

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
4 2019

Содержание

<i>ХЛОПКОВ Е.А., ХАНАЕВ В.М., КУРУШКИН Д.В., ОСТРОПИКО Е.С., ВЬЮНЕНКО Ю.Н.</i> Прочностные характеристики сварных проводочных образцов из сплава Ti-55.42 wt% Ni	5
<i>МАЛАШЕНКО В.В., МАЛАШЕНКО Т.И., ЛУКЬЯНЧЕНКО А.П.</i> Динамика дислокаций в условиях высокоскоростной пластической деформации функциональных материалов	11
<i>ТУКМАКОВ Д.А.</i> Численное моделирование движения и отражения ударных волн высокой интенсивности в неоднородной среде	18
<i>КОВАЛЕНКО О.В., ВАСИЛЬЕВ С.В., ЛИМАНОВСКИЙ А.И., ТКАЧ В.И.</i> Влияние скорости нагрева на кинетику кристаллизации металлического стекла Fe ₄₀ Co ₄₀ P ₁₄ V ₆	27
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Границы термической устойчивости аморфного материала. II. Субрегулярная совокупность фаз	40
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., АБДУЛВАГИДОВ Ш.Б., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., АЛИБЕКОВ А.Г., МЕЛЬНИКОВА Н.В., СТЕПАНОВА Е.А., АЛИКИН Д.О., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С., РИЛЬ А.И., МАРЕНКИН С.Ф., ПИРМАГОМЕДОВ З.Ш.</i> Влияние температуры на вольт-амперные характеристики Cd ₃ As ₂ + MnAs.....	48

<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., КОРНЕЕВЕЦ А.С., ЭФРОС Н.Б., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., РЕШИДОВА И.Ю.</i> Влияние элементного состава пленочной структуры на оценку толщины пленки по данным энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350	59
<i>САМОЛЕТОВ А.А.</i> Конфигурационная температура термостата и эрго-годичность схемы Нозе–Хувера	65
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В.</i> Связь калориметрических коэффици-ентов с комплексным ангармонизмом и их роль в термодинамике устойчивости равновесного фазового состояния системы	73
<i>МЕЗИН Н.И., СТАРОСТЮК Н.Ю.</i> Верификация гипотезы об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации	97
<i>БЕЛИЧКО Д.Р., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ВОЛКОВА Г.К., НОСОЛЕВ И.К., МАЛЕЦКИЙ А.В., БУРХОВЕЦКИЙ В.В.</i> Влияние легирования оксидом алюминия на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков диоксида циркония	108
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> Сверхпроводниковый трансформатор для измерения критического тока образцов и сопротивления соединительных контактов сверхпроводников	116
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2019 ГОД</i>	122

Contents

<i>KHLOPKOV E.A., KHANAIEV V.M., KURUSHKIN D.V., OSTROPIKO E.S., VYUNENKO Yu.N.</i> Strength characteristics of welded joints of the Ti–55.42 wt% Ni wire	5
<i>MALASHENKO V.V., MALASHENKO T.I., LUKYANCHENKO A.P.</i> Dislocation dynamics in high-rate plastic deformation of functional materials.....	11
<i>TUKMAKOV D.A.</i> Numerical modeling of the motion and reflection of high-intensity shock waves in a heterogeneous medium.....	18
<i>KOVALENKO O.V., VASILIEV S.V., LIMANOVSKII A.I., TKATCH V.I.</i> Effect of heating rate on crystallization kinetics of the Fe ₄₀ Co ₄₀ P ₁₄ B ₆ metallic glass.....	27
<i>TEREKHOV S.V.</i> Boundaries of thermal stability of an amorphous material. II. Subregular population of phases.....	40
<i>SAYPULAEVA L.A., ABDULVAGIDOV Sh.B., GADJIALIEV M.M., ALI-BEKOV A.G., MELNIKOVA N.V., STEPANOVA E.A., ALIKIN D.O., ZAKHVALINSKIY V.S., RIL' A.I., MARENKIN S.F., PIRMAGOMEDOV Z.Sh.</i> Temperature effect on the current-voltage characteristics of Cd ₃ As ₂ + MnAs.....	48

<i>NIKOLAENKO Yu.M., KORNEEVETS A.S., EFROS N.B., BURKHOVETSII V.V., RESHIDOVA I.Yu.</i> Effect of the element composition of the film structure on the estimation of the film thickness by the data of energy dispersive spectrometer INCA Energy 350	59
<i>SAMOLETOV A.A.</i> Configuration temperature of a thermostat and ergodicity of the Nosé–Hoover scheme	65
<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V.</i> Relation of calorimetric coefficients to complex anharmonicity and their role in thermodynamics of stability of the equilibrium phase state of a system.....	73
<i>MEZIN N.I., STAROSTYUK N.Y.</i> Verification of the hypothesis about a change of space-time metrics in the course of crystallization process.....	97
<i>BELICHKO D.R., KONSTANTINOVA T.E., VOLKOVA G.K., NOSOLEV I.K., MALETSKII A.V., BURKHOVETSII V.V.</i> Effect of alumina doping on the structure and the properties of zirconia nanopowders	108
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., PROKOF'EVA L.N.</i> Superconducting transformer for the measurement of the critical current and the resistance of the joint contacts in superconductors.....	116
<i>AUTHOR'S INDEX 2019</i>	122

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

Е.А. Хлопков¹, В.М. Ханаев², Д.В. Курушкин¹,
Е.С. Остропико³, Ю.Н. Вьюненко²

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВАРНЫХ ПРОВОЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА Ti–55.42 wt% Ni

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, РФ

²ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург-Новосибирск, РФ

³Санкт-Петербургский государственный университет, РФ

Статья поступила в редакцию 31 августа 2019 года

Представлены данные о прочности сварных соединений отрезков проволоки диаметром 2 мм из сплава Ti–55.42 wt% Ni, выполненных методом аргоно-дуговой сварки. Приведены результаты математического моделирования эволюции градиентов температурных полей вблизи сварного шва.

Ключевые слова: эффект памяти формы, сварное соединение, прочность, температурные поля, никелид титана

Разработка механизмов, действующих в результате развития в материале конструкции эффекта памяти формы (ЭПФ), показала необходимость освоения сварочной технологии в изготовлении новых устройств. Изучение этой проблемы идет несколько десятилетий [1–10]. Параллельно ведутся исследования возможностей электросварки [1–3], сварки лазерными установками [4–8], сварки трением [9] и использования с этой целью взрывных технологий [10]. Главной проблемой всех видов сварочных технологий является прочность сварного шва. Лишь в результате сварки трением разрушение происходило при нагрузках, превышающих прочность исходного материала [9]. Однако и в этом случае авторы отмечали понижение деформационных свойств сварных соединений в сравнении с образцами из исходного материала.

Высокие прочностные показатели сварного шва были получены М. Nishikawa с соавторами [1]. Сваренный образец разрушился, когда нагрузка стала равной 80% от предела прочности исходного материала. При этом зона контакта свариваемых отрезков проволоки была увеличена плоским шлифованием их краев. Близкие к этим результаты получены в рамках лазерной технологии [4]. Однако большинство исследователей смогли обеспечить прочность сварного соединения на уровне от 42 до 58% предельной разрывной нагрузки исходного материала [2,3,5,6]. Тем не менее и эти прочностные характеристики позволили получить кольцевой силовой элемент, на котором исследовали

формоизменение в режиме обратной памяти формы [11]. Во время изучения особенностей деформационно-силовых характеристик конструкции была замечена возможность генерации ею усилий при охлаждении через интервал температур прямого мартенситного перехода. И это имеет место в образце, материал которого проходит состояние пластичности превращения [12,13].

В данной работе исследовали возможности сварных соединений проволоки диаметром 2 mm из сплава Ti–55.42 wt% Ni. Термообработку проводили в режиме отжига при температуре 773 K в течение 0.5 h (остывание с печью). Прочность сварных образцов сравнивали с уровнем разрывных усилий, прикладываемых к сплошным проволочным образцам из исходного материала. Изучение зависимости деформации ε от величины растягивающих усилий σ проводили на установке Instron 5985 при комнатной температуре.

Деформирование исходного образца с ростом σ до 118 МПа идет по закону упругости (рис. 1, кривая 1). При этом величина ε_y (деформационный предел упругости) принимает значение 0.53%. Продолжение деформирования происходит с уменьшением прироста силового воздействия. Напряжения достигают 163 МПа, доводя ε до 1.28%. Далее начинается процесс пластического течения. При постоянном значении σ деформация ε достигает 5.8%.

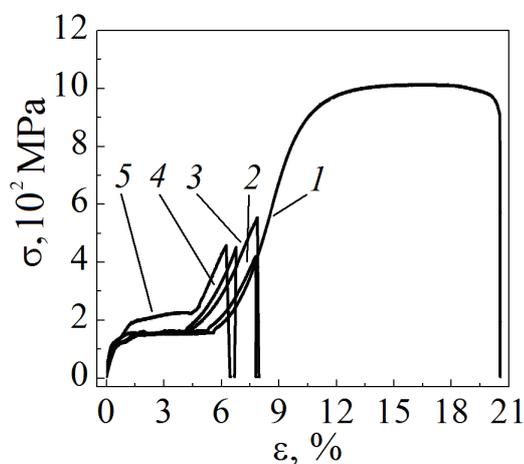


Рис. 1. Прочностные свойства проволочных образцов Ti–55.42 wt% Ni: 1 – исходного, 2–5 – образцов, сваренных в атмосфере Ar (2), He (3), He + 30 термоциклов (4), He (5); 1–4 – с отжигом ($T = 773$ K), 5 – без отжига. Скорость перемещения подвижного захвата для кривых 1, 2 – 4 mm/min, в остальных случаях – 1 mm/min

При изменении ε от 6 до 10% взаимозависимость напряжений и деформации образца вновь становится близкой к линейной. С достижением величиной σ уровня 900 МПа процесс деформирования выходит на вторую площадку текучести. При $\varepsilon = 12.5\%$ напряжение $\sigma \sim 1050$ МПа и далее до $\varepsilon = 20\%$ изменяется слабо. В этом интервале деформаций максимальная величина σ оказалась равной 1073 МПа. Разрушение образца зафиксировано при $\varepsilon \sim 21\%$. Поскольку материал образца находился в мартенситном состоянии, можно полагать, что первая площадка текучести обусловлена движением двойниковых границ. Второе состояние пластического течения, видимо, является результатом действия дислокационных механизмов деформирования [13].

Деформационная кривая образца, сваренного в атмосфере аргона (рис. 1, кривая 2), практически совпала с кривой 1 при изменении σ от 0 до 445 МПа.

При этой нагрузке произошло разрушение образца в зоне сварного шва. Для сварки использовали сварочный источник Сварог TIG 315 P AC/DC (постоянный электрический ток 10 А, напряжение 12 V).

Заметно выше оказались прочностные характеристики у образца, сваренного в атмосфере He (кривая 3). Образец выдержал напряжение 590 МПа. При этом первая площадка текучести позволила довести значения ε до 4.2%, что заметно меньше соответствующих величин на кривых 1 и 2.

Однако преимущество сварки в гелиевой атмосфере практически полностью исчезает после 30 термоциклов с переводом материала образца из мартенситного состояния в аустенитное и обратно. В результате многократных трансформаций кристаллической решетки уровень разрушающей нагрузки снизился до 470 МПа. При этом предельное значение ε равнялось $\sim 6.8\%$ (кривая 4). Таким образом, термоциклирование может вызывать дополнительное ослабление прочностных характеристик сварных конструкций из никелида титана.

Проведенные эксперименты показали, что отжиг сварных изделий должен быть обязательным. Кривая 5 на рис. 1 демонстрирует взаимосвязь напряжений и деформаций при растяжении образца после сварки в гелиевой атмосфере без последующего отжига. В этом случае площадка текучести формируется при деформации, близкой к аналогичным значениям ε_y в предыдущих опытах. Но напряжения превосходят величину 200 МПа, что заметно выше соответствующих величин на кривых 1–4, причем на данной стадии деформирования отмечается слабый рост величины σ . К моменту разрушения в этом эксперименте образец накапливает минимальную деформацию $\varepsilon \sim 6.3\%$. Для изготовления стыковых швов в гелиевой атмосфере использовали сварочный источник EWM ForceTig 552 (постоянный электрический ток 45 А, напряжение 18.5 V).

