

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan, V.V. Koledov,

V.I. Mityuk, I.F. Griбанov, V.D. Zaporozhets, B.M. Todris, T.S. Sivachenko

# MAGNETIC FIELD AND PRESSURE REINFORCEMENT OF THE FIRST-ORDER MAGNETOSTRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF DISORDER–DISORDER AND DISORDER–ORDER TYPE IN THE $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ HELIMAGNETS

Theoretical analysis of the specific features of the first-order magnetostructural transitions in the helimagnet system of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  has been carried out. To describe the structural transitions of the displacement type  $\text{hex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{orth}(P_{nma})$ , the model of local soft mode in the approximation of a displaced harmonic oscillator was applied. It is shown that convergence of the characteristic temperatures of the helimagnetic state  $\text{HM}(P_{nma})$  and the hexagonal paramagnetic one  $\text{PM}(P6_3/mmc)$  under magnetic field results in emergence of the first-order peripheral magnetostructural transitions with insignificant jumps of magnetization that have not been studied before. The jumps are increased when the magnetic field rises. At the same time, when the pressure is increased up to 4 kbar under constant magnetic field density, the peripheral transitions are transformed into the first-order reversible magnetostructural transitions. Under higher pressure (10–14 kbar), they become the fully-featured first-order magnetostructural transitions with the magnetization jumps comparable to the maximum value. The reported experimental studied of the temperature dependences of magnetization in static magnetic field up to 1 T under pressure to 14 kbar are confirmed by theoretical conclusions.

**Keywords:** magnetostructural transition, soft mode, helimagnetism, peripheral transitions, the first-order reversible transitions, magnetoelastic properties, displaced harmonic oscillator

**Fig. 1.** Local optical displacements  $U_{nz}^{\text{Ni}_1}$ ,  $U_{nz}^{\text{Ni}_2}$  and  $U_{nz}^{\text{Ge}_1}$ ,  $U_{nz}^{\text{Ge}_2}$  of the Ni and Ge atoms related to the  $n$ -th hexagonal cell of  $\text{MnNiGe}$  (bold lines):  $\bullet$  – Mn,  $\bigcirc$ ,  $\bigcirc$  – atoms of Ge, Ni, respectively, belonging to the  $n$ -th cell;  $\bullet$ ,  $\bigcirc$  – Ge, Ni atoms that do not belong to the  $n$ -th cell; dashed lines mark the basic segment of the rhombic cell;  $U_{nx}^{\text{Mn}_1}$  and  $U_{nx}^{\text{Mn}_2}$  are optical non-local displacements of the  $\text{Mn}_1$  and  $\text{Mn}_2$  atoms

**Fig. 2.** Experimental temperature dependences of magnetization  $M$  ( $\blacksquare$  – heating,  $\square$  – cooling) and inverse magnetic susceptibility  $\chi^{-1}$  ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) in the  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  alloys ( $a$ ,  $b - x = 0.11$ ,

$\vartheta, \varepsilon - x = 0.04$  in magnetic field  $H_0 = 0.86$  T;  $\delta, \varepsilon$  – fragments of high-temperature segments of  $M(T)$  in the area of the structural transition

**Fig. 3.** Temperature dependences of quadratic fluctuations of the order parameter  $\sigma(T, Q_0(T))$  at  $Q_0 = 0$  (curve 1) and  $Q_0 \neq 0$  (curve 2);  $H_{0z} = P = 0$

**Fig. 4.** Theoretical dependences of magnetic  $m, \chi^{-1}, y$  and structural  $Q_0$  characteristics that model the  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  alloys:  $a, \delta - \delta = 0.095$  ( $x = 0.11$ );  $\vartheta, \varepsilon - \delta = 0.83$  ( $x = 0.04$ ). Dimensionless quantities  $m$  and  $Q_0$  are calculated in the field  $H_{0z} = 0.86$  T,  $y$  and  $\chi^{-1}$  are calculated at  $H_{0z} = 0$

**Fig. 5.** Evolution of the temperature dependences of magnetization under increasing external magnetic field:  $a$  – theory ( $\delta = 0.925$ ),  $\delta$  – experiment for the sample with  $x = 0.11$

**Fig. 6.** First-order magnetic phase transitions of disorder-disorder type reinforced by magnetic field at varied intensity  $H$ , T:  $a, \delta, \vartheta - 2, \varepsilon, \partial, e - 5, \kappa, \varepsilon, u - 10$ : --- – spontaneous ( $H_{0z} = 0$ ) dependences of the structural order parameter; -·-·- – metastable states of  $Q_0(T), m(T)$ ; the temperature of intersection with the curves  $m_{\text{hex}}(T)$  determines the temperature of lability of the hexagonal state  $T_{t1}^H \geq T_{t1}$  in the magnetic field; solid (dashed) vertical arrows up and down mark the temperatures of lability at the final field  $H = H_{0z}$  (field  $H_{0z} = 0$ )  $T_{t1}^H$  and  $T_{t2}^H$  ( $T_{t1}^0$  and  $T_{t2}^0$ );  $e, \vartheta, u$  – fragments of peripheral high-temperature segments of  $m(T)$

**Fig. 7.** Theoretical dependences  $m(T)$  that model baric specific features of the  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  samples under varied pressure  $P$ , kbar:  $a - 14, \delta - 10, \vartheta - 4, \varepsilon - 0$ ; I –  $\delta = 0.83$  ( $x = 0.04$ ), II –  $\delta = 0.095$  ( $x = 0.11$ );  $\partial$  – fragments of high-temperature segments of  $m(T)$  in the area of the structural transition at  $P = 0$

**Fig. 8.** Experimental isobaric temperature dependences of magnetization of the samples with  $x = 0.04$  ( $\delta = 0.83$ ) ( $a$ ) and  $x = 0.11$  ( $\delta = 0.925$ ) ( $\delta$ ). The numbers near the curves are the pressure values  $P$ , kbar

**Fig. 9.** Theoretical  $m(T)$  and  $Q_0(T)$  that demonstrate pressure-reinforced evolution of the first-order magnetostructural transitions;  $a, \delta$  – peripheral ( $P = 2$  kbar);  $\vartheta, \varepsilon$  – reversible ( $P = 2$  kbar);  $\partial, e$  – fully-featured ( $P = 14$  kbar);  $\delta = 0.925, H_{0z} = 0.97$  T

PACS: 81.40.Lm, 81.40.-z

С.В. Мирошниченко

## ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ПРИ РЕВЕРСИВНОМ ВЫДАВЛИВАНИИ. ЧАСТЬ I. ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЗАГОТОВКИ НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ

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

Статья поступила в редакцию 19 июля 2019 года

*Приведены результаты моделирования процесса свободного реверсивного выдавливания. Показаны зоны формирования видимых дефектов и описаны причины их возникновения. Приведено обоснование выбора величины противодействия как фактора, обеспечивающего формирование системы напряжений, препятствующей зарождению дефектов.*

**Ключевые слова:** реверсивное выдавливание, дефекты, противодействие, моделирование, поля напряжений, координатная сетка

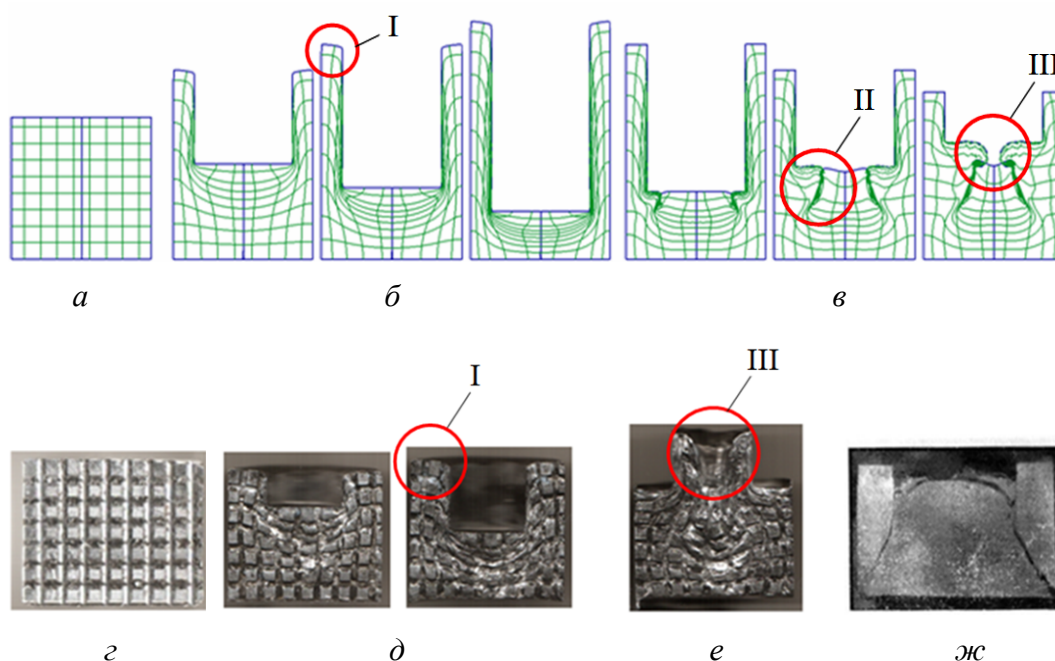
Численный анализ напряженно-деформированного состояния (НДС) процесса реверсивного выдавливания [1] показал характерную для схем обратного выдавливания неравномерность напряженного состояния, проявляющуюся в формировании застойной зоны и зоны интенсивной деформации [2,3]. Граница раздела этих областей является зоной концентрации напряжений, действие которых усиливается на последующих стадиях деформации и является причиной зарождения и развития дефектов [4–8].

Эффективным методом залечивания дефектов и повышения пластичности металла является деформирование в условиях всестороннего сжатия [7], созданного противодействием. Однако, задавая его величину, следует учитывать неизбежное возрастание энергосиловых затрат на деформирование, что негативно сказывается на технико-экономических показателях процесса в целом. Поэтому важно установить диапазон значений противодействия, необходимого и достаточного для обеспечения соответствующего НДС, служащего основой достижения в материале требуемого уровня технологической пластичности в процессе деформации. Для выявления особенностей НДС заготовки, возникающего при реверсивном выдавливании с противодействием, и определения нижней границы его уровня был проанализирован процесс свободного деформирования (без использования противодействия).

Этим определяется цель работы, посвященной теоретическому исследованию НДС заготовки при свободном реверсивном выдавливании с эксперимен-

тальной проверкой его результатов в лабораторных условиях и установлению на основе полученных данных противодействия, обеспечивающего формирование системы напряжений, повышающей деформируемость материала.

Теоретические исследования включали компьютерное моделирование одного цикла процесса с применением конечно-элементного комплекса Deform 2D. Описание используемой математической модели и условия выполнения расчетов приведены в [1]. При этом нагрузку от противодействия  $P_{b,p}$  в расчетной схеме процесса принимали равной нулю. Характер пластического течения модели заготовки по шагам каждого этапа деформирования изучали по изменению координатной сетки (рис. 1,а).

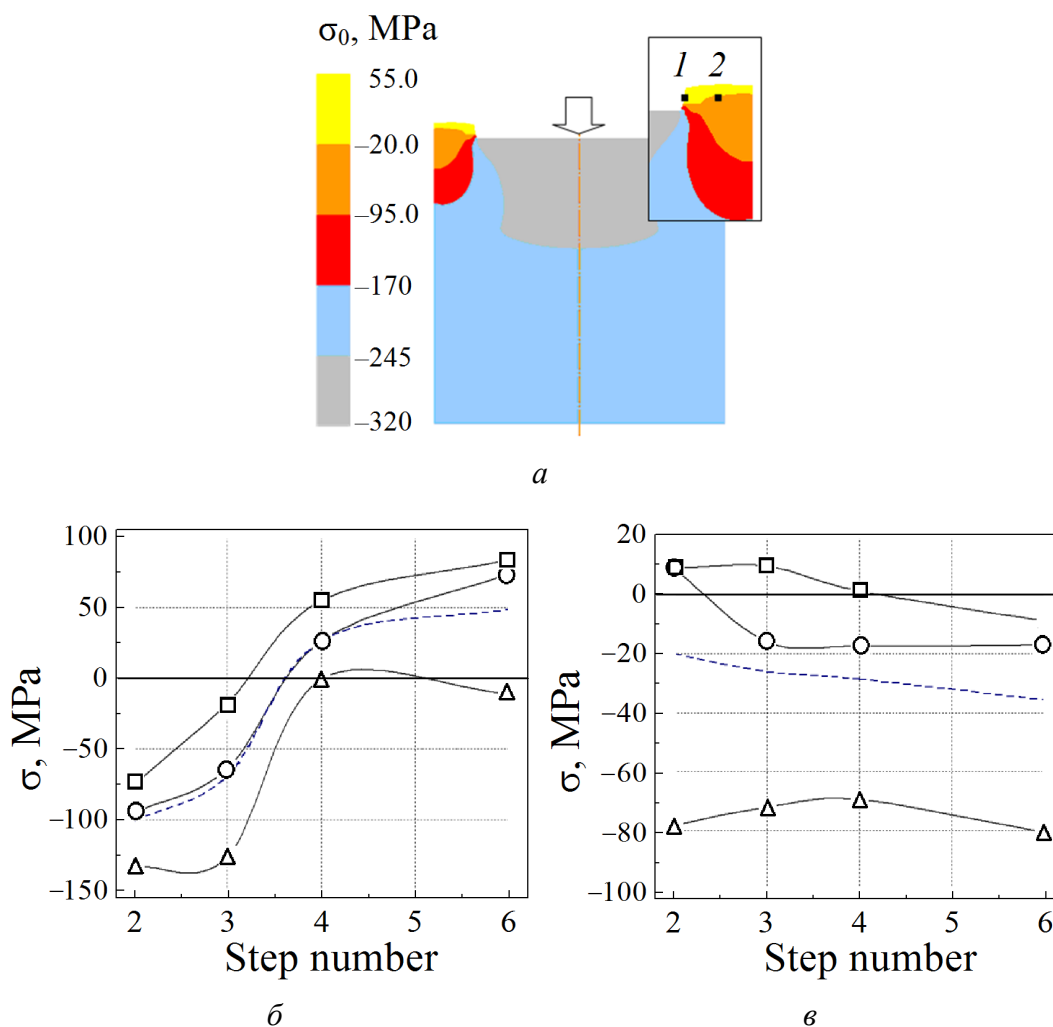


**Рис. 1.** Формирование дефектов (I, II, III) на этапах численного (а–е) и физического (з–е) экспериментов: а, з – исходное состояние; б, д – этап выдавливания; в, е – этап реверсирования; ж – появление трещины при реверсировании заготовки в эксперименте со сплавом AZ31 по данным [9]

Натурный эксперимент проводили на специально сконструированной установке, включающей контейнер, внутренний и внешний пуансоны. Картины течения металла получены с помощью метода делительных сеток. Для этого использовали заготовку из сплава АД1, разрезанную по плоскости меридионального сечения, на одну из частей которой фрезерованием была нанесена делительная сетка (рис. 1,з). Сначала заготовку продавливали внутренним пуансоном и дважды извлекали для фиксации делительной сетки. Затем на заготовку воздействовали внешним пуансоном до момента затекания металла в его внутреннюю полость (рис. 1,д). Искажение делительной сетки, полученной при физическом и виртуальном экспериментах, демонстрирует идентичность картин деформированного состояния.



На рис. 1 видны две характерные зоны формирования дефектов типа отклонений формы. Искривление в зоне I (рис. 1,б,д), типичное для свободного обратного выдавливания, наблюдалось в ряде экспериментальных и теоретических работ по изучению пластического течения металла в данном процессе [2,8,10,11]. Этот дефект проявляется на первых шагах деформирования и объясняется неравномерной деформацией, вызванной скачкообразным изменением компонент тензора напряжений и их направлений при прохождении материальных частиц через зону разворота течения металла (рис. 2).

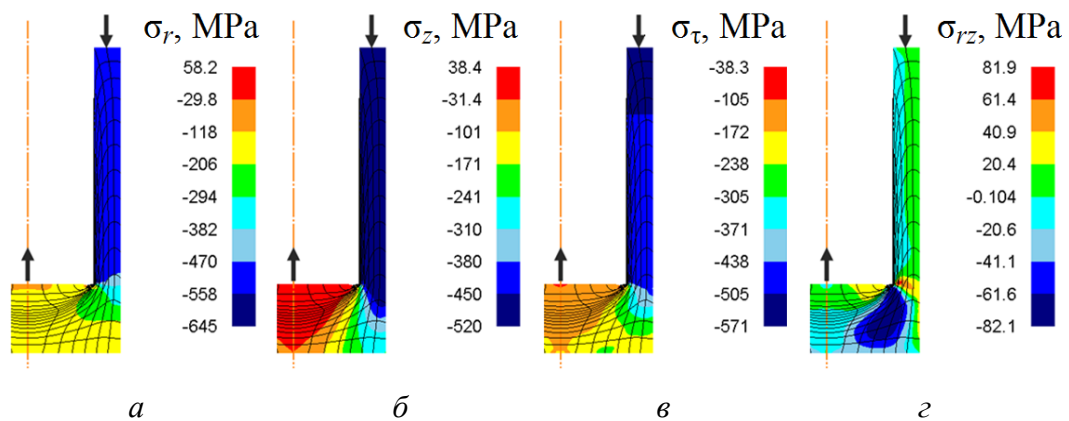


**Рис. 2.** Поле гидростатического напряжения  $\sigma_0$  (---) на 6-м шаге деформирования (а, на вставке обозначены контрольные точки 1, 2) и изменение главных напряжений  $\sigma_1$  ( $\square$ ),  $\sigma_2$  ( $\circ$ ),  $\sigma_3$  ( $\Delta$ ) в контрольных точках 1 (б) и 2 (в) по шагам первого полуцикла

Появление складок в зоне II (рис. 1,в) при реверсировании обусловлено усилением неоднородности деформированного состояния, образованного на первом этапе, что является причиной нарушения идентичности условий течения в соседних областях материала и проявляется образованием дефекта III в виде воронки (рис. 1,е). Различие условий протекания деформации со-

проводится накоплением дополнительных напряжений вплоть до появления растягивающих напряжений, существенное влияние которых на зарождение и развитие дефектов показано в работах [12,13].

Картини распределения компонент тензора напряжений на этапе реверсирования (рис. 3) демонстрируют наличие в центральной зоне заготовки растягивающих касательных и нормальных напряжений, действующих в осевом направлении. Задачу их устранения можно решить, перераспределив напряжения в объеме материала за счет увеличения гидростатической составляющей напряжения путем приложения к выходному каналу противодействия  $P_{b.p.}$ . В этом случае по всему объему создаются условия всестороннего неравномерного сжатия (рис. 4, II, 2). Для создания таких условий на имеющуюся схему разноименных главных напряжений (рис. 4, I, 2) необходимо наложить отрицательный шаровой тензор такой величины, чтобы компенсировать растягивающие напряжения  $\sigma_1$ .

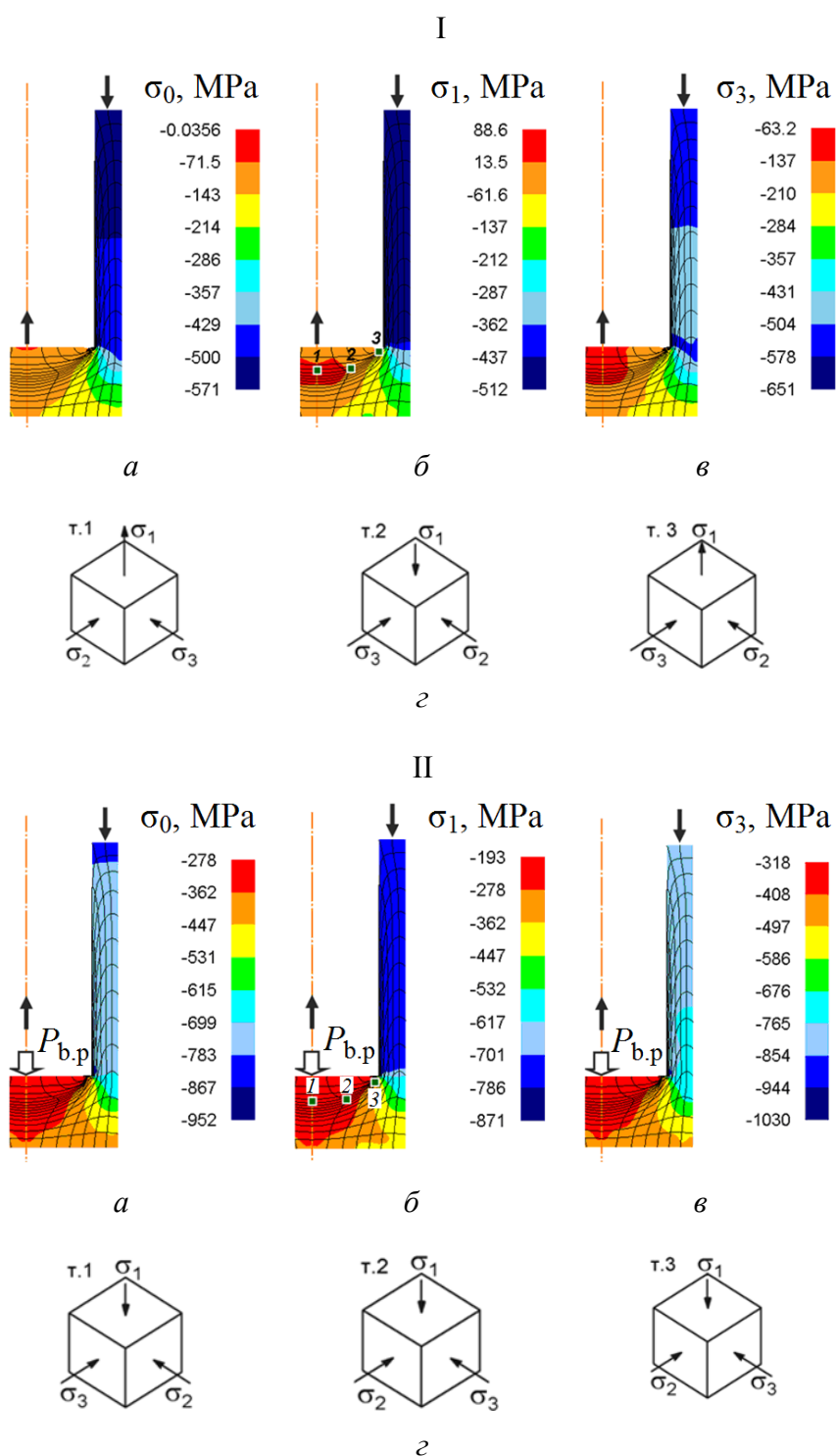


**Рис. 3.** Поля компонент тензора напряжений на стадии свободного реверсирования: *a* –  $\sigma_r$ , *б* –  $\sigma_z$ , *в* –  $\sigma_\tau$ , *г* –  $\sigma_{\tau z}$

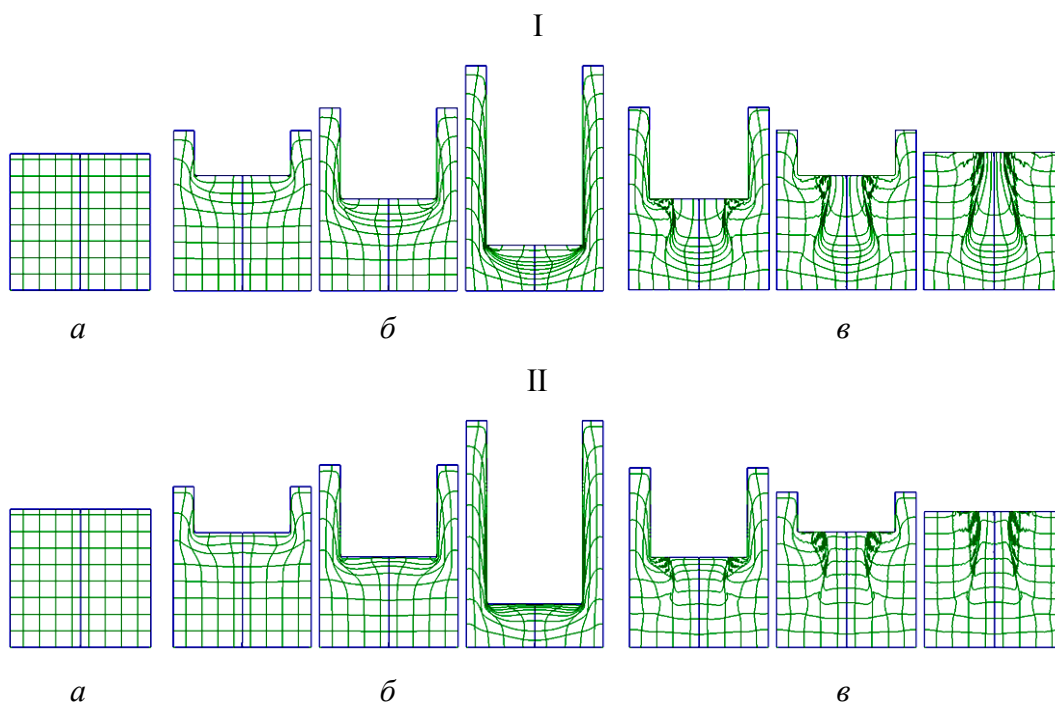
По результатам моделирования максимальная главная компонента девиатора напряжения в объеме металла, выдавленном в кольцевую область, составляет  $\sigma_1 - \sigma_0 \approx 0.35\sigma_s$  ( $\sigma_s$  – предел текучести материала). Чтобы свести к нулю главное напряжение  $\sigma_1$ , достаточно повысить абсолютную величину гидростатической компоненты до уровня  $|\sigma_0| = 0.35\sigma_s$ . Таким образом, для создания схемы всестороннего сжатия со стороны выходного канала требуется приложить осевое противодействие, превышающее значение  $0.35\sigma_s$ , а на этапе реверсирования –  $0.87\sigma_s$ .

Таким образом, нижняя граница уровня противодействия, достаточного для устранения дефектов формы, соответствует примерно величине предела текучести обрабатываемого материала:  $P_{b.p} \approx \sigma_s$ . Как уже было отмечено, в стремлении улучшить схему напряженного состояния и повысить предельную пластичность материала за счет наращивания в очаге деформаций гидростатического давления следует учитывать, что уровень создаваемого про-

тиводавления должен быть ограничен в соответствии с прочностью деформирующей оснастки и его существенное повышение приведет к снижению технологичности процесса.



С учетом сказанного при исследовании процесса деформирования реверсивным выдавливанием приведенную величину противодействия задавали на уровне  $2\sigma_s$ . Как показано на рис. 4, такого уровня противодействия достаточно для существенного изменения НДС заготовки. Характерной чертой этих изменений является повышение гидростатических сжимающих напряжений во всем объеме заготовки, позволяющих избежать возникновения положительных напряжений. Искажение координатной сетки в условиях всестороннего неравномерного сжатия, созданного противодействием (рис. 5), в сравнении с результатами экспериментов по свободному деформированию (рис. 1,б) демонстрирует протекание процесса без образования видимых дефектов.



**Рис. 5.** Искажения координатной сетки меридионального сечения заготовки по шагам первого цикла деформирования с противодействием  $P_{b.p} \approx \sigma_s$  (I) и  $P_{b.p} \approx 2\sigma_s$  (II): а – координатная сетка до деформации, б – при выдавливании, в – при реверсировании

Согласно изменениям в системе напряжений при наложении противодействия изменяется и развитие пластической зоны металла. Для сравнения на рис. 5 представлены картины формирования очага деформаций при использовании противодействия разной интенсивности:  $\sigma_s$  (I) и  $2\sigma_s$  (II). Во втором случае наблюдается уменьшение зоны распространения очага деформации в осевом направлении в сочетании с выравниванием координатной сетки. Однако образование поверхности с пиковыми значениями деформации у кромки внутреннего пуансона при недостаточном уровне гидростатического давления значительно повышает вероятность исчерпания ресурса пластичности в процессе деформирования [8], примером чего является растрескивание заготовки из магниевых сплавов AZ31 на этапе реверсирования (см. рис. 1,ж) [9].

Это указывает на необходимость оценки эффективности созданного напряженного состояния как параметра, влияющего на деформируемость материала, и определения на каждом этапе обработки остаточной пластичности с целью установления возможности проведения очередной операции. Этим вопросам будет посвящена вторая часть исследований.

### Выводы

Изучено напряженно-деформированное состояние заготовки при свободном реверсивном выдавливании. Выявлены характерные для традиционных процессов продольного выдавливания дефекты в виде отклонений формы и складок, обусловленные неравномерностью напряженно-деформированного состояния. Для устранения условий образования дефектов формы достаточно приложенного противодействия, соответствующего величине предела текучести обрабатываемого материала. Для повышения равномерности распределения деформаций в заготовке рекомендовано увеличить уровень противодействия вдвое. Сохраняемая на всех этапах реверсивного выдавливания резко выраженная неравномерность деформации способствует образованию и развитию опасного (с точки зрения разрушения) сечения. Поэтому очередной задачей исследования является оценка деформируемости материала при заданных условиях обработки.

1. С.В. Мирошниченко, В.Н. Варюхин, ФТВД **27**, № 3, 20 (2017).
2. Д.П. Кузнецов, Вестник машиностроения № 2, 40 (1959).
3. Ф.А. Мартиросян, Изв. ВУЗов. Машиностроение № 10, 147 (1966).
4. С.И. Губкин, Пластическая деформация металлов, Металлургиздат, Москва (1960).
5. В.А. Евстратов, Теория обработки металлов давлением, Высшая школа, Харьков (1981).
6. М.В. Сторожев, Е.А. Попов, Теория обработки материалов давлением, Машиностроение, Москва (1977).
7. В.Л. Колмогоров, Напряжения, деформации, разрушение, Металлургия, Москва (1970).
8. А.Г. Овчинников, А.А. Головин, А.М. Дмитриев, КШП № 1, 7 (1980).
9. S.M. Fatemi-Varzaneh, A. Zarei-Hanzaki, Mater. Sci. Eng. **528**, 3806 (2011).
10. Л.И. Алиева, Технологические системы № 1,31 (2017).
11. Л.И. Алиева, Вестник ХНТУ № 4(59), 18 (2016).
12. В.С. Смирнов, Теория обработки металлов давлением, Металлургия, Москва (1973).
13. А.И. Целиков, Вопросы обработки металлов давлением, Изд-во АН СССР, Москва (1958).

*S.V. Miroshnichenko*

# METAL DEFORMABILITY AT REVERSAL EXTRUSION. PART 1. THE EFFECT OF NON-UNIFORMITY OF THE STRESS STATE OF THE BILLET ON THE DEFECT FORMATION

The results of simulation of free reversal extrusion process are reported. The zones of visible defects formation are shown and the reasons for their occurrence are described. The rationale for the choice of the value of the back pressure as a factor ensuring the formation of a system of stresses that prevents the nucleation of defects is given.

**Keywords:** reversal extrusion, defects, back pressure, simulation, stress fields, coordinate grid

**Fig. 1.** Formation of defects (I, II, III) at the stage of numerical ( $a$ – $e$ ) and physical ( $z$ – $e$ ) experiments:  $a, z$  – initial state;  $b, d$  – stage of extrusion;  $e, e$  – stage of reversal;  $ж$  – emergence of a crack in the course of reversal of the billet when testing AZ31 alloy according to the data of [9]

**Fig. 2.** Field of hydrostatic stress  $\sigma_0$  (---) at the 6-th step of deformation ( $a$ , control points 1, 2 are marked in the inset) and evolution of the principal stresses  $\sigma_1$  ( $\square$ ),  $\sigma_2$  ( $\circ$ ),  $\sigma_3$  ( $\Delta$ ) at the control points 1 ( $b$ ) and 2 ( $e$ ) by the steps of the first half-cycle

**Fig. 3.** Fields of the stress tensor components at the stage of free reversal:  $a - \sigma_r, b - \sigma_z, e - \sigma_\tau, z - \sigma_{rz}$

**Fig. 4.** Field of stress under free reversal (I) and under back pressure of 200 MPa (II):  $a - \sigma_0, b - \sigma_1, e - \sigma_3, z$  – scheme of the stressed state at characteristic points 1, 2, 3

**Fig. 5.** Distortions of the coordinate grid of the meridional section of the billet by the steps of the first cycle of deformation by back pressure  $P_{b,p} \approx \sigma_s$  (I) and  $P_{b,p} \approx 2\sigma_s$  (II):  $a$  – coordinate grid before deformation,  $b$  – under extrusion,  $e$  – under reversal

PACS: 64.60.My, 81.30.Kf, 81.40.-z

Б.М. Эфрос<sup>1</sup>, С.В. Гладковский<sup>2</sup>, Н.Б. Эфрос<sup>1</sup>, В.С. Тютенко<sup>1</sup>

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ С МЕТАСТАБИЛЬНЫМ АУСТЕНИТОМ

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

<sup>2</sup>Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 25 июня 2019 года

*Изучены деформационные структурные и фазовые превращения в метастабильных аустенитных сталях на основе твердых растворов Fe–Cr–Ni и Fe–Mn–Cr при термомеханической обработке. Реализация данных превращений в исследованных сталях с метастабильным аустенитом при пластической деформации и старении в цикле термомеханической обработки сопровождается изменением их механических свойств.*

**Ключевые слова:** метастабильные аустенитные стали, деформация, старение, фазовый состав, механические свойства

Для слабостареющих аустенитных сталей достижение высоких значений прочности обеспечивается термомеханической обработкой, включающей значительную пластическую деформацию, полученного при закалке пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора и последующим старением. В данных сталях ведущая роль заключительной операции старения проявляется благодаря структурным изменениям, подготовленным предшествующим деформированием. Подобные материалы представляют собой особую группу деформационно-стареющих сплавов, в которых высокий уровень механических свойств формируется в результате совмещения двух технологических операций – пластической деформации и старения. Известным примером таких сталей являются аустенитные нержавеющие стали, содержащие 16–18% Cr и 8–12% Ni, дополнительно легированные другими элементами (Mn, Mo, Ti, V, Si), а также, как правило, углерод или азот в количестве не более 0.2% [1].

Важной особенностью деформационного старения является процесс взаимодействия примесных атомов с дислокациями, размноженными в ходе пластической деформации. В результате происходит перераспределение атомов растворенных компонентов в матричной фазе и наблюдается их предпочтительное размещение на дефектах кристаллического строения. Тем самым после деформационного старения распределение примесных атомов в основном соответствует характеру дислокационной структуры, сформировавшейся в

процессе предшествующей пластической деформации. Подобные эффекты хорошо известны для сталей с ОЦК-решеткой [2]. Указанная особенность отличает и аустенитные стали, при этом существенная роль в распаде твердого раствора, как и для сталей с ОЦК-решеткой, отводится атомам внедрения (углерод, азот). На ранней стадии деформационного старения в результате взаимодействия с дислокациями они формируют сегрегации и вызывают концентрационное расслоение твердого раствора. В дальнейшем возникшие сегрегации становятся преимущественно центрами зарождения частиц избыточных фаз. Для появления последних образовавшиеся скопления внедренных атомов необходимо обеспечить диффузией атомов замещения [3].

Эффективность термомеханического упрочнения аустенитных сталей тесно связана с проблемой стабильности  $\gamma$ -твердого раствора и возможностью формирования мартенсита в процессе пластической деформации. При этом существует прямая зависимость интенсивности такого упрочнения от объемной доли образовавшейся  $\alpha$ -фазы. Однако влияние мартенсита на различных этапах термомеханической обработки проявляется неодинаково. Наиболее продуктивно присутствие мартенсита сказывается на заключительном этапе упрочняющей обработки при старении. Подобный эффект обусловлен тем, что наличие гетерофазной структуры изменяет термодинамические и кинетические условия распада. Мартенсит деформации является фазой, менее структурно равновесной, и в нем активнее протекают диффузионные процессы, вызывающие образование сегрегаций и последующее выделение частиц.

В технологическом цикле упрочняющей обработки деформационно-стареющих аустенитных сталей важная роль пластического деформирования представляется вполне очевидной. При этом необходимо учитывать, что пластическая деформация является одновременно причиной возникновения несплошностей в материале, эволюция которых способна привести к необратимому разрыхлению и последующему разрушению. Поэтому влияние деформационного фактора на структурное состояние высокопрочных аустенитных сталей целесообразно учитывать при разработке оптимальных условий термомеханического упрочнения.

На рис. 1 для двух аустенитных сталей на основе твердого раствора Fe–Cr–Ni–Mn приведены так называемые кривые поврежденности, описывающие зависимость показателя поврежденности от величины деформации.

Данные стали различаются стабильностью  $\gamma$ -фазы по отношению к мартенситному превращению, протекающему в ходе пластического течения. Сталь ЗИ98 (ее состав, %: 0.11 C, 18.3 Cr, 10.0 Ni, 3.15 Mn, 1.94 Si, 2.0 Mo) относится к группе стабильных аустенитных сталей, в то время как сталь ЗИ126 (0.12 C, 16.7 Cr, 8.0 Ni, 2.0 Mn, 1.4 Si, добавки Mo и V) благодаря меньшей концентрации никеля и марганца имеет метастабильный аустенит и способна испытывать мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в процессе пластической деформации. Обе стали в виде проволочных заготовок диаметром 5.0 mm подвергали



предварительной закалке от 1100°C на пересыщенный  $\gamma$ -твердый раствор и последующему холодному волочению с суммарной степенью деформации  $\varepsilon$  до 80%.