Для анализа полученных результатов были проведены численные эксперименты по определению эволюции температурного поля в проволочных образцах. В расчетах использовали одномерное уравнение теплопроводности

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

где ρ – плотность материала, c – теплоемкость, U – температура, t – время, k – коэффициент теплопроводности, x – координата. При этом предполагали, что $c(U) = c_0 + c_1$. Величину c_1 определяли из следующего соотношения:

$$Q_{tr} = \int_{A_s}^{A_f} c_1 dU, \quad (2)$$

где Q_{tr} – теплота превращения кристаллической решетки, A_s и A_f – температуры соответственно начала и конца обратного мартенситного фазового перехода. При равномерном распределении теплоты Q_{tr} по интервалу превращения $c_1 = \frac{Q_{tr}}{A_f - A_s}$.

Начальное распределение температуры в зоне сварки в численном эксперименте полагали аналогичным представленному на рис. 2 (кривая 1). Кривые 2–6 демонстрируют эволюцию температурного поля вблизи зоны сварки в первые 25 с. Температуры A_s и A_f приняты равными 333 и 343 К соответственно. Величины физических констант выбраны близкими к значениям соответствующих характеристик эквивалентного никелида титана.

Расчеты показали, что тепловая энергия из зоны локального разогрева в начальный момент времени распространяется вдоль проволочного образца. Излом плавных линий демонстрирует перемещение зоны фазового превращения вдоль проволоки. При этом в каждом ее сечении температура начинает расти, достигает максимума и далее снижается. Этот процесс проиллюстрирован на рис. 3, где кривые показывают изменение температуры в численном эксперименте во времени на различных расстояниях x от сварного стыка при различных значениях Q_{tr} .

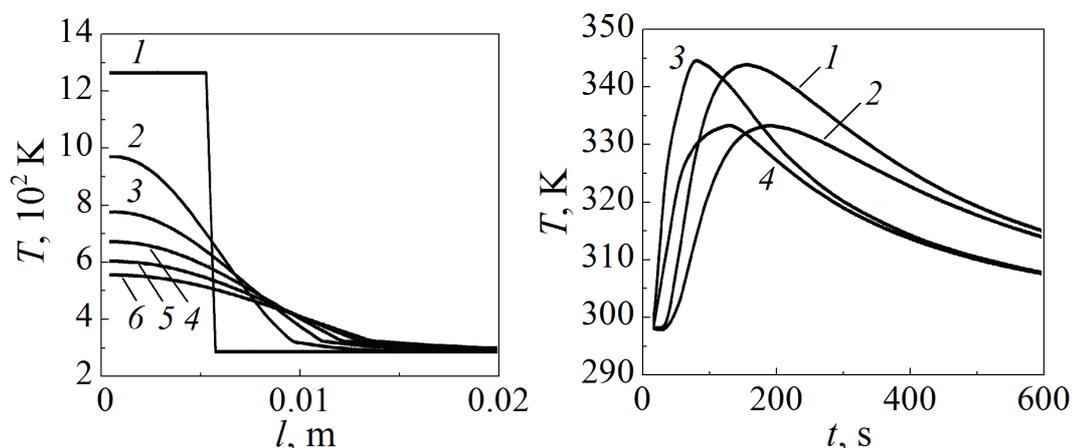


Рис. 2. Эволюция температурного поля в зоне сварки при $Q_{tr} = 200000$ J/kg. Распределение температуры вблизи сварного стыка в момент времени t , s: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25

Рис. 3. Временная зависимость температуры в сечении проволоки на различных расстояниях от сварного стыка x , mm: 1 – 31, 2 – 36, 3 – 15, 4 – 18.5; 1, 2 – $Q_{tr} = 1000$ J/kg, 3, 4 – $Q_{tr} = 200000$ J/kg

Полученные экспериментальные и теоретические данные показывают, что операция сварки может сопровождаться значительными изменениями физико-механических свойств материала. Поэтому применение в производстве этой технологии, по-видимому, должно сопровождаться специальным комплексом процедур термомеханической обработки сварных изделий.

В тех случаях, когда в торцах образцов температура сможет достичь значения, превышающего A_s , зоны мартенситного монофазного состояния исчезнут. В процессе последующего охлаждения температурные границы прямого мартенситного превращения могут сместиться в сторону более низких

температур по всему объему [14]. При этом прямое превращение по объему образца может оказаться неполным, например в случае охлаждения до комнатной температуры, которая оказывается в интервале $[M_s, M_f]$ (здесь M_s и M_f – температуры соответственно начала и конца прямого фазового перехода).

Гетерофазное состояние охватит весь объем материала. Соотношение высоко- и низкотемпературной фаз будет переменным по всей длине образца. Следствием этого станет изменение кривой деформирования, отражающей взаимосвязь σ и ϵ . Кроме этого, на соотношение формоизменения сварного проволочного стержня и приложенной нагрузки может оказать влияние перераспределение мартенситных и гетерофазных областей в рабочей зоне деформируемого образца. Видимо, поэтому кривая 5 на рис. 1 заметно отличается от кривых 1–4, соответствующих испытаниям образцов, прошедших процедуру отжига. Однако, надо заметить, в некоторых случаях градиентные структуры сварных конструкций, по-видимому, можно будет использовать в регулировании их функциональных возможностей.

Результаты расчетов температурных полей показали также, что величина скрытой теплоты превращения оказывает большое влияние на размеры зоны аустенитного состояния и положение гетерофазной области в окрестности сварного стыка. На рис. 4 показано, что материал, окружающий зону сварки, находится в аустенитном состоянии. Мартенсит может сохраняться на достаточном удалении от сварного стыка. В промежутке между зонами монофазного состояния располагается градиентная гетерофазная область. Если осуществить сварку отрезков проволоки одинакового химического состава и термомеханической обработки, то геометрическое положение зон разного фазового состояния, приведенных на рис. 4, будет симметрично относительно сварного стыка.

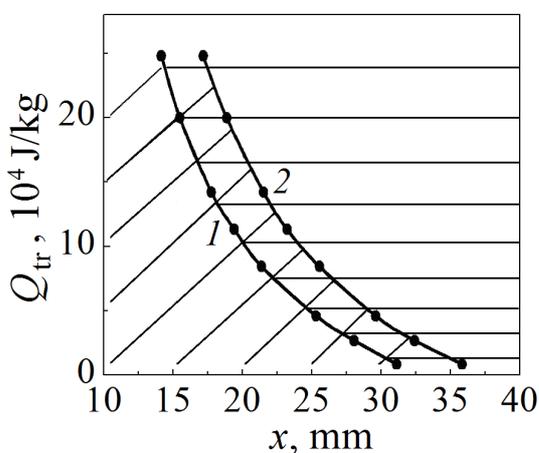


Рис. 4. Зависимость границ гетерофазного состояния от Q_{tr} : 1, 2 – положение границ зон соответственно с аустенитом (○) и мартенситом (□)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90285.

1. M. Nishikawa, H. Tanaka, M. Kohda, T. Nagaura, K. Watanabe, J. Phys. Colloq. **43**, C4-839 (1982).
2. A. Ikai, K. Kimura, H. Tobushi, J. Intell. Material Syst. Struct. **7**, 646 (1996).
3. Y.S. Kim, J.D. Kim, Key Eng. Mater. **183–187**, 1309 (2000).
4. P. Schlossmacher, T. Haas, A. Schussler, Journal of Applied Physics IV Colloque C5 7, № 5, 251 (1997).

5. *A. Tuissi, S. Besseghini, T. Ranucci, F. Squatrito, M. Pozzi*, Mater. Sci. Eng. **A273–275**, 813 (1999).
6. *A. Falvo, F.M. Furgiuele, C. Maletta*, Mater. Sci. Eng. **A412**, № 1–2, 235 (2005).
7. *C.W. Chan, H.C. Man*, Opt. Lasers Eng. **49**, 121 (2011).
8. *M. Mehrpourya, A. Gisario, A. Brotzu, S. Natali*, Opt. Laser Technol. **108**, 142 (2018).
9. *T. Shinoda, T. Tsuchiya, H. Takahashi*, Quarterly Journal of the Japan Welding Society **9**, 68 (1991).
10. *S. Belyaev, V. Rubanik, N. Resnina, V. Rubanik Jr., I. Lomakin*, Smart Materials and Structures **23**, 085029 (2014).
11. *Ю.Н. Вьюненко, Н.Н. Белоусов*, Мат. 60-й Междун. конф. «Актуальные проблемы прочности», УО «ВГТУ», Витебск (2018), с. 482–484.
12. *В.Г. Пушкин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др.*, Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства, Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург (2006).
13. *С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.А. Ермолаев, З.П. Каменцева, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев, В.Ф. Мозгунов, А.И. Разов, Р.Ю. Хайров*, в кн.: Материалы с эффектом памяти формы: Справ. изд., В.А. Лихачев (ред.), Т. 1, НИИХ СПбГУ, Санкт-Петербург (1997).
14. *А.В. Сибирев, С.П. Беляев, Н.Н. Реснина*, в сб.: XXII Петербургские чтения по проблемам прочности, Изд-во Политехн. ун-га, Санкт-Петербург (2016), с. 345–347.

E.A. Khlopkov, V.M. Khanaev, D.V. Kurushkin, E.S. Ostropiko, Yu.N. Vyunenko

STRENGTH CHARACTERISTICS OF WELDED JOINTS OF THE Ti–55.42 wt% Ni WIRE

The data on the strength testing of argon-arc welded joints of the Ti–55.42 wt% Ni wires of 2 mm in diameter are reported. The results of mathematical modeling of the evolution of temperature field gradients in the vicinity of the weld zone are presented.

Keywords: shape memory effect, welded joints, strength, temperature fields, titanium nickelide

Fig. 1. Strength properties of wire samples of Ti–55.42 wt% Ni: 1 – initial, 2–5 – samples welded in Ar (2), He (3), He + 30 thermocycles (4), He (5); 1–4 – with anneal ($T = 773$ K), 5 – without anneal. The rate of motion of the movable holder is 4 mm/min for curves 1, 2, and the rate is 1 mm/min in the rest of cases

Fig. 2. Evolution of the temperature field in the welding zone at $Q_{tr} = 200000$ J/kg. Temperature field in the vicinity of the weld at a point in time t , s: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20, 6 – 25

Fig. 3. Time dependence of the temperature in the wire cross section at the distance of the weld point x , mm: 1 – 31, 2 – 36, 3 – 15, 4 – 18.5; 1, 2 – $Q_{tr} = 1000$ J/kg, 3, 4 – $Q_{tr} = 200000$ J/kg

Fig. 4. Dependence of the heterophase state boundaries on Q_{tr} : 1, 2 – the position of the boundaries with austenite (▣) and martensite (▢)

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малашенко^{1,2}, Т.И. Малашенко^{3,4}, А.П. Лукьянченко⁴

ДИНАМИКА ДИСЛОКАЦИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

²Донецкий национальный университет

³Донецкий национальный технический университет

⁴Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2019 года

Кратко изложены основные положения теории динамического взаимодействия структурных дефектов. Приведены результаты решения различных задач о динамическом движении дислокаций. Численные оценки показывают важность исследуемого механизма диссипации. Теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов.

Ключевые слова: структурные дефекты, дислокации, прочность, пластичность, высокоскоростная пластическая деформация

В настоящее время наблюдается повышение интереса к исследованию динамических дислокационных эффектов, поскольку они играют весьма важную роль в таких процессах, как высокоскоростная обработка материалов, эксперименты по пробиванию оболочек, динамическое канально-угловое прессование, использование взрыва для обработки и сварки металлов, ударно-волновое воздействие, создаваемое в том числе коротковолновым лазерным излучением огромной мощности и высокоэнергетическими корпускулярными потоками [1–8]. Интенсивное развитие численных методов, особенно метода молекулярной динамики, позволило получить наглядное представление о происходящих при этом динамических процессах, однако ряд экспериментальных данных не нашел теоретического объяснения. В их числе немонотонная зависимость предела текучести от скорости деформации и, в частности, наличие области отрицательной скоростной зависимости, линейная зависимость константы динамического торможения дислокаций точечными дефектами от их параметра несоответствия и скорости дислокационного скольжения, корневая зависимость этой константы от концентрации указанных дефектов. Развита нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов. Развита нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет решить широкий круг задач дислокационной динамики,

объясняет упомянутые выше экспериментальные закономерности и предсказывает существование новых динамических эффектов, тем самым стимулируя целенаправленную постановку новых экспериментов [9–12]. Эта теория основана на модифицированной нами струнной модели Гранато–Люкке, в рамках которой дислокация рассматривается как струна с эффективным линейным натяжением и эффективной массой полевого происхождения.