Согласно феноменологической теории разрушения [4] показатель  $\omega$  дает количественную оценку степени разрыхления металла вследствие появления в нем при деформации дефектов кристаллической решетки на разных масштабных и структурных уровнях. Предполагается, что до деформации (исходное состояние) показатель  $\omega = 0$ , а при деформации в момент разрушения достигает величины  $\omega = 1$ . При этом вводится понятие о критическом значении показателя  $\omega = \omega_{cr}$ , при достижении которого степень накопления несплошностей принимает необратимый характер – последующая смягчающая термическая обработка не в состоянии полностью устранить деформационное разрыхление. Конкретное значение  $\omega_{cr}$  является функцией структурного состояния металла и условий его деформирования. Оно может изменяться в некоторых пределах. Для большинства металлических материалов  $\omega_{cr} = 0.5–0.7$ . При холодном волочении в обеих сталях протекает процесс накопления несплошностей, который более интенсивно развивается в метастабильной стали ЗИ126. Эта сталь испытывает деформационное мартенситное превращение, и, следовательно, в ней с большей вероятностью может быть получено критическое значение показателя поврежденности  $\omega_{cr}$  (см. рис. 1).

Необходимо отметить, что эффективность накопления поврежденности в металлических материалах может быть ослаблена регулированием реализуемой схемы напряженного состояния при деформации [4]. Так, например, переход от обычного волочения к волочению в условиях высокого гидростатического давления с преобладанием доли сжимающих напряжений (метод гидродинамического волочения) способствует подавлению процесса разрыхления и активизации процесса залечивания микронесплошностей [5]. Для наиболее известных способов обработки металлов давлением низкие значения показателя напряженного состояния  $\eta$  (где значение  $\eta = \sigma/T$  представляет собой отношение среднего гидростатического напряжения ( $\sigma = -P$ ) к интенсивности касательных напряжений  $T$ ) достигаются при использовании технологий гидродинамического волочения и гидроэкструзии. Для указанных способов нагружения показатель  $\eta \approx -6.0–1.15$ , в то время как для схемы обычного волочения величина  $\eta \approx -1.15–0.5$  [4].

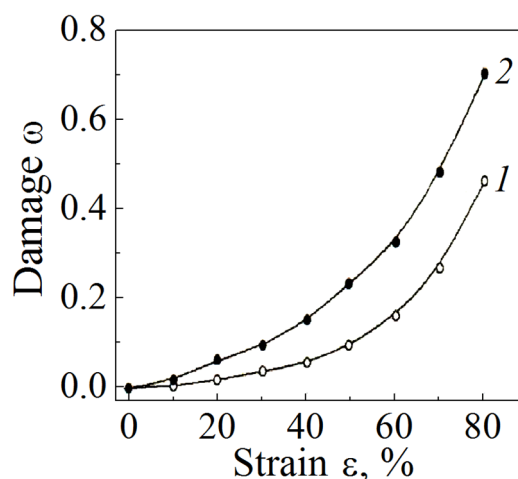
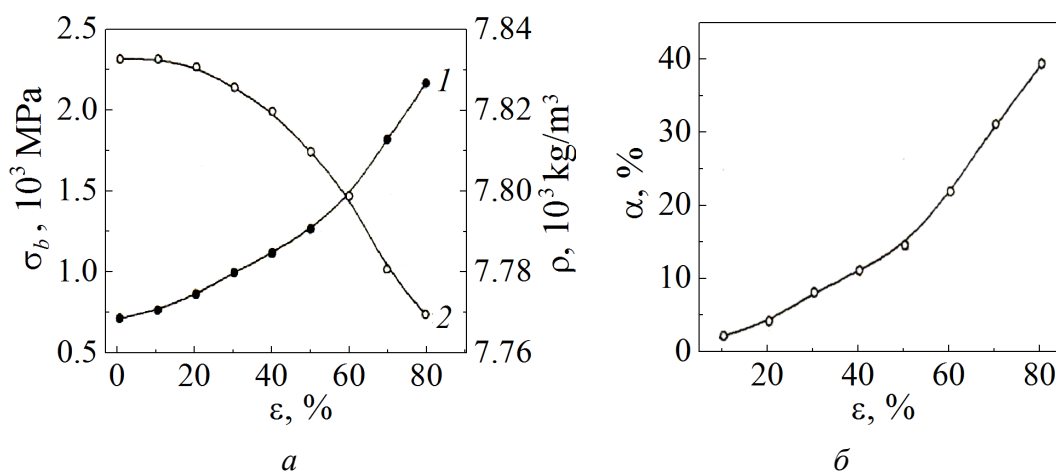


Рис. 1. Накопление поврежденности  $\omega$  в процессе холодного волочения аустенитных Fe–CR–Ni–Mn-сталей: 1 – стабильная ЗИ98, 2 – метастабильная ЗИ126

На рис. 2 представлены зависимости изменения предела прочности  $\sigma_b$ , плотности  $\rho$ , а также объемной доли мартенсита деформации  $\alpha$  от степени деформации  $\varepsilon$  при холодном волочении метастабильной аустенитной стали ЗИ126. В результате волочения предел прочности  $\sigma_b$  холоднодеформированной проволоки из этой стали после обжатия  $\varepsilon$  на 80% увеличивается в  $\sim 3$  раза, количество мартенсита  $\alpha$  достигает  $\sim 40\%$ . Одновременно наблюдается разрыхление стали, о чем свидетельствует снижение плотности  $\rho$ .



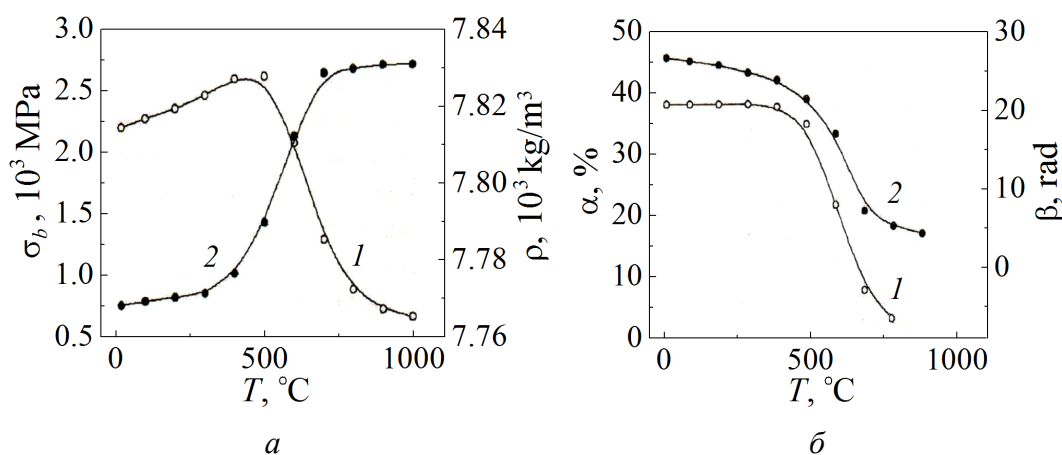
**Рис. 2.** Изменение предела прочности  $\sigma_b$ , плотности  $\rho$  и количества  $\alpha$ -мартенсита в зависимости от степени деформации  $\varepsilon$  при холодном волочении метастабильной аустенитной стали ЗИ126: а –  $\sigma_b$  (1),  $\rho$  (2); б –  $\alpha$

Изменение указанных характеристик для степени обжатия  $\varepsilon = 80\%$  в условиях последеформационного нагрева стали ЗИ126 (нагрев холоднодеформированных проволочных образцов проводился в интервале температур  $T = 0\text{--}1000^\circ\text{C}$ , выдержка – 1 h) показано на рис. 3. Видно, что восстановление плотности  $\rho$  в ходе отжига происходит в определенном температурном интервале, составляющем  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ . При этом можно отметить, что дальнейшее повышение температуры отжига практически не изменяет величину плотности.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что при термомеханическом упрочнении метастабильной аустенитной стали ЗИ126 наиболее высокий уровень прочностных свойств достигается при последеформационном старении в интервале температур  $\sim 500^\circ\text{C}$  (см. рис. 3).

Наблюдаемое уменьшение плотности ( $\Delta\rho \approx 0.7\%$ ) при деформации стали ЗИ126 (см. рис. 2) отражает развивающийся процесс разрыхления в результате формирования и эволюции дефектов структуры. Изменение плотности металла в результате образования вакансионных скоплений и увеличения количества дислокаций обычно не превышает  $0.1\%$  [6]. Фиксируемое в данной стали более существенное изменение  $\rho$  следует связать, по-видимому, не только с влиянием этих дефектов, но и с образованием упругоравновесных субмикротрещин, возникающих в вершинах дислокационных скоплений. Кроме того, необходимо учитывать появление мартенситной фазы с

ОЦК-решеткой, имеющей менее упакованную структуру по сравнению с  $\gamma$ -матрицей, обладающей плотноупакованной ГЦК-структурой.



**Рис. 3.** Влияние температуры последеформационного нагрева  $T$  на изменение предела прочности  $\sigma_b$ , плотности  $\rho$ , объемной доли мартенсита деформации  $\alpha$  и физической ширины рентгеновской линии  $(220)_\gamma$   $\beta$  в образцах стали ЗИ126:  $a$  –  $\sigma_b$  (1),  $\rho$  (2);  $b$  –  $\alpha$  (1),  $\beta$  (2)

Анализ результатов исследования влияния температуры последеформационного нагрева показывает, что уменьшение физической ширины рентгеновской линии  $(220)_\gamma$ , позволяющей судить о величине внутренних напряжений, происходит в том же температурном интервале, в котором наблюдается восстановление плотности. С учетом модели образования субмикротрещин, находящихся в упругом равновесии с внутренними локальными напряжениями от дислокационных скоплений [7], изменение плотности можно объяснить релаксацией этих напряжений, а также захлопыванием возникших полостей. Поскольку отжиг стали ЗИ126 в промежуточном интервале температур приводит к полному восстановлению величины  $\rho$ , можно считать, что для данных деформационных условий процесс разрыхления в основном не выходит за пределы докритического роста микротрещин. Кроме того, эффект восстановления  $\rho$  дополнительно усиливается протекающим обратным  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением.

Как было отмечено выше, способность аустенитных сталей (особенно с метастабильной  $\gamma$ -фазой) к накоплению несплошностей может регулироваться путем выбора такой схемы деформирования, при которой доминирующими становятся сжимающие напряжения. Это положение хорошо подтверждается при использовании в качестве метода деформирования гидроэкструзии, которая позволяет существенно снизить интенсивность пластического разрыхления металлов [8]. Необходимо отметить, что варьирование схемы напряженного состояния в метастабильных аустенитных сталях может заметным образом повлиять на характер деформационных мартенситных превращений, протекающих с различными по знаку объемными эффектами.

Это особенно показательно для сталей на основе твердых растворов Fe–Mn и Fe–Mn–Cr, способных испытывать при пластической деформации мартенситные  $\alpha \rightarrow \alpha'$ - и  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -реакции, сопровождающиеся соответственно увеличением и уменьшением удельного объема [9].

По этой причине в настоящей работе были выполнены эксперименты по деформированию метастабильной аустенитной стали 03Г21Х13 (0.033% C, 21.66% Mn, 13.22% Cr) по схеме одноосного растяжения и гидроэкструзии. В таблице для указанной стали приведены данные, характеризующие фазовый состав и механические свойства в исходном состоянии (закалка от 1050°C) и после деформации со степенью обжатия  $\epsilon = 30\%$ . После закалки сталь имеет аустенитную структуру, но после гидроэкструзии испытывает активное деформационное мартенситное превращение (прирост  $\epsilon$ -фазы составляет 52%, а  $\alpha'$ -мартенсита  $\sim 7\%$ ). В то же время после деформации растяжением сталь 03Г21Х13 при сопоставимой полноте развития  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращения характеризуется более высокой ( $\sim 12\%$ ) интенсивностью образования деформационного  $\alpha'$ -мартенсита. Наблюдаемое снижение содержания  $\alpha'$ -мартенсита после гидроэкструзии можно считать следствием эффекта подавления  $\gamma, \epsilon \rightarrow \alpha'$ -превращения в данной стали при деформации под давлением. Необходимо отметить, что некоторое усиление интенсивности процесса деформационного упрочнения исследованной стали на основе твердого раствора Fe–Mn–Cr при гидроэкструзии по сравнению с растяжением нельзя истолковать только с позиций количественного изменения фазового состава. Согласно [9] в двухфазных ( $\gamma + \epsilon$ ) метастабильных сталях типа Г20 альтернативным механизмом деформационного упрочнения в условиях высокого гидростатического давления является развитие процессов двойникования.

Таблица

**Влияние пластической деформации на фазовый состав  
и механические свойства стали 03Г21Х13 ( $T_{\text{def}} = 20^\circ\text{C}$ )**

Обработка	$\sigma_{02}$	$\sigma_b$	$\delta$	$\psi$	Фазовый состав, %		
	МПа		%		$\gamma$	$\epsilon$	$\alpha$
Исходное состояние	310	740	55	68	100	0	0
Гидроэкструзия, $\epsilon = 30\%$	860	1100	24	66	37	56	7
Растяжение, $\epsilon = 30\%$	750	920	23	65	45	41	14

Ввиду определенной аналогии в кинетике деформационных мартенситных превращений в моно- и гетерофазных сталях систем Fe–Mn и Fe–Mn–Cr дополнительный вклад в упрочнении метастабильной стали 03Г21Х13 при гидроэкструзии может быть вызван образованием деформационных двойников в  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фазах.

### Выводы

Для слабостареющих аустенитных сплавов системы Fe–Cr–Ni эффективным способом достижения высоких значений прочностных свойств является термомеханическая обработка. В таких сталях существенная роль старения как заключительной технологической операции проявляется благодаря структурным изменениям, подготовленным предшествующей пластической деформацией. При этом эффект термомеханического упрочнения определяется наличием метастабильного аустенита и возможностью развития мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Вклад образующегося мартенсита деформации в большей мере проявляется на этапе деформационного старения.

При проведении холодной пластической деформации наблюдается разрыхление аустенитных сталей вследствие накопления несплошностей (микропор и микротрещин), что заметнее проявляется в сталях с метастабильным аустенитом. В процессе последующего старения может происходить самозалечивание дефектов. Это возможно в том случае, если их образование на этапе предшествующего деформирования не выходит за пределы стадии формирования упругоравновесных микропор и микротрещин.

Возникновение несплошностей может быть уменьшено регулированием вида напряженного состояния путем повышения доли сжимающих напряжений в очаге деформации. Подобная схема нагружения достигается при проведении, например, деформации гидродинамическим волочением и гидроэкструзией.

Деформирование в условиях преобладающих сжимающих напряжений стимулирует в метастабильных аустенитных сталях композиции Fe–Mn–Cr развитие мартенситного превращения типа  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , протекающего с уменьшением объема, и препятствует мартенситной реакции, связанной с образованием  $\alpha$ -мартенсита.

Высокая интенсивность деформационного упрочнения при гидроэкструзии Fe–Mn–Cr-сталей с низким содержанием углерода ( $C \leq 0.03\%$ ) связывается с активизацией мартенситного  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращения и процессов деформационного двойникования.

1. С.В. Грачев, В.Р. Бараз, Теплостойкие коррозионностойкие пружинные стали, Металлургия, Москва (1979).
2. В.К. Бабич, Ю.П. Гуль, Н.Е. Долженков, Деформационное старение стали, Металлургия, Москва (1972).
3. В.Р. Бараз, Деформационно-стареющие аустенитные стали, МиТОМ № 10, 17 (1987).
4. А.А. Богатов, О.Н. Мижирецкий, С.В. Смирнов, Ресурс пластичности металлов при обработке давлением, Металлургия, Москва (1984).
5. Б.И. Береснев, Е.И. Езерский, Е.В. Трушин, Б.И. Каменецкий, Высокие давления в современных технологиях обработки материалов, Наука, Москва (1988).
6. В.Н. Гряднев, В.Г. Гаврилюк, Ю.А. Мешков, Прочность и пластичность холоднодеформированной стали, Наукова думка, Киев (1974).

7. Ю.А. Мешков, Физические основы разрушения стальных конструкций, Наукова думка, Киев (1981).
8. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2000).
9. Б.М. Эфрос, ФТВД 8, № 2, 82 (1998).

*B.M. Efros, S.V. Gladkovsky, N.B. Efros, V.S. Tyutenko*

## THERMOMECHANICAL TREATMENT OF STEELS CONTAINING METASTABLE AUSTENITE

The deformation structure and phase transformations in metastable austenitic steels based on Fe–Cr–Ni and Fe–Mn–Cr solid solutions at thermomechanical treatment are studied. The realization of these transformations in the tested metastable austenitic steels under plastic deformation and aging in the whole cycle of thermomechanical treatment is accompanied by the changes in their mechanical properties.

**Keywords:** metastable austenitic steels, deformation, aging, phase composition, mechanical properties

**Fig. 1.** Accumulation of damage  $\omega$  in the course of cold drawing of austenitic Fe–Cr–Ni–Mn steels: 1 – stable ZI98, 2 – metastable ZI126

**Fig. 2.** Evolution of yield strength  $\sigma_b$ , density  $\rho$  and the amount of  $\alpha$ -martensite with respect to strain  $\varepsilon$  under cold drawing of metastable austenitic steel ZI126:  $a - \sigma_b$  (1),  $\rho$  (2);  $b - \alpha$

**Fig. 3.** Effect of the temperature of after-deformation heating  $T$  on the yield strength  $\sigma_b$ , density  $\rho$ , volume fraction of deformation martensite  $\alpha$  and physical width of X-ray line  $(220)_\gamma \beta$  in the samples of steel ZI126:  $a - \sigma_b$  (1),  $\rho$  (2);  $b - \alpha$  (1),  $\beta$  (2)

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

В.В. Шелест, Д.А. Червинский

ПРИМЕНЕНИЕ ИСЧИСЛЕНИЯ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ.  
IV. КАЛОРИМЕТРИЯ В СВЕТЕ ИСЧИСЛЕНИЯ  
ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 13 июня 2019 года

*Продemonстрированы основные приемы математического аппарата внешних дифференциальных форм в термодинамике, в частности в калориметрии. Показано, что применение такого математического аппарата, как исчисление внешних дифференциальных форм, позволяет полнее раскрыть сущность связей между термодинамическими координатами, силами, производными, используемыми для описания свойств среды.*

**Ключевые слова:** внешние дифференциальные формы, термодинамические силы и координаты, термодинамические коэффициенты, калориметрические коэффициенты

### Введение

Основополагающие уравнения термодинамики позволяют на базе дифференциальных форм получить соотношения между термодинамическими коэффициентами, описывающими тепловые и механические свойства системы. Дифференциальные формы можно разделить на традиционно используемые внутренние [1,2] и нетрадиционные – внешние [3–7]. Применение исчисления внешних дифференциальных форм в физике, в частности в термодинамике, позволяет расширить сферу использования этого математического аппарата, по-новому взглянуть на общеизвестные результаты и на базе этой методологии наметить пути для получения новых результатов.

Как математическая дисциплина исчисление внешних дифференциальных форм было предложено Э. Картаном относительно недавно [3]. Являясь одним из необходимых инструментов дифференциального исчисления и дифференциальной геометрии, данная область науки, опираясь на более широкое понимание понятия векторного пространства, помогает построить глубокую и адекватную модель реальности. На основе формализма внешних дифференциальных форм стандартные уравнения, связывающие дифференциалы различных термодинамических переменных, предстают в виде уравнений, связывающих 1- или 2-формы.

Отметим, что в математическом смысле внешние дифференциальные формы имеют не менее (если не более) глубокий базис, чем стандартные дифференциальные формы. Мы солидарны с теми исследователями, которые придерживаются мнения, что две ветви исчисления дифференциальных форм взаимно дополняют друг друга и позволяют глубже осознать сущность физических законов.

В настоящей работе рассмотрены основные калориметрические уравнения, определены калориметрические величины и связи их друг с другом, а также с некалориметрическими параметрами.

### 1. Основополагающие уравнения термодинамики в представлении внешних дифференциальных форм

Рассмотрим однородную систему с переменным числом частиц, которая характеризуется следующими величинами: энтропией  $S$ , внутренней энергией  $U$ , объемом  $V$  и числом частиц  $N_i$ , где индекс  $i$  обозначает  $i$ -ю компоненту системы. Дифференциалы данных переменных в прямом дифференциальном исчислении связаны посредством первого и второго начал термодинамики [1,2].

В контексте исчисления внешних дифференциальных форм вид данного основного уравнения формально остается прежним при замене оператора прямого дифференцирования  $d$  на внешний дифференциал  $\tilde{d}$  [3–7]:

$$T\tilde{d}S = \tilde{d}U + P\tilde{d}V - \mu_i\tilde{d}N_i. \quad (1)$$

Коэффициентами в данном соотношении выступают интенсивные переменные: температура  $T$ , давление  $P$  и химические потенциалы  $\mu_i$ . При этом 1-формы – это внешние дифференциалы экстенсивных переменных  $S$ ,  $U$ ,  $V$  и  $N_i$ . Повторение индекса  $i$  подразумевает суммирование. Выражение (1) представляет собой комбинацию 1-форм. Коэффициенты при внешних дифференциалах – это 0-формы (функции).

Применим оператор внешнего дифференцирования  $\tilde{d}$  к комбинации 0-форм, определяющих термодинамический потенциал Гиббса (или, в широко принятой терминологии, просто термодинамический потенциал):  $G = U - TS + PV$ , который для систем с переменным числом частиц может быть также определен как  $G = \mu_i N_i$ . С учетом уравнения (1) в результате имеем

$$\tilde{d}G = -S\tilde{d}T + V\tilde{d}P + \mu_i\tilde{d}N_i. \quad (2)$$

Если учесть, что согласно [1,2,4–7]  $\tilde{d}G = N_i\tilde{d}\mu_i + \mu_i\tilde{d}N_i$ , то, исходя из соотношения (2), получаем важное уравнение Дюгема–Гиббса

$$S\tilde{d}T - V\tilde{d}P + N_i\tilde{d}\mu_i = 0, \quad (3)$$

которое связывает внешние дифференциалы интенсивных переменных  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_i$ . Последние связаны соотношением [9]:

$$\tilde{d}\mu_i = \tilde{d}\mu_i(T, P) = (\partial\mu_i/\partial T)_P \tilde{d}T + (\partial\mu_i/\partial P)_T \tilde{d}P. \quad (4)$$



## 2. Определение калориметрических коэффициентов методами исчисления внешних дифференциальных форм

Система, поглощающая/выделяющая тепло, может быть описана с помощью базиса из двух независимых переменных, выбираемых из множества  $(T, V, P)$  и связанных уравнением состояния  $f(T, V, P) = 0$ . Очевидно, могут существовать три эквивалентных уравнения, описывающих процессы калориметрии. Формально они записываются в следующем виде:

$$\tilde{\delta}Q = \tilde{\delta}Q(x, y) = \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y, \quad (5)$$

где  $x, y \in (T, P, V)$  и  $x \neq y$ .

В терминологии стандартных дифференциальных форм проблема, рассматриваемая в статье, подробно освещена в прил. 1, 2.

Опираясь на второе начало термодинамики, запишем три эквивалентных уравнения калориметрии (прил. 2) в терминах внешних дифференциальных форм:

$$T\tilde{d}S(T, V) = C_V(T, V)\tilde{d}T + l_T^{(P)}(T, V)\tilde{d}V, \quad (6)$$

$$T\tilde{d}S(T, P) = C_P(T, P)\tilde{d}T + l_T^{(V)}(T, P)\tilde{d}P, \quad (7)$$

$$T\tilde{d}S(P, V) = m_V(P, V)\tilde{d}P + m_P(P, V)\tilde{d}V. \quad (8)$$

Один из способов определения коэффициентов уравнений (6)–(8) – это нахождение соответствующих 2-форм. В частности, умножая уравнение (6) на внешний дифференциал  $\tilde{d}T$  и выполняя тривиальные математические операции [3–7], находим

$$l_T^{(P)} = T \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}. \quad (9)$$

Если совершить операцию внешнего умножения равенства (6) на 1-форму  $\tilde{d}V$ , то из получаемого соответствующим образом равенства для 2-форм аналогично находим

$$C_V = T \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}. \quad (10)$$

Таким же способом из соотношения (7) после умножения его последовательно на внешние дифференциалы  $\tilde{d}T$  и  $\tilde{d}P$  и выполнения соответствующих преобразований получим

$$l_T^{(V)} = T \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P}, \quad (11)$$

$$C_P = T \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}. \quad (12)$$

Если выражение (8) умножить сначала на  $\tilde{d}P$ , а затем на  $\tilde{d}V$  и выполнить аналогичные математические операции, то будем иметь

$$m_P = T \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}, \quad (13)$$

$$m_V = T \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P}. \quad (14)$$

Полученные таким образом уравнения (6)–(14) формально определяют калориметрические коэффициенты системы. Подразумевается, что все знаменатели не равны нулю.

Для получения конкретного вида определяемых калориметрических параметров необходимо в каждом случае преобразовать 2-форму в числителе дроби. При этом следует учитывать функциональную зависимость энтропии. В частности, для решения уравнений (9) и (10) мы должны использовать зависимость энтропии от переменных  $(T, V)$ , для равенств (11) и (12) – зависимость от переменных  $(T, P)$ , а для соотношений (13) и (14) – от переменных  $(P, V)$ .

Стандартная процедура решения уравнений (9)–(14) следующая (на примере (9)). Расписываем внешний дифференциал энтропии (1-форму):  $\tilde{d}S(T, V) = (\partial S / \partial T)_V \tilde{d}T + (\partial S / \partial V)_T \tilde{d}V$ . Далее преобразуем вышеупомянутую 2-форму, используя обычные приемы применяемого математического аппарата [3–7]:

$$\begin{aligned} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S &= \tilde{d}T \wedge \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V \right\} = \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T \wedge \tilde{d}T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V = 0 + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tilde{d}T \wedge \tilde{d}V. \end{aligned}$$

После сокращения дроби в (9) на величину  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V \neq 0$  получаем результат:

$$l_T^{(P)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (15)$$

Подобным образом из (10) находим определение другого калориметрического коэффициента:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (16)$$

Аналогично получаем

$$l_T^{(V)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T, \quad (17)$$

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (18)$$

$$m_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P, \quad (19)$$

$$m_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V. \quad (20)$$

Очевидно, коэффициенты  $C_V$  и  $C_P$  характеризуют тепловые свойства системы, тогда как остальные описывают калориметрию механического типа. Физический смысл всех этих величин раскрыт в прил. 2.

Параметры (17)–(20) удобно представить в форме, не содержащей энтропии, связав их таким образом с общеупотребительными термодинамическими величинами [6–9]. Используя методику якобианов, получаем

$$\begin{aligned} l_T^{(P)} &= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = \\ &= T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta_V, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \\ &= -T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV\alpha_P. \end{aligned} \quad (22)$$

Для калориметрических коэффициентов сугубо механического типа имеем

$$\begin{aligned} m_P &= T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, T)} = \\ &= T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = TP\beta_S, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} m_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, T)} = \\ &= -T \cdot 1 \cdot \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -TP\alpha_S. \end{aligned} \quad (24)$$

### 3. Связи между калориметрическими коэффициентами

Используя определения (15)–(20), а также (23)–(24), найдем комбинации, составленные из однородных (т.е. относящихся к уравнению одного типа) и разнородных калориметрических параметров.

В частности, разделив определение (17) на (15), получаем

$$\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}} = -\frac{V}{P} \frac{\alpha_P}{\beta_V}. \quad (25)$$

Применяя метод якобианов, находим другую форму соотношения (25):

$$\frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}} = \frac{(\partial S / \partial P)_T}{(\partial S / \partial V)_T} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} \bigg/ \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V \kappa_T = -\frac{V}{K_T}. \quad (26)$$

Из (25) и (26) можно составить инвариантное равенство

$$\frac{K_T \alpha_P}{P \beta_V} = 1. \quad (27)$$

Нетрудно получить безразмерный параметр следующего типа:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\ &= \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{K_S}{K_T}. \end{aligned} \quad (28)$$

Исходя из (23) и (24), находим

$$\frac{m_P}{m_V} = -\frac{P}{V} \frac{\beta_S}{\alpha_S}. \quad (29)$$

На основании определений (19) и (20) это же отношение может быть выражено следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{m_P}{m_V} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \bigg/ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} \bigg/ \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{K_S}{V}. \end{aligned} \quad (30)$$

Выражения (29) и (30) позволяют записать инвариантное равенство вида

$$\frac{1}{P} \frac{K_S \alpha_S}{\beta_S} = 1. \quad (31)$$

Таким образом, отталкиваясь от чисто калориметрических соотношений, мы пришли к инвариантным уравнениям (29) и (31) для термодинамических коэффициентов некалориметрического типа, что позволяет связать величины, описывающие механические и тепловые свойства системы. Это выражается формулой

$$\frac{K_T \alpha_P}{\beta_V} = \frac{K_S \alpha_S}{\beta_S}. \quad (32)$$

Равенство (32) позволяет записать введенный ранее параметр (28) при помощи некалориметрических коэффициентов

$$\gamma = \frac{K_S}{K_T} = \frac{\alpha_S}{\alpha_P} \frac{\beta_V}{\beta_S}. \quad (33)$$

К тому же, на основании вышеизложенного легко заметить, что данный безразмерный параметр может быть представлен в виде отношения следующих калориметрических коэффициентов

$$\gamma = \frac{m_P}{m_V} \frac{l_T^{(V)}}{l_T^{(P)}}. \quad (34)$$

Уравнения, связывающие калориметрические коэффициенты, описывающие однопоточные процессы, достаточно просто определяются с использованием приведенных выше равенств для 2-форм (9)–(14). Например,

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \bigg/ \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = - \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}.$$

Расписав внешний дифференциал энтропии в переменных  $(T, V)$  и выполнив тривиальные (аналогичные вышеуказанным) действия, будем иметь

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = - \frac{(\partial S / \partial T)_V \cdot \tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{(\partial S / \partial V)_T \cdot \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = \frac{(\partial S / \partial T)_V}{(\partial S / \partial V)_T}.$$

Далее, используя метод якобианов, это соотношение приводим к виду

$$\frac{C_V}{l_T^{(P)}} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -V \alpha_S. \quad (35)$$

Аналогичным образом можно получить и следующие равенства:

$$\frac{C_P}{l_T^{(V)}} = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = -P \beta_S, \quad (36)$$

$$\frac{m_V}{m_P} = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -V \kappa_S = - \frac{V}{K_S}. \quad (37)$$

#### 4. Производные калориметрических коэффициентов

Поддействуем на уравнение (6) слева направо оператором внешнего дифференцирования  $\tilde{d}$ . Определим 1-формы  $\tilde{d}C_V$  и  $\tilde{d}l_T^{(P)}$ . После элементарных преобразований находим следующую формальную связь:

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T} \right)_V = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}. \quad (38)$$

Используя калибровочное соотношение [7–9]:

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V,$$

а также развернутый вид 1-формы

$$\tilde{d}P = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tilde{d}T + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \tilde{d}V,$$

преобразуем правую часть уравнения (38). После сокращения числителя и знаменателя на величину  $\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V \neq 0$  приходим к равенству

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -P\beta_V. \quad (39)$$

Опираясь на определение термодинамического коэффициента

$$l_T^{(P)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = TP\beta_V, \quad (40)$$

из (39) автоматически находим

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V - \frac{l_T^{(P)}}{T}. \quad (41)$$

Покажем, что представление (41) для соответствующей производной совпадает с традиционным [1,2,10]. Из (40) определяем

$$\left(\frac{\partial l_T^{(P)}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (42)$$

Используя (40) и (42), из (41) получаем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad (43)$$

что и требовалось доказать [10].

Аналогично предыдущему находим соответствующую связь на плоскости переменных  $(T, P)$ :

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}. \quad (44)$$

Используя 1-форму  $\tilde{d}V$  в развернутом виде, запишем

$$\tilde{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tilde{d}P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tilde{d}T.$$

Преобразуем числитель дроби в правой части соотношения (44). В результате получаем

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha_P. \quad (45)$$

Исходя из определения термодинамического коэффициента

$$l_T^{(V)} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -TV\alpha_P, \quad (46)$$

находим термическую производную при изобарическом процессе

$$\left(\frac{\partial l_T^{(V)}}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (47)$$

Таким образом, из (45) получаем производную от изобарической теплоемкости по давлению:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (48)$$

Связь между производными от калориметрических коэффициентов на плоскости  $(P, V)$  определим несколько иным способом. Подействуем слева направо оператором внешнего дифференцирования на уравнение (4). В результате получим

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}m_V \wedge \tilde{d}P + \tilde{d}m_P \wedge \tilde{d}V. \quad (49)$$

Распишем внешние дифференциалы соответствующих величин в (49):

$$\tilde{d}m_V = \left(\frac{\partial m_V}{\partial P}\right)_V \tilde{d}P + \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P \tilde{d}V, \quad (50)$$

$$\tilde{d}m_P = \left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V \tilde{d}P + \left(\frac{\partial m_P}{\partial V}\right)_P \tilde{d}V. \quad (51)$$

Заменяя в (49) левую часть согласно вышеуказанному калибровочному соотношению, после простых выкладок с учетом (50) и (51) приходим к равенству

$$\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \left\{ \left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V - \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P \right\} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V,$$

из которого при условии  $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \neq 0$  следует равенство

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V - \left(\frac{\partial m_V}{\partial V}\right)_P = 1. \quad (52)$$

Уравнение (52) можно преобразовать к виду, в котором отсутствуют калориметрические коэффициенты. Исходя из определений

$$m_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S, \quad (53)$$

$$m_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \quad (54)$$

находим

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S + \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \right]_V, \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial m_P}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S - T \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \right]_P. \quad (56)$$

Опираясь на выражения (55) и (56) и определения удельных термодинамических коэффициентов некалориметрического типа, после соответствующих преобразований равенство (52) приведем к виду

$$\left(\frac{\beta_S}{\beta_V} + \frac{\alpha_S}{\alpha_P}\right) + T(\beta_S + \alpha_S) + T \left\{ P \left(\frac{\partial \beta_S}{\partial P}\right)_V + V \left(\frac{\partial \alpha_S}{\partial V}\right)_P \right\} = 1. \quad (57)$$

В прил. 3 продемонстрирована эффективность получения выражений для частных производных и связей между ними в термодинамике прямым путем на основе фундаментального уравнения [6–9].

### 5. Замечания

Отметим, что калориметрия, описывая тепловые свойства вещества, использует калориметрические коэффициенты так называемого термомеханического (на базисе переменных  $(T, V)$  и  $(T, P)$ ), а также сугубо механического (на базисе  $(P, V)$ ) типов.

Используемый метод получения термодинамических соотношений имеет более глубокий физический смысл, чем использование стандартного дифференциального исчисления. В частности, выражение (3) отражает факт калибровочной инвариантности [4–6, 8, 9]. Последняя используется в том числе для того, чтобы избавиться от переменной  $S$  (энтропии).

Представленный подход, основанный на исчислении внешних дифференциальных форм, с точки зрения алгебры является более универсальным, чем основанный на стандартных дифференциальных формах, а с точки зрения геометрических образов – более наглядным.

### 6. Обсуждение

Показаны преимущества используемого математического языка по отношению к стандартным дифференциальным формам. Расширение диапазона применения дифференциальных форм позволяет раскрыть потенциальные возможности данной дисциплины, наглядно продемонстрированные как в [3–6, 9], так и в настоящей работе. Кроме того, в [3–6, 9] показана взаимодополняемость стандартных и внешних дифференциальных 1- и 2-форм.

По нашему мнению, исчисление внешних дифференциальных форм расширяет горизонты понимания физических законов, углубляет осознание фундаментальности понятия векторного пространства, способствует теоретическому обоснованию многих явлений на должном академическом уровне. Кроме того, излагаемый в данной работе метод является более наглядным с точки зрения дифференциальной геометрии и абстрактного векторного анализа и физически более адекватным.



## Выводы

Продemonстрированы нестандартные методы исчисления внешних дифференциальных форм, используемые в термодинамике. Показано, что применение соответствующего математического аппарата к основному соотношению термодинамики позволяет унифицировать термодинамические соотношения. Представленная методология по сравнению с подходами, обусловленными применением стандартных дифференциальных форм, с точки зрения алгебры абстрактного векторного анализа и фундаментальных образов дифференциальной геометрии является более наглядной и адекватной при описании физической реальности. В частности, получены эквивалентные основному соотношению термодинамики (совмещающему два фундаментальных принципа) уравнения в представлении внешних дифференциальных форм, связывающие 1-формы термодинамических потенциалов. Определены термодинамические силы и координаты в форме дробных отношений соответствующих 2-форм. Наглядно продемонстрированы схемы получения и решения уравнений для 2-форм.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Термодинамические коэффициенты и основные инвариантные соотношения термодинамики

Рассмотрим множество переменных  $\{x, y, z, t\}$ , удовлетворяющих условию  $x \neq y \neq z \neq t$ . Выбор каждой переменной обусловлен множеством термодинамических переменных  $\{T, V, P, S\}$ . Очевидно, на таком базисе можно определить 24 термодинамические производные (коэффициента) типов  $(\partial x / \partial y)_z$ ,  $(\partial x / \partial y)_t$  и т.д. Однако в силу существования инвариантных к замене переменных соотношений типа

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_t \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_t = 1 \quad (\text{П1.1})$$

число параметров, описывающих систему, уменьшается в два раза. Только три из них (любые, на выбор исследователя) являются независимыми. Это обусловлено тем, что между данными переменными имеется 9 термодинамических соотношений.

Одно из них представляет собой так называемое термодинамическое тождество, или калибровочное соотношение [3–6,9]:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1. \quad (\text{П1.2})$$

Данное равенство легко доказывается либо методом якобианов, либо методами исчисления внешних дифференциальных форм [1,2,4–7].

Восемь других инвариантных соотношений (по четыре соответственно) схематично можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (\text{П1.3})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = 1. \quad (\text{П1.4})$$

Для сравнения докажем методом якобианов уравнения (П1.1), (П1.3), (П1.4).

Равенство (П1.1) доказывается тривиально:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t = \frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)} \frac{\partial(y,t)}{\partial(x,t)} = \frac{\partial(x,t)}{\partial(x,t)} = 1.$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x &= \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(y,x)}{\partial(z,x)} = \\ &= -\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)} = -\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,z)} = -1 \end{aligned}$$

и

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = \frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)} \frac{\partial(y,t)}{\partial(z,t)} \frac{\partial(z,t)}{\partial(x,t)} = \frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)} \frac{\partial(y,t)}{\partial(x,t)} = 1.$$

Доказательство соотношений (П1.2)–(П1.4) при помощи внешних дифференциальных форм столь же просто, но вместе с тем с точки зрения геометрии образов более поучительно и наглядно.

Уравнение (П1.2) отражает частный случай равенства единице якобиана перехода  $(x, y) \leftrightarrow (z, t)$ . В терминологии внешних дифференциальных форм такое равенство, т.е. отражающее переход  $(T, S) \leftrightarrow (P, V)$ , вытекает из соотношения для 2-форм [3–7,9]:

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V.$$

Для доказательства соотношений (П1.1) и (П1.3) воспользуемся обычными для исчисления внешних дифференциальных форм приемами [3–7]. Задает 0-формы вида  $x = x(y, z)$ ,  $y = y(x, z)$ ,  $z = z(x, y)$ . Определяем 1-формы

$$\tilde{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \tilde{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \tilde{d}z,$$

$$\tilde{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tilde{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tilde{d}z,$$

$$\tilde{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y.$$

В принципе мы можем составить из этих 1-форм три вида 2-форм. Выберем одну из них ( $\tilde{dx} \wedge \tilde{dy}$ ) и подставим в нее, например, внешний дифференциал переменной  $y$  в развернутом виде:

$$\tilde{dx} \wedge \tilde{dy} = \tilde{dx} \wedge \left\{ \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \tilde{dx} + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{dz} \right\}.$$

После тривиальных преобразований [3–7] приходим к выражению

$$\tilde{dx} \wedge \tilde{dy} = \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \tilde{dx} \wedge \tilde{dz}. \quad (\text{П1.5})$$

Далее в эту формулу аналогично подставим развернутый внешний дифференциал переменной  $z$  и таким же образом придем к тождеству

$$\tilde{dx} \wedge \tilde{dy} = \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dx} \wedge \tilde{dy},$$

из которого вытекает соотношение (П1.1).

Если в промежуточных выкладках выбрать вариант, когда в правую часть равенства (П1.5) подставляется развернутый дифференциал  $\tilde{dx}$ , то мы придем к несколько иному выводу, а именно получим уравнение (П1.3). Покажем это:

$$\begin{aligned} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} &= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left\{ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{dy} + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{dz} \right\} \wedge \tilde{dz} = \\ &= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{dy} \wedge \tilde{dz} = \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{dy} \wedge \left\{ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dy} \right\} = \\ &= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dy} \wedge \tilde{dx} = - \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} \wedge \tilde{dy}. \end{aligned}$$

Из последнего равенства и вытекает соотношение (П1.3).

Для доказательства формулы (П1.4) 2-форма в правой части (П1.5) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \tilde{dx} \wedge \tilde{dy} &= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left\{ \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \tilde{dy} + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \tilde{dz} \right\} \wedge \left\{ \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dx} + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dy} \right\} = \\ &= \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dy} \wedge \tilde{dx} + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \tilde{dz} \wedge \tilde{dx} + \\ &\quad + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \tilde{dz} \wedge \tilde{dy}. \end{aligned}$$

Покажем, что в правой части последнего равенства второе и третье слагаемые сокращаются.

С одной стороны, второе слагаемое приводится к 2-форме вида  $\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x$ , а именно:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot 1 \cdot \tilde{d}z \wedge \tilde{d}x = \\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \tilde{d}x = \\ &= \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x = 1 \cdot \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x \equiv \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x. \end{aligned}$$

С другой стороны, третье слагаемое приводится к 2-форме вида  $-\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x$ , а именно:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot 1 \cdot \tilde{d}z \wedge \tilde{d}y = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \tilde{d}y = \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = 1 \cdot \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \equiv -\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x. \end{aligned}$$

Таким образом, наше утверждение доказано.

Доказательство соотношения (П1.4) состоит в следующем. Рассмотрим систему, для которой  $t = \text{const}$ . Один из возможных выборов 0-форм следующий:  $x = x(y, t)$ ,  $y = y(z, t)$ ,  $z = z(x, t)$ . Согласно принятым условиям соответствующие 1-формы имеют вид

$$\tilde{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \tilde{d}y, \quad \tilde{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t \tilde{d}z, \quad \tilde{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t \tilde{d}x.$$

Из данных 1-форм образуем 3-формы

$$\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \wedge \tilde{d}z.$$

Отсюда и следует равенство (П1.4).

## Приложение 2

### Калориметрия в свете исчисления стандартных дифференциальных форм

По определению, калориметрические коэффициенты – это термодинамические коэффициенты, характеризующие тепловые свойства системы, найденные на множестве переменных  $\{T, P, V\}$ . Последние связаны уравнением состояния

$$f(T, P, V) = 0. \quad (\text{П2.1})$$

При этом одна из переменных в геометрической интерпретации выступает как задаваемая поверхность, по которой перемещается воображаемая точка. Траектория движения последней зависит от оставшихся двух переменных. Задаваемая поверхность может как оставаться постоянной, так и изменяться.

В математическом смысле калориметрические коэффициенты определяются производными вида  $(\partial Q / \partial \mu)_\nu$ , где  $\mu$  и  $\nu$  – переменные из множества  $\{T, P, V\}$ , когда  $\mu \neq \nu$ . Величина  $Q$  характеризует тепловые свойства системы, а ее изменение является поглощаемым или отдаваемым количеством теплоты. Существует всего три калориметрических дифференциальных уравнения, содержащих попарно соответствующие коэффициенты. Согласно термодинамическим принципам (первое начало – закон сохранения энергии) каждое уравнение определяет такое малое количество теплоты  $\delta Q$ , которое необходимо для изменения внутренней энергии системы и совершения ею работы при некотором термодинамическом процессе. С точки зрения дифференциальной геометрии упомянутое пространство трех переменных проецируется на плоскость, на которой и разворачиваются термодинамические процессы. Рассмотрим их.

В частном случае выделенной переменной  $V$  (объема) мы исследуем множество  $(P, T)$ . В таком варианте имеем равенство

$$\begin{aligned} \delta Q^{(V)}(P, T) &= \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT = \\ &= l_T^{(V)}(P, T) dP + C_P(P, T) dT. \end{aligned} \quad (\text{П2.2})$$

В случае выделенной переменной  $P$  (давления), рассматривая множество  $(V, T)$ , мы должны исследовать уравнение

$$\begin{aligned} \delta Q^{(P)}(V, T) &= \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT = \\ &= l_V^{(P)}(V, T) dV + C_V(V, T) dT. \end{aligned} \quad (\text{П2.3})$$

В варианте, когда выделенная поверхность соответствует переменной  $T$  (температуре), основываясь на множестве  $(P, V)$ , будем опираться на равенство

$$\begin{aligned} \delta Q^{(T)}(P, V) &= \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P dV = \\ &= m_V^{(T)}(P, V) dP + m_P^{(T)}(P, V) dV. \end{aligned} \quad (\text{П2.4})$$

В уравнения (П2.2)–(П2.4) входят шесть калориметрических коэффициентов, описывающих тепловые свойства системы. Они записываются в общепринятом виде:  $C_V = (\partial Q / \partial T)_V$  (изохорическая теплоемкость),  $C_P = (\partial Q / \partial T)_P$  (изобарическая теплоемкость),  $l_T^{(V)} = (\partial Q / \partial P)_T$  (коэффициент изотермического сжатия),  $l_T^{(P)} = (\partial Q / \partial V)_T$  (коэффициент изотермического расширения),

$m_V^{(T)} = (\partial Q / \partial P)_V$  (коэффициент изохорического давления),  $m_P^{(T)} = (\partial Q / \partial V)_P$  (коэффициент изобарического расширения). Две последние величины характеризуют скрытую теплоту изменения состояния системы для разных процессов.

Преобразуем уравнения (П2.2)–(П2.4), опираясь на второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{П2.5})$$

и на разложение дифференциала энтропии

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy, \quad (\text{П2.6})$$

где переменные  $x, y$  выбираются из множества  $(T, P, V)$ . Распишем соотношение (П2.2) для варианта  $x = P$ ,  $y = T$ :

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = l_T^{(V)} dP + C_P dT. \quad (\text{П2.7})$$

Отсюда, сравнивая коэффициенты при одинаковых дифференциалах в левой и правой частях, определяем

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{П2.8})$$

$$l_T^{(V)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{П2.9})$$

Исследуем уравнение (П2.3), соответствующее варианту  $x = V$ ,  $y = T$ . Тогда

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = l_V^{(P)} dV + C_V dT. \quad (\text{П2.10})$$

Из равенства (П2.10) с очевидностью следует

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{П2.11})$$

$$l_V^{(P)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{П2.12})$$

При  $x = P$ ,  $y = V$  уравнение (П2.4) приобретает вид

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = m_V^{(T)} dP + m_P^{(T)} dV. \quad (\text{П2.13})$$

Из последнего соотношения автоматически следует

$$m_V^{(T)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V, \quad (\text{П2.14})$$

$$m_P^{(T)} = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P. \quad (\text{П2.15})$$

Опираясь на метод якобианов, полученные определения калориметрических коэффициентов легко связать как друг с другом, так и с иными термодинамическими коэффициентами (например, механического характера) [4–7].

### Приложение 3

#### Применение фундаментального термодинамического уравнения для определения производных термодинамических коэффициентов и связей между ними

В [7,8] приведено одно из важнейших соотношений, связывающих производные любых функций от трех переменных  $(x, y, z)$ , выбираемых из многообразия  $(T, S, P, V)$ , при условиях  $x \neq y \neq z$  и постоянства одной из них. В [7] данное уравнение доказано на частных примерах. Запишем его общий вид:

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z. \quad (\text{П3.1})$$

Здесь  $\varphi$  – это любая функция трех переменных.

Продemonстрируем эффективность равенства (П2.1) применительно к термодинамике. Например, если положить  $\varphi \equiv S$ , а набор трех переменных задать как  $x = S$ ,  $y = T$ ,  $z = V$ , то получим соотношение

$$\left( \frac{\partial S}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial S} \right)_T + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 1 + 0,$$

т.е. тождество  $1 = 1$ . Если при том же выборе функции переменные выбрать в виде  $x = T$ ,  $y = S$ ,  $z = V$ , то получим тождество

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Наконец, при такой же функции и выборе переменных  $x = T$ ,  $y = V$ ,  $z = P$  будем иметь следующую связь между термодинамическими производными:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Легко показать, что полученное равенство преобразуется [4–10] к связи между теплоемкостями

$$C_P = C_V + C_V \gamma_G \alpha_P T,$$

которая наряду с коэффициентом теплового расширения  $\alpha_P$  включает и параметр Грюнайзена  $\gamma_G$ .

1. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
3. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
4. V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, №2, 6 (2017).
5. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
7. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
8. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
9. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

*V.V. Shelest, D.A. Chervinskii*

#### APPLICATION OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL FORMS TO THERMODYNAMICS. IV. CALORIMETRY FROM THE STANDPOINT OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS

The basic methods of the apparatus of external differential forms applied to thermodynamics have been demonstrated, in calorimetry in particular. It is shown that application of the external differential forms allows detailed demonstration of the sense of relations between the thermodynamic coordinates, forces, derivatives used when describing the matter properties.

**Keywords:** external differential forms, thermodynamic forces and coordinates, thermodynamic coefficients, calorimetric coefficients



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

С.В. Терехов<sup>1</sup>, В.Д. Запорожец<sup>2</sup>

## ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

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

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 18 июня 2019 года

*При использовании ранее установленных зависимостей модельных параметров от скорости прогрева образца построена поверхность кристаллизации, т.е. график зависимости объемной доли кристаллитов от температуры и скорости прогрева. В приближении среднего поля исследована термическая устойчивость аморфного материала. Показано существование «диффузионной» спинодали (спинодали упорядочения), лежащей в области метастабильных фазовых состояний. Существование спинодали объяснено неустойчивостью метастабильной фазы по отношению к изменению параметра порядка в определенном интервале значений. При этом возможна реализация такого феномена, как самосборка фазовых областей в результате «восходящей» диффузии. Ее появление связано с тем, что эффективный коэффициент диффузии может стать отрицательной величиной. Установлено, что приближения среднего поля недостаточно для определения вида границы абсолютной неустойчивости.*

**Ключевые слова:** аморфный материал, параметр порядка, химический потенциал, взаимодействие фаз, энергия Гиббса, кривые устойчивости

### Введение

Аморфные материалы обладают уникальными свойствами [1]: механическими [2–5], электрическими и магнитными [6–9], тепловыми [10–14], коррозионными и другими. Многие сплавы, не имеющие кристаллической структуры:

- обладают повышенной механической твердостью и высокой прочностью при растяжении;
- имеют большое удельное сопротивление и высокую магнитную индукцию;
- отличаются потерями на вихревые токи в аморфных ферромагнетиках, в 20 раз меньшими, чем в текстурованных листах трансформаторной стали;
- характеризуются почти нулевым коэффициентом теплового расширения.

Эти свойства возникают ввиду отсутствия дальнего порядка в расположении атомов (следовательно, нет и кристаллической анизотропии), наличия границ зерен и других дефектов структуры, которые наблюдаются в поли-

кристаллических сплавах. Развитие методов получения неупорядоченных структур привело к появлению объемно-аморфных систем. На практике они применяются в качестве конструкционных и магнитомягких материалов. Из них изготавливают корпуса мобильных телефонов и часов, спортивный инвентарь, сердечники трансформаторов, головки магнитной записи и т.п.

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является термическая и временная устойчивость аморфных сплавов [14–17]. Она возникла в связи с необходимостью стабильной работы изделий из этих сплавов, каждый из которых имеет свой диапазон рабочих температур. Во многих аморфных материалах на основе железа, кобальта и никеля кристаллизация происходит в течение нескольких минут при температуре порядка 700 К (приблизительно половина температуры плавления). Срок работы изделия увеличивается до нескольких лет, если оно эксплуатируется при температурах не выше 300 К. Поэтому определение границ стабильности аморфных материалов представляет практический и научный интерес.

В работах [18,19] были исследованы термодинамические модели аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и продемонстрирована адекватность теоретических результатов массиву экспериментальных данных [20]. Автором [21] (с учетом результатов [18]) было получено выражение для объемной доли кристаллитов  $x_1 = V_1/V$  ( $V_1$  – объем, занятый кристаллической фазой,  $V$  – объем системы) вида

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

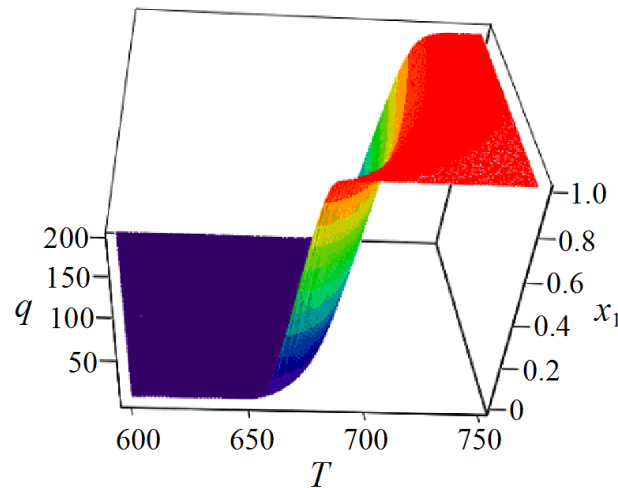
где  $T$  – абсолютная температура, а параметры модели  $a(q)$  и  $T_x(q)$  ( $T_x$  – температура достижения максимальной скорости кристаллизации) связаны со скоростью нагрева образца  $q$  соотношениями

$$a(q) = -287.584 + 80.64 \lg(q), \quad (2)$$

$$T_x(q) = 603.5 + 44.6 \sqrt[6]{q}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) позволяют построить поверхность кристаллизации сплава, показанную на рис. 1.

Поверхность кристаллизации дает возможность проследить изменения в кристаллизующемся сплаве, например, при изменении скорости прогрева материала. Это особенно важно для понимания того, как будет работать изделие при изменяющихся погодных условиях. Однако более полную информацию о поведении аморфного материала можно получить при установлении границ устойчивости сплава. Поэтому целью данной работы является исследование стабильности неупорядоченной системы и определение границ ее устойчивости по отношению к изменениям параметра порядка  $\eta$  при учете парного взаимного влияния локально-равновесных областей.



**Рис. 1.** Поверхность, описывающая зависимость объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  в зависимости от температуры  $T$  и скорости нагрева  $q$  образца

### 1. Описание аморфной среды в приближении среднего поля

Предположим, что система разбита на локально-равновесные области двух видов: одни состоят из кристаллитов, а другие определяют аморфную матрицу образца. Области оказывают влияние друг на друга за счет обмена частицами, энергией и энтропией, так как являются синергетическими системами [22]. В рамках модели [18,21] взаимодействие фаз аморфной системы учтем в приближении теории среднего поля (модель регулярных растворов, теория Горского–Брэгга–Вильямса, см., напр., [23]).

Энергию Гиббса в расчете на единицу объема запишем в виде

$$g = W_0 + W_1\eta - \frac{W_2}{2}\eta^2 + \theta[(1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta)], \quad (4)$$

где коэффициенты  $W_0$  – энергия Гиббса полностью неупорядоченной среды (т.е. при  $\eta = 0$ );  $W_1$  – энергия, связанная как с влиянием внешней среды на фазы системы, так и с их взаимным воздействием;  $W_2$  – энергия упорядочения в приближении попарного влияния локальных областей друг на друга;  $\theta = k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Экстремумы функции (4) удовлетворяют уравнению

$$W_1 - W_2\eta + \theta \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right) = 0, \quad (5)$$

которое после несложных преобразований можно записать в виде

$$\text{th}\left(\frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}\right) = \eta. \quad (6)$$

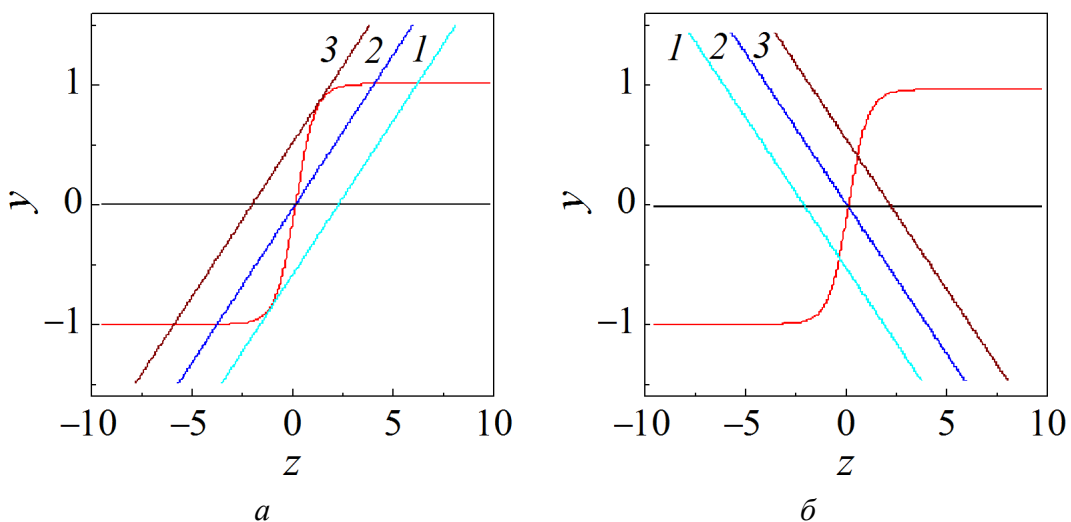
При значении параметра  $W_2 = 0$  и отсутствии взаимодействия фаз уравнение (6) переходит в формулу (9) работы [18], а при  $W_1 = 0$  имеет очевидный тривиальный корень  $\eta = 0$ .

При положительных значениях энергии упорядочения  $W_2$  выделенная локально-равновесная область, вещество которой находится в определенной фазе, будет стремиться окружить себя подобными локально-равновесными областями. Этот процесс должен приводить к распаду всей системы на фазы с образованием их механической смеси. При отрицательных величинах энергии  $W_2$  выделенная локально-равновесная область окружает себя областями с иной фазой, что приводит к наноструктурированию образца.

Введем новую переменную  $z = \frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}$  и перепишем (6) в виде

$$\text{th}z = k_1z + k_2, \quad (7)$$

где  $k_1 = 2\theta/W_2$  и  $k_2 = W_1/W_2$ . Решение уравнения (7) сводится к поиску точки пересечения прямой  $y(z) = k_1z + k_2$  с графиком функции  $y(z) = \text{th}z$ . На рис. 2 показаны левая  $y(z) = \text{th}z$  и правая  $y(z) = k_1z + k_2$  части уравнения (7) при положительной или отрицательной энергии упорядочения фаз  $W_2$ .



**Рис. 2.** Нахождение значения параметра порядка  $\eta$  при положительной (а) и отрицательной (б) величинах энергии упорядочения  $W_2$  и различных значениях коэффициентов:  $k_1 = 0.25$  (а) и  $-0.25$  (б);  $k_2 = -0.55$  (1),  $0.0$  (2) и  $0.55$  (3); красная линия – график функции  $y(z) = \text{th}z$

Из рис. 2,а видно, что при фиксированном коэффициенте  $k_1 = 0.25$  и:

- 1)  $|k_2| > 0.55$  любая локально-равновесная область находится в одном фазовом состоянии, определяемом знаком этого коэффициента (при  $k_2 < -0.55$  область находится в фазе 1, при  $k_2 > 0.55$  – в фазе 2);
- 2)  $|k_2| \leq 0.55$  в системе наблюдаются локально-равновесные области как в чистых, так и в смешанных фазовых состояниях с различными фазовыми составами.

Рис. 2,б ( $k_1 = -0.25$ ) демонстрирует существование систем только со смешанными фазовыми состояниями, если значения параметра  $k_2$  принадлежат интервалу  $[-1.55; 1.55]$ . За пределами этого интервала любая локально-равновесная область находится или в фазе 1 ( $k_2 > 0.55$ ), или в фазе 2 ( $k_2 < -0.55$ ).

## 2. «Диффузионная» спинодаль (спинодаль упорядочения)

Согласно модельным представлениям [23] коэффициент эффективной диффузии пропорционален второй производной от энергии Гиббса по параметру порядка. Если этот коэффициент становится отрицательным в некотором диапазоне значений параметра порядка, то в системе наблюдается «восходящая» диффузия, т.е. одинаковые области стремятся к объединению. Это явление может приводить к самосборке структур в образце. Поэтому вычислим вторую производную от энергии Гиббса (4) и приравняем ее к нулю

$$-W_2 + \theta \left( \frac{1}{1+\eta} + \frac{1}{1-\eta} \right) = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) определяет границу устойчивости аморфного материала по отношению к случайным флуктуациям параметра порядка. Кривую, которая описывается уравнением (8), назовем «диффузионной» спинодалью или спинодалью упорядочения.

Преобразуем (8) к виду

$$\tau = 1 - \eta^2, \quad (9)$$

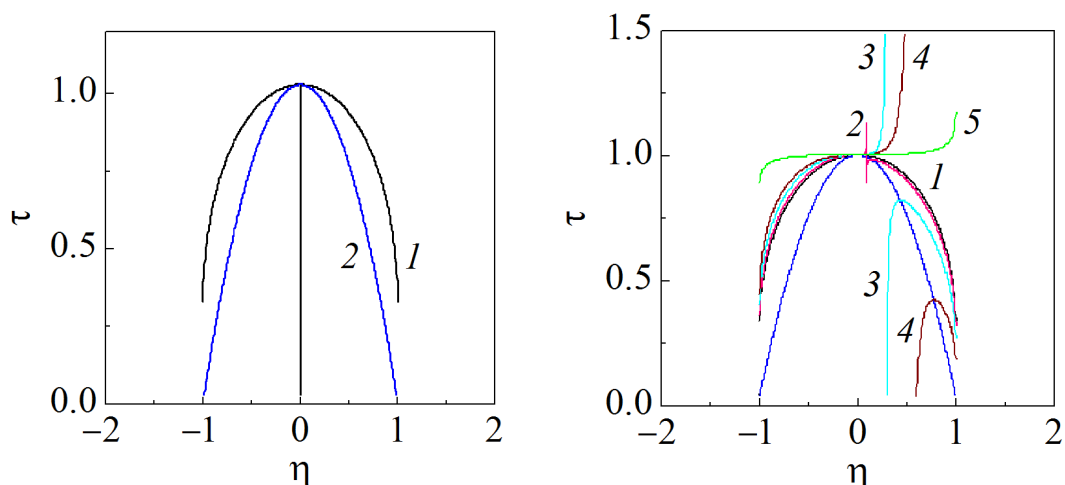
где  $\tau = 2\theta/W_2$  является положительной величиной только тогда, когда энергия упорядочения  $W_2$  положительна. Кривая (9) представляет собой параболу с ветвями, направленными вниз, а ее максимум находится в точке ( $\eta = 0, T_x$ ). Она разделяет область метастабильных состояний на области, прилегающие к зоне абсолютной неустойчивости системы (пространство под параболой), и области, граничащие с бинодалью упорядочения (пространство над параболой и под бинодалью упорядочения, рис. 3).

Бинодаль отделяет метастабильные фазовые состояния от устойчивых. Если кристаллизация аморфного материала описывается уравнением (1), то энергию  $W_1$  можно представить по формуле вида (50) из [21]:

$$W_1 = -2a(\theta - \theta_x), \quad (10)$$

здесь  $\theta_x = k_B T_x$ . Полагая  $W_2 = 2\theta_x$ , получим из (5) для бинодали уравнение

$$\tau = \frac{a - \eta}{a - 0.5 \ln \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)}. \quad (11)$$



**Рис. 3.** Бинодаль (кривая 1) и «диффузионная» спинодаль (кривая 2) в модели среднего поля при  $a = 2 \cdot 10^{-6}$

**Рис. 4.** Изменение вида бинодали при вариации параметра  $a$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-6}$ , 2 –  $9 \cdot 10^{-2}$ , 3 – 0.3, 4 – 0.6, 5 – 15.0

«Диффузионная» спинодаль отличается от истинной кривой абсолютной неустойчивости тем, что:

- в области под кривой наблюдается «восходящая» диффузия;
- в состояниях, которые характеризуются точками этой спинодали, частицы малоподвижны, так как обращаются в нуль эффективные коэффициенты диффузии;
- над спинодалью диффузия происходит по классическим законам Фика, однако при приближении термодинамической системы к состояниям вблизи «диффузионной» спинодали коэффициенты самодиффузии компонентов материала могут различаться по порядку величины.

При учете только парных взаимодействий фаз вид бинодали зависит от количественного значения параметра  $a$  (рис. 4). С его увеличением происходит разрыв бинодали по резонансному типу, так как в нуль обращается знаменатель дроби в формуле (11).

Отметим, что аморфная ветвь бинодали (на рис. 4 – это левая область от 0 по аргументу  $\eta$ ) при изменении параметра  $a$  от  $2 \cdot 10^{-6}$  до 0.6 практически не изменяется. Максимум кристаллической ветви перемещается по «диффузионной» спинодали и уменьшается по величине. При достаточно больших значениях параметра  $a$  бинодаль вырождается в кубическую параболу с прямолинейным участком на интервале изменения параметра порядка  $\eta$ . Это означает, что различным степеням упорядочения будет соответствовать одна и та же температура  $T_x$ .

Для нахождения вида границы абсолютной неустойчивости нужно вычислить третью производную от выражения (4) или первую производную от соотношения (8), что приводит к нулевому значению температуры. Таким

образом, учет парных взаимодействий локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями недостаточен для установления формы истинной спинодали упорядочения.

### Заключение

Развитие модельных представлений об аморфных материалах позволяет установить зависимости параметров модели от скорости прогрева образца и описать экспериментальный массив данных по объемной доле кристаллитов в системе. Полученные формулы были применены для построения поверхности кристаллизации, т.е. зависимости объемной доли кристаллической фазы от температуры и скорости прогрева. С целью установления вида кривых устойчивости аморфного материала было проведено его исследование в приближении среднего поля. Были получены уравнения бинодали и «диффузионной» спинодали, которая лежит в области метастабильных фазовых состояний. Если эффективный коэффициент диффузии становится отрицательной величиной в некотором интервале изменения параметра порядка, то возможным становится явление самосборки структур ввиду феномена «восходящей» диффузии. Для нахождения вида кривой абсолютной неустойчивости необходимо учитывать взаимодействие трех и более локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями.

1. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, УФН **160**, №9, 75 (1990).
2. А.М. Глейзер, Б.В. Молотиллов, Структура и механические свойства аморфных сплавов, Металлургия, Москва (1992).
3. Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов, Д. Матвеев, О. Рыбченко, В. Маслов, В. Ткач, ФТТ **53**, 215 (2011).
4. О.И. Баркалов, Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Институт ФТТ РАН, Черноголовка (2002).
5. Д.А. Калашиник, В.А. Шаповалов, И.В. Шейко, Ю.А. Никитенко, В.В. Якуша, Современная электрометаллургия № 3, 27 (2015).
6. Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Роцин, С.И. Ильин, Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия» № 14, вып. 16, 24 (2011).
7. Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин, Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки **147**, № 2, 80 (2005).
8. Т.Р. Чуева, Дис. ... канд. техн. наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва (2014).
9. Е.Е. Шалыгина, В.В. Молоканов, М.А. Комарова, ЖЭТФ **122**, 593 (2002).
10. С.Ф. Забелин, В.А. Зеленский, Ученые записки ЗабГГПУ. Сер. Физика, математика, техника, технология № 3, 62 (2012).
11. В.А. Хоник, Новые материалы электронной техники: сб. научных трудов, ВПИ, Воронеж (1983), с. 35–39.
12. В.А. Хоник, В.А. Зеленский, ФММ **67**, № 1, 192 (1989).
13. С.Б. Ломов, Т.В. Соколова, М.Ю. Малькова, А.Н. Задиранов, Труды ВИАМ № 2 (50), 18 (2017).
14. А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева, Сб. научн. тр. «Электронная микроскопия и прочность материалов», ИПМ НАНУ, Киев (2010), с. 57.

15. В.К. Носенко, Е.А. Сегиды, А.А. Назаренко, В.В. Максимов, Е.А. Свиридова, С.А. Костыря, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **11**, 57 (2013).
16. В.С. Шумихин, А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, А.А. Беспалый, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **7**, 901 (2009).
17. А.М. Глейзер, Е.Н. Блинова, И.Е. Пермякова, А.О. Чертаева, Известия РАН. Серия физическая **79**, 1288 (2015).
18. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
19. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
20. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, № 4, 66 (2018).
21. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
22. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, ФТВД **27**, № 1, 103 (2017).
23. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер Донецк (2007).

*S.V. Terekhov, V.D. Zaporozhets*

## BOUNDARIES OF THERMAL STABILITY OF AN AMORPHOUS MATERIAL. I. INTERACTION OF PHASES IN THE MEAN-FIELD APPROXIMATION

With the use of the heating rate dependences of model parameters found earlier, the surface of crystallization is built, i.e. the plot of temperature and heating rate dependent volume fraction of crystallites. Thermal stability of an amorphous material is studied in the mean-field approximation. The existence of a «diffusive» spinodal (the spinodal of ordering) in the area of metastable phase states is shown. The existence of the spinodal is explained by instability of the metastable phase with respect to the change of the order parameter within a certain interval of values. Realization of self-assembly of phase areas as a result of «ascending» diffusion becomes possible. This fact is related to that the effective coefficient of diffusion can become negative. It is found that the mean-field approximation is insufficient to establish the type of the boundary of absolute instability.

**Keywords:** amorphous material, order parameter, chemical potential, interaction of phases, Gibbs energy, curves of stability

**Fig. 1.** Surface describing the dependence of the volume fraction of crystalline phase  $x_1$  on temperature  $T$  and speed of heating  $q$

**Fig. 2.** Evaluation of order parameter  $\eta$  at positive ( $a$ ) and negative ( $b$ ) energy of ordering  $W_2$  and varied coefficients:  $k_1 = 0.25$  ( $a$ ) and  $-0.25$  ( $b$ );  $k_2 = -0.55$  (1), 0.0 (2) and 0.55 (3); the red line is function  $y(z) = \tanh z$

**Fig. 3.** Binodal (curve 1) and «diffusive» spinodal (curve 2) in the model of the mean field at  $a = 2 \cdot 10^{-6}$

**Fig. 4.** The type of binodal at varied  $a$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-6}$ , 2 –  $9 \cdot 10^{-2}$ , 3 – 0.3, 4 – 0.6, 5 – 15.0



PACS: 71.23.-k, 73.20.At, 73.40.Gk, 78.40.-q

В.Д. Окунев, Т.А. Дьяченко, В.В. Бурховецкий

## ПРИРОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КЕРАМИКИ

$(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10} = (\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr})_x(\text{In}_2\text{SrO}_4)_y(\text{In}_4\text{SrO}_6)_{100-(x+y)}$   
С СИЛЬНО НЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРОЙ

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

Статья поступила в редакцию 13 июня 2019 года

*Исследованы спектры отражения, пропускания, поглощения и преломления поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  с низкой оптической прозрачностью. Показано, что образцы содержат кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  с прослойками  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . В области малых энергий коэффициент отражения уменьшается с ростом удельного сопротивления образцов при их насыщении кислородом. Изучены возможности классической и квантовой теории для толкования оптических свойств сильно неоднородных сред. С использованием спектров отражения и соотношения классической электродинамики рассчитаны спектральные зависимости коэффициентов преломления  $n(\hbar\omega)$  и поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$  для низкоомного состояния образцов. Результаты сопоставлены с данными, полученными на основе спектров пропускания. Установлено, что расчетные спектры поглощения могут быть интерпретированы в рамках модели, предполагающей перекрытие хвостов плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости с образованием «отрицательной» щели в плотности состояний:  $E_{g_n} = (-0.12) - (-0.47) \text{ eV}$ , обусловленной перекрытием локализованных состояний при сильном разупорядочении структуры образцов. Показано, что наряду с высокой концентрацией дефектов важнейшую роль в размытии края поглощения и сдвиге его в область малых энергий играет зона глубоких акцепторных состояний стронция в основной матричной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Обработка экспериментальных данных позволила определить прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3 \text{ eV}$ , что согласуется с положением одного из основных максимумов в спектре показателя преломления, относящегося к фазе  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Обсуждаются зонная энергетическая диаграмма и роль туннелирования, снижающего энергию для квантовых переходов с участием локализованных и делокализованных состояний.*

**Ключевые слова:** керамика  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , рентгеновский микроанализ, фазовый состав, оптические спектры, классическая электродинамика, зонная энергетическая диаграмма, туннелирование

### Введение

Исследование сильно неоднородных сред обычно сопряжено с колоссальными трудностями, и для установления связи между теми или иными свойст-

вами и конкретными элементами структуры требуются значительные усилия. При этом практически всегда остается открытым вопрос, насколько решаемые проблемы обусловлены самим материалом, и не связаны ли они с особенностями технологии приготовления образцов.

Формирование металлооксидов из смеси различных окислов является одним из традиционных методов получения материалов с новыми свойствами [1,2], однако результат этой процедуры далеко не всегда соответствует ожиданиям. Причины трудностей в прогнозировании электронных, оптических и магнитных свойств синтезируемых веществ в основном понятны. Наиболее сложным оказывается учет последствий образования примесных центров и возникновения новых фаз [3–11]. Если в состав входят два оксида, то результат зависит от их концентраций. При малых (ниже предела растворимости) содержаниях одного из компонентов добавка выступает в качестве примеси. Выше этого предела примесные свойства добавки для матричной фазы сохраняются, но возникают условия для формирования многофазной системы.

С другой стороны, могут возникать существенные искажения структуры уже известных фаз, увеличивая вклад дефектов и участие связанных с ними локализованных состояний в переносе заряда и оптических переходах [12–15]. Очевидно, что нужно учитывать все три основных фактора: особенности в поведении примесей, последствия формирования многофазной системы, природу и механизм образования локализованных состояний, связанных с дефектами.

Влияние локализованных состояний на свойства материалов, как правило, имеет ограниченный характер, поскольку их плотность значительно ниже плотности состояний в разрешенных зонах [16]. Однако и в этом случае увеличение плотности локализованных состояний может привести к существенным изменениям в электронной структуре, вызывающим доминирование прыжковой проводимости, появление примесного поглощения и протяженных хвостов в поглощении при энергиях ниже порога для межзонных оптических переходов [14,17]. Обычно для наблюдения эффектов, связанных с локализованными состояниями, необходимо создавать определенные условия: использовать низкие температуры, высокие давления, выполнять измерения в сильных электрических или магнитных полях, воздействовать на них электромагнитным излучением либо создавать комбинированные условия для эксперимента, проводя, например, измерения при низких температурах и сочетая освещение с сильными полями.

В системах с неупорядоченной структурой (аморфных, стеклообразных и др.) роль локализованных состояний более заметна [12]. Однако и здесь плотность этих состояний ограничивается общим для живой и неживой материи явлением самоорганизации [18]. В неупорядоченных системах для включения данного универсального механизма достаточно наличия сил химической связи и отличной от абсолютного нуля температуры, которые обеспечивают реализацию процессов кластеризации с насыщением валентных связей, ограничивающим плотность локализованных состояний [6,19–24].