В ходе высокоскоростного деформирования скорость пластической деформации достигает значений 10^3 – 10^8 s^{-1} , а изменение механических свойств кристаллов определяется главным образом движением дислокаций и их взаимодействием с элементарными возбуждениями кристалла и потенциальными барьерами, создаваемыми различными дефектами структуры. Дислокации движутся со скоростями $v \geq 10^{-2}c$ (где c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле) и преодолевают барьеры без помощи тепловых флуктуаций. Это так называемая динамическая область скоростей. Механизм диссипации при динамическом взаимодействии со структурными дефектами заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации в энергию ее изгибных колебаний в плоскости скольжения. Данный механизм весьма чувствителен к виду спектра дислокационных колебаний. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций достигает больших значений, а взаимодействие дислокаций между собой приводит к перестройке дислокационного спектра, что, в свою очередь, облегчает преодоление дислокациями различных точечных дефектов (примесей, междоузельных атомов, вакансий).

Основываясь на подходе, который использован в развитой нами теории динамического взаимодействия структурных дефектов, можем записать выражение для силы динамического торможения движущейся краевой дислокации точечными дефектами в следующем виде:

$$F_d = \frac{nb^2}{8\pi^2 m} \int d^3q |q_x| |\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)), \quad (1)$$

где n – объемная концентрация дефектов, b – модуль вектора Бюргерса, m – масса единицы длины дислокации, $\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})$ – фурье-образ соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом, $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний. Величина этой силы определяет динамический предел текучести и другие макроскопические характеристики кристалла.

Поскольку исследуемый механизм диссипации реализуется благодаря возбуждению колебаний дислокации, он оказывается весьма чувствительным к виду дислокационного колебательного спектра. Эффективность данного механизма зависит как от наличия щели в этом спектре, так и от ее величины. Наличие спектральной щели означает, что дислокация совершает колебания, находясь в параболической потенциальной яме. Задачи о колебаниях дислокации в подобной яме, в частности в рельефе Пайерлса, рассмат-

ривались и другими авторами. Однако в рамках развитой нами теории решаются задачи о движении дислокации, совершающей колебания в потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Такая яма может возникнуть в результате коллективного взаимодействия точечных дефектов с движущейся дислокацией, коллективного взаимодействия дислокаций движущегося ансамбля с каждой отдельной дислокацией, магнитоупругого взаимодействия дислокации с магнитной подсистемой кристалла, действия сил изображения на дислокацию, скользящую в приповерхностном слое. В перечисленных случаях спектр дислокационных колебаний имеет вид

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta^2. \quad (2)$$

Здесь c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, Δ – спектральная щель, которая может быть описана приближенным выражением

$$\Delta = \frac{c}{L}, \quad (3)$$

где L – характерный масштаб взаимодействия, вносящего главный вклад в формирование щели. Именно величина этой щели определяет глубину параболической потенциальной ямы, в которой колеблется скользящая дислокация.

При ударно-волновом воздействии на кристалл, в частности при использовании мощных лазерных импульсов, при деформации твердых тел методом динамического канально-углового прессования, плотность подвижных дислокаций возрастает до значений $\rho = 10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$. При этом главный вклад в формирование щели в колебательном спектре вносит коллективное взаимодействие дислокаций ансамбля с каждой дислокацией, а сама щель определяется выражением

$$\Delta_{\text{dis}} = \pi b \sqrt{\frac{M\rho}{3m}} \approx c\sqrt{\rho} = c/l_{\text{dis}}, \quad (4)$$

где $M = \frac{\mu}{2\pi(1-\gamma)}$ (μ – модуль сдвига, γ – коэффициент Пуассона), l_{dis} – сред-

нее расстояние между дислокациями. Выражение для вклада упругих точечных дефектов в величину динамического предела текучести в этом случае имеет вид

$$\tau_d = G \frac{n_d \dot{\epsilon}}{\rho^2}, \quad (5)$$

где G – коэффициент, зависящий от упругих модулей кристалла, n_d – безразмерная концентрация точечных дефектов, $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации.

Весьма важным как с научной, так и с практической точки зрения является исследование высокоскоростной деформации состаренных сплавов, в том числе алюминиевых, которые являются важными конструкционными мате-

риалами для авиации и космонавтики. При старении алюминивно-медного сплава в нем образуются зоны Гинье–Престона – дискообразные дефекты толщиной от одного до нескольких атомных слоев и радиусом от нескольких до десятков нанометров. Препятствуя движению дислокаций, они способствуют повышению прочности сплава. Возрастание плотности подвижных дислокаций при высокоскоростном деформировании состаренных металлов приводит к возникновению эффекта сухого трения при их динамическом взаимодействии с зонами Гинье–Престона, в результате чего увеличивается динамический предел текучести сплава.

Эффект сухого трения должен наблюдаться при скоростях, не превышающих некоторое критическое значение [11]:

$$v < v_L = c\sqrt{\rho b^2 \left(1 + \sqrt{n_d / n_1}\right)}, \quad n_1 = \left(\frac{\rho b^2}{\chi}\right)^2. \quad (6)$$

После выполнения необходимых вычислений выражение для силы торможения дислокации зонами Гинье–Престона приобретает вид

$$F_G = \frac{n_G \mu b_0^2 R}{\sqrt{\rho \left(1 + \sqrt{n_d / n_1}\right)}}. \quad (7)$$

Здесь n_G – объемная концентрация зон Гинье–Престона.

Аналогичным образом можем получить выражение для силы динамического торможения дислокации атомами второго компонента

$$F_d = \frac{n_d \mu \chi^2}{b \rho \left(1 + \sqrt{n_d / n_1}\right)} \frac{v}{c}. \quad (8)$$

Выполним численные оценки. Для значений $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$, $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $a = 100b$ имеем $v_L \approx c$, для $a = 10b$ – $v_L \approx 10^{-1} c$. Эти значения попадают в исследуемый нами динамический интервал скоростей.

Зная силу динамического торможения дислокации, можем получить выражение для динамического предела текучести бинарных сплавов [11]:

$$\tau = \frac{\eta}{\sqrt{\left(1 + \sqrt{n_d / n_1}\right)}} + \frac{\beta n_d}{\left(1 + \sqrt{n_d / n_1}\right)} + \lambda. \quad (9)$$

Здесь введены обозначения

$$\beta = \frac{\mu \chi^2 \dot{\epsilon}}{\rho^2 b^3 c}, \quad \eta = \frac{n_G \mu b_0 R}{\sqrt{\rho}}, \quad \lambda = \frac{B \dot{\epsilon}}{\rho b c}. \quad (10)$$

Динамический предел текучести является немонотонной функцией концентрации атомов второго компонента и имеет максимум при $n_d = n_1$ и минимум при $n_d = n_2$,

$$n_2 = \sqrt[3]{\left(\frac{n_G b^3 R \rho c}{\dot{\varepsilon} \chi^{3/2}}\right)^4}. \quad (11)$$

Максимум соответствует переходу от доминирующего влияния коллективного взаимодействия дислокаций на формирование спектральной щели к доминированию влияния коллективного взаимодействия атомов второго компонента. В точке минимума реализуется переход от доминирования торможения дислокации зонами Гинье–Престона к доминированию торможения атомами второго компонента.

Выполним численные оценки. Для значений $b = 4 \cdot 10^{-10}$ м, $\gamma = 0.3$, $\chi = 10^{-1}$, $R = 10b$, $n_G = 10^{23} - 10^{24}$ м⁻³, $\rho = 6 \cdot 10^{15}$ м⁻², $c = 3 \cdot 10^3$ м/с, $\dot{\varepsilon} = 10^6$ с⁻¹ имеем $n_1 = 10^{-3} - 10^{-4}$ и $n_2 = 10^{-1} - 10^{-2}$.

С ростом концентрации зон Гинье–Престона положение минимума смещается в сторону больших значений концентрации атомов второго компонента, положение максимума при этом не изменяется. Концентрационные зависимости такого типа наблюдались экспериментально авторами [13].

Развитая нами теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет учесть влияние сил изображения на движение дислокаций в приповерхностной области нанометровых размеров. При движении дислокаций параллельно свободной поверхности кристалла или границе зерен поликристалла сила изображения, действующая на краевую дислокацию в целом, равна нулю. Однако эта сила оказывает существенное воздействие на спектр дислокационных колебаний, поскольку задача о движении дислокации параллельно поверхности эквивалентна задаче о движении пары дислокаций – самой дислокации и ее изображения. Это значит, что такая дислокация перемещается по кристаллу, находясь в параболической потенциальной яме, созданной действием сил изображения и перемещающейся вместе с дислокацией. В результате в спектре дислокационных колебаний возникает щель, величина которой сильно зависит от расстояния до поверхности и определяется следующим выражением:

$$\Delta = \frac{b}{L} \sqrt{\frac{Mb}{2m}} \approx \frac{c}{L}. \quad (12)$$

Воспользовавшись результатами теории динамического взаимодействия, получим аналитическое выражение для силы динамического торможения дислокаций точечными дефектами в приповерхностной области

$$F_d = \mu b n_0 \varepsilon^2 \frac{v}{c} \left(\frac{L}{b}\right)^2. \quad (13)$$

Численные оценки показывают, что в приповерхностной области сила торможения может быть на один-два порядка меньше, чем в областях, удаленных от поверхности.

Выполним численные оценки глубины приповерхностного слоя, в пределах которого поверхность существенно влияет на динамическое взаимодействие дислокаций с точечными дефектами. Для типичных значений $c = 3 \cdot 10^3$ m/s, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ m, $n_0 v \approx 10^{-2} - 10^{-6}$, $v \approx (10^{-2} - 10^{-1})c$ получим, что толщина оцениваемого слоя может составлять от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров.

Как было отмечено выше, изучаемый механизм диссипации заключается в необратимом переходе кинетической энергии дислокации, совершающей надбарьерное скольжение, в энергию ее изгибных колебаний [10]. Эффективность действия такого механизма была подтверждена авторами работы [14], которые теоретически исследовали движение дислокации в динамической области скоростей и доказали, что в результате взаимодействия с точечными дефектами она испытывает сильное возбуждение собственных колебаний. Авторы приведенной работы учли случайный характер передачи движущейся дислокации импульса отдельными примесными атомами и вычислили корреляционную функцию $G(\tau) = \langle w(z, t) w(z, t + \tau) \rangle$, где функция $w(z, t)$ описывает смещение единичного участка дислокации при ее колебаниях в процессе скольжения по кристаллу. Величина $G(\tau)$ может быть определена экспериментально через пропорциональную ей корреляционную функцию неупругого рассеяния света $\langle E(t) E(t + \tau) \rangle$, которую можно измерить с помощью спектроскопии оптического смещения.

Упомянутый экспериментальный метод позволяет измерить флуктуации поля через флуктуации тока за времена, меньшие характерного периода колебаний дислокации, благодаря чему значительно расширяются возможности традиционных оптических методов, широко используемых при экспериментальном исследовании дислокационных структур. Согласно оценкам авторов [14] амплитуда раскачки дислокации может на несколько порядков превзойти амплитуду тепловых колебаний, при этом раскачка собственных колебаний происходит тем эффективнее, чем большее искажение вносят точечные дефекты в решетку кристалла, т.е. возрастает с увеличением параметра несоответствия.

Таким образом, теория динамического взаимодействия позволяет в рамках единого подхода решать широкий круг задач дислокационной динамики, а полученные результаты могут быть полезны при анализе высокоскоростной деформации различных функциональных материалов, прежде всего металлов и сплавов.

1. *J. Lee, D. Veysset, J. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. Nelson, E. Thomas*, Nature Communications **3**, 1164 (2012).
2. *D. Tramontina, E. Bringa, P. Erhart, J. Hawreliaк, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Y. Tang*, High Energy Density Physics **10**, 9 (2014).
3. *D. Batani*, EPL **114**, 65001 (2016).
4. *В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом*, УФН **115**, 3 (1975).

5. *D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousny, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi*, Phys. Rev. **E68**, 067403 (2003).
6. *Ф.Х. Мурзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин*, УФН **166**, 3 (1996).
7. *Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, L. Burakovsky, D.L. Preston, W. Luo, B. Johansson, R. Ahuja*, Phys. Rev. **B71**, 054110 (2005).
8. *D. Batani, F. Strati, H. Stabile, M. Tomasini, G. Lucchini, A. Ravasio, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, H. Nishimura, Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, T. Hall, P. Milani, E. Barborini, P. Piseri*, Phys. Rev. Lett. **92**, 065503 (2004).
9. *V.V. Malashenko*, Physica B: Phys. Cond. Mat. **404**, 3890 (2009).
10. *В.Н. Варюхин, В.В. Малащенко*, Известия РАН. Серия физическая **82**, 1213 (2018).
11. *В.В. Малащенко*, ФТТ **61**, 1845 (2019).
12. *В.В. Малащенко*, Письма в ЖТФ **45**, № 12, 6 (2019).
13. *D.G. Morris, M.A. Muñoz-Morris, L.M. Requejo*, Mater. Sci. Eng. **A460–461**, 163 (2007).
14. *Г.А. Левачева, Э.А. Манькин, П.П. Полуэктов*, ФТТ **27**, 3709 (1985).