Для  $\text{In}_2\text{O}_3$  наиболее интересными в прикладном плане являются образцы с концентрацией электронов выше  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , поэтому влиянию локализованных состояний, связанных с дефектами, не уделяется должного внимания. В то же время наличие образцов с различными типами атомного порядка [25–27] позволяет с успехом вести работы в этом направлении. Например, в [28] показано, что в нанокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  оптическая ширина запрещенной зоны ( $\sim 2.8 \text{ eV}$ ) заметно меньше ширины зоны в монокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $3.7 \text{ eV}$ ). Термическая обработка в атмосфере кислорода или в вакууме позволяет уменьшать или, наоборот, увеличивать концентрацию электронов, изменяя влияние локализованных состояний на электронные и оптические свойства образцов [29,30]. Ионная обработка слоев  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  в процессе роста существенно повышает электропроводность пленки [31], что свидетельствует о значительном влиянии дефектов локальной структуры на свойства материала [32].

Роль поверхности, особенно при наличии нанопустот в объеме образцов, зависит от конкретной микроструктуры и концентрации свободных электронов, ограничивающей ширину слоя пространственного заряда, которая при больших концентрациях не превышает нескольких ангстрем, мало влияя на свойства материала [33]. В то же время в образцах с нанокристаллической структурой площадь удельной поверхности достигает  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  при размере нанокристаллов  $7\text{--}8 \text{ nm}$  [28]. Это приводит к высокой плотности локализованных состояний на поверхности кристаллитов и к уменьшению прозрачности образцов при малых энергиях кванта: величина коэффициента поглощения  $\alpha > (1\text{--}2) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  при  $\hbar\omega = 1.5 \text{ eV}$  [28].

При невысоких концентрациях электронов наличие встроенных электрических полей у поверхности и на границах зерен может вызвать снижение пороговой энергии для межзонных оптических переходов, не связанное с непрямыми переходами. Данный альтернативный механизм поглощения, обусловленный наличием обедненного слоя у поверхности (или на границах зерен) с изменяющимся положением уровня Ферми относительно разрешенных зон, позволяет объяснить большой разброс имеющихся в литературе значений ширины не прямой щели ( $2.1\text{--}2.7 \text{ eV}$ ). В соответствии с оценками [34,35] плотность (донорных) поверхностных состояний равна  $(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Если удельная поверхность с оборванными связями велика, то связанные с ними локализованные состояния существенно влияют на свойства образцов [36–38].

Поры могут служить своеобразными «карманами», в которых концентрируются скопления молекул газа или паров воды, влияющих на оптические свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В обычных условиях нанопустоты заполняются молекулярным кислородом [36]. Существование молекул  $\text{O}_4$ , а также ионов  $\text{O}_4^+$  или  $\text{O}_4^-$  [39] пока не выявлено. В тонких пористых пленках на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  наблюдалось присутствие полосы поглощения  $3100\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$  [40], связываемой авторами с адсорбцией большого количества воды. Влиянием дефектов на

оптические свойства пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  с кубической структурой и размером зерен до 40 nm обусловлено изменение прозрачности от 35 до 85% при длинах волн  $\sim 1100$  nm [41].

Что касается влияния примесей, то лучше всего в литературе отражено их влияние на электрические и магнитные свойства легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  [36,37,42–45]. Изучалось поведение Cr, Mn, Ni, Fe, Sn, Cu, Sr и других примесей. Эти результаты не всегда имеют однозначную интерпретацию и во многом противоречивы, особенно если речь идет о наблюдении ферромагнетизма в нелегированных и слаболегированных образцах [46–49].

Систематические исследования влияния примесей на оптические свойства  $\text{In}_2\text{O}_3$  не проводились. Наиболее подробные данные имеются для олова, создающего мелкие донорные центры, концентрация которых может превышать  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , что значительно увеличивает электропроводность образцов при сохранении оптической прозрачности. Рост оптической ширины запрещенной зоны с повышением концентрации олова связывается с эффектом Бурштейна–Мосса [30,50,51]. Оптическая щель линейно увеличивается с ростом концентрации электронов  $(n_e)^{2/3}$  [50]. В то же время утверждается [52], что легирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  оловом, модифицируя электронную структуру материала, уменьшает оптическое поглощение, связанное с межзонными оптическими переходами. Выбор других примесей кажется случайным. Так, в работах [53,54] показано, что частичное замещение атомов индия атомами иттрия и скандия приводит к увеличению ширины щели; введение же лантана и актиния, наоборот, существенно ее уменьшает.

Для составов  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{In}_{1.5}\text{Ac}_{0.5}\text{O}_3$  получены следующие расчетные значения ширины щелей: 1.28–1.43, 2.20, 1.9, 1.24 и 0.82 eV. Исходя из положения уровня Ферми, сделан вывод о том, что скандий и иттрий создают в  $\text{In}_2\text{O}_3$  глубокие акцепторные состояния. При легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$  таллием щель сужается от  $\sim 3.75$  до  $\sim 3.25$  eV [55]. Отмечается склонность золота к формированию в  $\text{In}_2\text{O}_3$  малых кластеров размером 1.5–2 nm [56]. Показано, что золото заметно увеличивает поглощение в интервале  $\hbar\omega = 1.38\text{--}3.1$  eV. С ростом концентрации золота обнаружено уменьшение оптической ширины запрещенной зоны от 3.45 до 3.41 eV. Весьма интересно поведение ванадия (2–3%) в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [57]. Авторы утверждают, что ионы  $\text{V}^{5+}$  замещают ионы  $\text{In}^{3+}$ . Концентрация электронов при этом достигает  $2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Введение ванадия дает также дополнительный максимум поглощения при  $\hbar\omega = 1.32$  eV.

Значительный интерес представляют работы по исследованию гетеропереходов, особенно в нанокристаллических образцах и в пленках с пористой структурой, в которых существуют большие внутренние поверхности. Так, например, в работе [58] изучалось влияние квантовых точек CdSe на проводимость и фотопроводимость  $\text{In}_2\text{O}_3$  с размером кристаллитов от 7 до 40 nm. Нанокристаллический  $\text{In}_2\text{O}_3$  благодаря своей большой удельной поверхно-

сти может служить чувствительным слоем газовых сенсоров. Образцы показывали высокую фоточувствительность при энергиях кванта  $\sim 2$  eV.

В предлагаемой работе мы показываем, что в отличие от привычной ситуации оптические свойства исследуемых нами поликристаллических образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  во многом определяются поведением локализованных состояний, изменяющих электронную структуру и размывающих край поглощения. Высокая плотность локализованных состояний, сопоставимая с плотностью состояний в валентной зоне и зоне проводимости, обеспечивается модификацией электронной структуры матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  стронцием и большим количеством оборванных связей, сконцентрированных в межкристаллитных границах и на поверхности нанопустот, содержащих кислородные кластеры, активно взаимодействующие со структурой образцов. В связи с этим образцы с пористой структурой и развитой системой нанопустот представляют значительный интерес не только для традиционного направления, связанного с созданием различных датчиков и адсорбционных сенсоров резистивного типа для газоанализаторов, но также для биологии и медицины.

Основное влияние на структуру образцов оказывают группировки с повышенной концентрацией стронция, стимулирующие образование оборванных связей и представляющие две новые фазы. Формирующаяся из нанопор и кислородных кластеров лабиринтная структура, имеющая выход на поверхность, обеспечивает гибкую реакцию свойств образцов на внешние воздействия и изменение параметров окружающей среды. Мы показали, что весьма эффективным методом исследования сильно неоднородных сред является использование соотношений классической электродинамики для получения дополнительной информации при описании сугубо квантовых эффектов, связанных с различными типами межзонных оптических переходов, квантовыми переходами с участием примесных состояний и учетом туннелирования.

## 1. Характеристика образцов и методика эксперимента

Исследованы образцы  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с электронным типом проводимости, спеченные при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. В изучаемой керамике имеется два типа кислорода. Атомарный кислород, входящий в структуру керамики в виде ионов  $\text{O}^{2-}$  в результате высокотемпературного синтеза и диссоциации молекулярного кислорода, весьма стабилен: его вакансии создают мелкие донорные центры, формирующие в спектрах ЭПР сигнал с  $g = 1.875$ , интенсивность которого не изменяется при низкотемпературном отжиге [29].

При отжиге в интервале  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  диссоциация кислорода невозможна, и он входит в образцы в молекулярном виде, образуя систему малых кластеров  $\text{O}_2$  в порах с лабиринтной структурой. Каждая молекула  $\text{O}_2$  имеет по два неспаренных электрона с параллельными спинами, способных насыщать оборванные связи, входя в состав центров, включающих ионизованную молекулу  $\text{O}_2^-$  и насыщенную оборванную связь. Оборванная связь индия

(стронция) отдает кислороду свой электрон, образуя центр с кулоновским взаимодействием положительно заряженной оборванной связи и отрицательно заряженной молекулы кислорода. При релаксации внутренних напряжений молекулы  $O_2^-$  переходят в электронейтральное состояние и легко десорбируются с поверхности пор [36]. После потери кислорода в спектре ЭПР наблюдается линия с  $g = 2$  [29], характерная для оборванных связей [59]. Плотность локализованных состояний в основном обеспечивается управляемым взаимодействием оборванных связей с молекулярным кислородом [29,36,37].

С помощью отжига (в атмосфере кислорода или в вакууме) были получены различные структурные состояния образцов и проведены исследования их состава, структуры и оптических свойств. Электрические свойства керамики определяются прыжковой проводимостью по локализованным состояниям [36,37], поэтому отжиг в атмосфере кислорода при  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  вызывает переход образцов в высокоомное состояние, а последующий отжиг в вакууме при  $T_a < 300^\circ\text{C}$  или старение при комнатной температуре, наоборот, способствуют их переходу в состояние с низким сопротивлением [29]. Все изменения сопротивления обратимы, происходят в результате диффузии кислорода по межкристаллитным границам, реализуются в температурном интервале  $20\text{--}500^\circ\text{C}$ , адекватно характеризуют изменения в структурном состоянии образцов [29].

## 2. Экспериментальные результаты

Результаты исследований оптических спектров образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  с поликристаллической структурой оказались сложными для интерпретации, что потребовало детального изучения их состава и локальной микроструктуры.

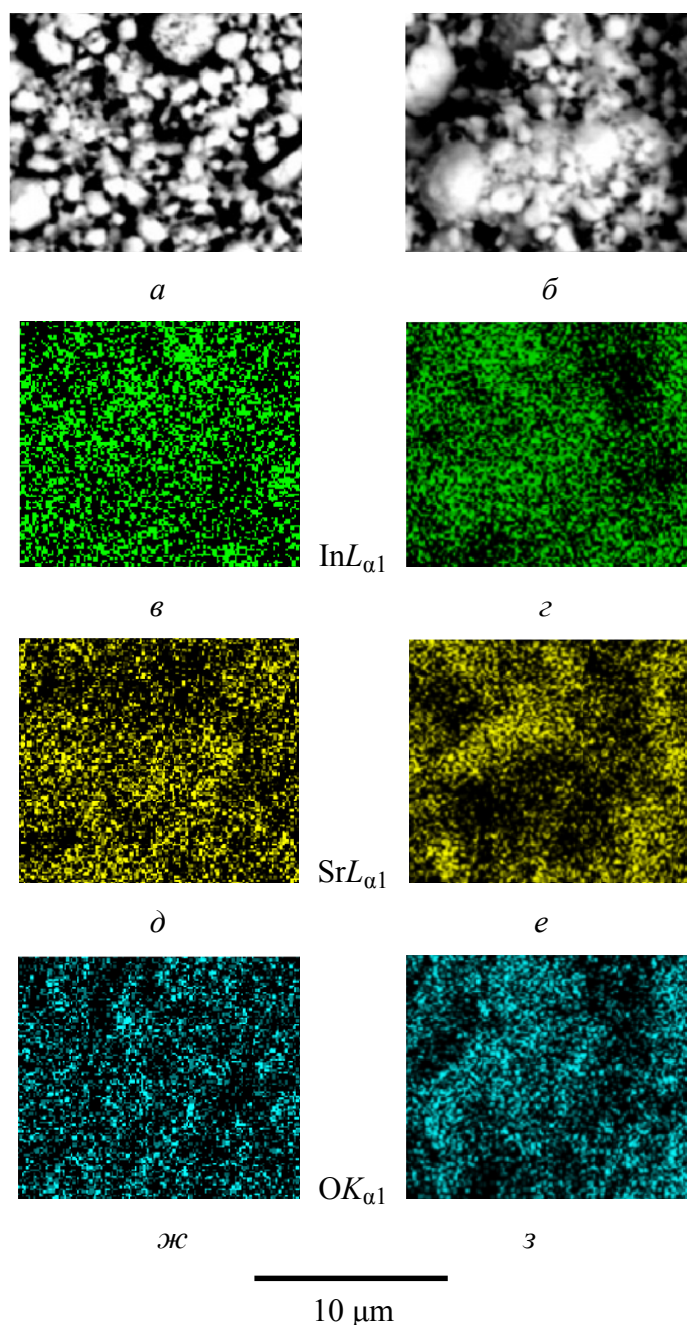
### 2.1. Растровая электронная микроскопия и данные рентгеновского микроанализа

Основные данные о составе и структуре образцов получены методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа в процессе тщательных исследований поверхностей излома. Для образцов с пористой структурой приготовление излома является наиболее приемлемым способом получения чистой поверхности, свободной от загрязнений и изменений в локальном составе. Изучены электронные изображения поверхностей излома и их вид в характеристических рентгеновских лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$ .

Электронные изображения демонстрируют наличие характерной гранулированной среды (рис. 1,а), размеры гранул изменяются от 0.2 до 3  $\mu\text{m}$ . Изображения этого же участка в лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$  приведены на рис. 1,б,д,ж. Гораздо реже наблюдаются участки с более неоднородной структурой (рис. 1,б). Изображения такого участка в характеристических рентгеновских лучах даны на рис. 1,з,е,з.

Как видно из рис. 1, картины поверхностей излома в лучах  $\text{In}L_{\alpha 1}$ ,  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  и  $\text{OK}_{\alpha 1}$  мало похожи на их электронные изображения: наблюдается иной мас-

штаб неоднородностей, очевидно, прямо связанный с соответствующими кристаллитами и мало зависящий от рельефа поверхностей гранул, наблюдаемых в их электронных изображениях.



**Рис. 1.** Вид поверхностей излома образцов: *a*, *б* – электронные изображения; *в–з* – те же поверхности в характеристических рентгеновских лучах

Измерения концентрации индия и стронция в большом количестве точек показали, что состав образцов в среднем соответствует номинальному  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , но в чистом виде эти окислы не встречаются. Присутствуют

два основных типа кристаллитов, различающихся концентрацией стронция, и расположенные на их границах тонкие прослойки. Основной тип определенно связан с фазой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной стронцием:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Эти кристаллиты идентифицировали по распределению интенсивности излучения  $\text{In}L_{\alpha 1}$  (рис. 1, в, з). Кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  содержат от 0.5 до 2% стронция. Кристаллиты другого типа выявляются по распределению интенсивности излучения  $\text{Sr}L_{\alpha 1}$  (рис. 1, д, е). Согласно измерениям вероятная химическая формула для них имеет вид  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Состав тонких прослоек на границах зерен соответствует химической формуле  $\text{In}_4\text{SrO}_7$ . Учитывая высокую концентрацию оборванных связей в межкуристаллитных границах, эту формулу для прослоек следует переписать в виде  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ .

Из сравнения картин поверхностей излома в характеристических рентгеновских лучах (рис. 1, в–з) с их электронными изображениями на рис. 1, а, б ясно, что сами гранулы, их размеры и характер распределения в образцах не оказывают заметного влияния на локальную микроструктуру, поскольку гранулы возникают на конечной стадии спекания керамики в процессе объединения отдельных кристаллитов. Отдельные гранулы могут содержать до  $10^3$ – $10^4$  кристаллитов различного состава.

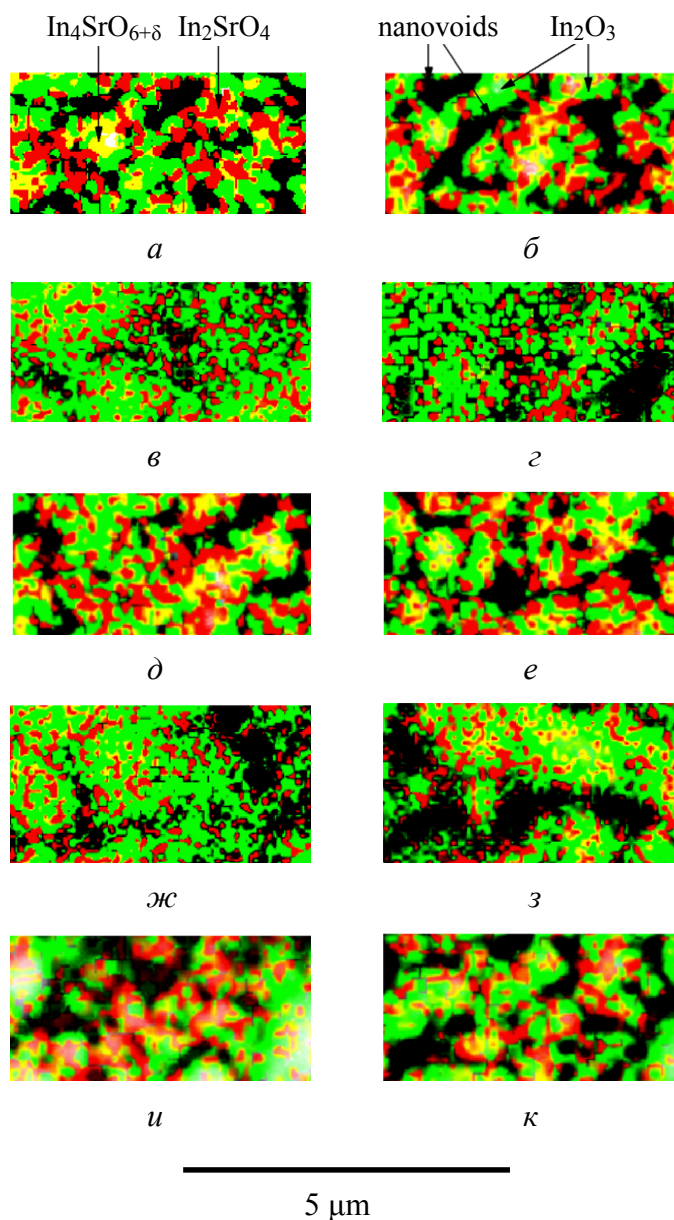
Изучая изображения излома в характеристических лучах (рис. 1, в–е), сложно выявить относительное расположение группировок различного состава. Полную картину можно получить при совмещении изображений. Основные наблюдающиеся конфигурации представлены набором фрагментов на рис. 2. Видно, что имеется тенденция в расположении кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  вокруг зерен  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ . Согласно измерениям размеры зерен  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  изменяются в основном в пределах 1000–3000 Å, достигая иногда значений 5000–6000 Å. Поперечный размер кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в несколько раз меньше. Прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , показанные желтым цветом, стремятся располагаться между кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , выполняя роль переходного (буферного) слоя. На рис. 2 выявляются два вида кристаллитов  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ : похожие на пятна представляют собой поверхности этих прослоек, через которые проходит разлом, однако значительная часть изображений показывает поперечные сечения тонких оболочек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , покрывающих кристаллики  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ .

Важнейшую роль играют нанопустоты и каналы (преимущественно внутри гранул) с размерами от нескольких десятков до нескольких тысяч ангстрем, которые образуют сложную лабиринтную структуру, обеспечивающую обмен кислородом с окружающей средой. Из-за наличия перегородок процесс обмена лимитируется диффузией [29]. Кластеры кислорода в нанопустотах больших размеров определяют магнитные свойства образцов при низких температурах [37].

Входящий в состав керамики оксид стронция при спекании керамики активно разрыхляет структуру образцов, обеспечивая формирование локали-



зованных состояний гигантской плотности, непосредственно выявляющихся в оптических спектрах.



**Рис. 2.** Примеры распределения кристаллитов  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  (показаны красным цветом) в основной матрице  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  (зеленого цвета). Распределение прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  показано желтым цветом, нанопустоты – черным

## 2.2. Оптические свойства

Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником с оптической шириной запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}} = 3.75 \text{ eV}$ . Интерес к оптическим свойствам оксида индия и его широкое использование в самых разнообразных приборах и устройствах оптоэлектроники обусловлены уникальным сочета-

нием оптической прозрачности и высокой электропроводности [34,57,60–62]. Прозрачные проводящие оксиды, которые могут одновременно использоваться в качестве прозрачного окна и проводящего контактного слоя, известны уже более столетия [63,64]. Эти оксиды широко применяются в светоизлучающих диодах, солнечных преобразователях и устройствах отображения информации, где они в настоящее время вообще незаменимы.

Один из основных подобных материалов, в частности  $\text{In}_2\text{O}_3$ , существует в трех структурных состояниях [65]. Его электронная структура, интенсивно исследуемая в течение многих десятилетий, до сих пор остается не до конца ясной. Ввиду наличия поглощения при энергиях ниже края фундаментального поглощения длительное время считалось, что форма края поглощения обусловлена участием как прямых, так и непрямых межзонных переходов. Первые измерения параметров образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$  с монокристаллической структурой выполнены полвека назад [66]. Было показано, что прямые оптические переходы осуществляются через щель шириной  $E_g^{\text{dir}} = 3.75 \text{ eV}$ ; непрямые переходы реализуются через щель  $E_g^{\text{indir}} = 2.619 \text{ eV}$  при участии фононов с энергией  $0.069 \text{ eV}$ .

Одновременно со стремлением иметь надежные экспериментальные данные много внимания уделялось расчетам зонной структуры. Трудность расчетов связана со сложной структурой  $\text{In}_2\text{O}_3$  [65,67], содержащей 40 атомов в элементарной ячейке. Искажения решетки могут привести к радикальным изменениям в электронной структуре образцов [65]. Наряду с данными, близкими к экспериментальным результатам, в литературе можно найти самые разные величины щелей для прямых разрешенных переходов:  $0.9 \text{ eV}$  [68],  $0.8 \text{ eV}$  [67],  $\sim 1$  и  $\sim 1.5$  [52],  $0.93 \text{ eV}$  [34],  $1.1 \text{ eV}$  [65],  $1.12 \text{ eV}$  [69],  $0.79 \text{ eV}$  [70]. Длительное время участие непрямых переходов в поглощении не подвергалось сомнению, однако со временем накопилось много противоречий.

В 2008 г. была опубликована работа [71], в которой при сопоставлении результатов фотоэлектронной спектроскопии с расчетами было показано, что природа поглощения при энергиях ниже  $E_g^{\text{dir}}$  не связана с непрямими переходами, а обусловлена тем, что фундаментальная щель ( $2.89 \text{ eV}$ ) на  $0.8 \text{ eV}$  меньше оптической ширины запрещенной зоны ( $3.7 \text{ eV}$ ). При этом оптические переходы с участием состояний, расположенных у вершины валентной зоны, запрещены правилами отбора, что резко уменьшает вероятность оптических переходов. Оптическая ширина запрещенной зоны в монокристаллическом  $\text{In}_2\text{O}_3$  определяется переходами электронов не с потолка валентной зоны, а с нижележащей по энергии подзоны в зону проводимости. Эти выводы были подтверждены в [35] и [72].

В [35] получено хорошее согласие теории с результатами измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и показано отсутствие каких-либо признаков наличия не прямой щели. Согласно экспериментальным данным ширина прямой щели для кубической и ромбоэдрической структур равна со-

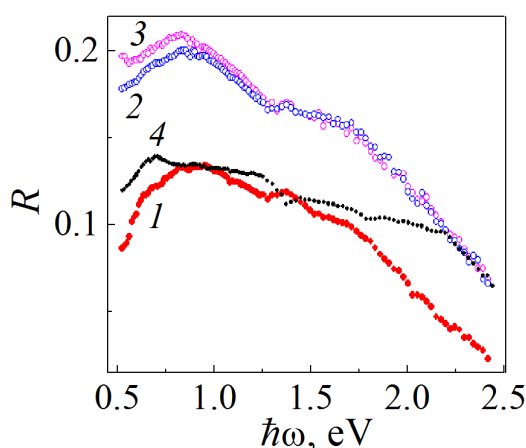
ответственно 2.93 eV (теория дает значение 3.1 eV) и 3.02 eV (при расчетном значении ширины щели 3.26 eV). Однако до сих пор появляются публикации, в которых авторы отстаивают участие непрямых переходов в  $\text{In}_2\text{O}_3$  [73].

Прозрачность исследуемых нами образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  оказалась крайне низкой, и основная информация об их оптических свойствах была получена из измерений спектров отражения. В дальнейшем для проверки основных результатов исследованы спектры пропускания и полученные на их основе спектры поглощения тонкой (55  $\mu\text{m}$ ) пластинки.

### 2.2.1. Спектры отражения и преломления

Как было показано ранее [29], структурное состояние исследуемых образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  адекватно характеризуется величиной их удельного сопротивления  $\rho$ , и при выборе образцов для оптических измерений мы также исходили из этой величины.

Спектры отражения  $R(\hbar\omega)$  имеют вид кривых с размытым максимумом при энергии  $\hbar\omega \approx 0.75\text{--}0.9$  eV, положение которого мало зависит от состояния керамического образца (рис. 3). Кроме него видны еще два максимума, что свидетельствует о неоднородном состоянии керамики. Второй максимум при  $\hbar\omega = 1.35\text{--}1.37$  eV выражен явно, а третий, наблюдающийся в интервале  $\hbar\omega \approx 1.5\text{--}2$  eV, сильно размыт.



**Рис. 3.** Спектры отражения образцов  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  с различным удельным сопротивлением  $\rho_{293\text{K}}$ ,  $\Omega\cdot\text{cm}$ : 1 –  $10^5$ , 2 –  $5.7\cdot 10^2$ , 3 –  $2.8\cdot 10^2$ . Кривая 4 показывает спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$ ,  $\rho = 3\cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$

С уменьшением удельного сопротивления образцов коэффициент отражения увеличивается во всем исследуемом интервале  $\hbar\omega$ , но форма спектра в основном сохраняется (рис. 3). Значения коэффициентов отражения соответствуют известным параметрам для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [50]. Наиболее значительные изменения наблюдаются в области  $\hbar\omega < 1.2$  eV, особенно чувствительной к изменению электропроводности образцов. В то же время видно, что изменения затрагивают и видимый диапазон спектра  $\hbar\omega = 1.5\text{--}2$  eV, в котором увеличение коэффициента отражения происходит с изменением формы спектра.

Наблюдающиеся изменения в спектрах можно описать в рамках классической электродинамики. Как известно [74,75], коэффициент отражения  $R$

можно выразить через показатель преломления  $n$ , магнитную проницаемость  $\mu$  и показатель поглощения  $k$ :

$$R_m = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2}. \quad (1)$$

Зависящие от частоты величины  $n(\omega)$  и  $k(\omega)$  определяют комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , где  $\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$  и  $\varepsilon_2(\omega) = 2nk$ . Значения  $n$  обычно получают из экспериментальных данных для  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  [76].

В диэлектриках  $\mu = 1$ ,  $k = 0$ , и тогда (1) упрощается:

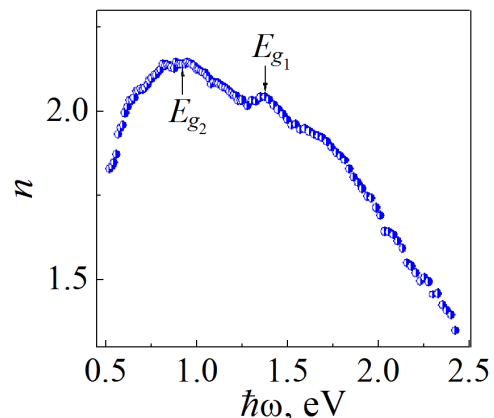
$$R_i = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}, \quad (2)$$

откуда можно определить показатель преломления

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}. \quad (3)$$

Считая, что при отжиге в атмосфере кислорода образец переходит в состояние идеального диэлектрика, а также используя формулу (3) и кривую  $R = f(\hbar\omega)$  на рис. 3 для образца с удельным сопротивлением  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , находим спектральную зависимость коэффициента преломления (рис. 4). Максимальное значение  $n = 2.15$  согласуется со значениями  $n = 2.25\text{--}2.35$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  [50]. По другим данным [31],  $n = 1.99\text{--}2.05$  для  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ . В работе [68] расчетное значение  $n = 2.15$  eV, а полученное из эксперимента  $n = 2.35$  eV.

В соответствии с анализом дисперсионных соотношений положение максимума в спектре преломления  $n(\hbar\omega)$  на рис. 4 характеризует ширину оптической щели [75,77]. Для исследуемых образцов основной максимум находится при  $\hbar\omega = 0.8\text{--}0.9$  eV. В спектре  $n(\hbar\omega)$  отчетливо виден второй максимум при  $\hbar\omega \sim 1.35$  eV. Его (при распространении выводов [77] на многофазное состояние) можно определенно связать с наличием второй щели. Учитывая, что электропроводность образцов определяется локализованными состояниями [37], вероятность образования которых выше всего в  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с наиболее дефектной структурой, этой фазе следует приписать меньшую



**Рис. 4.** Спектр показателя преломления, полученный для диэлектрического ( $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) состояния образца, насыщенного кислородом при  $T_a = 570$  К

щель:  $E_{g_2} = 0.8\text{--}0.9\text{ eV}$ . Судя по характеру распределения прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  на рис. 2, эта фаза не является сплошной, но отдельные кристаллиты могут взаимодействовать друг с другом с помощью туннельных связей, что при наличии электрических полей обеспечивает реализацию прыжковой проводимости [37]. Щель  $E_{g_1} \sim 1.35\text{ eV}$  мы связываем с кристаллитами  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , занимающими 20–25% объема образцов. Сильно размытый максимум  $n(\hbar\omega)$  в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.2\text{ eV}$ , как мы покажем далее, характеризует участие туннелирования в оптических переходах. Слабая особенность в спектре  $n(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 0.7\text{ eV}$  обусловлена непосредственным влиянием локализованных состояний.

### 2.2.2. Спектры оптического поглощения

Если считать, что при насыщении кислородом образец приближается к состоянию идеального диэлектрика ( $k = 0$ ), то в соответствии с соотношениями (1), (2) находим разницу коэффициентов отражения проводящего  $R_m$  и диэлектрического  $R_i$  состояний:

$$\Delta R = R_m - R_i = \frac{(n - \mu)^2 + k^2}{(n + \mu)^2 + k^2} - \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} = \frac{k^2 4n}{[(n + 1)^2 + k^2](n + 1)^2} \approx \frac{k^2 4n}{(n + 1)^4},$$

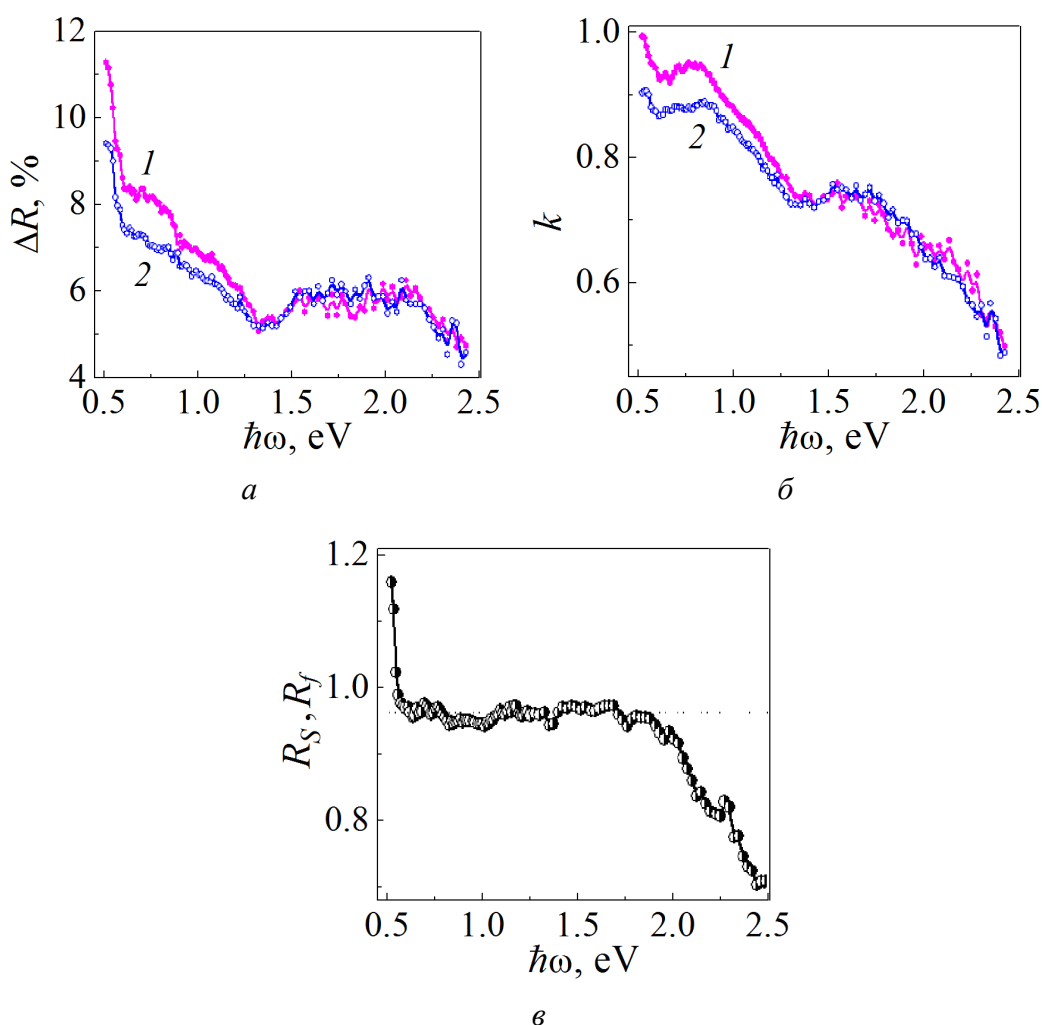
откуда можно определить показатель поглощения  $k$ :

$$k = (\Delta R)^{1/2} \frac{(n + 1)^2}{2n^{1/2}}. \quad (4)$$

Спектральные зависимости изменений коэффициента отражения  $\Delta R = f(\hbar\omega)$ , полученные из данных на рис. 3, представлены на рис. 5,а. На этом рисунке выявляются два спектральных интервала:  $\hbar\omega = 0.5\text{--}1.35$  и  $1.4\text{--}2.5\text{ eV}$ . Область  $\hbar\omega = 0.5\text{--}0.9\text{ eV}$  имеет максимальную чувствительность к величине  $\rho$ , подтверждая предположение о ее связи с фазой  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . Из рисунка видно, что разница в величине  $\Delta R$  между состояниями образца с различными значениями  $\rho$  быстро убывает с увеличением  $\hbar\omega$ . Область  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5\text{ eV}$ , в которой параметры  $\Delta R$  и  $k$  слабо меняются с изменением сопротивления, связана с туннелированием между кристаллитами различного типа и с участием оптических переходов в крупных зернах фазы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ . Эта область оказывает меньшее влияние на изменения электрических и оптических свойств с изменением концентрации кислорода в образцах. Во всей области  $\hbar\omega = 0.5\text{--}2.5\text{ eV}$  значительный вклад дают локализованные состояния, контролирующие электропроводность образцов [37].

Выводы о связи рассмотренных спектральных интервалов с соответствующими фазами подтверждаются сравнением спектров отражения от поверхности излома и после ее шлифовки (рис. 5,б). Наиболее мелкими, как

было показано в подразделе 2.1, являются прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ . При шлифовке они легко входят во все поры, увеличивая долю поверхности, занимаемой этими частицами, и, как следствие, увеличивая соотношение  $R_S/R_f$  при  $\hbar\omega < 0.6$  eV. В интервале  $\hbar\omega = 0.6\text{--}1.9$  eV значения  $R_S/R_f$  не изменяются и близки к единице. При  $\hbar\omega > 1.9$  eV величина  $R_S/R_f$  начинает существенно уменьшаться, поскольку крупные кристаллики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , образующиеся при шлифовке излома, не могут войти в мелкие поры, тем самым сокращая долю поверхности, покрытую кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ .



**Рис. 5.** Проявления многофазности в оптических спектрах образцов: *а* – разница между коэффициентами отражения для проводящего  $R_m$  и диэлектрического  $R_i$  состояний,  $\Omega\cdot\text{cm}$ : 1 –  $\Delta R = R(2.8\cdot 10^2) - R(10^5)$ , 2 –  $\Delta R = R(5.7\cdot 10^2) - R(10^5)$ ; *б* – спектры показателя поглощения для двух состояний образца с дефицитом кислорода и различной величиной удельного сопротивления  $\rho$ ,  $\Omega\cdot\text{cm}$ : 1 –  $2.8\cdot 10^2$ , 2 –  $5.7\cdot 10^2$ ; *в* – спектральная зависимость отношения коэффициента отражения от поверхности шлифа  $R_S$  к коэффициенту отражения от поверхности излома  $R_f$  для низкоомного ( $\rho \approx 5\cdot 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ ) образца

Еще одним подтверждением описанной связи обнаруженных фаз с особенностями в спектрах может служить спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  после старения, в котором концентрации фаз  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  в четыре раза меньше по сравнению с содержанием этих фаз в  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . Он представлен кривой 4 на рис. 3. Видно, что для данной кривой коэффициенты отражения в интервале  $\hbar\omega = 0.5\text{--}1.9\text{ eV}$  существенно меньше по сравнению со значениями  $R$  для кривых 2, 3, относящихся к  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . В то же время при больших  $\hbar\omega$  кривые 2–4 на рис. 3 сближаются.