V.V. Malashenko, T.I. Malashenko, A.P. Lukyanchenko

DISLOCATION DYNAMICS IN HIGH-RATE PLASTIC DEFORMATION OF FUNCTIONAL MATERIALS

The fundamental provisions of the theory of dynamic interaction of structural defects are outlined. The solutions of various problems of dislocation dynamics are presented. Numerical estimates show the importance of the studied dissipation mechanism. The theory of dynamic interaction of structural defects allows explanation of a number of experimental results.

Keywords: structural defects, dislocations, strength, plasticity, high-rate plastic deformation

PACS: 47.35.+i, 43.28.Bj

Д.А. Тукмаков

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

Обособленное структурное подразделение ИММ ФИЦ КазНЦ РАН, Казань

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2019 года

Численно смоделирован процесс распространения ударной волны большой интенсивности из чистого газа в неоднородную среду. Математическое моделирование осуществлено на основе численного решения системы уравнений динамики многофазной среды с неоднородным составом несущей компоненты. В математической модели несущая среда рассмотрена как вязкий сжимаемый теплопроводный газ. В модели учтены межкомпонентные силовое взаимодействие и теплообмен. Исследован процесс прохождения ударной волны из чистого газа (водорода) в запыленную среду, несущей компонентой которой является воздух. Проведено сопоставление численного решения с известным из литературы аналитическим решением для идеального газа.

Ключевые слова: запыленная среда, гетерогенные смеси, ударные волны, численное моделирование, межфазное взаимодействие, краевая задача Коши

Механика сложных сред является разделом современной механики сплошных сред и отличается от классической аэро- и гидродинамики [1–15]. Неоднородные среды могут быть представлены гомогенными смесями газов или жидкостей [1,4–8] либо гетерогенными средами, содержащими компоненты, имеющие различные агрегатные состояния. Интерес к динамике ударных волн в гомогенных смесях газов во многом связан с развитием водородной энергетики.

Ударно-волновой динамике гетерогенных сред посвящен ряд монографий и работ в периодических изданиях с широким охватом задач и разнообразными математическими моделями, описывающими динамику взвесей с твердыми включениями, в том числе в высокоскоростных потоках [1–3,9–16]. В современной литературе большое внимание уделяется обратному влиянию дисперсной фазы на неравновесные течения в многофазных средах и созданию математических моделей, описывающих такого рода потоки неоднородных сред [2,3,9].

В данной работе предложена математическая модель динамики гетерогенной среды – газозвеси с несущей средой, неоднородной по своему составу. Цель статьи – определение закономерностей движения и отражения ударных волн большой интенсивности в запыленных средах.

Математическая модель

В работе используется модель движения двухскоростной двухтемпературной монодисперсной газовой смеси с двухкомпонентной смесью в качестве несущей среды [1,7,8]. Система уравнений движения двухкомпонентной смеси вязких теплопроводных газов имеет вид

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_a u)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b u)}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2 + p - \tau) = \alpha \frac{\partial p}{\partial x} - F, \quad (3)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left([e + p - \tau]u - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = Q - |F|(u - u_1) + \alpha \frac{\partial(up)}{\partial x}, \quad (4)$$

$$p = \rho_a R_a T + \rho_b R_b T, \quad (5)$$

$$e = \rho_a c_{V_a} T + \rho_b c_{V_b} T + \rho(u^2)/2, \quad (6)$$

$$\mu = \frac{\rho_a}{\rho_a + \rho_b} \mu_a + \frac{\rho_b}{\rho_a + \rho_b} \mu_b, \quad \lambda = \frac{\rho_a}{\rho_a + \rho_b} \lambda_a + \frac{\rho_b}{\rho_a + \rho_b} \lambda_b, \quad (7)$$

$$\tau = \frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (8)$$

Приведенная система включает уравнения: непрерывности плотностей компонент смеси (1)–(2); сохранения импульса несущей среды (3) и сохранения полной энергии смеси (4); состояния для давления (5) и полной энергии смеси (6); а также соотношения для вязкости и теплопроводности смеси (7). Функция вязких напряжений смеси задана уравнением (8). Для несущей фазы введены индексы: a – для газа в камере высокого давления (КВД), b – для газа в камере низкого давления (КНД).

В системе уравнений (1)–(8) приняты следующие обозначения величин: ρ – плотность, u – скорость газовой смеси, t, x – соответственно временная и пространственная координаты [8–10], p – давление смеси, τ – вязкие напряжения, α – объемное содержание дисперсной фазы, e – удельная полная энергия несущей фазы, λ – теплопроводность, T – температура газовой смеси, R – газовая постоянная, c_V – теплоемкость при постоянном объеме, μ – вязкость. Индексы a и b обозначают физические величины для первой и второй компонент газовой составляющей смеси, индекс 1 относится к дисперсной компоненте неоднородной среды. Величины без индекса являются физическими характеристиками всей смеси в целом. Функции силового взаимодействия F и теплообмена Q определяются законами межфазного трения и теплообмена [1,2].

Движение дисперсной фазы выражается следующей системой уравнений [2,13–16]:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1)}{\partial x} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial(\rho_1 u_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1^2)}{\partial x} = F - \alpha \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial e_1}{\partial t} + \frac{\partial(e_1 u_1)}{\partial x} = \text{Nu}_1 \frac{6\alpha}{(2r)^2} \lambda(T - T_1), \quad (11)$$

$$\rho_1 = \alpha \rho_{10}, \quad e_1 = \rho_1 c_1 T_1. \quad (12)$$

Уравнение (9) описывает непрерывность «средней плотности» дисперсной компоненты; уравнения (10) и (11) являются уравнениями сохранения соответственно импульса и энергии дисперсной фазы. Замыкают систему уравнений соотношения (12) для «средней плотности» и тепловой энергии дисперсной компоненты. Здесь ρ_1 , ρ_{10} – соответственно «средняя» и истинная (физическая) плотности дисперсной фазы; c_1 , T_1 , e_1 – соответственно теплоемкость вещества, температура и удельная внутренняя энергия дисперсной фазы. Сила межфазного взаимодействия включает в себя силу аэродинамического сопротивления, силу Архимеда и силу присоединенных масс [2]:

$$F = \frac{3}{4} \frac{\alpha}{(2r)} C_d \rho \sqrt{(u - u_1)^2} (u - u_1) + \alpha \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) +$$

$$+ 0.5 \alpha \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial t} - u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \right).$$

Здесь $C_d = C_d^0 \psi(M_1) \varphi(\alpha)$, где $C_d^0 = \frac{24}{\text{Re}_1} + \frac{4}{\text{Re}_1^{0.5}} + 0.4$, $\psi(M_1) = 1 + \exp\left(-\frac{0.427}{M_1^{0.63}}\right)$, $\varphi(\alpha) = (1 - \alpha)^{-2.5}$, $\text{Re}_{12} = r|u_1 - u_2|2r/m$, $M_1 = |u_1 - u_2|/c$, $\text{Pr}_1 = \gamma c_2 \mu / \lambda$, $\text{Nu}_1 = 2 \exp(-M_1) + 0.459 \text{Re}_1^{0.55} \text{Pr}_1^{0.33}$, $0 \leq M_1 \leq 2$, $0 \leq \text{Re}_1 < 2 \cdot 10^5$.

В уравнение энергии (4) для несущей фазы входит тепловой поток за счет теплообмена между газом и частицей: $Q = 4n\alpha^T \pi r^2 (T - T_1) = 6\alpha \text{Nu}_1 \lambda (T - T_1) / (2r)^2$, где n – концентрация частиц, α^T – коэффициент теплообмена, r – радиус частиц, $\text{Nu}_1 = 2r\alpha^T / \lambda$ – число Нуссельта. Температура несущей среды $T = (e - 0.5\rho u_1^2) / (\rho_a R_a + \rho_b R_b)$. В качестве дисперсной фазы использовался кварцевый песок с истинной (физической) плотностью $\rho_2^0 = 2500 \text{ kg/m}^3$.

Система уравнений (1)–(12) может быть записана в матричном виде:

$$\mathbf{q}_t + \mathbf{E}_x = \mathbf{H}; \quad (13)$$

$$\mathbf{q} = \begin{bmatrix} \rho_a \\ \rho_b \\ \rho u \\ e \\ \rho_1 \\ \rho_1 u_1 \\ \rho_1 u_1^2 \\ e_2 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{E} = \begin{bmatrix} \rho_a u \\ \rho_b u \\ \rho u^2 + p - \tau \\ (e + p - \tau)u + \lambda \partial T / \partial x \\ \rho_1 u_1 \\ \rho_1 u_1^2 \\ e_2 u_2 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -F + \alpha \partial p / \partial x \\ -Q - |F|(u - u_1) + \alpha \partial(\rho u) / \partial x \\ 0 \\ F - \alpha \partial p / \partial x \\ Q \end{bmatrix}.$$

Алгоритм явной схемы Мак-Кормака [17] для системы уравнений (13) включает в себя последовательно выполняемые шаги:

предиктор

$$\mathbf{q}_j^* = \mathbf{q}_j^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\mathbf{E}_{j+1}^n - \mathbf{E}_j^n) + \Delta t \mathbf{H}_j^n \quad (14)$$

и корректор

$$\mathbf{q}_j^{n+1} = 0.5(\mathbf{q}_j^n + \mathbf{q}_j^*) - 0.5 \frac{\Delta t}{\Delta x} (\mathbf{E}_j^n - \mathbf{E}_j^*) + 0.5 \Delta t \mathbf{H}_j^n. \quad (15)$$

Полученную систему дифференциальных уравнений решали явным конечно-разностным методом Мак-Кормака с расщеплением по пространственным направлениям и схемой нелинейной коррекции [18].

Систему уравнений дополняли соответствующими начальными и граничными условиями. На границах расчетной области задавали граничные условия Дирихле для составляющих скорости несущей и дисперсной фаз, а также граничные условия Неймана для остальных функций [13–17]. Расчеты проводили на равномерной сетке с количеством узлов, равным 1000. Шаг по времени вычисляли из условия типа Куранта–Фридрихса–Леви [17].

Результаты расчетов

Проведены численные расчеты ударно-волновой динамики неоднородной среды, находящейся в ударной трубе, которая состоит из КВД и КНД, заполненных различными газами. Кроме того, в КВД присутствует неоднородная среда – взвешенные в газе твердые частицы. Сопоставление результатов численных расчетов ударно-волновой динамики запыленных сред [13] с данными физического эксперимента [20] показало отличие величин параметров газа в ударной волне при наличии в нем дисперсных примесей от известных из литературы аналитических результатов для невязкого газа.

В расчетах предполагали, что в КВД давление газа $p_2 = 1078$ кПа, а в КНД $p_1 = 98$ кПа.

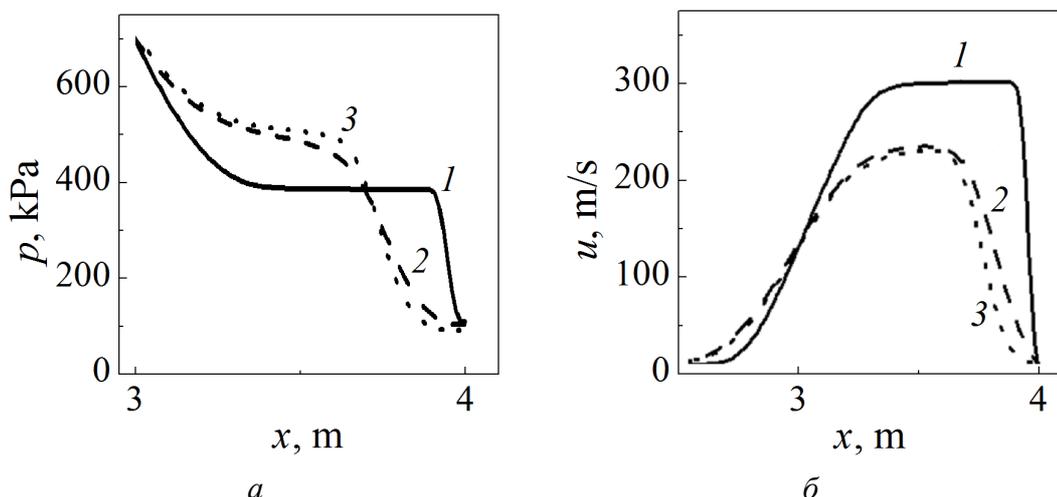


Рис. 1. Пространственные распределения давления (а) и скорости движения газа (б) при перемещении ударной волны по КНД, заполненной: 1 – однородным газом; 2, 3 – запыленными средами с диаметрами частиц соответственно 20 и 2 μm

Рассмотрим процессы движения прямого скачка уплотнения из чистого газа в запыленную среду в случае, когда камеры высокого и низкого давления заполнены одним газом.

На рис. 1 представлены результаты численных расчетов параметров газа при движении ударной волны по КНД, заполненной однородным газом и запыленными средами с диаметрами частиц $d = 20$ и 2 μm . Численное моделирование показывает, что скорость движения ударной волны в чистом газе выше. Уменьшение линейного размера дисперсных частиц приводит к замедлению скорости движения возмущения и увеличению давления на переднем крае волны сжатия. При этом наблюдается снижение скорости спутного потока газа.

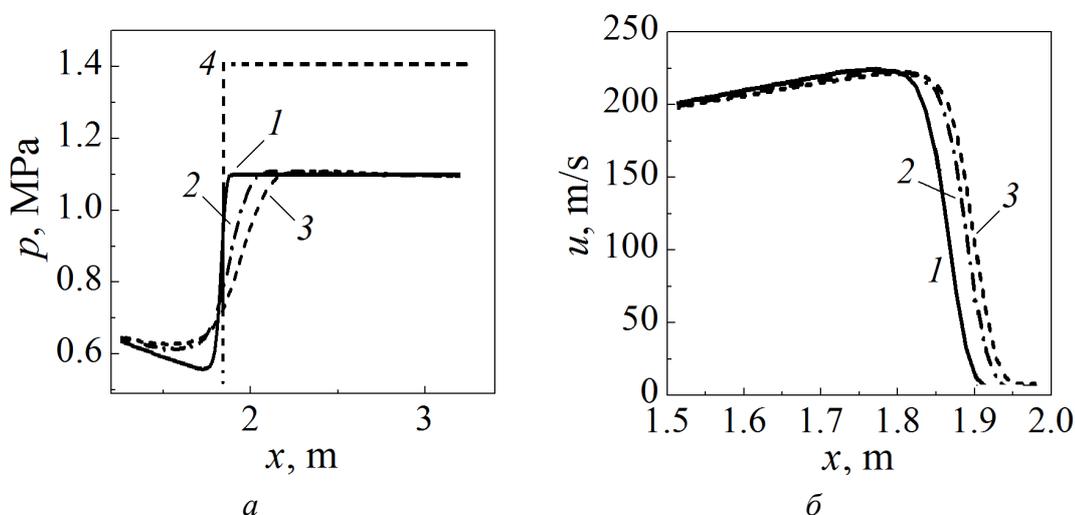


Рис. 2. Пространственные распределения давления (а) и скорости движения газа (б) при отражении ударной волны: 1 – численные решения для однородного газа; 2, 3 – для газозвеси с дисперсностью частиц d соответственно 20 и 2 μm . Кривая 4 – аналитическое решение [20]

Распределения давления и скорости движения газа при отражении ударной волны от твердой поверхности в чистом газе и в монодисперсных газозвесьях с различной дисперсностью твердых частиц изображены на рис. 2.

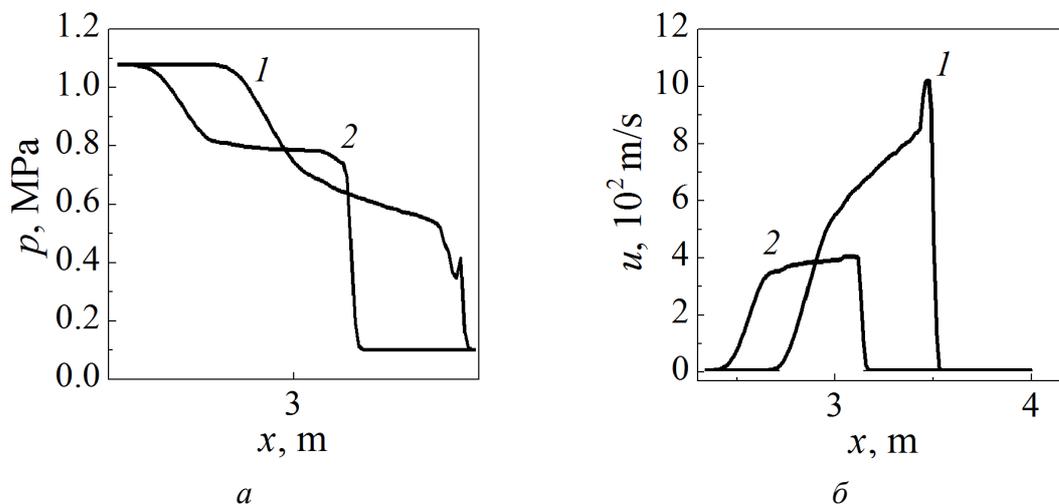


Рис. 3. Пространственное распределение физических параметров газовой смеси при распространении ударной волны из водорода в воздух

Для отраженной ударной волны наблюдаются закономерности, аналогичные закономерностям, выявленным в процессе движения прямого скачка уплотнения по запыленной среде. Обнаруженные особенности движения и отражения ударной волны в запыленных средах можно объяснить тем, что наличие дисперсной фазы приводит к замедлению течения газа, следствием чего является переход кинетической энергии несущей среды в потенциальную, а именно увеличение давления в отраженной ударной волне.

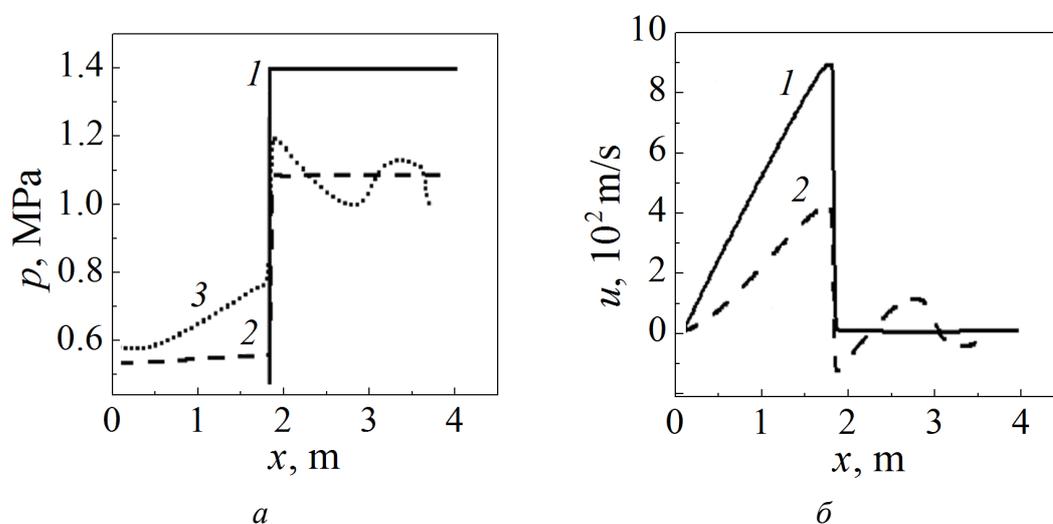


Рис. 4. Распределение давления (а) и скорости несущей среды (б) в отраженной ударной волне из водорода в воздух

В данной математической модели частицы имеют сферическую форму, т.е. при одинаковом объемном содержании уменьшение размера частиц вызывает сокращение площади соприкосновения одиночной частицы с газом в квадратичной пропорции и увеличение количества частиц в кубической пропорции. Иными словами, уменьшение размера частиц приводит к кратному увеличению площади соприкосновения несущей и дисперсной фаз, а следовательно, к интенсификации межфазного взаимодействия и замедлению скорости движения газа.

Пространственные распределения давления и скорости несущей среды при распространении ударной волны из КВД, заполненной чистым газом (водородом), в КНД, заполненную газовзвесью, представлены на рис. 3. Ударная волна, движущаяся из водорода в запыленный воздух, имеет меньшую скорость и большую интенсивность давления на переднем крае волны сжатия (рис. 3,а). Скорость спутного потока в гомогенной водородно-воздушной смеси выше, чем при движении ударной волны в однородном воздухе: соответственно $u = 1051$ и 327 m/s. Связано это с тем, что скорость звука в водороде существенно больше скорости звука в чистом газе. Наличие дисперсной компоненты в воздухе приводит к значительному уменьшению скорости спутного потока (рис. 3,б). Различие давлений в отраженной ударной волне между гомогенной смесью с дисперсной примесью и гомогенной смесью газов без дисперсной примеси $\Delta p = 108$ kPa (рис. 4,а). Различие скоростей спутных потоков в отраженной ударной волне для запыленной и однородной водородно-воздушных смесей более существенно, чем отличие скоростей в однородной и запыленной средах с воздухом в качестве несущей газовой компоненты (рис. 4,б и 2,б).

Выводы

1. Наличие дисперсной фазы в КНД приводит к формированию ударной волны с большей интенсивностью давления на переднем крае и меньшей скоростью распространения.
2. Интенсивность давления на переднем крае ударной волны возрастает, а скорость движения возмущения давления падает с уменьшением дисперсности твердой фазы запыленной среды.
3. Интенсивность отраженной ударной волны в запыленной среде выше, чем в однородном газе, при этом уменьшение линейного размера частиц газовзвеси приводит к росту интенсивности в отраженной ударной волне.
4. Численное моделирование показывает, что при одинаковой начальной интенсивности разрыва давлений при распространении ударной волны из водорода в воздух наличие взвешенных в воздухе частиц приводит к отраженной волне большей интенсивности, чем в случае, когда ударная волна распространяется из воздуха.

1. *Р.И. Нигматулин*, Динамика многофазных сред. Ч. 1, Наука, Москва (1987).
2. *А.Г. Кутушев*, Математическое моделирование волновых процессов в аэродисперсных и порошкообразных средах, Недра, СПб (2003).

3. *А.В. Федоров, В.М. Фомин, Т.А. Хмель*, Волновые процессы в газозвесах частиц металлов, Параллель, Новосибирск (2015).
4. *В.Е. Козлов, А.Б. Лебедев, А.Н. Секундов, К.Я. Якубовский*, Теплофизика высоких температур **47**, 946 (2009).
5. *И.И. Рыжков, И.В. Степанова*, Прикладная механика и техническая физика **52**, № 4, 72 (2011).
6. *I.E. Zabelinskii, L.V. Ibragimova, O.P. Shatalov, Yu.V. Tunik*, в сб.: Progress in Flight Physics. Сер. «EUCASS book series advances in aerospace sciences», ООО «ТОРУС ПРЕСС» Москва (2011), с. 231–242.
7. *В.В. Голуб, Т.В. Баженова, Д.И. Бакланов, К.В. Иванов, М.С. Кривокорытов*, Теплофизика высоких температур **51**, 147 (2013).
8. *Д.А. Губайдуллин, Д.А. Тукмаков*, Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики № 3–4, 38 (2014).
9. *Д.В. Садин*, Ж. вычисл. матем. и матем. физ. **56**, 2098 (2016).
10. *А.Ю. Вараксин, М.В. Протасов, В.П. Яценко*, Теплофизика высоких температур **51**, 738 (2013).
11. *А.А. Глазунов, Н.Н. Дьяченко, Л.И. Дьяченко*, Теплофизика и аэромеханика **20**, 81 (2013).
12. *A. Zhuoqing, Z. Jesse*, Powder Technol. **345**, 346 (2019).
13. *Р.И. Нигматуллин, Д.А. Губайдуллин, Д.А. Тукмаков*, Доклады Академии наук **466**, 418 (2016).
14. *Д.А. Губайдуллин, Д.А. Тукмаков*, Известия вузов. Авиационная техника № 3, 128 (2017).
15. *А.Л. Тукмаков, Н.Ф. Кашипов, Д.А. Тукмаков, М.Г. Фазлыяхматов*, Теплофизика высоких температур **56**, 498 (2018).
16. *D.A. Tuktakov*, Journal of Mathematics **40**, 824 (2019).
17. *S.A. Fletcher*, Computational Techniques for Fluid Dynamics, Springer-Verlang, Berlin (1988).
18. *И.Ф. Музафаров, С.В. Утюжников*, Математическое моделирование **5**, № 3, 74 (1993).
19. *Б.Е. Гельфанд, А.В. Губанов, Е.И. Медведев, Е.И. Тимофеев, С.А. Цыганов*, Докл. АН СССР **281**, 1113 (1985).
20. *Л.В. Овсянников*, Лекции по основам газовой динамики, Ин-т компьютер. исслед., Москва (2003).

D.A. Tuktakov

NUMERICAL MODELING OF THE MOTION AND REFLECTION OF HIGH-INTENSITY SHOCK WAVES IN A HETEROGENEOUS MEDIUM

The process of propagation of a direct shock wave of high intensity from a pure gas into an inhomogeneous medium is numerically simulated. Mathematical modeling is based on the numerical solution of the system of equations of the dynamics of a multiphase medium characterized by heterogeneous composition of the carrier component. In the mathematical model, the carrier medium is considered as a viscous compressible heat-conducting gas. In addition, the mathematical model takes into account the inter-component force interaction and heat transfer. The process of the passage of a shock

wave from pure gas (hydrogen) into a dusty medium (air is the carrier component) is investigated. A comparison of the numerical solution with the known analytical solution for an ideal gas is carried out.