Спектры показателя поглощения  $k(\hbar\omega)$  (рис. 5,б), рассчитанные в соответствии с формулой (4) при подстановке в нее значений  $n(\hbar\omega)$  и  $\Delta R(\hbar\omega)$ , согласно данным на рис. 4 и 5,а подтверждают наличие всех трех фаз в образцах. Интервал  $\hbar\omega < 1.35\text{ eV}$  на рис. 5,б, как и спектры  $\Delta R(\hbar\omega)$  на рис. 5,а, чувствителен к величине сопротивления и соответственно к содержанию кислорода в образцах. В то же время при  $\hbar\omega > 1.4\text{ eV}$  величины  $k$ , в пределах ошибки измерений, для исследуемых состояний не различаются.

Для полупроводников и диэлектриков более привычны спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$ . Величины  $k$  и  $\alpha$  связаны между собой соотношением

$$\alpha = \frac{4\pi k}{n\lambda}, \quad (5)$$

где  $\lambda$  – длина волны. Это позволяет представить спектры оптического поглощения в привычном для полупроводников и диэлектриков виде (рис. 6,а). Здесь выявляются оба спектральных интервала, которые можно связать с двумя основными группами электронных состояний. Учитывая форму спектров, можно определенно говорить о наличии двух основных краев поглощения. Их положения (в согласии с результатами анализа дисперсионных соотношений [77]) соответствуют положениям двух основных максимумов в спектре показателя преломления на рис. 4.

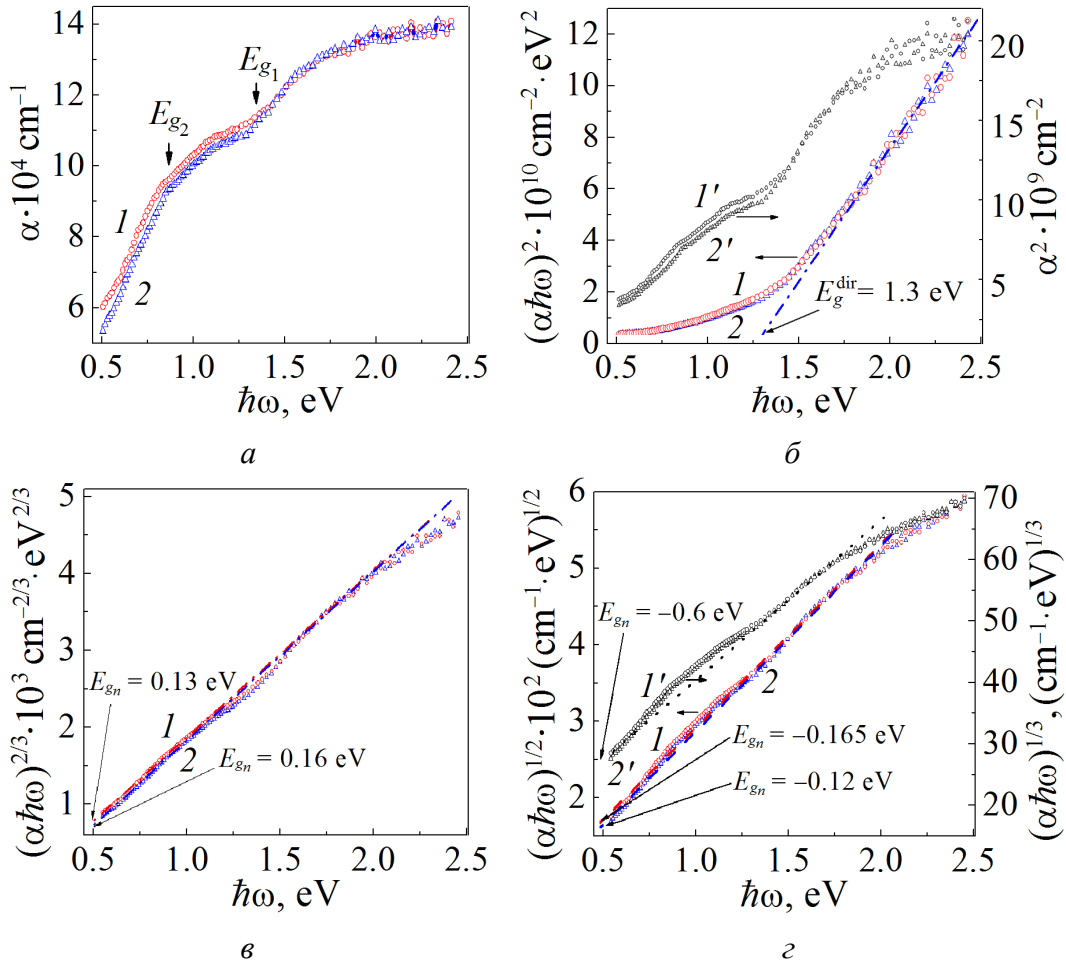
Значения основных щелей  $E_{g_1}$  и  $E_{g_2}$  в 2–3 раза меньше собственных исходным материалам  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$ . Оба края поглощения сильно размыты, что затрудняет анализ возможных механизмов оптических переходов, вынуждая рассматривать последовательно известные механизмы поглощения с различной функциональной зависимостью коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии кванта  $\hbar\omega$  [13,16,17,75,78]. Используя значения  $\alpha$  для кривых на рис. 6,а и зависимости  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  для прямых межзонных переходов:

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (6a)$$

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (6б)$$

мы обнаружили прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3\text{ eV}$  (рис. 6,б), которая соответствует значению  $E_{g_1}$ , определенному по положению максимума в спектре  $n(\hbar\omega)$  на

рис. 4. В литературе рассматриваются две версии зависимости  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  – соотношения (6а) и (6б). Первая наблюдается в основном в случае резкого края оптического поглощения и не содержит в знаменателе  $\hbar\omega$ . Вторая, с  $\hbar\omega$  в знаменателе, востребована, когда край поглощения оказывается размытым. Как видно из рис. 6,б, для исследуемых образцов с экспериментом лучше согласуется вторая версия, описываемая соотношением (6б).



**Рис. 6.** Спектры оптического поглощения двух низкоомных образцов с дефицитом кислорода, полученные на основе спектров отражения (а), и те же спектры, перестроенные в координатах, соответствующих прямым разрешенным (б), прямым запрещенным (в) и непрямым (г) переходам

В области меньших  $\hbar\omega$  соответствие эксперимента с теорией улучшается с увеличением показателя степени  $\xi$  в зависимости  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^\xi$ . Так, для прямых запрещенных переходов, которые удовлетворяют соотношению

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\hbar\omega}, \quad (7)$$



экспериментальные зависимости  $\alpha(\hbar\omega)$  для спектрального интервала  $\hbar\omega < 1.7$  eV согласуются с формулой (7) (рис. 6,в). Однако значения  $E_{g_n} = 0.13$  и  $0.16$  eV для обоих низкоомных образцов оказываются слишком малы, выходя за пределы исследуемого интервала  $\hbar\omega$ . То же самое можно сказать и о функции

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}, \quad (8)$$

которая с успехом используется для интерпретации непрямых межзонных оптических переходов. Из зависимостей  $\alpha = f(\hbar\omega)$  на рис. 6,г видно, что значения  $E_{g_n}$  для кривых 2 и 1 оказываются отрицательными: соответственно  $-0.12$  и  $-0.165$  eV.

Следует отметить, что аналогичная функция с успехом применяется и для описания спектров оптического поглощения аморфных и стеклообразных полупроводников, для которых понятия «прямые» и «непрямые» оптические переходы вообще трудно определить. В этом случае анализ экспериментальных спектров оптического поглощения обычно проводится с использованием универсального соотношения

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega}. \quad (9)$$

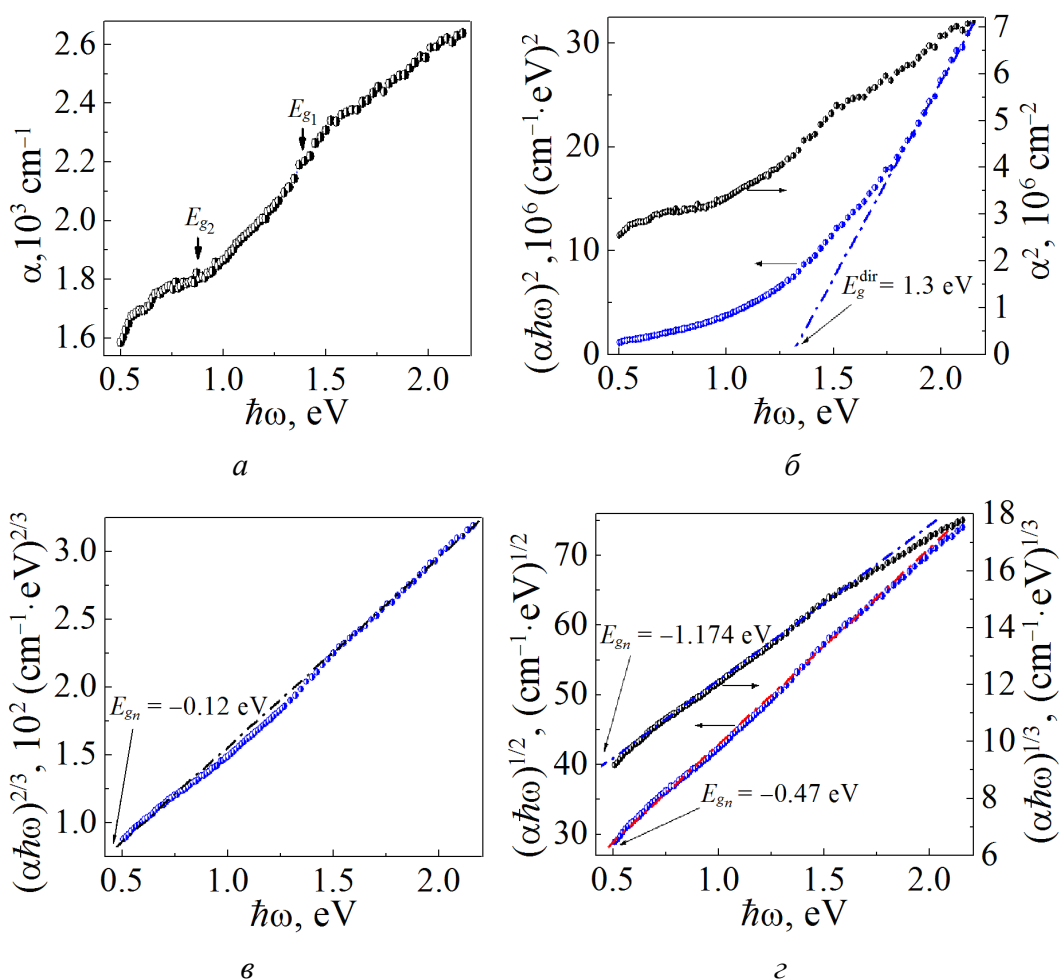
Здесь  $B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{nC\delta E}$  (где  $\delta E$  – ширина зоны локализованных состояний,  $C$  – скорость света),  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны [12]. Величина  $B$  является одной из фундаментальных характеристик веществ с неупорядоченной структурой и мало зависит от конкретного материала:  $B = (4-8) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ . При аппроксимации экспериментальных данных соотношением (9) (рис. 6,г) величина  $B \approx 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$ , т.е. на порядок меньше, что обусловлено большой шириной зоны локализованных состояний  $\delta E$ .

В некоторых случаях [12] спектры поглощения материалов с разупорядоченной структурой лучше описываются не соотношением (9), а формулой

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^3}{\hbar\omega}. \quad (10)$$

Но из сравнения двух кривых на рис. 6,г видно, что переход от зависимости (9) к (10) не дает положительного результата. Таким образом, необходимо делать выбор между формулами (7) и (9), используя максимальные отклонения данных от их линейных аппроксимаций на рис. 6,в и г. Эти отклонения оказались равными 3.7% для кривой 1 и 2.9% для кривой 2 на рис. 6,г. В то же время на рис. 6,в они в 1.6–3 раза больше: 5.8 и 6.5% для тех же зависимостей 1 и 2. И выбор, следовательно, необходимо делать в пользу соотношений (8), (9), описывающих непрямые переходы или же спектры аморфных веществ.

Ввиду высоких значений удельного сопротивления образцов лишено всякого смысла объяснять наблюдающееся поглощение непрямыми переходами через щель шириной всего 0.13–0.16 eV и, тем более, через «отрицательную» щель  $E_{gn} = (-0.12) - (-0.165)$  eV. Поэтому целесообразно связывать «отрицательную» щель с межзонными оптическими переходами с участием локализованных состояний. Модель Мотта [12] со спектральной зависимостью  $\alpha(\hbar\omega)$ , подобной (9), такую возможность не отвергает. Вид кривых 1, 2 на рис. 6,2 показывает, что невозможно выделить вклад локализованных состояний в поглощение и точно определить обе рассмотренные щели.



**Рис. 7.** Спектры оптического поглощения, полученные на основе спектра пропускания низкоомного ( $\rho_{293\text{K}} = 2.3 \cdot 10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) образца толщиной 55  $\mu\text{m}$  (а), и те же спектры, перестроенные в координатах, соответствующих прямым разрешенным (б), прямым запрещенным (в) и непрямым (г) переходам

Эти результаты качественно согласуются с анализом спектров поглощения, полученных на основе спектров пропускания при использовании известной связи между пропусканием  $t$ , коэффициентами отражения  $R$  и поглощения  $\alpha$  [17]:

$$t = \frac{(1-R)^2 \left[ 1 + (\lambda\alpha / 4\pi n)^2 \right]}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}, \quad (11)$$

где  $n$  – действительная часть коэффициента преломления,  $d$  – толщина образца. Значения  $n$  и  $R$  были взяты из приведенных выше экспериментальных данных.

Представленные на рис. 7 спектры поглощения в тех же координатах, что и на рис. 6, имеют и похожие особенности. Так, в спектре поглощения, перестроенном в координатах  $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ , выявляется прямая щель шириной 1.3 eV (рис. 7,б). Соответствующая прямым «запрещенным» переходам щель оказывается отрицательной:  $E_{g_n} = -0.12$  eV (рис. 7,в). Для непрямых переходов или, точнее, для межзонных оптических переходов с участием локализованных состояний  $E_{g_n} = -0.47$  eV (рис. 7,г). При сопоставлении кривых на рис. 7,в и г предпочтение следует отдать координатам  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ . Кривая на рис. 7,г, демонстрирующая щель  $E_{g_n} = -0.47$  eV, представляет собой наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных для модели, описывающей оптическое поглощение сильно разупорядоченной среды.

### 3. Обсуждение результатов

В исследуемой керамике концентрации  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SrO}$  существенно выше пределов взаимной растворимости. Ионный радиус стронция ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.120$  nm) на 30% больше ионного радиуса индия ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.092$  nm), катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$  различаются также и зарядовым состоянием, но ожидаемой склонности индия и стронция к формированию различных ближних порядков, свойственных бинарным соединениям  $\text{SrO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , не наблюдается. В результате спекания керамики  $\text{In-Sr-O}$  реализуется неоднородное распределение стронция и индия по объему образцов с образованием трех фаз, в которые входят как индий, так и стронций, при сохранении доминирующей роли индия. Основная фаза представлена кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$ , занимающими 70–75% объема образцов. Кристаллиты другого типа  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в несколько раз меньше по размеру и занимают около 20–25% объема. В зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$  растворимость стронция, как показали измерения, не превышает 2%. Кроме матричной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и группировок  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  на границах зерен образуются тонкие прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с промежуточной концентрацией стронция и большим количеством оборванных связей, играющие роль переходного слоя между кристаллитами  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Учитывая высокую концентрацию оборванных связей в  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , кислородный индекс полагаем равным не 7, а  $6 + \delta$ . По величине электропроводности эти фазы можно расположить следующим образом:  $\sigma(\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}) > \sigma(\text{In}_2\text{SrO}_4) > \sigma(\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO})$ . Важную роль играют также нанопустоты, обеспечивающие обмен кислородом с окружающей средой и активно влияющие на свойства образцов [36,37].

В оптических спектрах в явном виде проявляются только две фазы:  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Поскольку достоверные данные о механизмах межзонных переходов в них отсутствуют, для анализа результатов нами использованы несколько наиболее известных механизмов оптического поглощения. Обработка данных по формулам (6)–(10) демонстрирует значительное влияние локализованных состояний на оптические спектры, выявляя только одну прямую щель  $E_g^{\text{dir}} = 1.3 \text{ eV}$  (рис. 6,б и 7,б), согласующуюся с положением максимума  $E_{g_1}$  в спектре показателя преломления (рис. 4).

Главная сложность в интерпретации результатов связана с отсутствием в спектрах прямых данных об основной матричной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ . В связи с этим возникает необходимость обратить внимание на размытый максимум в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5 \text{ eV}$  (справа от максимума  $E_{g_1}$  на рис. 4). Очевидно, что он связан с соответствующими максимумами в спектрах на рис. 5. Однако, если эти аномалии отнести к фазе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ , то трудно понять, почему найденная щель шириной  $1.5\text{--}2.3 \text{ eV}$  (точнее ее можно определить лишь в спектрах  $\Delta R(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$  на рис. 5) вдвое меньше оптической ширины запрещенной зоны нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Понять причину этого невозможно без учета природы примесных и дефектных состояний в исследуемых образцах. Ключевой оказывается роль стронция в  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

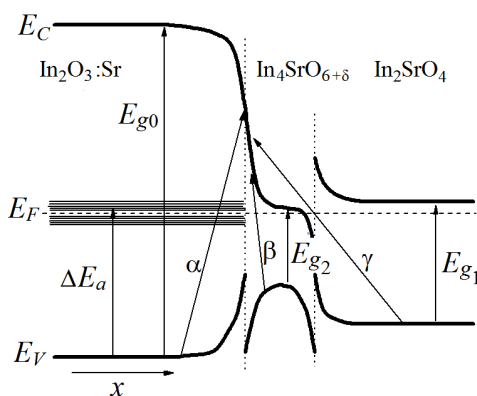
Электропроводность нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  лимитируется концентрацией вакансий кислорода, действующих как донорная примесь (каждая вакансия поставляет в зону проводимости два электрона), обеспечивая электронный тип проводимости и высокую электропроводность образцов [70]. Однако в нашем случае величина  $\sigma$  даже наиболее низкоомных образцов на 4–5 порядков ниже минимума металлической проводимости, что обусловлено коренной перестройкой электронной структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Прямых данных об энергии ионизации примесных состояний стронция в  $\text{In}_2\text{O}_3$  нет. В соответствии с общепринятыми представлениями полагаем, что стронций образует в  $\text{In}_2\text{O}_3$  глубокие акцепторные состояния, поскольку до сих пор мелкие акцепторы в  $\text{In}_2\text{O}_3$  не обнаружены. Трудности в приготовлении образцов  $\text{In}_2\text{O}_3$  с дырочной проводимостью известны с давних пор [66] и обусловлены особенностями электронной структуры этого материала [67]. Считая, что 1–2% стронция достаточно для полной компенсации донорных состояний в зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , получаем сильнолегированный и сильнокомпенсированный полупроводник с высоким удельным сопротивлением. Энергия ионизации глубоких акцепторных состояний  $\delta\varepsilon \gg kT$ , и точная компенсация здесь не нужна. Это подтверждается прямыми экспериментами [79], которые показывают, что с повышением концентрации стронция от 0 до 1% удельное сопротивление увеличивается на 3–4 порядка, наглядно иллюстрируя процесс компенсации донорных состояний. Концентрация кислородных вакансий в объеме зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$  находится в пределах 0.5–1%.

Как известно [14], электронная структура сильнолегированного и сильнокомпенсированного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала может использоваться в качестве приемлемой модели аморфного полупроводника. Основная матричная фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$ , занимающая около 3/4 объема образцов (т.е. заведомо выше порога протекания) и содержащая до 2% стронция, полностью соответствует данному критерию. Наличие двух других фаз –  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , лишь усиливает такое соответствие. И поэтому не случайно, что лучшим приближением для описания спектров поглощения являются формулы (8) и (9), применяемые обычно для интерпретации оптических спектров аморфных полупроводников. Очевидно, что не прямые оптические переходы, тем более через «отрицательную» щель, к этому отношения не имеют.

Считаем, что при объяснении полученных результатов следует с осторожностью относиться к возможности опираться на результаты расчета зонной структуры, которые дают малые ( $< 1.5$  eV) значения прямой щели для  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Наблюдающиеся в эксперименте аномалии в спектрах при энергиях кванта существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$ , подобные слабому максимуму в поглощении при  $\hbar\omega = 1.4\text{--}1.6$  eV [80], мы связываем с локализованными состояниями и предлагаем более реалистичную концепцию. Она основана на том, что зона глубоких акцепторных состояний стронция фиксирует уровень Ферми в кристаллитах матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 8), существенно модифицируя ее электронную структуру. Благодаря этому в поглощении могут участвовать оптические переходы (указаны стрелками) с энергиями, значительно меньшими оптической ширины запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_g^{\text{opt}}$ ).

Выявляющуюся в спектрах оптического поглощения прямую щель 1.3 eV (рис. 6,б и 7,б) мы связываем с фазой  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , не без оснований полагая, что именно она ответственна за электронную проводимость образцов. Это обусловливает близость уровня Ферми к зоне проводимости на зонной диаграмме (рис. 8). Как видим, фазе  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  также приписывается электронная проводимость: в электронейтральном состоянии каждая оборванная связь индия (стронция) содержит по неспаренному электрону, который имеет возможность участвовать в прыжковой проводимости [37]. В соответствии с экспериментальными данными [37] энергия ионизации локализованных состояний, связанных с оборванными связями, лежит в интервале 0.03–0.07 eV.



**Рис. 8.** Зонная энергетическая диаграмма для трехфазного состояния

Очевидно, что положение уровня Ферми в кристаллитах  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  зависит от концентрации оборванных связей, определяющих электропроводность образцов. Из-за низкой (менее 5%) концентрации фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  хорошо выявляется лишь в промежуточных спектрах  $\Delta R(\hbar\omega)$  и  $k(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 0.7$  eV (рис. 5,а,б). Участие туннельных переходов в поглощении, обозначенных стрелкой с буквой  $\alpha$ , значительно уширяет и размывает область оптических переходов, формируя широкие максимумы в интервале  $\hbar\omega = 1.5\text{--}2.5$  eV (рис. 5,а,б).

Происхождение  $\alpha$ -переходов можно связать с эффектом Франца–Келдыша в сильных электрических полях на границах зерен [15,75], природа которых понятна из схемы на рис. 8. Оптические переходы могут реализоваться также при туннелировании электронов из прослоек  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  в кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$  ( $\beta$ -переходы на рис. 8). Участие туннельных переходов возможно, если перенос заряда происходит на расстояния 80–100 Å, не превышающие предельную длину туннелирования в твердом теле [81,82]. Поскольку прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  тонкие, не исключено и участие в поглощении фазы  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  при переходе электрона из ее валентной зоны в зону проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ . Соответствующие переходы на рис. 8 обозначены стрелкой с буквой  $\gamma$ . Таким образом, наблюдающиеся в интервале  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2.5$  eV максимумы на рис. 4 и 5 обусловлены суммарным эффектом от переходов  $\alpha + \beta + \gamma$  и примесного поглощения при переходах из валентной зоны кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$  в примесную зону через щель шириной  $\Delta E_a$ , соответствующую энергии ионизации глубоких акцепторных состояний стронция.

Хорошей иллюстрацией представленных рассуждений может служить спектр отражения образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  на рис. 3, показанный кривой 4. Здесь избыточная (выше предела растворимости) концентрация стронция в 4 раза меньше по сравнению с его концентрацией в  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , что значительно ограничивает возможности для формирования кристаллитов  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ . Из-за низких концентраций фаз  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  коэффициент отражения в области  $\hbar\omega < 2$  eV существенно меньше по сравнению с  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ . Кривая 4 по величине коэффициента отражения близка к кривой 1. В то же время в области  $\hbar\omega > 2.2$  eV, где основную роль заведомо играет фаза  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ , спектры отражения, представленные кривыми 1, 2, 4, совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что в  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$  энергия ионизации примесных состояний стронция  $\Delta E_a = 2\text{--}2.2$  eV, что согласуется с поведением кривой на рис. 5,в. Кроме этого, очевидно, что промежуточная область в спектре  $\hbar\omega = 1.4\text{--}2$  eV обусловлена участием  $\beta$ - и  $\gamma$ -оптических переходов. Удельное сопротивление образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  после старения  $\rho_{293\text{K}} = 3 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  близко к значению  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  для образца  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$ , насыщенного кислородом, что демонстрирует важную роль фаз  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  в электропроводности образцов.

Локализованные состояния, связанные с оборванными связями, обеспечивают доминирующее влияние прыжковой проводимости на электрические

свойства образцов [36,37]. Расчеты, выполненные на основе электрических измерений, показывают, что суммарная плотность локализованных состояний может достигать значений  $(1-3) \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , сопоставимых с плотностью распространенных состояний в разрешенных зонах [37]. Отжиг образцов в атмосфере кислорода при температурах  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  приводит к насыщению оборванных связей, которое сопровождается увеличением удельного сопротивления до  $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  и существенным уменьшением коэффициента отражения (рис. 3). Механизм этих изменений достаточно ясен. При насыщении образцов кислородом оборванная связь индия (стронция) отдает свой электрон молекуле кислорода. Благодаря кулоновскому взаимодействию положительно заряженных оборванных связей с отрицательно заряженными молекулами кислорода возникает система центров, формирующая линию с  $g$ -фактором, равным 2.5, в спектрах ЭПР и дающих основной вклад в намагниченность образцов [36]. Снижение концентрации свободных оборванных связей приводит к уменьшению электропроводности и коэффициента отражения образцов. Колоссальная плотность локализованных состояний не только воздействует на электропроводность и магнетизм образцов, но и оказывает определяющее влияние на их оптические свойства. Все три обнаруженные фазы выявляются в спектрах на фоне значительного вклада от оптических переходов с участием локализованных состояний.

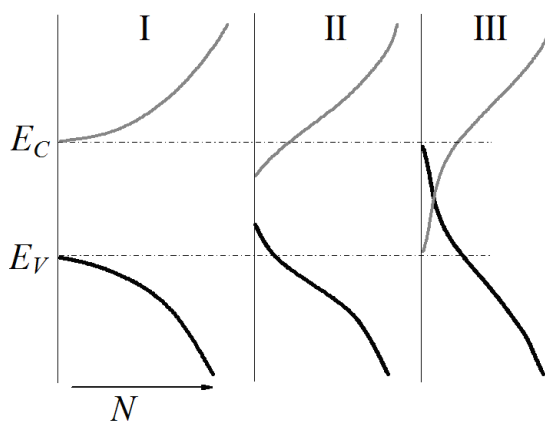
Как уже отмечалось, даже в твердых телах с очень высокой степенью беспорядка (например, в аморфных и стеклообразных материалах или же после значительных радиационных воздействий) влияние локализованных состояний на оптические свойства имеет ограниченный характер, и для изучения этой проблемы необходимо создавать специальные условия. В исследованных образцах, где плотность локализованных состояний сопоставима с плотностью состояний в разрешенных зонах, таких проблем не возникает. Основными источниками локализованных состояний являются прослойки  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , нанопустоты, в которых высока концентрация оборванных связей, а также примесная зона стронция в кристаллитах основной матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$  (рис. 8). Упорядоченное расположение акцепторов, которое могло бы привести к делокализации примесных состояний [12,83], маловероятно.

Плотность локализованных состояний в образцах  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{Sr}\rangle$  настолько высока, что уже не для них, а для распространенных состояний в разрешенных зонах возникают заметные трудности в их выявлении. Две фазы –  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$ , можно без особого труда найти в спектре показателя преломления (рис. 4). Они заметны и в спектрах поглощения (рис. 6,а и 7,а), но определить точные положения краев поглощения в них уже невозможно, особенно для  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  с высокой дефектностью, где вклады локализованных и распространенных состояний сопоставимы. Следует отметить, что в спектре показателя поглощения (рис. 5,б) это сделать проще. Фаза  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  лучше всего видна в спектре  $\Delta R(\hbar\omega)$ , тем самым показывая вклад ее проводящих состояний в коэффициент отражения (рис. 5,а). Вследствие вхождения

стронция в основную матричную фазу  $\text{In}_2\text{O}_3$  ее электронная структура перестраивается, демонстрируя свое участие в спектрах косвенным образом, благодаря переходам  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и переходам через щель  $\Delta E_a$ .

Безусловно, «отрицательная» щель  $E_{g_n} = -0.47$  eV не имеет никакого отношения к непрямым переходам и характеризует величину перекрытия локализованных состояний. Природа «отрицательной» щели понятна из простой модели, показанной на рис. 9. Сначала, при разупорядочении структуры, возникают протяженные хвосты плотности состояний, уменьшающие эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (переход от схемы I к II). С увеличением

концентрации дефектов хвосты перекрываются (схема III) и наблюдается инверсия электронных и дырочных состояний: отщепленные от валентной зоны состояния оказываются расположенными выше по энергии, чем отщепившиеся от зоны проводимости (схема III на рис. 9). Результат обработки экспериментальных данных по поглощению согласно формуле (8) с переходом значений  $(\hbar\omega - E_g)$  в отрицательную область  $(\hbar\omega - E_g) < 0$  при  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ , очевидно, следует интерпретировать как появление «отрицательной» щели в спектре плотности локализованных состояний при их перекрытии в запрещенной зоне. Следует отметить, что в трехфазной системе благодаря протяженным хвостам в плотности состояний не только  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$ , но также фазы  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sr}$  и  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  могут вносить заметный вклад и в низкоэнергетические максимумы при  $\hbar\omega = 0.7\text{--}0.9$  eV на зависимостях  $R(\hbar\omega)$  и  $n(\hbar\omega)$ .



**Рис. 9.** Схема изменений в электронной структуре образцов с увеличением плотности локализованных состояний

### Заключение

Установлено, что главные отличия оптических свойств образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$  и нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  обусловлены вхождением в кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  стронция. При его ограниченной растворимости в матричной фазе происходит ее частичное разрушение с формированием трехфазной сильнолегированной и сильнокомпенсированной неупорядоченной среды. Показано, что форма записи химического состава образцов в виде  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  характеризует лишь концентрации окислов, взятых для приготовления керамики, и не отражает ее фазовый состав. Оказалось, что спеченная керамика вместо окисла SrO содержит  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  и  $\text{In}_4\text{SrO}_6$ . И даже электронная структура основной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  благодаря примесным состояниям стронция и связанным с



ними квантовым переходам оказывается сильно модифицированной. Матричная фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  выявляется косвенно вследствие участия в оптическом поглощении туннельных переходов и зоны примесных состояний стронция.

С использованием известных соотношений классической электродинамики нами выявлено влияние классических и квантовых эффектов на оптические свойства образцов. Эффекты, связанные с туннелированием (при участии в нем всех трех фаз), объединяют многофазную систему в единую сильно неоднородную оптическую среду, обладающую также интересными и необычными электронными и магнитными свойствами [36,37]. Построена зонная энергетическая диаграмма, отражающая роли двух гетеропереходов в трехфазной системе, зоны примесных состояний стронция в основной фазе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и туннелирования в оптических свойствах керамических образцов.

Локализованные состояния в керамике  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$ , обусловленные преимущественно наличием оборванных связей, сосредоточены на поверхности нанопустот, в прослойках  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  и примесной зоне стронция в кристаллитах матричной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ . Гигантская плотность локализованных состояний, сопоставимая с плотностью распространенных состояний в разрешенных зонах, в широком спектральном интервале и качественно, и количественно изменяет оптические свойства образцов.

Перекрытие хвостов плотности состояний в запрещенной зоне формирует «отрицательную» щель в спектре локализованных состояний шириной до 0.5 eV, демонстрируя тем самым уникальную электронную структуру диэлектрического состояния исследуемого материала. С учетом значительного влияния локализованных состояний на магнитные свойства образцов [37] очевидно, что исследуемый материал перспективен для работ, связанных с магнитооптическими эффектами.

Авторы признательны А.Н. Бондарчуку, Н.И. Мезину и А.Б. Глоту за приготовление образцов  $\text{In}_2\text{O}_3\langle\text{SrO}\rangle$ , а также З.А. Самойленко за рентгеноструктурные исследования.

1. A.L. Dawar, J.C. Joshi, J. Mater. Sci. **19**, 1 (1984).
2. A.P. Belyaev, V.P. Rubets, I.P. Kalinkin, Thin Solid Films **256**, 23 (1995).
3. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
4. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
5. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, M. Baran, M. Berkowski, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Szymczak, Phys. Lett. **A325**, 79 (2004).
6. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, V.M. Svistunov, A. Abal'oshev, E. Dinowska, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, J. Appl. Phys. **85**, 7282 (1999).
7. L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin, Phys. Rep. **400**, 149 (2004).
8. V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierlowski, Phys. Rev. **B74**, 014404 (2006).
9. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Т.А. Дьяченко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, H. Szymczak, M. Baran, P. Gierlowski, ФТТ **46**, 1831 (2004).

10. J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, D.J.W. IJdo, J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
11. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, R. Szymczak, S.J. Lewandowski, ЖЭТФ **128**, 150 (2005).
12. Н. Мотт, Э. Девис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва (1982).
13. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашиников, Физика полупроводников, Наука, Москва (1977).
14. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
15. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Энделайн, Б. Эсер, Электронная теория неупорядоченных полупроводников, Наука, Москва (1981).
16. Р. Смит, Полупроводники, Мир, Москва (1982).
17. Ю.И. Уханов, Оптические свойства полупроводников, Наука, Москва (1977).
18. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ **53**, вып. 1, 42 (1991).
19. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, V.N. Varyukhin, S. Barbanera, Phys. Rev. **B62**, 696 (2000).
20. V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, H. Szymczak, R. Szymczak, V.V. Burkhovetski, S.J. Lewandowski, J. Appl. Phys. **113**, 164309 (2013).
21. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ **43**, вып. 1, 24 (1986).
22. В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, R. Szymczak, H. Szymczak, Т.А. Дьяченко, В.А. Исаев, Ю.М. Николаенко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, H. Bielska-Lewandowska, Письма в ЖТФ **38**, вып. 5, 63 (2012).
23. В.Д. Окунев, В.А. Исаев, Т.А. Дьяченко, S.J. Lewandowski, Письма в ЖТФ **34**, вып. 2, 46 (2008).
24. В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, Т.А. Дьяченко, А. Abal'oshev, P. Gierłowski, В.А. Исаев, ФТТ **53**, 15 (2011).
25. Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, J. Cryst. Growth **362**, 349 (2013).
26. Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari, J. Cryst. Growth **388**, 61 (2014).
27. D.R. Hagleitner, M. Menhart, P. Jacobson, S. Blomberg, K. Schulte, E. Lundgren, M. Kubicek, J. Fleig, F. Kubel, C. Puls, A. Limbeck, H. Hutter, L.A. Boatner, M. Schmid, U. Diebold, Phys. Rev. **B85**, 115441 (2012).
28. Е.А. Фори, П.А. Фори, П.К. Каишаров, ФТП **49**, 1184 (2015).
29. З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, S.J. Lewandowski, P. Aleshkevych, Ю.М. Николаенко, Е.И. Пушенко, О. Abal'oshev, P. Gierłowski, A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, ЖТФ **83**, 59 (2013).
30. M. Feneberg, J. Nixdorf, C. Lidig, R. Goldhahn, Z. Galazka, O. Bierwagen, J.S. Speck, Phys. Rev. **B93**, 045203 (2016).
31. П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Ф.З. Гильмутдинов, ФТП **47**, 859 (2013).
32. В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, З.А. Самойленко, В.М. Свистунов, Письма в ЖТФ **19**, вып. 5, 39 (1993).
33. A. Klein, Appl. Phys. Lett. **77**, 2009 (2000).
34. P. Erhart, A. Klein, R.G. Egdell, K. Albe, Phys. Rev. **B75**, 153205 (2007).
35. P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, Ch.Y. Wang, D.J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R.G. Egdell, F. Bechstedt, C.F. McConville, Phys. Rev. **B79**, 205211 (2009).
36. В.Д. Окунев, Р. Шимчак, Г. Шимчак, П. Алешкевич, А.Б. Глот, А.Н. Бондарчук, Письма в ЖЭТФ **102**, 491 (2015).