Keywords: dusty environment, heterogeneous mixtures, shock waves, numerical simulation, interphase interaction, Cauchy boundary value problem

Fig. 1. Spatial distributions of pressure (a) and the rate of gas motion (\bar{v}) under motion of a shock wave along the low pressure chamber filled by: 1 – homogeneous gas; 2, 3 – dusty medium characterized by the particle size of 20 and 2 μm , respectively

Fig. 2. Spatial distributions of pressure (a) and the rate of gas motion (\bar{v}) under reflection of a shock wave: 1 – numerical solutions for a homogeneous gas; 2, 3 – gas-and-dust suspension characterized by the particle dispersion d of 20 and 2 μm , respectively. Curve 4 is the analytical solution [20]

Fig. 3. Spatial distribution of physical parameters of gas mixture under the shock wave propagation from hydrogen to air

Fig. 4. Distribution of pressure (a) and the rate of carrier medium (\bar{v}) in the reflected shock wave from hydrogen to air

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

О.В. Коваленко¹, С.В. Васильев^{1,2}, А.И. Лимановский¹, В.И. Ткач¹

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$

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

²Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2019 года

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографии впервые в широком (0.083–3.33 K/s) диапазоне скоростей нагрева исследована кинетика кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$. Экспериментально установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к возрастанию температуры максимума скорости одностадийного превращения от 723 до 755 K и ширины перехода – от 4 до 20.4 K. Анализ экспериментальных кинетических кривых в рамках приближенной аналитической модели показал, что при скоростях нагрева ≤ 1 K/s процесс кристаллизации происходит по механизму нестационарного зарождения и стационарного роста, а при более высоких скоростях изменяется механизм роста. Установлено, что сближение температур, характеризующих термическую устойчивость стекол $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$ и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$, при повышении скорости нагрева обусловлено более высокой энергией активации процесса кристаллизации стекла на FeCo-основе (61800 K) по сравнению с 36400 K в стекле на основе FeNi.

Ключевые слова: металлическое стекло, кинетика и механизм кристаллизации, непрерывный нагрев, классическая теория кристаллизации, термическая устойчивость

Введение

Значительное повышение уровня ряда физических свойств металлических стекол, обусловленное формированием нанофазных композитов (наномасштабных кристаллов, диспергированных в аморфной матрице) [1,2], возродило интерес к исследованиям процесса кристаллизации аморфных сплавов вообще и к анализу влияния внешних факторов на механизмы и кинетику процесса в частности. К числу основных факторов, определяющих структурные параметры закристаллизованных образцов, относятся прежде всего температура отжига и скорость нагрева. В свою очередь, с точки зрения эффективности управления процессом кристаллизации более предпочтительным внешним параметром является скорость нагрева, изменения которой существенно влияют на температурный диапазон формирования кристаллических фаз в аморфной матрице и соответственно на физические свойства материалов с частично или полностью кристаллической структурой.

Исследования неизотермической кристаллизации стекол, проводимые до открытия нанофазных композитов, концентрировались на структурных изменениях закристаллизованных образцов и анализе возможных изменений механизма кристаллизации (напр., [3,4]). Основное внимание в работах последних лет уделяется изменениям физических свойств, обусловленных повышенными (≥ 1 K/s) скоростями нагрева, например возрастанию пластичности [5] или уровня магнитно-мягких характеристик [6,7]. Однако фундаментальным аспектам неизотермической кристаллизации стекол при повышенных скоростях нагрева (влиянию скоростей нагрева на скорости зарождения и роста кристаллов) уделяется сравнительно мало внимания [8].

Одна из причин сложившейся ситуации заключается в отсутствии строгих аналитических моделей, описывающих кинетику неизотермической кристаллизации расплавов и стекол, что обусловлено различным характером температурных зависимостей скоростей зарождения и роста кристаллов ($J(T)$ и $U(T)$ соответственно) [9]. По этой причине для описания кинетики кристаллизации стекол в условиях нагрева с постоянной скоростью было разработано несколько приближенных (аналитических и численных) моделей (напр., [3,10–14]), в рамках которых были определены значения кинетических и термодинамических параметров, входящих в выражения для скоростей зарождения и роста кристаллов в стеклах. В свою очередь, установленные в работах [3,11,14] температурные зависимости J и U в промышленном металлическом стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (MG 2826) были использованы для анализа кинетики кристаллизации этого стекла в условиях нагрева со скоростями до 3.3 K/s [15,16].

Исследования показали, что аналитическая модель, выведенная в работах [3,11], удовлетворительно описывает кинетику кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в диапазоне скоростей нагрева ≤ 1.33 K/s в предположении стационарного зарождения и линейного изотропного роста кристаллов (эвтектических колоний), контролируемого диффузией на границе раздела. Однако кинетические кривые $X(T)$, зарегистрированные при более высоких скоростях нагрева, на завершающих стадиях кристаллизации ($X \geq 0.5$) имели форму, затянутую в область более высоких температур по сравнению с расчетными. Оцененные для экспериментальных кинетических кривых показатели Аврами n с увеличением скорости нагрева монотонно снижались от 5.5 до 2.3, причем при скоростях нагрева свыше 1.33 K/s значения n были меньше 4, что характерно для превращений, контролируемых объемной диффузией [17]. Наблюдаемые изменения формы кинетических кривых, которые могут служить признаками снижения скорости кристаллизации или изменения механизма превращения в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, обсуждались в работе [16], однако для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования.

Для расширения круга объектов исследования в настоящей работе была поставлена цель – экспериментально изучить кинетику кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в расширенном (0.083–3.3 K/s) диапазоне

скоростей нагрева. Это стекло, впервые синтезированное в 2001 г. [18], обладает повышенными уровнями термической устойчивости и магнитно-мягких свойств по сравнению с MG 2826 и представляет интерес с точки зрения практического применения. В отличие от $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, кристаллизация которого исследовалась в десятках лабораторий с середины 70-х гг. (см. [19] и ссылки в работах [3,11,13–16]), закономерности процесса перехода стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в кристаллическое состояние изучены значительно меньше [14,18]. В частности, исследования, проведенные в стандартном диапазоне скоростей нагрева (0.083–0.67 K/s) [14], показали, что стекло $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, как и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, кристаллизуется по эвтектическому механизму с образованием колоний, состоящих из пластинок твердого раствора FeCo и интерметаллида $(\text{FeCo})_3\text{PB}$. С учетом аналогии механизмов кристаллизации двух стекол представлялось также интересным сопоставить результаты исследований кинетики кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ в широком диапазоне скоростей нагрева с аналогичными данными для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, что также являлось целью настоящей работы.

1. Методика получения образцов и их исследования

Слиток сплава номинального состава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ массой 25 г был приготовлен в кварцевом тигле в атмосфере Ar индукционным плавлением смеси порошков химически чистых компонентов (реактивного восстановленного железа, электролитического кобальта и аморфного бора марки Б-99) и предварительно приготовленной лигатуры Co_2P . Образцы с аморфной структурой получали в форме лент толщиной 20–25 μm и шириной 2–3 mm методом спиннингования – подачи сжатым аргоном струи расплава из кварцевого сопла на внешнюю поверхность вращающегося медного вала диаметром 0.3 m. Температура расплава составляла 1323 K (примерно на 70 K выше температуры плавления), линейная скорость поверхности вала – 39 m/s, избыточное давление эжекции – 30 kPa.

Структуру быстроохлажденных лент в исходном и термообработанных состояниях контролировали с помощью стандартного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении.

Кинетику кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ изучали по термограммам дифференциального термического анализа (ДСК), измеренным на сканирующем калориметре Perkin Elmer со скоростями нагрева в диапазоне 0.083–3.33 K/s (5–200 K/min). По термограммам ДСК определяли температуры начала T_{ons} и окончания T_{fin} кристаллизации как точки пересечения с фоном касательных в левой и правой точках перегиба профиля максимума скорости изменения теплового потока [20], а также температуры максимума скорости кристаллизации T_x . Измеренные характеристические температуры корректировали на термическую инерцию калориметра, оцененную по сдвигу температуры Кюри чистого Ni, как описано в работах [15,16].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как отмечалось выше, проведенные ранее исследования процесса неизотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в диапазоне $0.083\text{--}0.67\text{ K/s}$ показали [14], что она происходит в одну стадию по эвтектическому механизму с образованием двухфазных колоний, состоящих из пластинок твердого раствора $\alpha\text{-FeCo}$ и интерметаллида $(\text{FeCo})_3\text{PB}$. Исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что при скоростях нагрева выше 0.67 K/s характер кристаллизации принципиально не изменяется (рис. 1), как и фазовый состав закристаллизованных образцов (не показан). Температуры начала T_{ons} и окончания T_{fin} кристаллизации, а также максимума скорости T_x с увеличением скорости нагрева монотонно возрастают соответственно от 721 до 748 K , от 725 до 768 K и от 723 до 755 K , хотя при скоростях нагрева $\geq 2\text{ K/s}$ наблюдается тенденция к «насыщению» (рис. 2,а).

Абсолютные значения температур кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при всех скоростях нагрева значительно выше, чем T_x стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ ($663.5\text{--}708.5\text{ K}$) [15,16], что важно с практической точки зрения. Однако сопоставление приведенных температур кристаллизации $T_{г.х}$ (нормированных на температуры плавления 1180 и 1252 K стекол FeNiPB и FeCoPB соответственно [14]) показывает, что существенно различные при скорости нагрева 0.083 K/s значения $T_{г.х}$ (0.557 и 0.571) при скорости 3.33 K/s в пределах погрешности оценок сравниваются (0.592 и 0.593). Возможные причины наблюдаемых изменений относительной термической устойчивости металлических стекол FeNiPB и FeCoPB будут обсуждены ниже.

Как видно из рис. 1, относительная ширина кристаллизационных максимумов на термограммах ДСК металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ возрастает с увеличением скорости нагрева. Для оценки этих изменений в качестве параметра, характеризующего температурный диапазон кристаллизации, в настоящей работе была взята разность температур между окончанием и началом кристаллизации $\Delta T = T_{\text{fin}} - T_{\text{ons}}$. Оценки показали, что с увеличением скорости нагрева в исследованном диапазоне интервал кристаллизации возрастает практически линейно от 4 до 20.4 K (рис. 2,б). Отметим, что аналогичным образом изменяется и диапазон процесса кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, оставаясь примерно на 4.5 K больше (от 9.5 до 24.7 K) (рис. 2,б).

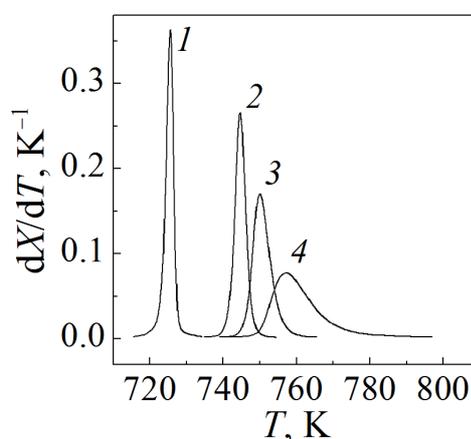


Рис. 1. Нормированные термограммы ДСК быстроохлажденных лент сплава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева q , K/s : 1 – 0.083 , 2 – 0.67 , 3 – 1.33 , 4 – 3.33

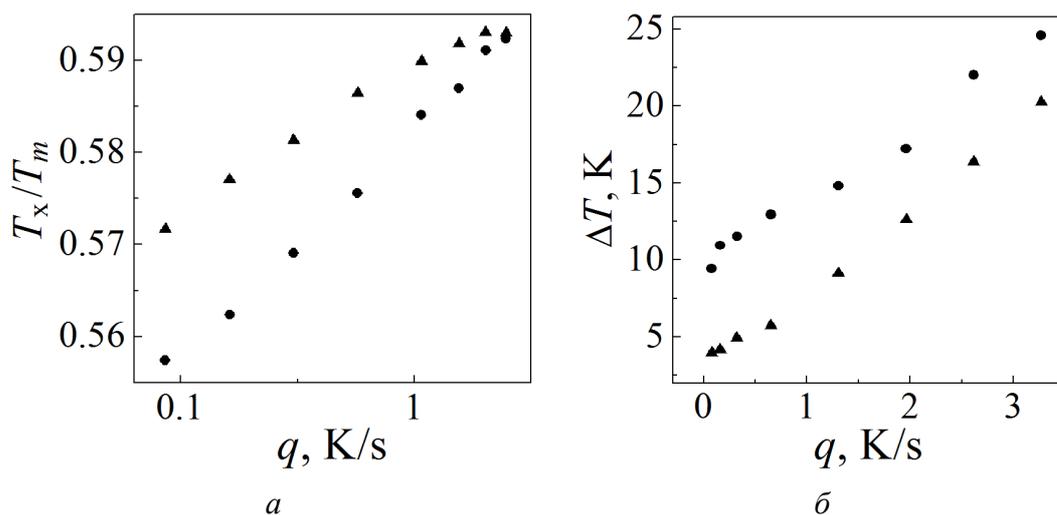


Рис. 2. Зависимости приведенных температур (а) и температурных интервалов (б) кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (▲) и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (●) от скорости нагрева

Для выяснения возможных причин изменения ширины температурного диапазона кристаллизационного перехода проведено сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых кристаллизации. Экспериментальные кинетические кривые $X(T)$ получены численным интегрированием максимумов скорости тепловыделения на термограммах ДСК с последующей нормировкой от нуля до единицы (рис. 3). Расчеты кривых $X(T)$ выполнены по методике, представленной в работе [15], с использованием классических моделей, описывающих температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов, кинетику кристаллизации и адаптированных для условий нагрева с постоянной скоростью.

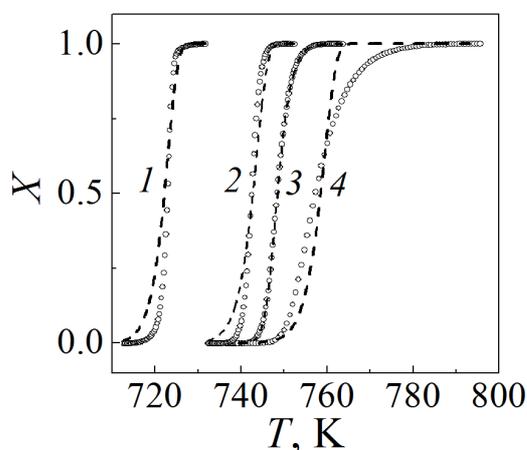


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (штриховые линии) кинетические кривые кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при скоростях нагрева q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

В частности, зарождение и рост кристаллов описывалось классическими выражениями для гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [11,15,17]:

$$J(T) = \frac{N_0 D(T)}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2(T)}\right) \quad (1)$$

и

$$U(T) = \frac{D(T)}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right)\right] \quad (2)$$

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

Кинетика кристаллизации стекла описывалась в модели Колмогорова [21], которая, как показано в работах [3,11], в сочетании с уравнениями (1) и (2) для случая нагрева с постоянной скоростью может быть представлена приближенным аналитическим выражением вида

$$X(T) = 1 - \exp\left[-(\pi/3)J(T)U^3(T)t_{\text{eff}}^4(T)\right], \quad (3)$$

в котором величина $t_{\text{eff}}(T) = T^2 / (qQ_D)$ имеет физический смысл эффективного времени термически активированного процесса с энергией активации Q_D в процессе нагрева с постоянной скоростью q . Принципиальная применимость уравнения (3) для описания изменения доли превращенного объема в процессе нагрева с постоянной скоростью в предположении, что термодинамическая движущая сила превращения описывается уравнением Томсона–Спейпена [22]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)} \quad (4)$$

(ΔH_m и T_m – скрытая теплота и температура плавления соответственно), была показана в недавних работах [15,16] на примере кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

Как видно, соотношения (1)–(4) содержат ряд физических величин и констант, значения которых для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ были взяты из работы [14] в процессе описания кристаллизации этого стекла при скоростях нагрева 0.083–0.67 K/s: $N_0 = 8.9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $a_0 = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $T_m = 1262 \text{ K}$, $\Delta H_m = 13700 \text{ J/mol}$, $V_m = 6.77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $D_0 = 6.44 \cdot 10^{16} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_D = 57800 \text{ K}$. Для подгонки расчетных кинетических кривых $X(T)$ к экспериментальным кривым, измеренным при различных скоростях нагрева, в качестве свободного параметра, как и в работе [15], была взята величина удельной свободной энергии σ , значение которой в [14] было оценено равным 0.190 J/m^2 . Каче-

ство подгонки оценивали величиной среднеквадратичного отклонения расчетной кривой от экспериментальной в диапазоне значений X от 0.1 до 0.9, поскольку погрешности измерений кинетических кривых на начальных и конечных этапах процесса кристаллизации максимальны.

Из приведенных на рис. 3 результатов анализа видно, что уравнение (3) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную кинетическую кривую кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скорости нагрева 1.33 K/s (относительная погрешность 0.04). По мере отклонения скорости нагрева от этого значения степень отклонения расчетных данных от экспериментальных возрастает, при этом ширина расчетных кривых $X(T)$ при меньших скоростях нагрева превышает ширину экспериментальных, и наоборот. Примечательно, что ширина перехода $T_{\text{fin}} - T_{\text{ons}}$, оцененная по расчетным кинетическим кривым, оказалась практически не зависящей от скорости нагрева (9.6–10.7 K), в то время как оцененный по экспериментальным данным температурный интервал кристаллизации ΔT возрос от 4 до 20.4 K (рис. 2, б).

Следует также отметить, что для достижения наименьшего отклонения расчетных кривых от экспериментальных при различных скоростях нагрева значения удельной свободной энергии границы раздела варьировали в очень узком диапазоне (0.1903–0.1910 J/m²) без какой-либо обнаруживаемой связи с температурой кристаллизации, которая, как указано выше, лежала в пределах 723–755 K. Этот результат отличается от данных работы [15] для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, где показано, что при повышении температуры кристаллизации от 657.3 до 698.7 K (обусловленной ростом скорости нагрева) значения σ линейно возрастают от 0.1581 до 0.1616 J/m².

Для качественной оценки возможных изменений механизма кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в исследованном диапазоне скоростей нагрева экспериментальные кинетические кривые $X(T)$ были перестроены в так называемые координаты Аврамы [17]. С этой целью кинетическое уравнение (3) было представлено в виде

$$X(T) = 1 - \exp(-t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}})^n, \quad (5)$$

где t_{cr} – время кристаллизации, равное $\left\{3/\left[\pi J(T)U^3(T)\right]\right\}^{-1/4}$ [11], а n – показатель Аврамы, характеризующий механизм кристаллизации [17]. Из уравнения (5) следует, что для процессов, описываемых этой моделью, кинетическая кривая $X(T)$ в координатах $\ln[-\ln(1-X)]$ от $\ln(t_{\text{eff}}/t_{\text{cr}})$ должна иметь вид прямой линии с наклоном n .

Для представления экспериментальных кинетических кривых кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ в форме графиков Аврамы температурные зависимости времени кристаллизации t_{cr} рассчитывали с использованием приведенных выше констант и параметров, взятых из работы [14]. С учетом того, что наибольшие погрешности графиков Аврамы имеют место на начальных

и конечных участках кинетических кривых [23], приведенные на рис. 4 зависимости были построены для изменений доли закристаллизованного объема в пределах 0.1–0.9. Из этих зависимостей следует, что: 1) форму, наиболее близкую к линейной, имеет график Авраами кривой $X(T)$, полученной при скорости нагрева 1.33 K/s, и 2) наклоны кривых снижаются с увеличением скорости нагрева. Оценки усредненных показателей Авраами по методу наименьших квадратов для кинетических кривых, полученных при скоростях нагрева 0.083, 0.67, 1.33 и 3.33 (рис. 4) дали значения 9.0 ± 0.07 , 7.4 ± 0.2 , 4.6 ± 0.2 и 1.9 ± 0.1 соответственно.

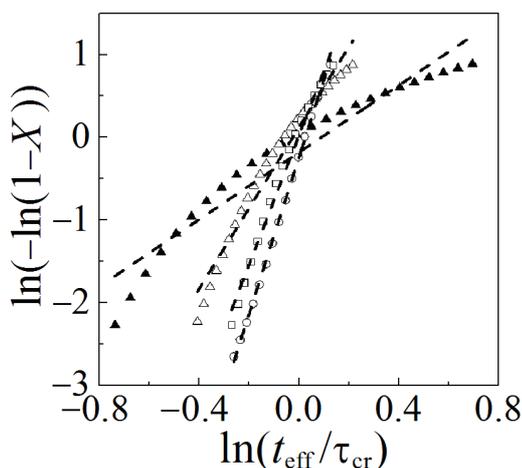


Рис. 4. Графики Авраами, построенные по кинетическим кривым кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева 0.083 (○), 0.67 (□), 1.33 (△) и 3.33 (▲) K/s с использованием параметров, установленных в работе [14]

Согласно классификации, приведенной в монографии Дж. Кристиана [17], для процесса кристаллизации, кинетика которого рассчитывалась выше в рамках уравнений (1)–(3) (стационарное зарождение и трехмерный рост кристаллов, контролируемый диффузией на межфазной границе), показатель Авраами равен 4. Действительно, графики Авраами, построенные для расчетных кинетических кривых (рис. 3), представляли собой единую прямую линию с наклоном 4, положение которой на рис. 4 практически совпадает с графиком Авраами для скорости нагрева 1.33 K/s. Значения $n > 4$, характерные для кинетики кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при скоростях нагрева $q \leq 1.33$ K/s, служат признаком нестационарности скорости зарождения [17]. Действительно, исследования процесса изотермической кристаллизации показали [24], что скорость зарождения в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при 695 K является возрастающей функцией времени. При этом значение показателя Авраами для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (9.7) значительно выше, чем для $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (6.7–4.4), вследствие чего имеет место более широкий температурный диапазон кристаллизации последнего стекла (рис. 2.б).

Минимальные значения показателя Авраами для процесса кристаллизации, включающего рост эвтектических колоний, наличие которого было экспериментально идентифицировано для исследуемого стекла при скорости нагрева 0.167 K/s [14], при отсутствии зарождения составляют 3. Более низкие значе-

ния показателя n характерны для процесса диффузионно-контролируемого роста, скорость которого изменяется по параболическому закону $(Dt)^{1/2}$ [17]. Для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ это может означать замену кооперативного эвтектического роста колоний, состоящих из пластинок твердого раствора $\alpha\text{-FeCo}$ и фазы $(\text{FeCo})_3\text{PB}$, либо доминирующим ростом кристаллов интерметаллида, либо отдельным формированием фаз, что должно приводить к уширению температурного диапазона превращения. Аналогичные изменения формы кинетических кривых кристаллизации при скоростях нагрева ≥ 1 K/s наблюдались для металлического стекла $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ [25], где в процессе кристаллизации формируется двухфазная смесь интерметаллида Zr_2Ni и $\alpha\text{-Zr}$ [26]. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимы дополнительные структурные исследования закристаллизованных образцов, проведение которых планируется. Основным критерием корректности установленных вариаций механизма кристаллизации будет служить совпадение форм расчетных и экспериментальных кинетических кривых кристаллизации.

Из анализа термограмм ДСК следует, что увеличение скорости нагрева от 0.083 до 3.33 K/s приводит к повышению температур кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ на 32 и приблизительно 45 K соответственно. При этом абсолютные температуры кристаллизации стекла на FeCo-основе в исследованном диапазоне q на 60–46 K выше. Однако, как показано на рис. 2,а, различие приведенных температур кристаллизации стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при нагреве со скоростями 3.33 K/s исчезает. Для качественной интерпретации изменений термической устойчивости исследованных стекол по сдвигу температур кристаллизации T_x в зависимости от скорости нагрева (метод Киссинджера [27]) были определены эффективные энергии активации процесса кристаллизации Q_{cr} . Следует отметить, что анализ, проведенный в работе [28], показал, что несмотря на неопределенный физический смысл величины Q_{cr} , она может использоваться в качестве индикатора термической устойчивости аморфной фазы.