37. V.D. Okunev, H. Szymczak, R. Szymczak, P. Gierłowski, A.B. Glot, A.N. Bondarchuk, V.V. Burkhovetski, Solid State Commun. **231–232**, 31 (2016).
38. Е.А. Фори, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Фори, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашикар, ЖЭТФ **138**, 738 (2010).
39. Н.П. Липихин, Успехи химии **44**, 1366 (1975).
40. И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сугаев, Е.И. Теруков, ФТТ **57**, 2304 (2015).
41. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко, И.В. Немцев, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, Ю.Л. Михлин, И.А. Максимов, В.В. Иванов, С.В. Балашов, Д.С. Карпенко, ФТП **47**, 546 (2013).
42. J.M.D. Coey, S.A. Chambers, MRS Bull. **33**, 1053 (2008).
43. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
44. Raghava P. Panguluri, P. Kharel, C. Sudakar, R. Naik, R. Suryanarayanan, V.M. Naik, A.G. Petukhov, B. Nadgorny, G. Lawes, Phys. Rev. **B79** 165208 (2009).
45. D. Be'rardan, E. Guilmeau, D. Pelloquin, JMMM **320**, 983 (2008).
46. A. Sundaresan, B. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao, Phys. Rev. **B74**, 161306 (2006).
47. N.H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, V. Brizé, Phys. Rev. **B73**, 132404 (2006).
48. J. He, S. Xu, Y.K. Yoo, Q. Xue, H.C. Lee, S. Cheng, X.D. Xiang, G.F. Dionne, I. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. **86**, 052503 (2005).
49. T. Ohno, T. Kawahara, H. Tanaka, T. Kawai, M. Oku, K. Okada, S. Kohiki, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L957 (2006).
50. I. Hamberg, C.G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, L. Engstrom, Phys. Rev. **B30**, 3240 (1984).
51. H. Fujiwara, M. Kondo, Phys. Rev. **B71**, 075109 (2005).
52. O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Phys. Rev. **B64**, 233111 (2001).
53. H.A. Rahnamaye Aliabad, H. Arabshahi, Journal of Asian Scientific Research **1**, 427 (2011).
54. S.M. Hosseini, H.A. Rahnamaye Aliabad, A. Kompany, Modern Phys. Lett. **B24**, 2251 (2010).
55. D.O. Scanlon, A. Regoutz, R.G. Egdell, D.J. Morgan, G.W. Watson, Appl. Phys. Lett. **103**, 262108 (2013).
56. М.И. Ивановская, Е.А. Оводок, Д.А. Котилов, И.И. Азарко, Вестник БГУ. Сер. 2, № 1, 3 (2014).
57. Huibin Li, Ning Wang, Xingyuan Liu, Optics Express **16**, 194 (2008).
58. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов, П.А. Фори, А.С. Чижев, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашикар, ФТП **50**, 619 (2016).
59. Ф.Н. Буханько, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Изв. вузов. Физика № 7, 51 (1989).
60. J.E. Medvedeva, A.J. Freeman, Europhys. Lett. **69**, 583 (2005).
61. S. Yoshidomi, M. Hasumi, T. Sameshima, Appl. Phys. **A116**, 2113 (2014).
62. H. Baqiah, N.B. Ibrahim, M.H. Abdi, S.A. Halim, J. Alloys Compd. **575**, 198 (2013).
63. F. Streintz, Ann. Phys. (Leipzig) **9**, 854 (1902).
64. K. Badeker, Ann. Phys. (Leipzig) **22**, 749 (1907).
65. S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T.G. Finstad, H. Fjellvåg, Phys. Rev. **B76**, 075129 (2007).
66. R.L. Weiher, R.P. Ley, J. Appl. Phys. **37**, 299 (1966).
67. H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5551 (1997).

68. Y. Mi, H. Odaka, S. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3453 (1999).
69. F. Fuchs, F. Bechstedt, Phys. Rev. **B77**, 155107 (2008).
70. J. Rosen, O. Warschkow, Phys. Rev. **B80**, 115215 (2009).
71. A. Walsh, J.L. Da Silva, S.H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, R.G. Egdell, Phys. Rev. Lett. **100**, 167402 (2008).
72. L.F.J. Piper, A. DeMasi, S.W. Cho, K.E. Smith, F. Fuchs, F. Bechstedt, C. Körber, A. Klein, D.J. Payne, R.G. Egdell, Appl. Phys. Lett. **94**, 022105 (2009).
73. K. Irmischer, M. Naumann, M. Pietsch, Z. Galazka, R. Uecker, T. Schulz, R. Schewski, M. Albrecht, R. Fornari, Phys. Status. Solidi **A211**, 54 (2014).
74. M. Garbuny, Optical Physics, Academic Press, New York and London (1965).
75. А.И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, Наука, Москва (1978).
76. I. Bozovic, Phys. Rev. **B42**, 1969 (1990).
77. B. Velický, Czech. J. Phys. **11**, 787 (1961).
78. К. Зеегер, Физика полупроводников, Мир, Москва (1977).
79. Y.M. Nikolaenko, Y.E. Kuzovlev, Y.V. Medvedev, N.I. Mezin, C. Facel, A. Gurlo, L. Schlicker, T.J.M. Bayer, Y.A. Genenko, J. Appl. Phys. **116**, 043704 (2014).
80. Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.А. Тимофеев, ФТП **46**, 984 (2012).
81. Л.И. Глазман, К.А. Матвеев, ЖЭТФ **94**, 332 (1988).
82. Y. Xu, D. Ephron, M.R. Beasley, Phys. Rev. **B52**, 2843 (1995).
83. P.W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

V.D. Okunev, T.A. D'yachenko, V.V. Burkhovetski

# NATURE OF FUNDAMENTAL EFFECT OF LOCALIZED STATES ON THE OPTICAL SPECTRA OF THE (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>90</sub>(SrO)<sub>10</sub> = (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sr)<sub>x</sub>(In<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(In<sub>4</sub>SrO<sub>6</sub>)<sub>100-(x+y)</sub> CERAMICS CHARACTERIZED BY A STRONGLY INHOMOGENEOUS STRUCTURE

Reflection, transmission, absorption, and refraction spectra of polycrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO samples with low optical transparency are investigated. It is shown that the samples contain the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>SrO<sub>4</sub> crystallites, and the In<sub>4</sub>SrO<sub>6+δ</sub> interlayers. In the range of low energy, the reflection coefficient decreases with an increase in resistivity of the samples saturated with oxygen. The abilities of the classical theory and the quantum one are studied with respect to the interpretation of optical properties of strongly inhomogeneous media. Using reflection spectra and equations of classical electrodynamics, the spectral dependences of refraction index  $n(\hbar\omega)$  and absorption coefficient  $\alpha(\hbar\omega)$  are calculated for low-resistance states of the samples. The results are compared with the data obtained on the basis of transmission spectra. It is found that the calculated absorption spectra can be interpreted within the framework of the model assuming an overlap of band tails in the density of states of valence and conduction bands with formation of «negative» gap in the density of states,  $E_{g_n} = (-0.12) - (-0.47)$  eV, caused by overlapping of localized states at strong structure disordering of the samples. It is shown that along with high concentration of defects, the major role in blurring of the absorption edge and a shift in the range of small energy is played by a band of deep acceptor states of strontium in the basic matrix phase of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Processing of experimental data has allowed determination of the direct gap  $E_g^{\text{dir}} = 1.3$  eV that is co-ordinated with a position of one of the basic maxima in re-

fraction index spectrum relating to the  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  phase. The energy band diagram and the role of tunneling decreasing energy for quantum transitions with participation of localized and delocalized states are discussed.

**Keywords:**  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  ceramics, X-ray microanalysis, phase composition, optical spectra, classical electrodynamics, band energy diagram, tunneling

**Fig. 1.** Surfaces of fractures:  $a, \bar{o}$  – electron images;  $\bar{o}-z$  – the same surfaces in characteristic X-rays

**Fig. 2.** Examples of distribution of the  $\text{In}_2\text{SrO}_4$  crystallites (marked by red) in the fundamental matrix of  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SrO}$  (green). Distribution of the  $\text{In}_4\text{SrO}_{6+\delta}$  interlayers and nanocavities is marked by yellow and black, respectively

**Fig. 3.** Reflection spectra of the  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SrO})_{10}$  samples characterized by different resistivity  $\rho_{293\text{K}}$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $10^5$ , 2 –  $5.7 \cdot 10^2$ , 3 –  $2.8 \cdot 10^2$ . Curve 4 demonstrates the reflection spectra of the образец  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{96}(\text{SrO})_4$  sample,  $\rho = 3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

**Fig. 4.** Spectrum of the refractive index registered in dielectric state of the sample ( $\rho_{293\text{K}} = 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ) saturated by oxygen at  $T_a = 570 \text{ K}$

**Fig. 5.** Multiphase phenomena in optical spectra of the samples:  $a$  – difference between the reflection coefficients in the conducting state  $R_m$  and dielectric one  $R_i$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $\Delta R = R(2.8 \cdot 10^2) - R(10^5)$ , 2 –  $\Delta R = R(5.7 \cdot 10^2) - R(10^5)$ ;  $\bar{o}$  – spectra of the absorption index of two states of an oxygen-deficient sample characterized by different resistivity  $\rho$ ,  $\Omega \cdot \text{cm}$ : 1 –  $2.8 \cdot 10^2$ , 2 –  $5.7 \cdot 10^2$ ;  $\bar{o}$  – spectral dependence of the ratio of the reflection coefficient of the slice surface  $R_S$  to the reflection coefficient of the fracture surface  $R_f$  for a low-resistance sample ( $\rho \approx 5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ )

**Fig. 6.** Spectra of optical absorption of two low-resistance oxygen-deficient samples obtained on the basis of reflection spectra ( $a$ ), and the same spectra plotted in coordinates related to the direct allowed transitions ( $\bar{o}$ ), direct forbidden ( $\bar{o}$ ) and indirect ( $z$ ) ones

**Fig. 7.** Spectra of optical absorption on the basis of the transmission spectra of a low-resistance ( $\rho_{293\text{K}} = 2.3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) sample 55  $\mu\text{m}$  thick ( $a$ ), and the same spectra plotted in coordinates related to direct allowed ( $\bar{o}$ ), direct forbidden ( $\bar{o}$ ) and indirect ( $z$ ) transitions

**Fig. 8.** Energy band diagram of the three-phase state

**Fig. 9.** Modification of the electron structure of the samples образцов at an increase in the density of the localized states

PACS: 02.30.Ks, 02.40.Xx, 87.14.Lk

I.B. Krasnyuk

## SLOW PERIODIC OSCILLATIONS IN HYPOTHALAMIC–PITUITARY–ADRENAL AXIS

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

Received July, 12

*A structured model of the hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis that includes a glucocorticoid receptor (GR) is considered. The model includes nonlinear dynamics of pituitary GR synthesis. The nonlinear effect arises from the fact that GR homodimerizes after cortisol activation and induces its own synthesis in the pituitary. The homodimerization makes possible two stable steady states (the low and the high one) and an unstable state. The model includes also a delay on stress. It is shown that competition between the trajectories of a dynamical system, which are produced by the unstable manifold and the value of delay time  $\tau$ , results in slow asymptotic periodic oscillations of cortisol with a period, which is greater than  $2\tau$ . It is shown that the oscillations exist only in the interval  $\tau_1 < \tau < \tau_2$ , where exact formulas for  $\tau_1$  and  $\tau_2$  has been obtained. The oscillations arise when the initial value of stress is larger of some threshold.*

**Keywords:** hypothalamic-pituitary-adrenal axis, asymptotic periodic oscillations, negative feedback, difference-differential delay equations, normal state

### Introduction

Hormone regulation is a complex process where the level of a single hormone is tightly related to the levels of the rest. The chain of hormone interactions is a closed one that provides self-regulation of a living organism. Hormone dynamics was an object of a number of mathematical models. Mostly they imply the solution of a system of differential equations with a set of feedbacks involved. They are able to describe general tendencies without detailed agreement of the results and the experimental data. Experimentally registered oscillations of hormone content are usually far from the periodic form and include irregular components. Developed later stochastic and chaotical models have demonstrated better agreement with the experimental testing.

We consider HPA dynamics which includes stored corticotrophin-releasing hormone (CRH), circuiting CRH and adrenocorticotrophic hormone (ACTH), cortisol and glucocorticoid receptor that plays a role of «dispatcher» that controls distributions of hormones in the system. Our model incorporates a self-upregulation of CRH release, a negative and positive feedback effect on cortisol in CRH synthesis and a delay in ACTH- activated cortisol synthesis [1]. It is worth reminding

that hypothalamic-pituitary-adrenal (HPA) axis is a neuroendocrine system that regulates hormones. The regulation is mediated by inhibition of peptide hormones such as corticotrophin-releasing hormone and adrenocorticotrophic hormone by circulating glucocorticoids such as cortisol (CORT).

Note that in this paper, we do not start with the local linear stability theory, because our experience suggests as cited in [2]: «Many experimentalists have excellent intuition about rates of change at their fingertips, the abstraction of eigenvalues presents a road block». Our model includes three equilibrium states for the HPA system, one of which is unstable and the other two are stable. We developed a dynamical model of HPA axis to describe interactions between the key hormones and the GR with account of well known mediate feedback activity of cortisol. For example, a model is considered [3] where two attracting limit cycles arise in HPA system, so cortisol and ACTH oscillate to the beat of ultradian (hourly) rhythms. Our model deals with two oscillating states. The state characterized by a lower cortisol level is associated with the normal state. Within this model, stress-induced secretion of CRH can trigger a transition between the normal and diseased states, respectively. A simple hyperbolic attractor of the dynamical system that contains two attractive fixed points and one repelling fixed point of codimension 1 (saddle point) forms slow asymptotic periodic oscillations of cortisol in the HPA axis.

### Basic relations

In the present paper, we follow [4] and discuss the HPA axis model reported in [1] that accounts for the basic feedback mechanism and includes an intracellular glucocorticoid receptor GR as one of four state variables of the dynamical system, where variables [CRH], [ACTH], [GR] and [COR] represent concentrations. Here [GR] is related to cortisol. The resulting complex [COR–GR] determines general behaviour of solutions of the model. It is found that  $GR := \Phi[COR]$ , where  $\Phi$  is a given nonlinear function (see [4], Fig. 1) which plays the main role in the quantitative behavior of limit distributions of cortisol in a physiological system.

We define  $[GR] := u$  and assume that  $\Phi(I) \subset I$  for each  $u \in I$ , where  $I$  is an open bounded interval. Then all solutions of the problem are bounded for all  $t > 0$ . The phase diagram shows [4] that a state variable [GR] is a cubic type function of the concentration of cortisol  $[COR] := u$ . Hence, for a certain stress region, the system exhibits two stable steady states and one unstable steady state.

It will be shown that the corresponding dynamical system in  $R^3$  (three-dimensional space) can be reduced to the planar system with two delay equations:

$$\dot{x}(t) = y(t) - \rho_1 x(t), \quad (1)$$

$$\dot{y}(t) = -f(x(t-1)) - \rho_2 y(t) \quad (2)$$

where  $\rho_1$  and  $\rho_2$  are parameters. Function  $f$  is derived from the plot of function  $\Phi: I \rightarrow I$ , which is determined by the phase diagram of «pitchfork» type resulting from computer experiments in [5].

Thus, the HPA mathematical model can be reduced to the study of solutions of system (1), (2). Besides, the planar system can be reduced to an autonomous differential-difference delay equation of the second order:

$$\ddot{x} + (\rho_1 + \rho_2) \dot{x}(t) + \rho_1 \rho_2 x(t) = -f(x(t-1)), \quad \tau := 1 \quad (3)$$

that explains oscillating behavior of the solutions of differential-difference delay equations. It is known that the delay system has non-constant periodic solutions with a period greater than 2 [6].

With using these mathematical results, we found that there are slow oscillating asymptotically periodic solutions for the HPA axis, which describe distributions of cortisol. The role of delay in the HPA problem will be found. It turns out that oscillating solutions are stable if and only if

$$\tau_1 < \tau < \tau_2, \quad (4)$$

where delay times  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are estimated exactly, being dependent on given parameters of the physiological problem. Exact analytical parameter-dependent formulas for  $\tau_1$  and  $\tau_2$  will be derived.

### Postulation of problem

The HPA axis has three components which represent the hypothalamus, the pituitary and adrenal. The equation for the hypothalamus is:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{K_c + F}{1 - \frac{O}{K_n}} - K_{cd}C, \quad (5)$$

where  $-K_{cd}C$  describes constant degradation rate of CRH. In line with [1], we assume that  $\frac{O}{K_n} \ll 1$ . Then it follows from (5) that

$$\frac{dC}{dT} = (K_c + F) \left( 1 + \frac{O}{K_n} \right) - K_{cd}C. \quad (6)$$

Here all undetermined constants can be found in [1]. Next, if  $C = \frac{K_c + F}{K_{cd}}$  in (6),

we can put  $\frac{dC}{dT} \equiv 0$  with accuracy  $O(\varepsilon)$ , where  $\varepsilon = \frac{O}{K_n}$ .

We write for the hypothalamus [1]:

$$\dot{c} = \frac{1+f}{1+\frac{o}{k_1}} - k_{cd}c, \quad (7)$$

for the pituitary



$$\dot{a} = \frac{c}{1 + \frac{or}{k_2}} - k_{ad}a. \quad (8)$$

Equation (8) models the degradation rate of ACTH and ACTH production terms with a cortisol inhibition factor,

$$\dot{r} = \frac{(or)^2}{k + (or)^2} + k_{cr} - k_{rd}r. \quad (9)$$

For the adrenal we have

$$\dot{o} = -o + a(t - \tau) \quad (10)$$

with delay response  $\tau$ .

If we put  $c := a$  in (8) (for unification with [7]) and consider only the equilibrium  $\dot{c} = 0$ , then we obtain the well-known model [7]:

$$\dot{a}(t) = \frac{A}{1 + p_2 o(t)r(t)} - p_3 a(t), \quad (11)$$

$$\dot{r}(t) = -\frac{p_4}{p_4 + (o(t)r(t))^2} + 1 + p_5 - p_6 r(t), \quad (12)$$

$$\dot{o}(t) = -o(t) + a(t - \tau) \quad (13)$$

as a particular case of the model reported in [1]. Thus, we have a projection of trajectories of the dynamical system from  $R^4$  into  $R^3$ . The assumption  $\dot{c} = 0$  determines only zero line that describes curve

$$\frac{1+f}{1+\frac{o}{k_1}} - k_{cd}c = 0. \quad (14)$$

The projection on  $R^3$  requires at least  $o/k_1 \ll 1$ . We neglect this small term in the first approximation.

Remind [1] that stress applied to the HPA axis ( $f$ ) stimulates the hypothalamus to secrete CRH( $c$ ). Further, CRH( $c$ ) signals the induction of ACTH synthesis ( $a$ ) in the pituitary. Thus, our assumption means that the velocity of stimulation of the ACTH signals is constant, i.e.  $c = \frac{1+f}{k_{cd}}$ . Mathematically, it means that

function  $\mu = or$  can be considered as a parameter (at least asymptotically). The effect of changing of parameters on  $c$ -zero line has been considered by Kim et al. [3].

### Determination of fixed points for the HPA problem

It is known that these equations have three positive steady states (there is also a negative state which is not used). These steady states arise because of homodimerization of the GR with cortisol. From [1, Fig. 1] it follows that

$o = f_1(p_6)$  and  $r = f_2(p_6)$ , where another parameters are fixed. Here,  $f_1$  and  $f_2$  are multivalued functions.

$$\frac{dC}{dT} = (K_c + F) \left( 1 + \frac{O}{K_n} \right) - K_{cd} C. \quad (15)$$

Next, it follows from (6) that if  $C = \frac{K_c + F}{K_{cd}}$ , then we can set  $dC/dT = 0$  with accuracy  $O(\varepsilon)$ , where  $\varepsilon = O/K_n$ .

As a result, we can consider the following approximation [7]:

$$\dot{a}(t) = \frac{A}{1 + p_2 o(t) r(t)} - p_3 a(t), \quad (16)$$

$$\dot{r}(t) = -\frac{p_4}{p_4 + (o(t)r(t))^2} + 1 + p_5 - p_6 r(t), \quad (17)$$

$$\dot{o}(t) = -o(t) + a(t - \tau). \quad (18)$$

The main role here is played by equation (17), which describes the production of GR in the pituitary. The term  $-\frac{p_4}{p_4 + (o(t)r(t))^2} + 1$  is in Michaelis–Menten form

(see [1]) because we assume that the bound glucocorticoid receptor ( $or$ ) in the dimensionless form is dimerized with fast kinetics, so that the amount of dimers is in constant quasi-equilibrium and ones depends on the excess of  $or$ . The model also assumes that cortisol ( $o$ ) and the glucocorticoid receptor ( $r$ ) are bound to each other with very fast kinetics, which is compared to the rate of the change of 4 state variables ( $A$ ,  $C$ ,  $O$ , and  $R$ ), so that  $OR$  stays in quasi-equilibrium as well. These are reasonable assumptions, because of high affinity, the receptor-ligand kinetics is often much faster than enzyme kinetics, as is assumed in Michaelis–Menten equation (see [1]). Equation (16) models linear production term  $K_c r$  and degradation term  $-K_{rd} R$  for pituitary GR production. Below, in the dimensional form for the model, these coefficients are defined as 1 and  $p_6$ , respectively.

### Remark 1

Note that ( $c$ ) represents the level of circuiting CRH, ( $a$ ) defines the level of circuiting ACTH, ( $r$ ) describes the level of glucocorticoid receptor in the pituitary, and ( $o$ ) is the level of circuiting cortisol. In equations for ( $a$ ) and ( $r$ ), the cortisol-receptor complex ( $or$ ) is assumed to form and dissociate under fast dynamics [3]. Below it will be proved mathematically to be true indeed, because there are so-called slow oscillating distributions of cortisol [3]. It has been shown that this level can be approximated as «steady state» by the production ( $or$ ).

Indeed, let us define  $\mu = or$ . Then the origin problem in  $R^3$  can be unfolded as a system in  $R^3$ , so that

$$\dot{a} = \frac{A}{1 + p_2 \mu} - p_3 a, \quad (19)$$

$$\dot{r} = -\frac{p_4}{p_4 + \mu^2} + 1 + p_5 - p_6 r, \quad (20)$$

$$\dot{o} = -o + a, \quad (21)$$

$$\dot{\mu} = \dot{o}r + \dot{r}o, \quad (22)$$

where, in (21),  $a := a(t)$  or  $a := a(t - \tau)$ .

It follows from these equations that the fixed points are located at the curves

$$a = \frac{1}{p_3} \left( \frac{A}{1 + p_2 \mu} \right), \quad (23)$$

$$r = \frac{1}{p_6} \left( -\frac{p_4}{p_4 + \mu^2} + 1 + p_5 \right). \quad (24)$$

Since the fixed points are positioned at diagonal  $o = a$ , by multiplying these relations and substituting  $o = a$ , and putting at a fixed point  $\dot{\mu} = 0$ , we obtain that  $\mu$  is a solution of the fourth order algebraic equation. Indeed,

$$or = \mu = \frac{1}{p_6 p_3} \left( \frac{A}{1 + p_2 \mu} \right) \left( -\frac{p_4}{p_4 + \mu^2} + 1 + p_5 \right). \quad (25)$$

Let  $v = \frac{A}{p_6 p_3}$ . Then from (25) we get

$$p_4 \mu^4 + \mu^3 + (p_2 p_4 - (1 + p_5)) \mu^2 + p_4 \mu - v p_5 p_4 = 0. \quad (26)$$

By Descartes rule, this equation has 3 or 1 positive roots and 1 negative root which can not be considered. Descartes rule means that the number of positive roots of the polynomial is either equal to the number of sign differences between the coefficients, or it is less of it by an even number. So, if we assume that

$$p_2 p_4 < 1 + p_5, \quad (27)$$

then equation (26) has 3 positive roots  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ . Then we can find three fixed points of the problem from (23), (24).

Thus, there are  $\dot{\mu} = 0$  on a hyperplane in  $R^4$ -space that is included in  $R^4$ -space, where  $\mu$  can be considered as a parameter. Since the basis in  $R^4$  is not a family of independent vectors, we can use this observation to find conditions when the trajectories of the dynamical system in  $R^4$  are attractive by trajectories in  $R^3$ . If this is true, then function  $\mu(t)$  in  $R^4$  is a constant function in  $R^3$ . A condition when it is possible can be easily found. Indeed, let  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$  be the eigenvalues of the problem. It means that

$$\dot{a} = \lambda_1 a, \quad \dot{r} = \lambda_2 r, \quad \dot{o} = \lambda_3 o, \quad \dot{\mu} = \lambda_4 \mu o. \quad (28)$$

Then

$$\dot{\mu} = \lambda_4 \mu = \dot{o} r = (\lambda_2 + \lambda_3) \lambda. \quad (29)$$

It follows from (29) that if  $\lambda_2 + \lambda_3 < 0$ , then  $\dot{\mu} \rightarrow 0$  as  $t \rightarrow +\infty$ . So  $\mu$  can be considered as a parameter in asymptotic sense.

### Geometric method of determination of the fixed points of the problem

Now we assume that there is a component  $o = o^*$  of a fixed point in  $R^3$ . Then we see from equation (20) for cortisol that  $\dot{r} \equiv 0$  if  $G(r, o) \equiv 0$ . So, the  $(o, r)$ -nullcline structure can be found from (17) that is determined as a curve  $r := r(o)$  such that  $G(r(o), o) \equiv 0$  for each admissible  $o$  within some interval (the corresponding numerical simulation is reported in [3, Fig. 4]. To make it, we assume that there is a component of fixed

$$G(r, o) := -p_6 o^2 r^3 + (1 + p_5) o^2 r^2 - p_4 p_6 r + p_4 p_5 = 0 \quad (30)$$

where  $o$  can be considered as a parameter. Thus, there is a multi-valued curve  $r := r(o)$  such that  $G(r(o), o) \equiv 0$  for every positive fixed  $o$ . This curve has been found by numerical simulation in [3], Fig. 4. The curve is  $S$ -shaped as a graphic of a cubic polynomial.

### Applications of the singularity theory for the HPA problem

If we find from (29) the curve  $S = r(o)$ , then  $\dot{r} = 0$  on this curve that follows from the second equation of the HPA problem for the function  $r(t)$ . The results of computer experiments can be found in [3]. On this  $S$ -shaped curve that tends to bistability, function  $r(t)$  is constant.

The behavior of GR can be analyzed by the singularity theory. The graphic  $r := r(o)$  is multi-valued and  $S$ -shaped as shown, for example, in [5], Fig. 3. It follows from [8] that there is irreversibility if

$$G = G_r = G_{rr} = 0, \quad G_{rrr} \neq 0. \quad (31)$$

As  $G(r, o) = 0$ , there are one or three fixed points for every fixed positive  $a$ . It follows from equation  $G_{rr} = 0$ , i.e.

$$-3p_6 o^2 r + (1 + p_5) o^2 = 0, \quad o \neq 0 \quad (32)$$

that we have the vertical inflection point value  $r = \frac{1 + p_5}{3p_6}$  here, which is independent of  $o$  as a parameter. Ignition and extinction points in the  $(r - o)$  locus (see [5]) are determined by the solutions  $G = G_r = 0$  with  $G_{rr} \neq 0$ .

They satisfy a quadratic equation

$$-(1 + p_5) o^2 r^2 + 2p_4 p_5 r - 3p_4 p_5 = 0 \quad (33)$$

that results in

$$r_{1,2} = \frac{-p_4 p_5 \pm \sqrt{(p_4 p_5)^2 - 3(1 + p_5)p_4 p_5}}{-(1 + p_5)}. \quad (34)$$

In the case of bistability, these points separate three fixed states (one unstable saddle point is between two stable states). We see that inequality

$$(p_4 p_5)^2 \geq 3(1 + p_5)p_4 p_5 \quad (35)$$

must be satisfied for the bistability to exist (it is the necessary condition).

Note that according to Descartes rule of signs, the number of positive roots of a polynomial is equal to the number of sign changes in the coefficients or less of it by a multiple of 2. Hence polynomial (30) has one or three positive roots. These roots are positioned at the curve  $r(o)$ . The intersection of this curve with the line  $o = a$ , which follows from (18), yields  $\mu = ar(a)$ . Here  $\mu = (\mu_1, \mu_2, \mu_3)$ . With using (32), we find the fixed points of the problem, which are  $p_k = (a_*^k, a_*^k, r_*^k = r(a_*^k))$ ,  $k = 1, 2, 3$ .

Note also that according to interpretation in [1], Fig. 3, the variations of the steady state for GR and cortisol  $r$  are obtained, respectively, with  $a$  as a parameter. There are three intervals  $I_1$ ,  $I_3$  and  $I_2$ . If  $a \in I_1 \cup I_3$ , then there are two attractive fixed points. If  $a \in I_2$ , we obtain a repelling fixed point.

## 2D nonlinear dynamics

Let us consider the system of equations

$$\dot{o}(t) = -o(t) + a(t - \tau), \quad (36)$$

$$\dot{a}(t) = -f[o(t)] - p_3 a(t). \quad (37)$$

Then

$$\dot{a}(t - \tau) = -f[o(t - \tau)] - p_3 a(t - \tau). \quad (38)$$

Define  $a(t - \tau) = y(t)$ . Then it follows from (60) that

$$\dot{y}(t - \tau) = -f[o(t - \tau)] - p_3 y(t). \quad (39)$$

In (57) we define (for unification with [6])  $o(t) = x(t)$ . Then (58), (61) can be written as

$$\dot{x}(t) = y(t) - x(t), \quad (40)$$

$$\dot{y}(t - \tau) = -f[o(t - \tau)] - p_3 y(t), \quad (41)$$

$$\dot{y}(t) = y(t) - x(t). \quad (42)$$

Consequently, the first equation can be written as

$$\dot{y}(t) = \frac{A}{1 + p_2 o(t) r(o(t))} - p_3 y(t). \quad (43)$$

Note that on every plane  $\dot{y}(t) \equiv 0$ , the following functional relation  $r(t) \equiv \Phi(o(t))$  is satisfied, where  $\Phi$  is a known irreversible function. Remind that function  $\Phi$  represents the glucocorticoid receptor (GR) that is included in the HPA axis (see [1, Fig. 3(a)]) that involves the glucocorticoid. The nonlinear effect arises when GR homodimerizes (after cortisol activation) and induces its own synthesis in the pituitary. The form of graphics  $\Phi(o)$  plays the main role in the qualitative study of solutions. The S-shaped graphic allows finding of three fixed points. Two of these fixed points are attracting, but one of the points  $o_*$  must be repelling in  $R^1$ .

Indeed, it will be shown below that if  $o_*$  is attracting, there are four fixed points in reality (see the previous stable solutions). So there are no oscillating solutions. If the unique fixed point  $o_*$  is repelling, then this point plays the role of the separator. The behavior of a solution depends on the amplitude of the initial data which is given within interval  $[-\tau, 0)$ . Let  $h(t)$  be the initial function within  $[-\tau, 0)$ . Then if  $0 < h(t) < o_*$ , the solution tends to a constant solution  $o(t) \rightarrow o_1 < o_3$  as  $t \rightarrow +\infty$ . If  $h(t) > o_*$  on interval  $[-\tau, 0)$ , then  $o(t) \rightarrow o_1 < o_3$  as  $t \rightarrow +\infty$ . As a result, the existence of both delay and repelling fixed points results in the possibility of oscillating solutions of the problem if the initial data on  $[-\tau, 0)$  are large enough.

### Planar case on RG null-isocline

Now we return to the mathematical aspects of the problem i.e. to equation (43). Define

$$-f(o) := \frac{A}{1 + p_2 o r(o)}, \quad (44)$$

where  $r(o)$  is defined by RG form of the RG curve. Then equation (42) can be rewritten as

$$\dot{y}(t) = -f(o) - p_3 y(t). \quad (45)$$

Next, an important observation is that both equations (43) and (60) are equivalent to the system of equations

$$\dot{x}(t) = y(t) - \rho_1 x(t), \quad (46)$$

$$\dot{y}(t) = -f(x(t - \tau) - \rho_2 y(t)), \quad (47)$$

where for (45) we put  $\rho_1 = 1$ ,  $\rho_2 = p_3$ ,  $\tau = 1$ . Then it follows from [6] that system (46), (50) has a monotonic periodic solution with a period greater than 2 and  $2\tau$  for the origin physiological problem, respectively.

Here, the following conditions must be satisfied: (i)  $a$  and  $b$  are positive constants, (ii)  $f(u) > 0$  for all  $u \neq 0$ , (iii) there is a positive constant  $\chi$  such that  $f(u) \geq -\chi$  for all  $u$ ,

$$\dot{f}(0) > \frac{(\rho_1 + \rho_2)\gamma}{\sin \gamma}, \quad (48)$$

Where  $\gamma$  satisfies  $0 < \gamma < \pi$ , and

$$\coth \gamma = \frac{1}{\gamma}(\gamma - \rho_1 \rho_2)(\rho_1 + \rho_2). \quad (49)$$

Remind that  $\rho_1 = 1$  and  $\rho_2 = p_3$  for the physiological problem. Hence, condition (i) is satisfied. Next, the inequality (60) becomes

$$\dot{f}(0) > \frac{(1 + p_3)\gamma}{\sin \gamma}. \quad (50)$$

Note that there is only a unique fixed point 0 as reported in [6]. In our situation, there are three fixed points  $(o_1, o_2, o_3)$ , where  $o_1$  and  $o_3$  must be attractive fixed points, and  $o_2 = o_*$  is a repelling fixed point. So that inequality (62) becomes

$$\dot{f}(o_*) > \frac{(\rho_1 + \rho_2)\gamma}{\sin \gamma}. \quad (51)$$

Further, the point  $o_*$  must be repelling. For example, we obtain  $\dot{f}(o_*) > 1 + p_3$  in the limit  $\gamma \rightarrow 0$  and, hence, the condition of the local instability is satisfied. Since,  $p_3 \geq 0$ , this fixed point must be repelling at least for small  $\delta$ . In conclusion, the condition (iii) is the condition of local instability as it will be shown below.

### Analysis

Define  $\alpha = \rho_1 + \rho_2$ ,  $\beta = \rho_1 \rho_2$ ,  $v = \dot{f}(0)$ . Then the characteristic equation is

$$\lambda^2 + \alpha\lambda + \beta + v e^{-\lambda} = 0, \quad (52)$$

where we assume that  $\tau = 1$ . If  $\tau \neq 1$  then the problem is reduced to the characteristic equation:

$$z^2 + \alpha\tau z + \beta\tau^2 + v\tau^2 e^{-z} = 0, \quad (53)$$

where  $z = \lambda\tau$ ,  $v \rightarrow v\tau^2$ ,  $\alpha \rightarrow \alpha\tau$ , and  $\beta \rightarrow \beta\tau^2$ , and we assume that  $\tau \neq 0$ .

Further, we use the results reported in [6], Lemma 1. If  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $v$  are positive, and if  $\alpha^2 \geq 2\beta$ , then the following three conditions are equivalent: (1) Equation (52) has at least one solution. (2) The characteristic equation has precisely one solution  $\lambda$  with  $\Re \lambda > 0$  and  $0 < \Im \lambda < \pi$ . (3) The following inequality is true

$$v > \frac{\alpha v_1}{\sin v_1}, \quad (54)$$

where  $0 < v_1 < \pi$  and

$$\coth v_1 = \frac{1}{\alpha} \left( v_1 - \frac{\beta}{v_1} \right). \quad (55)$$

Note that there are many details about the behavior of trajectories of the dynamical system. We formulate this behavior as distributions of concentrations of hormones  $a$  and  $o$  on the  $(o-a)$ -plane, where  $o$  is the distribution of cortisol. For example, there is an estimation

$$\dot{f}(0) > \frac{\rho_1 \rho_2}{\exp(\min(\rho_1, \rho_2)) - 1}, \quad (56)$$

where  $0 \rightarrow o_*$  and  $\rho_1 = 1$ ,  $\rho_2 = p_3$  so that

$$\dot{f}(o_*) > \frac{p_3}{\exp(\min(1, p_3)) - 1}. \quad (57)$$

Then a component  $o(t)$  is characterized as follows: 1) zeroes for a graphic  $o(t)$  form an infinite series  $t_k$ ,  $k=1,2,\dots$ , with  $o(t_k)=0$ ,  $t_{k+1}-t_k > 1$  and  $\dot{o}(t_{2k-1}) < 0$ ,  $\dot{o}(t_{2k}) > 0$ , and  $\dot{o}(t_{2k-1}) < 0$ ,  $\dot{o}(t_{2k}) > 0$ , and  $a(t_{2k-1}) < 0$ ,  $a(t_{2k}) > 0$ , and  $a(t_{2k-1}+1) < 0$ ,  $a(t_{2k}+1) > 0$ ; 2) function  $e^{\alpha t} o(t)$  is monotonic and increasing on interval  $(t_{2k}, t_{2k}+1)$  and monotonically decreasing on  $(t_{2k-1}, t_{2k-1}+1)$ , where  $\alpha = 1 + p_3$  (see Fig. 1).

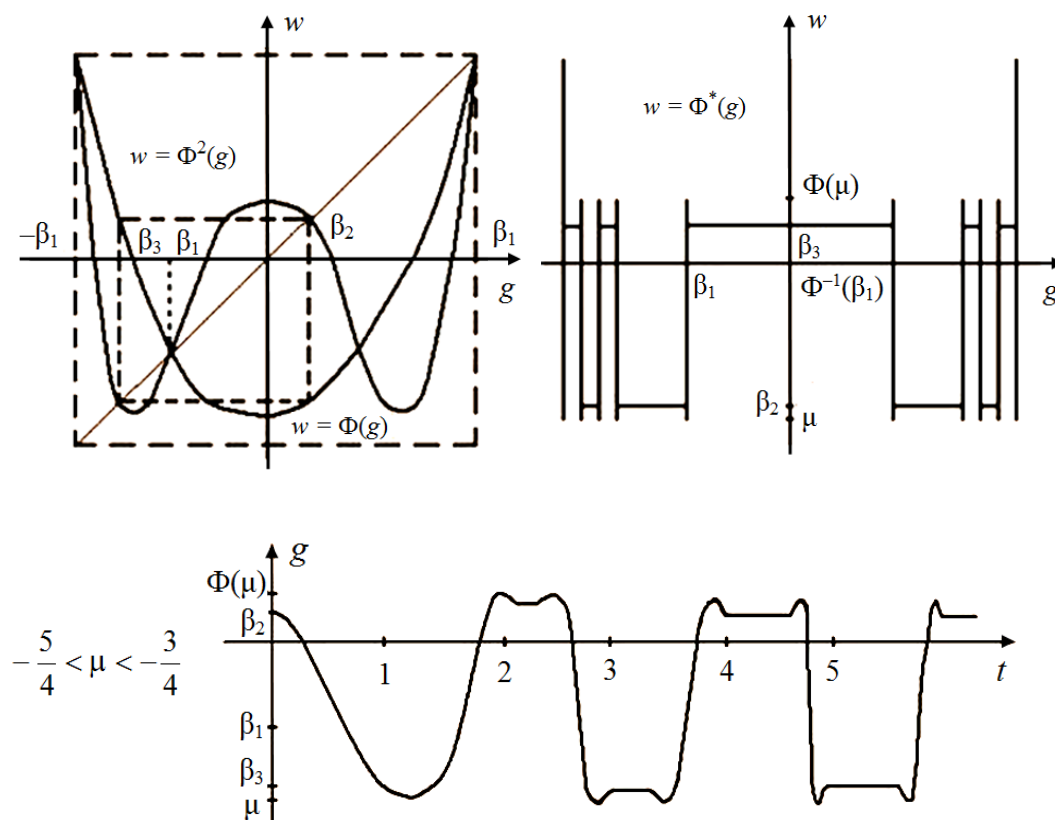


Fig. 1. Slow oscillating distributions of cortisol



# Necessary and sufficient condition for the existence of slow periodic solutions

If  $\tau \neq 1$ , then we obtain the characteristic equation

$$z^2 + \alpha\tau z + \beta\tau^2 + v\tau^2 e^{-z} = 0, \quad (58)$$

where  $z = \lambda\tau$ . Define  $\hat{\alpha} = \alpha\tau$ ,  $\hat{\beta} = \beta\tau^2$  and  $\hat{v} = v\tau^2$ . Next, we must verify the assumption  $\hat{\alpha}^2 > 2\hat{\beta}^2$  from [6], Lemma 1. Evidently that this assumption is satisfied for every  $\tau \neq 0$ .

Further, we assume that

$$\pi^2 + \frac{\hat{\alpha}^2}{4} - \hat{\beta}^2 > 0. \quad (59)$$

The necessary condition of delay follows from (59)

$$\tau < \frac{2\pi}{\sqrt{4\beta - \alpha^2}}. \quad (60)$$

We obtain from (60) that  $2\beta < \alpha^2 < 4\beta$  that results in the natural condition  $p_3 > 1$ .

The condition (59) allows application of Lemma 1 (see [6]). It means that characteristic equation (58) has precisely one solution  $z$  with  $\Re z > 0$  and  $0 < \Im z < \pi$ . Here,  $\hat{v}$  must be such that

$$\hat{v} > \frac{\hat{\alpha}\hat{v}_1}{\sin \hat{v}_1}, \quad (61)$$

where  $0 < \hat{v}_1 < \pi$ , and

$$\coth \hat{v}_1 = \frac{1}{\alpha} \left( \hat{v}_1 - \frac{\beta}{\hat{v}_1} \right) \quad (62)$$

(see [6], conditions (2), (3) from Lemma 1).

It follows from (62) that

$$v\tau^2 > \frac{\alpha v_1 \tau^3}{\sin v_1 \tau^2}. \quad (63)$$

In the limit  $\tau \rightarrow 0$ ,

$$\tau > \frac{\alpha}{v} + O(\tau^2). \quad (64)$$

Remind that  $v = \dot{f}(o_*)$ , where  $o_*$  is the repelling fixed point of  $f$ . Being combined with (62) it yields

$$\frac{1+p_3}{\dot{f}(o_*)} < \tau < \frac{2\pi}{\sqrt{4\beta - \alpha^2}}. \quad (65)$$

Inequality (65) determines the necessary and sufficient conditions for the existence of slow periodic solutions for the HPA problem in 2D approximation.

## Conclusion

In this paper, physiological and mathematical mechanisms of formation of ultradian oscillations in the HPA axis have been considered. It is shown that the main role is played by the nonlinear connection between cortisol COR and the GR that forms a homodimer [9]. A conception of transcriptional regulation is that the GR feedback control works rather slowly as compared to other cellular processes.

The corresponding differential-difference equations with the delay argument have slow oscillating periodic solutions. The delay has been included because, for example, in mammalian cells, one can expect at least a delay of the down regulation in the range of 15 minute up to 2 hours (see [4]). It is proved that this hypothesis has been confirmed as slow oscillating  $2\tau$  (or larger) periodic distributions of cortisol at least mathematically (Fig. 1). Here we follow a mechanistic ODE system model of the glucocorticoid feedback mechanisms within the anterior pituitary gland cell, with addition of the delay  $\tau$  to this model.

It is shown that an important factor is the consequence between extracellular events such as changes in the CRH and cortisol induced inhibitory effect on anterior pituitary gland cells, which already occurs after a few seconds [11,12]. As a result, slow oscillating periodic solutions of the mathematical mode explain qualitatively a phenomenon that can not be explained by the genomic feedback mechanism [4]. Exact interval  $\tau_1 < \tau < \tau_2$  for existence of slow oscillating periodic distributions for cortisol has been found.

1. S. Gupta, E. Aslakson, B.M. Gurbaxani, S.D. Vernon, *Theor. Biol. Med. Model.* **4**, 8 (2007).
2. B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter, *Molecular Biology of the Cell*, Garland Science, New York (2007).
3. L.U. Kim, M.R. D'Orsogna, T. Chou, *Computational Psychiatry* **2**, 28 (2018).
4. C.A. Zarzer, M.G. Puchinger, G. Kohler, P. Kugler, *Theoretical Biology and Medical Modelling* **10**, 65 (2013).
5. S. Jelic, Z. Cupic, L. Kolar-Anic, *Mathematical Biosciences* **197**, 173 (2005).
6. U. an der Heiden, *Journal of Mathematical Analysis and Applications* **70**, 599 (1979).
7. J. Rankin, J.J. Walker, R. Windle, S.L. Lightman, J.R. Terry, *PLoS ONE* **7** (2): e30978. DOI: 10.1371/journal.pone.0030978.
8. P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-linear Chemical Kinetics*, Clarendon, Oxford (1990).
9. J. Drouin, Y.L. Sun, S. Tremblay, P. Lavender, T.J. Schmidt, A. de Léan, M. Nemer, *Molecular Endocrinology* **6**, 1299 (1992).
10. *Computational Neuroendocrinology* (Wiley-INF Masterclass in Neuroendocrinology Series), Duncan J., MacGregor, Gareth Leng (Eds.), Wiley Blackwell (2016).
11. A.W. Norman, M.T. Mizwicki, D.P.G. Norman, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **3**, 27 (2004).
12. R. Lösel, M. Wehling, *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **4**, 46 (2003).

*И.Б. Краснюк*

## МЕДЛЕННЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В СИСТЕМЕ ГИПОТАЛАМУС–ГИПОФИЗ–НАДПОЧЕЧНИКИ

Рассмотрена структурированная модель системы гипоталамус–гипофиз–надпочечники (ГГН), которая включает в себя глюкокортикоидный рецептор (ГР). Модель учитывает нелинейную динамику синтеза ГР гипофизом. Нелинейный эффект возникает по той причине, что ГР гомодимеризуется после активации кортизола и инициирует свой собственный синтез гипофизом. Гомодимеризация дает возможность реализации двух стабильных устойчивых состояний (низкого и высокого) и одного нестабильного. Модель включает в себя также задержку воздействия стресса. Установлено, что конкуренция между траекториями динамической системы, вызванная нестабильным многообразием и значением времени задержки  $\tau$ , приводит к медленным периодическим осцилляциям кортизола с периодом, большим, чем  $2\tau$ . Показано, что осцилляции существуют только в интервале  $\tau_1 < \tau < \tau_2$ , получены точные формулы для  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Осцилляции появляются, когда начальное значение стресса становится выше некоторого порога.

**Ключевые слова:** гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковая ось, асимптотические периодические осцилляции, отрицательная обратная связь, дифференциально-разностные уравнения задержки, нормальное состояние

**Рис. 1.** Медленные колебательные распределения кортизола

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Cd, 82.45.Gj, 82.45.Wx, 88.30.pd

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка

## ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2019 года

*Выполнены сравнительные исследования импеданса протонпроводящих полимерных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС), отличающихся материалом протонного донора. Показано, что лучшими по электропроводности являются пленки, содержащие 20% гранулированного монтмориллонита. Полученные значения удельной проводимости для пленок на основе ПВС в области повышенных температур близки к характеристикам пленок Nafion.*

**Ключевые слова:** протонпроводящие полимерные пленки, поливиниловый спирт, протонная проводимость, импедансная спектроскопия

### Введение

В настоящее время топливные элементы [1] и электролизеры с полимерными мембранами [2] являются фактически единственной реальной основой как водородной, так и метанольной энергетики. Ключевыми элементами топливного элемента являются мембрана, газопроницаемые электроды и катализаторы, которые в собранном виде образуют мембранно-электродный блок. Каждый из этих элементов является предметом целой области исследований, но в данной работе будут рассмотрены только материалы мембран, поскольку они служат не только ключевыми, но и принципиальными компонентами, определяющими саму возможность создания топливных элементов. До сих пор непревзойденной проводимостью, механической и химической стойкостью обладают мембраны типа Nafion. Главные их недостатки – высокая стоимость [3], низкая термостойкость, необходимость контроля увлажнения [4], а также высокая проницаемость, характерная для перфторированных мембран [1].

Актуальность практического применения мембран из протонпроводящих полимерных пленок в альтернативной энергетике стимулировала исследования как в направлении улучшения эксплуатационных свойств пленок типа Nafion и снижения их себестоимости, так и в поиске новых полимерных протонпроводящих материалов с низкой проницаемостью. Среди электролитов, альтернативных патентованным коммерческим пленкам, центральное место занимают мембраны на основе ПВС, отличающегося, как было принято считать, максимально низкой собственной проницаемостью. Число пуб-

ликаций по таким мембранам за последние годы выросло настолько, что их обобщению посвящены отдельные обзоры [5]. ПВС представляет собой органическое основание и поэтому практически лишен водородных ионов, которые могли бы переносить положительный заряд; его собственная катионная проводимость крайне низка. Для достижения высокой катионной проводимости в электролиты на основе ПВС практически всегда вводят протонный донор в виде твердых неорганических или органических кислот, и большинство публикаций в этой области посвящено определению оптимального содержания того или иного донора [5].

Из-за водорастворимости ПВС нуждается в поперечном сшивании, так как работа в составе электрохимической ячейки всегда связана с присутствием воды. Даже в сшитом состоянии ПВС отличается сильным водопоглощением и набуханием, что приводит к ухудшению механических свойств мембраны. Все эти недостатки устранимы, но в итоге электролит превращается в сложный материал, содержащий, помимо ПВС, органический или неорганический наполнитель в виде твердых частиц, органический или неорганический сшивающий агент в матрице, а также зачастую проводящий или непроводящий сополимер, усиливающий водостойкость и механическую прочность мембраны. В некоторых случаях вводятся модификатор ПВС (обычно в виде сульфокислоты), а иногда и пластификатор. Ввиду того, что все эти добавки, в сумме часто превышающие объем матрицы, помимо своего прямого назначения могут существенно увеличивать или уменьшать проводимость и/или проницаемость, актуальными становятся исследования электропроводности этих материалов, влияния на нее температуры, влажности и других физических параметров, что в конечном итоге позволит оптимизировать процесс получения пленок на основе ПВС и повысить их эксплуатационные характеристики.

Помимо изучения электрофизических характеристик перспективных составов для изготовления ПВС-мембран в работе ставилась задача отработки методики импедансных измерений в диапазоне температур 20–80°C.

### **Материалы и методика эксперимента**

В качестве объекта исследования были выбраны перспективные полимерные пленки на основе ПВС двух составов, отличающихся материалом протонного донора. Первый состав содержал 12% сульфоянтарной кислоты и 20% сульфоциркониевой кислоты, второй – 20% гранулированного монтмориллонита. Подробно методика приготовления и физико-химические свойства используемых пленок описаны ранее в работах [6,7]. Пленки отличались хорошей однородностью, отсутствием пузырьков и имели постоянную толщину по всей рабочей поверхности площадью  $\cong 2.5 \text{ cm}^2$ . Толщина пленки первого состава равнялась 0.23 mm, а пленки второго состава – 0.56 mm.

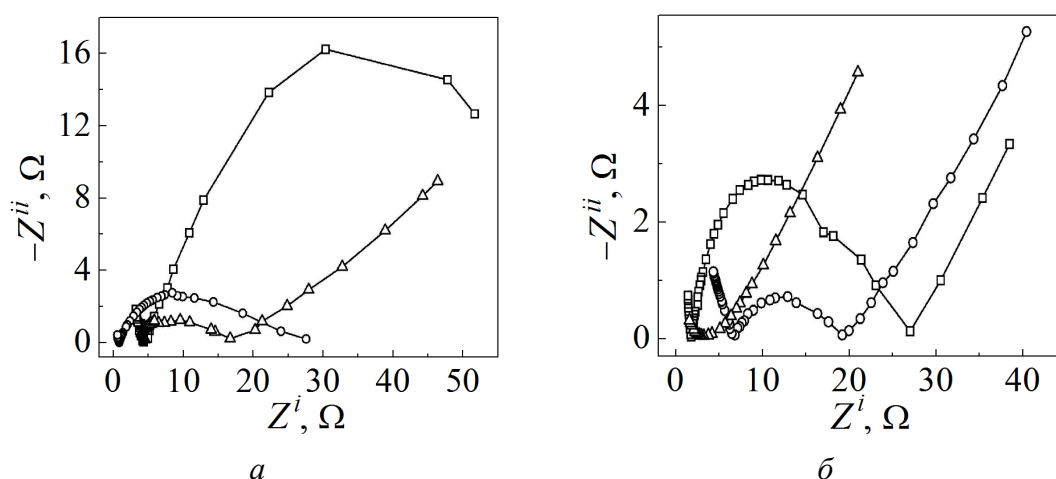
Ионную проводимость полученных тонкопленочных образцов твердых полимерных электролитов исследовали методом импедансной спектроско-

пии в диапазоне частот 0.2 Hz–300 kHz. В экспериментах использовали симметричную ячейку с блокирующими электродами из нержавеющей стали. Измерительная установка состояла из низкочастотного прецизионного генератора сигналов ГЗ-110, измерителя разности фаз Ф2-34 и цифровых приборов для измерения тока и напряжения, подаваемых на образец. Измерительная цепь отличалась низким уровнем шума, высокой стабильностью, что позволяло проводить исследования импеданса образцов при низком уровне сигнала, который не превышал 2 mV.

Температуру на образце в диапазоне 20–80°C поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены годографы импеданса исследуемых пленок первого и второго составов соответственно и их температурные зависимости.



**Рис. 1.** Температурные зависимости годографа импеданса пленок: *а* – ПВС + 12% сульфоянтарной кислоты + 20% сульфопирокониевой кислоты, *б* – ПВС + 20% монтмориллонита:  $\square$  – 21°C,  $\circ$  – 30.5°C,  $\Delta$  – 45.5°C

Вид зависимостей  $Z''(Z')$  и их трансформация с ростом температуры позволяют сделать ряд выводов об используемой измерительной ячейке и методике измерений импеданса полимерных пленок. Здесь необходимо указать, что во многих лабораториях, в которых применяется импедансная методика, измерения годографов проводятся, как правило, с помощью специально разработанных автоматизированных приборов. Отсутствие автоматизации во многом компенсируется высокой чувствительностью и низким уровнем шума используемой в настоящей работе установки.

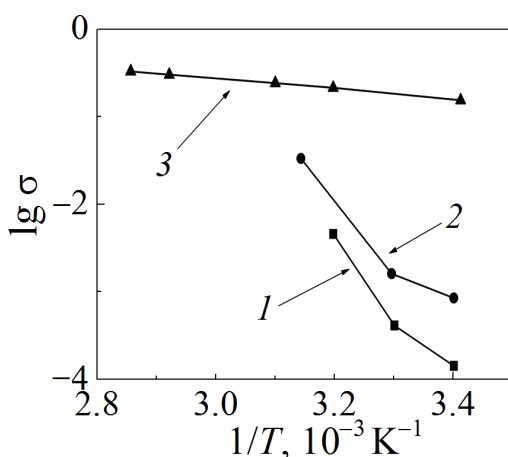
Вид годографов импеданса, представленных на рис. 1, соответствует диаграмме Найквиста для параллельного  $RC$ -контура, за исключением их высокочастотной части [7]. Ток может течь через  $RC$ -контур по обеим ветвям, как емкостной (в виде электромагнитного поля), так и омической (в виде потока заряженных носителей). При высоких частотах реактивное сопротивление

ние конденсатора падает, и практически весь ток течет по емкостной ветви. Все омическое сопротивление цепи в таком случае складывается из чисто омических сопротивлений электродов, проводов и контактов. Обычно его величина составляет несколько Ом и может быть точно идентифицирована по начальной точке полуэллипса (так называемая высокочастотная «отсечка»). Именно эта «отсечка» является целью измерения в большинстве работ, использующих методику импедансной спектроскопии. Задачей исследователей является получение минимального значения объемной составляющей реальной части комплексного сопротивления  $Z$ .

Величина реактивной части комплексного сопротивления отражает тот факт, что измерительная ячейка представляет собой конденсатор.

Из приведенных на рис. 1 годографов следует, что с повышением температуры электроемкость измерительной ячейки растет, что связано с увеличением подвижности носителей тока. Высокая чувствительность установки позволила построить годографы в виде диаграммы Найквиста для области достаточно малых сопротивлений и определить температуру электролитического шунтирования конденсатора.

На рис. 2 показаны зависимости «граничной» части удельной проводимости исследуемых полимерных пленок от обратной температуры, которые показывают рост удельной проводимости с увеличением температуры. Аппроксимация указанных кривых к значению  $Z_{gb} = 0$  позволяет определить температуру, при которой протонпроводящая полимерная пленка начинает вести себя как проводник. Отметим, что представленные на данном рисунке экспериментальные данные для пленок Nafion 115 относятся к «объемной» части удельной электропроводности.



**Рис. 2.** Зависимость граничной составляющей полной проводимости электролита от обратной температуры: 1 – ПВС + 12% сульфоянтарной кислоты + 20% сульфопоиркониевой кислоты; 2 – ПВС + 20% монтмориллонита; 3 – Nafion 115

Анализ приведенных на рис. 1 годографов свидетельствует также об имеющихся недостатках измерительной ячейки. Во-первых, высокочастотные составляющие годографов (методика отсечки) показывают, что они не начинаются со значения  $Z^i = 0$ . Это говорит о наличии заметного омического сопротивления подводящих проводов и поверхности контактов. На послед-

нее указывает также смещение годографов вдоль оси  $Z^i$  в зависимости от температуры. Проверкой было установлено, что сопротивление подводящих проводов составляет менее  $0.01 \Omega$ , а на поверхности контактных пластин из нержавеющей стали обнаруживаются следы химического взаимодействия кислот с материалом пластин. Последнее представляется устранимой задачей при использовании платины в качестве контактных обратимых электродов.

### Выводы

Выполненные сравнительные исследования импеданса протонпроводящих полимерных пленок на основе ПВС показывают, что лучшими по электропроводности являются пленки, содержащие 20% гранулированного монтмориллонита. Полученные значения удельной проводимости для пленок на основе ПВС в области повышенных температур близки к характеристикам пленок Nafion, но выгодно от них отличаются дешевизной и технологичностью изготовления.

Созданный на базе прецизионного низкочастотного генератора ГЗ-110 и измерителя разности фаз Ф2-34 измеритель импеданса отличается низким уровнем шумов и высокой чувствительностью, что позволяет использовать его в достаточно широком интервале температур и электросопротивлений исследуемых объектов.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность И.Ю. Прохорову за предоставленные для исследований образцы пленок.

1. D.J. Kim, M.J. Jo, S.Y. Nam, J. Industrial and Engineering Chemistry **21**, 36 (2015).
2. M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek, Electrochimica Acta **209**, 737 (2016).
3. A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla, Bull. Mater. Sci. **32**, 285 (2009).
4. Н.В. Осетрова, А.М. Скундин, Электрохимическая энергетика **7**, 3 (2007).
5. J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon, J. Power Sources **216**, 48 (2012).
6. И.Ю. Прохоров, ФТВД **29**, № 2, 98 (2019).
7. И.Ю. Прохоров, Протонные мембраны на основе поливинилового спирта, LAP LAMBERT Academic Publishing (2018).

V.I. Barbashov, E.V. Chaika

### CONDUCTIVITY OF POLYVINYL ALCOHOL FILMS

Comparative studies of the impedance of proton-conducting polymer films based on polyvinyl alcohol (PVA) are performed. The films differ in the type of the proton donor. It is shown that the films containing 20% of granulated montmorillonite are the best in electrical conductivity. The obtained values of conductivity are only slightly inferior to the Nafion films in the area of high temperatures.

**Keywords:** proton-conductive polymer film, polyvinyl alcohol, proton conductivity, impedance spectroscopy



**Fig. 1.** Temperature dependences of film impedance hodograph: *a* – PVA + 12% sulfosuccinic acid + 20% sulfozirconic acid, *b* – PVA + 20% montmorillonite:  $\square$  – 21°C,  $\circ$  – 30.5°C,  $\Delta$  – 45.5°C

**Fig. 2.** Inverse temperature dependence of the boundary component of the total electrolyte conductivity: 1 – PVA + 12% sulfosuccinic acid + 20% sulfozirconic acid; 2 – PVA + 20% montmorillonite; 3 – Nafion 115

PACS: 91.60.Np, 91.60.Tn

Г.П. Стариков, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник,  
О.Г. Худолей, А.В. Кравченко

## АКТИВАЦИЯ ДИФфуЗИИ МЕТАНА В УГЛЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАСТА

Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 26 июня 2019 года

*Проведен анализ зависимости эффективной энергии активации диффузии метана в угле от термодинамических и механических параметров угольного массива. Предложено обоснование метода прогнозирования выбросоопасности пласта по изменению эффективного коэффициента диффузии метана.*

**Ключевые слова:** метан, уголь, энергия активации диффузии, коэффициент диффузии

Массоперенос метана в угольном веществе приобретает особые характеристики вследствие того, что структура угля представляет собой крайне сложную комбинацию участков твердотельного вещества, разных по физико-механическим и химическим параметрам, и развитой системы закрытых и открытых пор (т.е. фильтрационных каналов). Метан, содержащийся в твердом теле в виде раствора, в результате процесса диффузии переходит в идеальный газ, накапливающийся в пространстве пор и каналов и перемещающийся в них благодаря фильтрации. Часть метана сосредотачивается на поверхности пор и каналов в адсорбированном виде. Поэтому адекватное описание процесса переноса метана в угле, направленное в первую очередь на достоверное отображение формирования потенциально выбросо- и взрывоопасных концентраций метана в угольном веществе и призабойном пространстве, требует вовлечения большого числа термодинамических и физико-механических параметров.

### Основные соотношения

Ключевым параметром, характеризующим скорость переноса и накопления метана, является коэффициент диффузии. С точки зрения термодинамики в наиболее общем виде данный параметр прямо пропорционален производной химического потенциала диффундирующего вещества по концентрации [1]:

$$D \sim \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T, \quad (1)$$

где  $\mu$  – химический потенциал метана,  $c$  – его концентрация.

В общем случае коэффициент диффузии зависит от температуры и концентрации, но, как правило, при небольшой концентрации зависимостью от нее пренебрегают. Для большинства практически значимых задач данное приближение оказывается достаточным.

Коэффициент диффузии метана в твердом теле в соответствии с кинетической теорией Френкеля записывается в классической форме закона Аррениуса

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где  $E_a$  – энергия активации диффузии,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. Предэкспоненциальный множитель  $D_0 = \delta^2 / (6\tau)$ , где  $\delta$  – длина элементарного перемещения в твердом теле,  $\tau$  – период колебания атома в междоузлии (временной промежуток между элементарными скачками, которые и составляют процесс твердотельной диффузии). Энергия активации  $E_a$  связана с межатомными силами связи в твердом теле. Попытки соотнести величину энергии активации с другими свойствами твердого тела и установить возможность ее вычисления (найти соотношение между возможными типами перемещения атомов в решетке – перемещением по междоузлиям, обменом мест и др.) делались многими авторами, однако полученные ими формулы справедливы лишь для какого-то определенного механизма диффузии. В реальной ситуации одновременно могут действовать не один, а несколько механизмов, поэтому, как правило, параметры  $D_0$  и  $E_a$  устанавливают экспериментально и зачастую их считают константами.

### Параметры горного массива и их влияние на энергию активации диффузии метана

Призабойная часть угольного массива, формирующаяся при ведении очистных и подготовительных работ, находится в условиях предельного напряженного состояния  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ , где  $\sigma_1 = k\rho gH$ ,  $\sigma_2 = \frac{\nu}{1-\nu} k\gamma H$ ,  $\sigma_3 = \sigma_s$  – механические напряжения по трем осям. Здесь  $k$  – коэффициент концентрации напряжений,  $\rho$  – плотность угля,  $g$  – ускорение свободного падения,  $H$  – глубина залегания пласта,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\sigma_s$  – прочность угля на сжатие. Устойчивость этой конфигурации соблюдается при  $A_0 = A_f$ , где  $A_0$  – энергия изменения объема,  $A_f$  – энергия изменения формы. При  $A_f / A_0 \geq 2$  угольный массив разрушается.

В момент разрушения энергия формоизменения затрачивается на прирост трещиновато-пористой структуры системы уголь–газ. Такой же эффект дос-

тигается при взрывных работах, вызывающих ударную адиабату. Но эти два события непосредственно влияют и на величину эффективной энергии активации диффузии  $E_{\text{eff}}$  и нуждаются в соответствующем учете. Оценка изменения энергии активации диффузии метана с учетом энергии формоизменения и ее влияния на газодинамику угольного массива показывает, что выбросы угля и газа могут реализовываться при более низких значениях  $E_{\text{eff}}$ , чем это обычно предполагается.

Влияние на коэффициент диффузии  $D$  механических характеристик твердого тела можно учесть феноменологически, путем введения эффективной энергии активации диффузии, зависящей от некой эквивалентной температуры  $T_{\text{eq}}$ , вычисляемой из равенства относительного увеличения объема твердого тела при растяжении и нагреве [2]:

$$\delta V = \alpha_V T = (1 - 2\nu) \varepsilon. \quad (3)$$

Здесь  $\alpha_V$  – коэффициент объемного расширения,  $\varepsilon$  – деформация. Тогда

$$T_{\text{eq}} = \frac{1 - 2\nu}{\alpha_V} \varepsilon, \quad (4)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{E_a}{1 + \frac{T_{\text{eq}}}{T}}, \quad (5)$$

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{E_a}{k_B (T + T_{\text{eq}})} \right). \quad (6)$$

Авторы [2] отмечают, что для типичных металлов и сплавов эквивалентные деформационные изменения при механическом нагружении требуют на порядки меньших энергетических затрат, чем при нагреве. Следовательно, механическая активация диффузии реализуется значительно легче, чем температурная благодаря понижению уровня потенциального барьера для элементарного акта диффузии:  $E_{\text{eff}} < E_a$ . Тепловой эквивалент механической деформации  $q = 2(1 - 2\nu) \varepsilon Q$  возрастает с увеличением деформации ( $Q$  – энергия сублимации атомов из твердой фазы). При предельной деформации  $\varepsilon_{\text{lim}} = (1 - 2\nu)^{-1}$  тепловой эквивалент будет равен  $Q$ , потенциальная энергия приблизится к  $Q$ , т.е. при очень больших упругих деформациях состояние твердого тела приблизится к предельному, сопоставимому с газообразным состоянием. При этом диффузионная подвижность атомов может резко увеличиться, приближаясь к диффузии в газообразном состоянии.

Коэффициент диффузии при деформации вырастет в  $\beta$  раз:

$$\beta = \exp \left( - \frac{E_a}{k_B T} \frac{T_{\text{eq}}}{(T + T_{\text{eq}})} \right). \quad (7)$$

Расчет показывает, что при характерных для угля значениях коэффициента Пуассона  $\nu \approx 0.4$ , предельной деформации при растяжении  $\varepsilon \sim 0.01$  и  $\alpha_V \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [3] эквивалентная температура составляет около 200 К. При этом  $E_{\text{eff}}$  составит  $\sim 60\%$  от исходной величины. При исходной энергии активации  $\sim 30 \text{ kJ/mol}$  [4] коэффициент диффузии может максимально увеличиться в 120 раз. Соответственно возрастет и плотность диффузионного потока молекул метана в угольном веществе  $j(x, t)$ , перемещающихся по направлению к поверхности, т.е. число молекул, пересекающих единичную площадь за единицу времени, так как

$$\mathbf{j}(x, t) = -D \nabla c(x, t). \quad (8)$$

В угольном массиве зона добавочных напряжений вокруг выработки распространяется от ее контура на ширину порядка нескольких метров (3–20 м) [5]. Деформации растяжения подвергаются стены выработки. Их дегазация путем фильтрации начинается непосредственно в момент вскрытия и на момент начала работ происходит уже в установившемся режиме, интенсивность которого определяется в основном твердотельной диффузией [3]. Ускоренное (по сравнению с обычным уровнем) метановыделение вследствие увеличения коэффициента диффузии может быть признаком приближения к будущему разрушению массива и выбросу угля.

Интенсифицированное перемещение метана из массива будет в данном случае начинаться с определенной толщины от выработанного пространства, поскольку непосредственно прилегающая к нему небольшая зона может быть к тому времени уже частично дегазирована. Время, необходимое для диффузионного перемещения метана *в твердом растворе* с момента увеличения деформации растяжения (с глубины 1 см), составит около  $10^{10} \text{ s}$ , т.е. около 30 лет (при исходном твердотельном коэффициенте диффузии  $D \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , возросшем до  $10^{-13} - 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Поэтому естественно предположить, что повышение коэффициента твердотельной диффузии пусть даже на несколько порядков оказывает влияние только на интенсификацию переноса молекул метана на микроскопические расстояния, к примеру, до ближайшей поры или трещины (при этом время переноса уменьшается на 1–2 порядка и составляет не десятки минут, а доли минуты). Дальнейший массоперенос происходит не путем твердотельной диффузии, а в соответствии с иными механизмами.

### Механизмы диффузии метана в угле

В работе [6] анализ термической активации диффузии метана в угле по аналогии с методом, изложенным в [2], был применен для описания обобщенной эффективной диффузии, которую нельзя интерпретировать как диффузию молекул метана, растворенных в твердом теле. Скорее речь идет о термической активации перемещения метана по системе микро- и макро-

скопических пор и каналов. Поскольку ширина каналов может быть различной, нельзя исключать одновременной реализации обоих механизмов – Кнудсена и Пуазейля.

Течение Кнудсена описывается линейными уравнениями той же формы, что и для диффузии в твердом теле (почему часто и называется кнудсеновской диффузией), только коэффициент кнудсеновской диффузии сравним с коэффициентом самодиффузии газа. Расчет коэффициента самодиффузии легко произвести в случае идеального газа [1] (а метан в угольном веществе вполне можно считать таковым):

$$D_{\text{self}} = \frac{1}{3} l \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (9)$$

где  $l$  – длина свободного пробега молекулы метана,  $m$  – масса молекулы. Коэффициент кнудсеновской диффузии отличается тем, что вместо длины свободного пробега стоит меньшая величина – диаметр канала  $d$  ( $\sim 10^{-7}$ – $10^{-6}$  м):

$$D_f = \frac{1}{3} d \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (10)$$

Таким образом, коэффициент кнудсеновской диффузии зависит от температуры значительно слабее, поскольку зависимость корневая, а не экспоненциальная. Повышение эквивалентной температуры на 200 К приведет к увеличению коэффициента данного вида диффузии в 1.3 раза, повышение на 1000 К – в 2 раза.

Диффузия в порах и каналах будет приближаться к диффузии в газовой фазе, когда средняя длина пробега диффундирующих молекул меньше радиуса пор, т.е. в случае молекулярной диффузии. Коэффициент молекулярной диффузии обратно пропорционален давлению. Поскольку в нормальных условиях величина средней длины пробега молекул имеет порядок  $10^{-7}$  м, в порах, превышающих этот размер, будет преобладать молекулярная диффузия [7].

Коэффициент молекулярной диффузии газа имеет вид [8]:

$$D_m = \frac{2}{3} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{kT}{\pi d_m^2 P}, \quad (11)$$

где  $d_m$  – диаметр молекулы метана,  $P$  – давление.

Ввиду более выраженной температурной зависимости увеличение эквивалентной температуры на 200 К приведет к росту коэффициента молекулярной диффузии в 2.2 раза, увеличение на 1000 К – в 9 раз.

Экспериментальные результаты (увеличение коэффициента диффузии в 4–12 раз в момент выброса [6]) больше соответствуют именно температурной зависимости молекулярной диффузии, чем твердотельной (более чем в 100 раз). Но вне зависимости от механизма процесса они могут быть использованы для прогнозирования поведения выбросоопасных пластов.

### Результаты расчета и сравнение с экспериментом

В выполняемых лабораторных экспериментах по дегазации угля, на основании которых и производятся оценки коэффициента диффузии метана в угольном веществе, невозможно достоверно разграничить вклады, вносимые каждым из механизмов диффузии. Поэтому все приводимые результаты справедливы при использовании некоторого эффективного суммарного коэффициента [6], зависящего от структуры пласта и его физико-механических свойств. Соответственно удобно использовать эффективную энергию активации массопереноса в качестве единого суммарного параметра, определяющего кинетику процесса, и говорить об уменьшении или увеличении энергии активации диффузии при изменении механических характеристик пласта.

Тем не менее включение в рассмотрение нескольких механизмов одновременно дает возможность более точно оценивать потенциальную взрывоопасность пласта. Изучение экспериментальных временных зависимостей эффективного коэффициента диффузии, полученных при взятии проб на шахте им. А.А. Скочинского (например, в пласте  $h_6^1$ , Смоляниновский горизонт, глубина 1305 м) [6], и их экспоненциальная интерполяция позволяют выделить, как минимум, две компоненты, которые по своей величине и скорости затухания могут быть поставлены в соответствие фильтрационной и твердотельной составляющим. Первая компонента (предположительно, фильтрационная, т.е. ассоциирующаяся с кнудсеновской и молекулярной диффузией) имеет предэкспоненциальный множитель, остающийся практически неизменным в момент выброса ( $\sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Момент выброса (разгрузки) мы считаем моментом локального повышения температуры пласта. Вторая компонента, измеренная при стабильном состоянии пласта, имеет предэкспоненциальный множитель, который меньше первого в 20 раз. Но в момент выброса его значение изменяется от  $3 \cdot 10^{-12}$  до  $10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Увеличение на два порядка соответствует именно механизму твердотельной диффузии, как было описано выше (см. формулу (7)). Одновременно в 4 раза уменьшается скорость затухания экспоненциальной временной зависимости, что также позволяет ассоциировать данную компоненту с вкладом твердотельной диффузии: процесса более медленного в стабильном состоянии, но и более длительного [3].

Эволюцию локального повышения эффективной температуры  $T_{\text{eff}} = T + T_{\text{eq}}$  можно описать при помощи фундаментального решения уравнения теплопроводности, опираясь на общую теорию теплопроводности [10]:

$$T(x, t) = \frac{T_{\text{eff}}}{2\sqrt{D_T \pi t}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4D_T t}\right), \quad (12)$$

где  $T_{\text{eff}}$  – температура в момент ее повышения (т.е. разгрузки пласта),  $x$  – расстояние от точки повышения температуры  $x_0$ ,  $D_T$  – коэффициент температур-

ропроводности угля. Форма зависимости  $T(x, t)$  представляет собой гауссову кривую, максимум которой достигается при  $x = x_0$  и равен

$$T_{\max} = \frac{T_{\text{eff}}}{2\sqrt{D_T \pi t}}. \quad (13)$$

Если температура повышена в некоторой области  $x_1 < x < x_2$ , то ее эволюция описывается как

$$T(x, t) = \frac{T_{\text{eff}}}{2} \left[ \Phi\left(\frac{x - x_1}{2\sqrt{D_T t}}\right) - \Phi\left(\frac{x - x_2}{2\sqrt{D_T t}}\right) \right], \quad (14)$$

где  $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\mu^2) d\mu$  – интеграл вероятностей. Изменение температуры в центре области ее повышения протяженностью  $L = x_2 - x_1$  можно приближенно записать как

$$T(t) \approx \frac{T_{\text{eff}} L}{2\sqrt{\pi D_T t}}. \quad (15)$$

Учитывая (10) и (11), получим, что релаксация коэффициента кнудсеновской диффузии будет происходить по закону  $D_f \sim (D_T t)^{-1/4}$ , а молекулярной диффузии –  $D_f \sim (D_T t)^{-3/4}$ . Коэффициент твердотельной диффузии будет зависеть от времени как

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{2\sqrt{\pi} E_a \sqrt{D_T t}}{RT_{\text{eff}} L}\right). \quad (16)$$

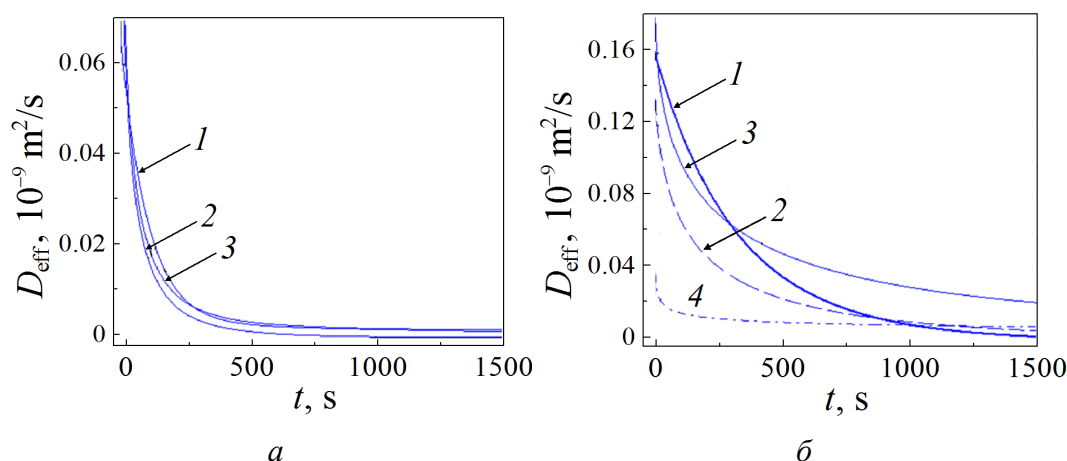
Учитывая, что температуропроводность газа (метана в фильтрационном объеме) составляет около  $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ , а угля – около  $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , в результате получаем различие на порядок во времени релаксации интерполяционных кривых до и после разгрузки.

На рис. 1,а приведены две зависимости коэффициента диффузии метана в угле от времени. Кривая 1 представляет собой результат измерений дегазации образцов угля, взятых, как говорилось выше, на шахте им. А.А. Скочинского, пласт  $h_6^1$ , в отсутствие опасности выброса. Экспериментальная зависимость описывается интерполяционной формулой

$$D_{\text{eff}} = 0.063 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{104}\right) + 0.00325 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{1643}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (17)$$

Кривая 2 является результатом расчета по формуле (16), кривая 3 представляет собой эффективный коэффициент диффузии с учетом фильтрационного вклада. Видно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных.





**Рис. 1.** Эффективный коэффициент диффузии метана в угольном веществе при отсутствии (а) и при наличии (б) опасности выброса: 1 – экспериментальная зависимость (17), 2 – расчет коэффициента твердотельной диффузии по формуле (16), 3 – эффективный коэффициент диффузии с учетом фильтрационного вклада, 4 – коэффициент фильтрации

Иная картина наблюдалась на том же пласте непосредственно после произошедшего выброса мощностью 960 т. Экспериментальная зависимость эффективного коэффициента диффузии от времени имела вид (рис. 1, б, кривая 1):

$$D_{\text{eff}} = 0.0475 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{220}\right) + 0.113 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{388}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (18)$$

На рис. 1, б видно, что основной вклад в эффективный коэффициент диффузии вносится именно твердотельной диффузией, ее коэффициент превышает значение, рассчитанное для ситуации без выброса. Вклад фильтрации имеет смысл учитывать только на начальной стадии процесса, поскольку согласно методике исследований [11] размеры изучаемых фракций угля составляют 0.4–0.5 и 2–2.5 мм, и запас метана в фильтрационном объеме быстро исчерпывается (за время  $\sim 1$  min).

В момент локального повышения эффективной температуры (т.е. разгрузки, прохождения ударной волны, выброса), как отмечалось выше, характеристики твердотельной диффузии приближаются к параметрам кнудсеновской и молекулярной диффузии. Соотношение времен затухания обеих интерполяционных компонент (17) и (18) в стабильном состоянии  $\tau_1/\tau_2 = 0.063$ , а в момент выброса становится равным 0.56. Резкое изменение соотношения времен затухания компонент может быть критерием приближения выброса так же, как и изменение на два порядка предэкспоненциального множителя второй интерполяционной компоненты.

### Выводы

Проведенный анализ зависимости эффективной энергии активации массопереноса метана в угле от термодинамических и механических параметров

угольного массива позволяет в удобной форме прогнозировать нарастание выбросоопасности угольного пласта по изменению коэффициента диффузии метана вследствие резкого уменьшения эффективной энергии активации диффузии. Предложено обоснование метода прогнозирования выбросоопасности по изменению соотношения интерполяционных компонент экспериментально определяемых релаксационных зависимостей эффективного коэффициента диффузии метана.

1. К.Б. Толпыго, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского университета (1966).
2. С.А. Котречко, Ю.Я. Мешков, Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции, Наукова думка, Киев (2008).
3. А.Д. Алексеев, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
4. С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов, в сб.: Научные труды ДонНТУ. Серия: Горно-геологическая, Донецк (2007), вып. 6 (125), с. 86–91.
5. В.Ф. Васючков, Горное дело, Недра, Москва (1990).
6. Г.П. Стариков, Я.В. Шажко, О.Г. Худoley, А.В. Кравченко, Уголь Украины № 9-10, 9 (2016).
7. С. Бретинайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко, Р. Марцинковский, Общие основы химической технологии, Химия, Ленинград (1977).
8. И.И. Иоффе, Л.М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Химия, Ленинград (1972).
9. Ю.Н. Малышев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни, Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов, Изд-во Академии горных наук, Москва (2000).
10. И.Г. Араманович, В.И. Левин, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
11. Пат.105584 Україна, МПК Е 21 F 5/00. Пристрій для вимірювання ефективної дифузії газу у вугіллі, В.Г. Грін'юв, Г.П. Старіков, В.В. Завражин, Ю.А. Службін, О.Г. Худолій, Е.П. Навка, № а201307863; Заявник і патентовласник ІФГП НАН України; Заявл. 29.03.13; Опубл. 26.05.14; Бюл. № 10.

G.P. Starikov, V.M. Yurchenko, T.N. Mel'nik, O.G. Khudoley, A.V. Kravchenko

# ACTIVATION OF METHANE DIFFUSION IN COAL UNDER VARIED MECHANICAL AND THERMODYNAMICAL PARAMETERS OF A COAL SEAM

The effect of thermodynamical and mechanical parameters of a coal seam on the effective activation energy of methane diffusion is analyzed. A description of a method of forecast for outburst hazard of a coal seam by evolution of the effective coefficient of methane diffusion is reported.

**Keywords:** methane, coal, energy of diffusion activation, diffusion coefficient

**Fig. 1.** The effective diffusion coefficient of methane in a coal substance in the absence (a) and in the presence (b) of the outburst hazard: 1 – experimental dependence (17), 2 – calculation of the solid-state diffusion coefficient by formula (16), 3 – effective diffusion coefficient with taking into account the filtration contribution, 4 – filtration coefficient

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

## КОРРЕКЦИЯ ОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО СОЛЕНОИДА

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

Статья поступила в редакцию 24 июня 2019 года

*Предложено два метода повышения исходной однородности магнитного поля сверхпроводникового соленоида (СПС), которые существенно упрощают процесс коррекции однородности поля. Первый (токовый) позволяет уменьшить количество сверхпроводниковых обмоток компенсации радиальных градиентов поля соленоида в два раза. Второй метод заключается в запитке обмоток компенсации осевых градиентов поля индуктивным путем без использования дополнительных источников питания.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, обмотки компенсации, градиент магнитного поля, индуктивно-запитываемые обмотки компенсации, однородность магнитного поля, индуктивность и взаимная индуктивность

### Введение

Для повышения однородности магнитного поля СПС используются методы пассивной и активной коррекции. Пассивная заключается в выполнении в обмотке соленоида корректирующего элемента – поперечной щели, внутреннего или наружного паза. Такой элемент позволяет сократить один или два члена разложения поля в степенной ряд по полиномам Лежандра [1,2], которыми обусловлена исходная однородность магнитного поля. Однородность поля этих соленоидов, преимущественно лабораторных, не высокая и редко превышает  $10^{-4}$  Ое в объеме  $1\text{ см}^3$ . Метод активной коррекции однородности поля состоит в использовании дополнительных сверхпроводниковых обмоток, которые по отдельности запитывают током для компенсации осевых и радиальных градиентов поля СПС. Количество таких обмоток достигает 6–10 шт., что усложняет процесс коррекции и настройки высокой однородности магнитного поля соленоида.

В настоящей работе описано два метода коррекции однородности магнитного поля СПС, которые существенно упрощают этот процесс. Первый (токовый) позволяет уменьшить количество сверхпроводниковых обмоток компенсации радиальных градиентов поля СПС и источников питания в два раза. Второй метод заключается в запитке обмоток компенсации осевых градиентов поля индуктивным путем без использования источников питания.

### 1. Токовый метод коррекции однородности магнитного поля СПС

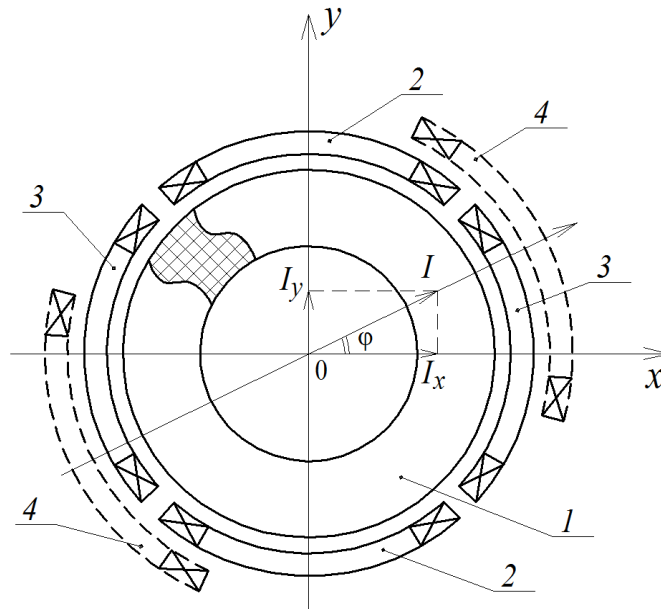
Высокая однородность магнитного поля СПС для спектрометров ЭПР и ЯМР обеспечивается использованием сверхпроводниковых обмоток компенсации осевых  $dH/dz$ ,  $d^2H/dz^2$ ,  $d^3H/dz^3$  и радиальных  $dH/dx$ ,  $dH/dy$ ,  $d^2H/dxdz$ ,  $d^2H/dydz$ ,  $d^2H/d(xy)$  и  $d^2H/d(x^2-y^2)$  градиентов магнитного поля [3–5]. Обмотки компенсации осевых градиентов поля выполнены в виде цилиндрических катушек, а обмотки компенсации радиальных градиентов – в виде седлообразных. Коррекция однородности поля заключается в последовательной запитке током этих обмоток для уменьшения или полной компенсации соответствующих градиентов поля СПС. Контроль степени однородности поля осуществляют, как правило, по сужению линии сигнала ЭПР или ЯМР. Так как количество обмоток компенсации велико, процесс настройки высокой однородности поля (на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Ое) трудоемкий, длительный во времени и выполняется в несколько круговых циклов до тех пор, пока не будут установлены оптимальные токи в обмотках компенсации градиентов поля, причем прежде всего в обмотках компенсации радиальных градиентов. Сложность процесса настройки высокой однородности поля соленоида с помощью обмоток компенсации радиальных градиентов поля  $dH/dR$ ,  $d^2H/dR^2$ ,  $d^2H/dRdz$  обусловлена тем, что их направление в СПС неизвестно. Поэтому традиционно производится компенсация их компонент  $dH/dx$ ,  $dH/dy$ ,  $d^2H/dxdz$ ,  $d^2H/dydz$ ,  $d^2H/d(xy)$  и  $d^2H/d(x^2-y^2)$  вдоль условно выбранных осей  $x$  и  $y$  в радиальном направлении. Следовательно, используется вдвое больше обмоток компенсации радиальных градиентов и источников питания, чем необходимо.

Цель работы – упрощение процесса настройки высокой однородности магнитного поля СПС.

На рис. 1 показан разрез сверхпроводниковой магнитной системы в плоскости, перпендикулярной оси симметрии. Магнитная система содержит соленоид 1 и набор обмоток компенсации осевых градиентов и компонент радиальных градиентов поля (условно показаны только обмотки 2 и 3 для компенсации компонент градиентов поля соответственно  $dH/dx$  и  $dH/dy$ ).

Настройку высокой однородности магнитного поля СПС выполняют следующим образом. После изготовления соленоида снаружи или между его секциями устанавливают обмотки компенсации осевых градиентов и компонент радиальных градиентов поля. Затем СПС охлаждают до температуры жидкого гелия, размыкают сверхпроводниковый ключ (на рисунке не показан), от внешнего источника питания вводят ток и возбуждают заданное значение магнитного поля. После этого ключ «замораживают» и переводят СПС в режим работы с высокой стабильностью поля.

Для измерения и контроля однородности магнитного поля используют, например, тесламетр ЯМР [6]. По ширине сигнала ЯМР определяют исходную однородность поля СПС и производят ее коррекцию посредством компенсации осевых градиентов поля  $dH/dz$ ,  $d^2H/dz^2$ ,  $d^3H/dz^3$  путем запитки током



**Рис. 1.** Сверхпроводниковая магнитная система в разрезе (вид сверху): 1 – соленоид, 2 и 3 – обмотки компенсации компонент градиентов поля соответственно  $dH/dx$  и  $dH/dy$ , 4 – обмотка компенсации результирующего радиального градиента поля  $dH/dR$

соответствующих обмоток. Затем вводят токи в обмотки компенсации компонент радиальных градиентов с целью достижения наивысшей однородности поля СПС. Для этого сначала определяют оптимальные токи  $I_{1x}$  и  $I_{1y}$  соответственно в обмотках 2 и 3 компенсации компонент градиентов поля  $dH/dx$  и  $dH/dy$ . Затем вычисляют угол  $\varphi_1$ , под которым, например, по отношению к оси  $x$  направлен результирующий радиальный градиент поля  $dH/dR$ :

$$\varphi_1 = \arctg(I_{1y}/I_{1x}). \quad (1)$$

Аналогично определяют оптимальные токи  $I_{2x}$  и  $I_{2y}$  в обмотках компенсации компонент градиентов поля соответственно  $d^2H/dxdz$  и  $d^2H/dydz$ , а также токи  $I_{3x}$  и  $I_{3y}$  в обмотках компенсации компонент градиентов соответственно  $d^2H/d(xy)$  и  $d^2H/d(x^2-y^2)$ . Затем вычисляют углы  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  для определения направления результирующих радиальных градиентов поля соответственно  $d^2H/dRdz$  и  $d^2H/dR^2$ .

Повышают температуру СПС до комнатной и вместо двух обмоток 2, 3 компенсации компонент градиентов поля  $dH/dx$  и  $dH/dy$  устанавливают под углом  $\varphi_1$  одну из этих обмоток (условно показана на рис. 1 под номером 4) для компенсации результирующего градиента поля  $dH/dR$ ; вместо двух обмоток компенсации компонент градиентов  $d^2H/dxdz$  и  $d^2H/dydz$  под углом  $\varphi_2$  – одну для компенсации градиента  $d^2H/dRdz$  и, наконец, вместо обмоток компенсации компонент градиентов  $d^2H/d(xy)$  и  $d^2H/d(x^2-y^2)$  под углом  $\varphi_3$  – обмотку для компенсации градиента  $d^2H/dR^2$ .

Токи в обмотках компенсации градиентов поля  $dH/dR$ ,  $d^2H/dRdz$  и  $d^2H/dR^2$  определяют из выражения

$$I_i = \left[ (I_{ix})^2 + (I_{iy})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $i = 1, 2$  и  $3$ .

В целях экономии жидкого гелия аналогичные измерения можно провести при температуре жидкого азота 77 К. В этом случае обмотки компенсации осевых градиентов и компонент радиальных градиентов поля СПС изготавливают из материала с высокой электропроводностью, например меди.

Таким образом, предложенный способ коррекции однородности магнитного поля упрощает процесс настройки высокой однородности поля СПС за счет использования в два раза меньшего количества обмоток компенсации радиальных градиентов поля и источников питания этих обмоток.

И в заключение следует отметить, что процесс коррекции однородности магнитного поля соленоида можно еще существенно упростить. Для этого необходимо рассчитать геометрические размеры всех обмоток компенсации градиентов поля, при которых ток в соленоиде будет равен токам в обмотках. Затем нужно последовательно соединить их между собой и с соленоидом и запитать всю магнитную систему от одного источника питания током, равным току СПС. При таком соединении и запитке током обмотки компенсации градиентов поля будут автоматически осуществлять коррекцию однородности поля соленоида.

## 2. Коррекция однородности магнитного поля СПС с помощью индуктивно-запитываемых обмоток компенсации градиентов поля

Известно, что при возбуждении магнитного поля в СПС в индуктивно-связанном с ним короткозамкнутом контуре наводится ток, магнитное поле которого направлено встречно полю соленоида. Ток в короткозамкнутом контуре определяется из выражения

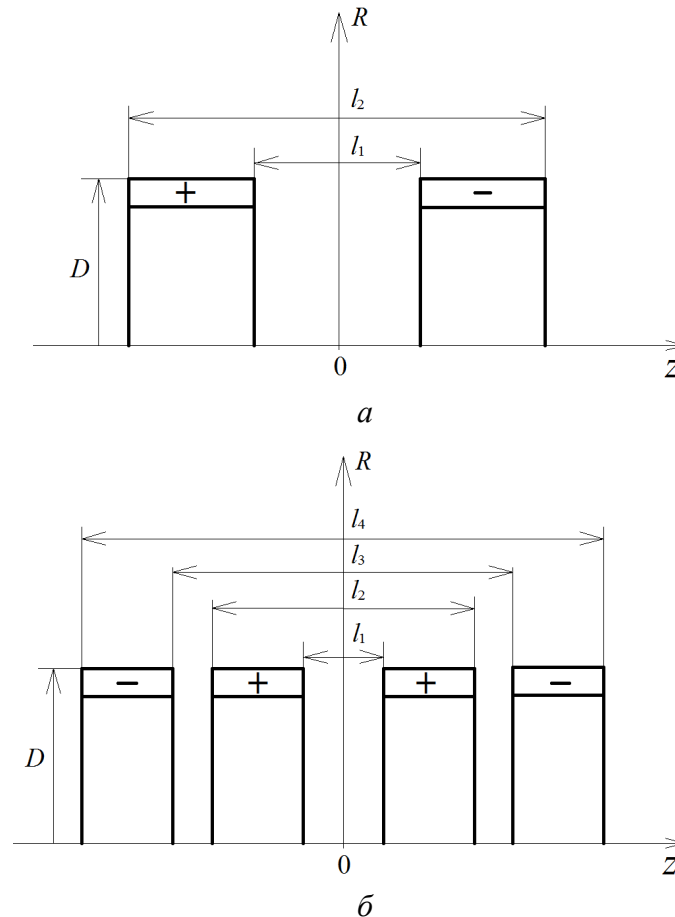
$$I_2 = -I_1 (M / l_2), \quad (3)$$

где  $I_1$ ,  $I_2$  – ток и соответственно в СПС и контуре;  $l_2$  – индуктивность контура;  $M$  – взаимная индуктивность СПС и контура.

С учетом этого свойства индуктивно-связанных контуров [7,8] была разработана конструкция индуктивно-запитываемых короткозамкнутых сверхпроводниковых обмоток компенсации линейного  $dH/dz$  и квадратичного  $d^2H/dz^2$  градиентов поля с целью повышения однородности магнитного поля СПС. Расчет обмотки градиента поля  $dH/dz$  выполнен с учетом того, чтобы она не создавала кубический градиент поля  $d^3H/dz^3$ , а расчет обмотки  $d^2H/dz^2$  – из условия, чтобы она не создавала четвертый градиент поля  $d^4H/dz^4$ .

Обмотки компенсации градиентов магнитного поля  $dH/dz$  и  $d^2H/dz^2$  в разрезе показаны на рис. 2,а и б соответственно. Первая обмотка представляет собой

две одинаковые встречно-включенные однослойные катушки. При этом соблюдается следующее условие: если приведенная к диаметру общая длина обмотки  $\beta_1 = l_1/D = 1.37$ , а приведенный зазор между катушками  $\beta_2 = l_2/D = 0.61$ , то такая обмотка должна создавать только линейный градиент поля  $dH/dz$ , а следующий кубический градиент  $d^3H/dz^3$  будет равен нулю [8].



**Рис. 2.** Индуктивно-запитываемые обмотки компенсации градиентов поля  $dH/dz$  (а) и  $d^2H/dz^2$  (б)

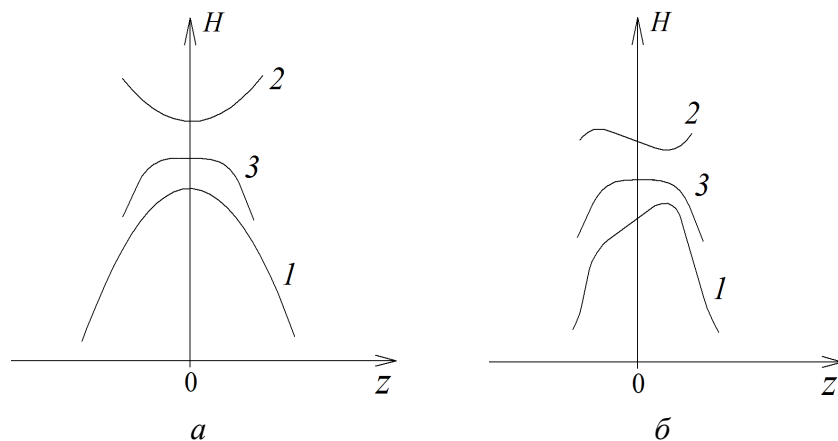
Обмотка компенсации градиента  $d^2H/dz^2$  выполнена в виде двух пар одинаковых катушек, при этом пара согласно-включенных крайних катушек включена встречно паре согласно-включенных внутренних катушек. Если приведенный к среднему диаметру зазор между внутренними катушками  $\beta_1 = l_1/D = 0.07$ , приведенная общая длина этих катушек  $\beta_2 = l_2/D = 0.73$ , приведенный зазор между крайними катушками  $\beta_3 = l_3/D = 0.78$  и приведенная общая длина обмотки  $\beta_4 = l_4/D = 1.44$ , то такая обмотка будет создавать только квадратичный градиент поля  $d^2H/dz^2$  и не будет создавать четвертый градиент  $d^4H/dz^4$  [11].

Обмотки компенсации градиентов поля  $dH/dz$  и  $d^2H/dz^2$  изготавливают из сверхпроводникового провода с высокими критическими параметрами, наматывают на тонкостенном каркасе и устанавливают в отверстиях и центре СПС.

К выводам обмоток подключены сверхпроводниковые ключи, а для обеспечения высокой стабильности магнитного поля соединительные контакты выполнены холодной сваркой сверхпроводников [9]. Их сопротивление не превышает  $10^{-12}$ – $10^{-14}$   $\Omega$  и при нем индуктивно-наведенный в обмотках ток практически не затухает.

Коррекцию однородности магнитного поля СПС с помощью этих обмоток выполняют следующим образом.

Если при вводе тока в соленоид последний создает магнитное поле, распределение вдоль оси которого характеризуется квадратичным градиентом поля  $d^2H/dz^2$  (кривая 1, рис. 3,а), то в короткозамкнутой сверхпроводниковой обмотке компенсации этого градиента индуктивным путем наводится ток. Этот ток создает магнитное поле, изменяющееся вдоль оси как градиент поля  $d^2H/dz^2$ . А поскольку магнитные поля соленоида и обмотки компенсации этого градиента направлены встречно друг другу (кривые 1 и 2, рис. 3,а), то и их градиенты также направлены встречно. Поэтому результирующий градиент поля  $d^2H/dz^2$  будет равен или близок к нулю, а однородность магнитного поля в центре соленоида улучшится (кривая 3, рис. 3,а) и будет определяться в первую очередь нескомпенсированным градиентом поля  $d^4H/dz^4$  СПС.



**Рис. 3.** Коррекция однородности магнитного поля соленоида с помощью индуктивно-запитываемых обмоток компенсации градиентов  $d^2H/dz^2$  (а) и  $dH/dz$  (б): 1 – профиль поля соленоида до коррекции, 2 – профили поля обмоток компенсации градиентов  $d^2H/dz^2$  (изображение а) и  $dH/dz$  (б), 3 – результирующий профиль поля соленоида

Аналогично, если распределение магнитного поля СПС вдоль его оси будет характеризоваться линейным градиентом поля  $dH/dz$  (кривая 1, рис. 3,б), то в короткозамкнутой сверхпроводниковой обмотке компенсации этого градиента индуктивным путем наведется ток, магнитное поле которого скомпенсирует линейный градиент поля соленоида, в результате чего однородность его магнитного поля улучшится (кривая 3, рис. 3,б). Кривая 2 на рисунке характеризует профиль поля этой обмотки.

Индуктивно-запитываемые сверхпроводниковые обмотки компенсации градиентов поля  $dH/dz$  и  $d^2H/dz^2$  были использованы для повышения одно-



родности магнитного поля лабораторного СПС диаметром внутреннего отверстия 45 mm, наружным диаметром 90 mm и длиной 140 mm. Соленоид создает магнитное поле с индукцией 7 Т и относительной неоднородностью  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Ое на 10 mm вдоль оси, что соответствует абсолютной неоднородности поля 91 Ое. Обмотка компенсации градиента поля  $dH/dz$  состоит из двух однослойных встречно-включенных катушек диаметром 40 mm. Общая длина обмотки равна 54.8 mm, зазор между катушками – 24.4 mm, число витков в катушках – по 40. Суммарная площадь витков обмотки  $0.1 \text{ м}^2$ , индуктивность  $2.3 \cdot 10^{-4}$  Н. Обмотка размещена в отверстии СПС.

Из закона сохранения потокосцепления для короткозамкнутых контуров с нулевым омическим сопротивлением наводимый ток в контуре определяется из выражения

$$\Phi = \Delta B S = -LI, \quad (4)$$

где  $\Phi$  – поток вектора магнитной индукции, созданного внешним по отношению к контуру полем,  $\Delta B$  – изменение индукции магнитного поля в области расположения контура,  $S$  – суммарная площадь витков обмотки,  $L$  – индуктивность контура,  $I$  – ток в контуре. Из выражения (3) следует, что ток в контуре будет

$$I = -\Delta B S / L. \quad (5)$$

Если неоднородность магнитного поля обусловлена присутствием в распределении поля СПС градиента  $dH/dz$ , то согласно (5) в индуктивно-запитываемой сверхпроводниковой обмотке компенсации градиента  $dH/dz$  наведется ток величиной  $I = (0.0091 \text{ Т} \times 0.1 \text{ м}^2) / 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ Н} = 3.9 \text{ А}$ , градиент магнитного поля которой скомпенсирует соответствующий градиент поля соленоида. Однородность магнитного поля СПС повысится более чем на порядок.

Индуктивно-запитываемая сверхпроводниковая обмотка компенсации градиента  $d^2H/dz^2$  выполнена в виде двух встречно-включенных пар четырехслойных катушек, намотана сверху обмотки компенсации градиента  $dH/dz$  и имеет средний диаметр 42 mm. Число витков в каждой катушке равно 120, суммарная площадь витков обмотки –  $0.77 \text{ м}^2$ , а ее индуктивность –  $6.5 \cdot 10^{-4}$  Н. Если абсолютная неоднородность магнитного поля соленоида равна тем же 91 Ое, то при возбуждении магнитного поля СПС с индукцией 7 Т в обмотке компенсации градиента  $d^2H/dz^2$  наведется ток величиной 10.8 А, градиент магнитного поля которого скомпенсирует соответствующий градиент поля соленоида. Конечная однородность поля улучшится и будет определяться некомпенсированным градиентом поля соленоида  $d^4H/dz^4$ .

Если в распределении магнитного поля одновременно присутствуют оба градиента поля  $dH/dz$  и  $d^2H/dz^2$ , то при вводе тока в соленоид в индуктивно-запитываемых обмотках автоматически наведутся токи, магнитные поля которых скомпенсируют эти градиенты поля соленоида.

И в заключение следует отметить, что индуктивно-запитываемые сверхпроводниковые обмотки компенсации осевых  $dH/dz$  и  $d^2H/dz^2$  градиентов

магнитного поля могут быть использованы для повышения точности измерения магнитного поля вдоль оси СПС. В этом случае эти обмотки устанавливаются снаружи штанги измерителя магнитного поля, например датчика Холла или датчика тесламетра ЯМР. При перемещении датчика поля вдоль оси соленоида в этих обмотках будут наводиться токи, магнитные поля которых, накладываясь на поле соленоида, повысят однородность поля последнего в области расположения датчика поля и соответственно повысится точность измерения поля.

### Выводы

1. Предложенный метод токовой коррекции однородности магнитного поля СПС упрощает процесс настройки высокой однородности магнитного поля за счет использования в два раза меньшего количества обмоток компенсации радиальных градиентов поля  $dH/dR$ ,  $d^2H/dR^2$  и  $d^2H/dRdz$ .

2. Разработана конструкция и приведены размеры индуктивно-запитываемых короткозамкнутых сверхпроводниковых обмоток компенсации линейного  $dH/dz$  и квадратичного  $d^2H/dz^2$  градиентов поля для компенсации соответствующих градиентов поля соленоида с целью повышения его однородности.

1. Д. Монтгомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
2. Г. Брехна, Сверхпроводящие магнитные системы, Мир, Москва (1976).
3. В.Б. Назаров, В.А. Забродин, И.С. Краинский, Л.И. Гальперин, ПТЭ № 5, 208 (1971).
4. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Е.А. Дворников, Д.О. Федюк, ФТВД **27**, № 2, 98 (2017).
5. Д.О. Федюк, Д.В. Варюхин, Л.Н. Прокофьева, Н.В. Таряник, ФТВД **29**, № 1, 121 (2019).
6. А.А. Глушченко, А.Я. Лаптиенко, Н.Н. Карагай, В.И. Курочкин, Измерительная техника № 6, 56 (1984).
7. C.F. Hempstead, Y.B. Kim, A.R. Strnad, J. Appl. Phys. **34**, 3226 (1963).
8. В.В. Сухой, В.И. Курочкин, А.Я. Лаптиенко, А.О. Тимошенко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1981), вып. 3(17), с. 46–49.
9. А.Я. Лаптиенко, В.А. Похилов, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, ХФТИ АН УССР, Харьков (1986), вып. 2(6), с. 27–30.
10. А.с. № 1371236, Зонд ЯМР-тесламетра, Н.В. Таряник, В.В. Сухой, А.Я. Лаптиенко, В.И. Курочкин, Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 01 октября 1987 г.
11. А.с. № 1230281, Сверхпроводящая магнитная система, Н.В. Таряник, В.В. Сухой, А.Я. Лаптиенко, В.И. Курочкин, Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 8 января 1986 г.

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

## CORRECTION OF UNIFORMITY OF MAGNETIC FIELD OF AN SUPERCONDUCTING SOLENOID

Two methods of enhancement of the original uniformity of the magnetic field of a superconducting solenoid (SCS) are suggested that substantially simplify the correction of the field homogeneity. The first method (current-inducing one) allows twice reduction of the number of superconducting coils aimed to compensation of radial gradients of the solenoid field. The second method implies inductive powering of the coils of compensation of the axial field gradients without additional power sources.

**Keywords:** superconducting solenoid, compensation coils, magnetic field gradient, inductively powered compensation coils, magnetic field uniformity, inductance and mutual inductance

**Fig. 1.** Section of the superconducting magnetic system (top view): 1 – solenoid, 2 and 3 – coils of compensation of the field gradient components  $dH/dx$  and  $dH/dy$ , respectively, 4 – coil of compensation of the resulting radial field gradient  $dH/dR$

**Fig. 2.** Inductively powered coils of compensation of the field gradients  $dH/dz$  (a) and  $d^2H/dz^2$  (b)

**Fig. 3.** Correction of uniformity of the solenoid magnetic field by inductively powered coils of compensation of the gradients  $d^2H/dz^2$  (a) and  $dH/dz$  (b): 1 – solenoid field profile before correction, 2 – field profiles of the coils of compensation of the gradients  $d^2H/dz^2$  (image a) and  $dH/dz$  (b), 3 – resulting profile of the solenoid field

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА «УЗКИХ» УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

Поступило в редакцию 12 августа 2019 года

*В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты электронных свойств «узких» полупроводниковых углеродных нанотрубок (НТ). Особое внимание уделено полученным значениям запрещенных щелей  $E_g$ .*

**Ключевые слова:** первопринципные расчеты, нанотрубка, хиральный угол, диаметр нанотрубки, запрещенная щель

В работах [1,2] методами теории функционала плотности были исследованы электронные свойства полупроводниковых углеродных НТ. Полученные расчетные значения ширины запрещенных щелей  $E_g$  удивительно точно описываются приведенным в [2] аналитическим выражением

$$E_g^f = 0.743 \left[ \frac{1}{D} + (-1)^k \cos 3\theta \frac{0.138}{kD^2} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $D$  – диаметр НТ в нанометрах,  $\theta$  – хиральный угол,  $k = (m - n) \bmod 3$  (где  $m, n$  – хиральные индексы).

Формула (1) справедлива при  $D > 0.8$  nm. При меньших диаметрах эффекты кривизны поверхности кардинально влияют на результаты [1]. Такие НТ имеют общепринятое название «узкие» [3]. Для полноты общей картины необходимо провести неэмпирические расчеты электронных свойств и «узких» углеродных НТ. Эта задача и составляет цель настоящего краткого сообщения.

Небольшие размеры «узких» НТ позволили осуществить первопринципные расчеты зонной структуры некоторых из них [3–5]. В табл. 1 представлены значения  $E_g$  «узких» НТ, полученные различными методами расчетов как с привлечением параметров, так и из первых принципов.

Электронное строение одномерных наноструктур исследовано в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн [8]. В работе [1] подробно изложен этот метод и приведены параметры расчета. Результаты наших расчетов зонной структуры «узких» углеродных НТ отражены в табл. 2. Выделим важные особенности. Пять «узких» НТ имеют довольно большую ширину запрещенной зоны  $E_g > 1.0$  eV (максимум

Таблица 1

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

$(m,n)$	Полуэмпирические расчеты			Неэмпирические расчеты		
	TB			LDA		GGA [5]
	[4]	[6]	[7]	[4]	[3]	
(4,0)	2.52	2.49	–	0.0	0.0	0.0
(3,2)	2.41	2.38	–	0.39	0.46	–
(5,0)	2.32	2.30	–	0.0	0.0	0.0
(4,2)	2.11	2.09	2.15	0.25	0.34	–
(5,1)	1.87	1.85	–	0.13	0.0	–
(4,3)	1.76	–	–	1.31	1.28	–
(6,1)	1.74	1.72	–	0.41	–	–
(7,0)	1.50	1.48	–	0.21	–	0.24
(5,3)	1.59	–	–	1.18	–	–
(6,2)	1.47	1.45	–	0.67	–	–
(8,0)	1.42	1.41	–	0.59	–	0.64
(8,1)	–	1.23	–	–	–	–
(6,4)	1.27	1.25	–	1.09	–	–
(6,5)	–	–	1.00	–	–	–
(9,1)	–	1.17	–	–	–	–

Таблица 2

Структурные параметры и ширина запрещенной щели  $E_g$  «узких» углеродных НТ

$(m,n)$	$N$	$C$ , nm	$D$ , nm	$E_g$ , eV	$\theta$ , deg	$k$	$E_g^f$ , eV	$E_g^f - E_g$ , eV
(4,0)	16	0.423	0.338	0.0	0.00	1	1.30	1.30
(3,2)	76	1.871	0.357	0.35	23.4	1	1.81	1.46
(5,0)	20	0.434	0.412	0.0	0.00	2	2.11	2.11
(4,2)	56	1.129	0.428	0.26	19.1	2	1.99	1.73
(5,1)	124	2.381	0.450	0.0	8.95	1	1.20	1.20
(4,3)	148	2.603	0.488	1.31	25.3	1	1.40	0.09
(6,1)	172	2.797	0.526	0.40	7.59	2	1.58	1.18
(7,0)	28	0.427	0.559	0.20	0.00	1	1.00	0.80
(5,3)	196	2.990	0.560	1.17	21.8	2	1.39	0.22
(6,2)	104	1.541	0.575	0.66	13.9	1	1.02	0.36
(5,4)	244	3.340	0.622	1.10	26.3	1	1.14	0.04
(8,0)	32	0.427	0.637	0.58	0.00	2	1.59	0.71
(7,2)	268	3.396	0.652	0.84	12.2	2	1.24	0.40
(8,1)	292	3.652	0.679	0.77	5.82	1	0.88	0.11
(6,4)	152	1.862	0.692	1.08	23.4	2	1.11	0.03
(6,5)	364	4.072	0.756	0.92	27.0	1	0.95	0.03
(9,1)	364	4.064	0.759	1.05	5.21	2	1.07	0.02

Примечание:  $N$  – число атомов углерода в элементарной ячейке НТ;  $C$  – постоянная решетки вдоль оси НТ

1.31). Заметим, что для остальных НТ ширина запрещенной зоны  $E_g$  не превышает 0.9 eV как для неэмпирических расчетов, так и для экспериментальных данных [1,2]. Для сравнения в табл. 2 приведены значения ширины запрещенной щели  $E_g^f$  по формуле (1). Неожиданно, но для 6 из 17 НТ значения  $E_g$  и  $E_g^f$  довольно близки.

1. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, ФТВД **28**, № 2, 90 (2018).
2. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, ФТВД **28**, № 4, 122 (2018).
3. I. Cabria, J.W. Mintmire, C.T. While, Phys. Rev. **B67**, 121406(R) (2003).
4. V. Zólyomi, J. Kürti, Phys. Rev. **B70**, 085403 (2004).
5. O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, Phys. Rev. **B65**, 153405 (2002).
6. R. Nizam, M.M. Sehban, IJSR **6**, № 1, 1565 (2017).
7. J. Sommer, A. Zienert, S. Gemming, H. Zentrum, J. Schuster, S.E. Schulz, T. Gessner, International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices **9**, 1 (2012).
8. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).

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

## BAND GAP OF «NARROW» CARBON NANOTUBES

In the framework of the density functional theory, non-empirical calculations of the electronic properties of «narrow» semiconductor carbon nanotubes (NT) are carried out. Special attention is paid to the obtained values of band gaps  $E_g$ .

**Keywords:** *ab initio* calculations, nanotube, chiral angle, nanotube diameter, band gap

### 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. Подписуточные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подписуточную подпись.

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

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

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

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

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.)  
г. Донецк, ул. Артёма, д. 138а. Тел.: (071) 407-85-30

Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.

Подп. в печать 03.10.2019 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 12.07. Уч.-изд. л. 12.77. Тираж 100 экз. Зак. № 182. Цена свободная.