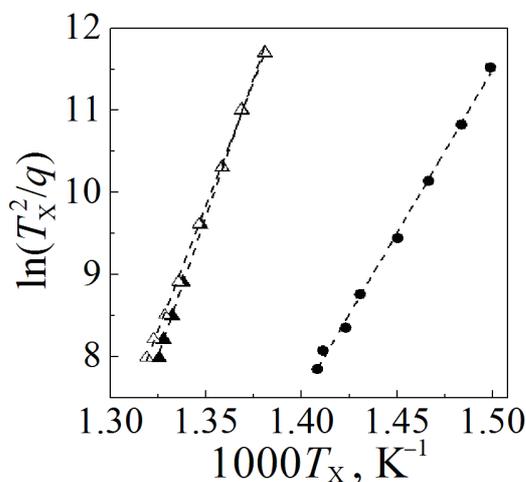


Рис. 5. Графики Киссинджера, наклон которых характеризует энергии активации кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (\blacktriangle – T_x , \triangle – $T_{0.63}$) и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (\bullet – T_x) при нагреве с постоянной скоростью

Как видно из рис. 5, измеренные температуры максимумов скорости кристаллизации стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, показанные темными символами, хорошо аппроксимируются прямыми линиями в координатах $\ln(T_x^2/q)$ – обратная температура. Наклоны этих линий составляют 61800 ± 1100 К и 36400 ± 750 К, и полученные значения несколько отличны от энергий активации кристаллизации данных стекол, рассчитанных по температурам T_x в более узком (0.083–0.67 К/с) диапазоне скоростей нагрева [14], которые составили 54300 ± 1400 К и 39300 ± 800 К соответственно. Использование метода Киссинджера предполагает, что температуры максимума скорости кристаллизации T_x , измеренные при различных скоростях нагрева, соответствуют одной и той же доле закристаллизованного объема [29]. Ввиду того, что значения Q_{cr} в подавляющем большинстве исследований определяются для относительно узкого диапазона скоростей нагрева, это условие изоконверсиональности не носит критического характера.

Однако проведенное в настоящей работе сопоставление температур максимумов скорости кристаллизации dX/dT (рис. 1) с кривыми $X(T)$ для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ (рис. 3) показало, что с увеличением скорости нагрева доля закристаллизованного объема при температурах T_x монотонно снижается от 0.62 до 0.36. Для оценки влияния условия изоконверсиональности были оценены температуры, при которых доля превращенного объема составляет 0.63, что соответствует максимуму скорости превращения в модели Колмогорова, использованной для расчетов кривых $X(T)$. Поскольку при скорости нагрева 0.083 К/с доля превращенного объема составляет 0.63, точка T_x для двух кривых совпадает, а по мере увеличения q разность температур $T_{0.63}$ и T_x монотонно возрастает и достигает 4 К. Соответственно наклон линейной зависимости $\ln(T_x^2/q)$, представленной светлыми символами на рис. 5, снижается и составляет 55500 ± 700 К, что в пределах погрешности совпадает с приведенным выше значением Q_{cr} из работы [14].

Анализ, выполненный в ряде работ [14,16], показал, что значения Q_{cr} , определенные по методу Киссинджера, несколько ниже (примерно на 5%) значений энергий активации диффузии Q_D , определяющей скорости зарождения и роста кристаллов. В свою очередь, более высокие значения Q_D для стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ означают, что скорости зарождения и роста кристаллов в диапазоне температур кристаллизации при возрастании T в этом стекле растут быстрее, чем в $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$, и, следовательно, различия в термической устойчивости снижаются. Приведенное объяснение различий термической устойчивости металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ носит качественный характер. Более строгий количественный анализ процесса неизотермической кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ будет проведен с использованием результатов электронно-микроскопических исследований структуры закристаллизованных образцов.

Выводы

1. Впервые проведенные экспериментальные исследования кинетики кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ методом ДСК в широком диапазоне скоростей нагрева q (0.083–3.33 К/с) показали, что во всем интервале q переход носит одностадийный характер, температура максимума скорости превращения монотонно возрастает от 723 до 755 К, а ширина перехода увеличивается от 4 до 20.4 К.

2. Из анализа экспериментальных кинетических кривых кристаллизации в рамках приближенной аналитической модели следует, что заложенный в модели механизм кристаллизации (стационарное зарождение и линейный рост кристаллов) с показателем Аврами n , равным 4, реализуется при скоростях нагрева порядка 1 К/с. Более высокие значения n , характеризующие кристаллизацию при меньших скоростях нагрева, обусловлены нестационарной (возрастающей) скоростью зарождения, а более низкие n при высоких q свидетельствуют о торможении процесса, вероятнее всего, за счет изменения механизма роста от эвтектического к первичному.

3. Экспериментально установлено, что разность абсолютных температур кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ максимальна (60 К) при $q = 0.083$ К/с, а при повышении скорости нагрева монотонно снижается до 46 К. При этом приведенные температуры кристаллизации данных стекол, составляющие 0.557 и 0.571 соответственно, при скорости нагрева 3.33 К/с практически сравниваются (0.592 и 0.593). Причиной снижения различий термической устойчивости исследованных стекол является более высокое значение энергии активации процесса кристаллизации FeCo-стекла (61800 К) по сравнению с FeNi-стеклом (36400 К), вследствие чего скорости зарождения и роста кристаллов в стекле $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ с ростом температуры возрастают быстрее.

1. *Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. *H. Chen, Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon*, Scr. Metall. Mater. **25**, 1421 (1991).
3. *В.П. Набережных, А.И. Лимановский, В.И. Ткач, Л.В. Кукса, В.Ю. Каменева*, ФММ **66**, 169 (1988).
4. *Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух*, ФТТ **33**, 3570 (1991).
5. *J. Orava, I. Kaban, M. Benkocka, X. Han, I. Soldatov, A.L. Greer*, Thermochim. Acta **677**, 198 (2019).
6. *P. Sharma, X. Zhang, Z. Zhang, A. Makino*, J. Appl. Phys. **115**, 17A340 (2014).
7. *K. Suzuki, R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato*, J. Alloy Compd. **735**, 613 (2018).
8. *K. Koshiba, S. Scudino, R. Kobold, U. Kühn, A.L. Greer, J. Eckert, S. Pauly*, Acta Mater. **127**, 416 (2017).
9. *D.W. Henderson*, J. Non-Cryst. Solids **30**, 301 (1979).
10. *P. Kruger*, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1549 (1993).
11. *V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva*, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
12. *G. Ruitenberg, E. Woldt, A.K. Petford-Long*, Thermochim. Acta **378**, 97 (2001).

13. B. Gu, F. Liu, Y.-Z. Chen, Y.-H. Jiang, Y.-Zh. Ma, J. Mater. Sci. **49**, 842 (2014).
14. V.V. Popov, V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, A.S. Aronin, J. Non-Cryst. Solids **356**, 1344 (2010).
15. O.B. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, № 1, 76 (2018).
16. S.V. Vasiliev, O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch, J. Mater. Sci. **54**, 5788 (2019).
17. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
18. M. Hollmark, V.I. Tkatch, A. Grishin, S.I. Khartsev, IEEE Trans. Magn. **37**, 2278 (2001).
19. F.E. Luborsky, Mater. Sci. Eng. **28**, 139 (1977).
20. V.B.F. Mathot, Thermochim. Acta **355**, 1 (2000).
21. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
22. C.V. Thompson, F. Spaepen, Acta Metall. **22**, 1855 (1979).
23. R.V. Muraleedharan, Scr. Mater. **40**, 1367 (1999).
24. V.I. Tkatch, S.V. Vasiliev, K.A. Svyrydova, J. Non-Cryst. Solids **463**, 102 (2017).
25. T. Ichitsubo, E. Matsubara, H. Numakura, K. Tanaka, N. Nishiyama, R. Tarumi, Phys. Rev. **B72**, 052201 (2005).
26. Z. Altounian, T. Guo-hua, J.O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys. **54**, 3111 (1983).
27. H.E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand. **57**, 217 (1956).
28. K.F. Kelton, J. Non-Cryst. Solids **163**, 283 (1993).
29. W.E. Parkins, G.J. Dienes, F.W. Brown, J. Appl. Phys. **22**, 1012 (1951).

O.V. Kovalenko, S.V. Vasiliev, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch

EFFECT OF HEATING RATE ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF THE Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ METALLIC GLASS

The crystallization kinetics of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ metallic glass has been studied for the first time in a wide range of the heating rate of 0.083–3.33 K/s by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods. It has been found experimentally that the heating rate increase results in an increase of the maximum-rate temperature of the one-stage crystallization from 723 to 755 K while the transformation interval broadens from 4 to 20.4 K. The performed analysis of the experimental kinetic curves in the frames of an approximate analytical model has shown that at the heating rate $1 \leq K/s$, crystallization occurs by the mechanism of non-stationary nucleation and stationary growth. At a higher rate, the growth mechanism is changed. It has been established that convergence of the temperatures characterizing thermal stability of Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ and Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ at the heating rate increase is caused by higher activation energy of crystallization of the FeCo-based glass (61800 K) as compared to that in the FeNi-based glass (36400 K).

Keywords: metallic glass, kinetics and mechanism of crystallization, continuous heating, classical theory of crystallization, thermal stability

Fig. 1. Normalized DSC thermograms of rapidly cooled ribbons of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ alloy measured at the heating rates q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

Fig. 2. Heating rate dependences of the reduced temperatures (a) and the temperature ranges (b) of crystallization of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ (▲) and Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ (●) glasses

Fig. 3. Experimental (symbols) and calculated (dashed lines) kinetic crystallization curves of the Fe₄₀Co₄₀P₁₄B₆ metallic glass at the heating rates q , K/s: 1 – 0.083, 2 – 0.67, 3 – 1.33, 4 – 3.33

Fig. 4. Avrami plots by the experimental kinetic crystallization curves of the $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass at the heating rates of 0.083 (\circ), 0.67 (\square), 1.33 (Δ) и 3.33 (\blacktriangle) K/s calculated with using the parameters found in [14]

Fig. 5. Kissinger plots with the slope characterizing the activation energies of crystallization of the $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ($\blacktriangle - T_x$, $\Delta - T_{0.63}$) and $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ($\bullet - T_x$) metallic glasses under a constant heating rate

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 64.75.Nx, 81.10.Aj

С.В. Терехов

ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. II. СУБРЕГУЛЯРНАЯ СОВОКУПНОСТЬ ФАЗ

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

Статья поступила в редакцию 22 июля 2019 года

Показано, что поток параметра порядка зависит от значения эффективного коэффициента «диффузии» упорядочения. При постоянных внешних условиях он обращается в нуль при достижении условия локального равновесия, т.е. равенства химических потенциалов кристаллической и аморфной фаз. Другими словами, обращение в нуль первой производной от плотности энергии Гиббса приводит к установлению вида бинадали упорядочения. Обнуление второй производной дает выражение для «диффузионной» спинодали, а третьей производной – для истинной спинодали упорядочения. Показано, что симметрия и форма границ устойчивости аморфного материала существенно зависят от значений энергий упорядочения соответствующего уровня взаимного влияния локально-равновесных областей друг на друга.

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

Введение

Аморфные сплавы представляют собой замороженные неравновесные системы с наличием лишь ближнего порядка в расположении частиц. С течением времени или ростом температуры происходит переход аморфного тела в кристаллическое состояние, характерной чертой которого является возникновение дальнего порядка в размещении атомов. Изменение внутренней структуры сплава за счет выделения кристаллитов снижает уровень практической значимости изделий, изготовленных из неупорядоченных сред. Кроме того, с повышением температуры существенно изменяются свойства аморфных сплавов [1]. Поэтому знание границ термической стабильности таких систем представляет собой одну из актуальных задач материаловедения.

Рассмотрим двухфазную аморфную систему, состоящую из кристаллитов (объемная доля равна x_1) и неупорядоченной фазы (x_2). Целью данной работы является определение границ термической устойчивости аморфного сплава по отношению к изменениям параметра порядка $\eta = x_1 - x_2$ при учете взаимного влияния друг на друга не более четырех локально-равновесных областей. Выбор параметра порядка η в качестве независимого аргумента обу-

словлен коллективной реакцией системы на течение времени или рост температуры. Правильность такого выбора была подтверждена сравнением теоретических результатов модели одного из авторов [2–4] с экспериментальными данными.

1. Коэффициент эффективной диффузии (коэффициент упорядочения)

Для описания состояния локально-равновесной области запишем плотность энергии Гиббса в виде

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \mu_c + \mu_p \eta, \quad (1)$$

где величины $\mu_c = 0.5(\mu_1 + \mu_2)$, $\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2)$. При отклонении от равновесия изменения химических потенциалов μ_c и μ_p задаются формулами

$$d\mu_n = v_n dP - s_n dT \quad (n = c, p) \quad (2)$$

(см. также [5, с. 149, формула (5.48)]. Здесь P – давление, T – абсолютная температура, v_n и s_n – соответственно объем и энтропия системы из расчета на один объект фазы. Следовательно, изменение функции (1) дается выражением

$$\begin{aligned} dg &= d\mu_c + \eta d\mu_p + \mu_p d\eta = v_c dP - s_c dT + \eta(v_p dP - s_p dT) + \mu_p d\eta = \\ &= (v_c + \eta v_p) dP - (s_c + \eta s_p) dT + \mu_p d\eta = v_l dP - s_l dT + \mu_p d\eta. \end{aligned} \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что $\mu_p = (\partial g / \partial \eta)|_{P,T}$, т.е. обращение в нуль первой производной энергии Гиббса по параметру порядка η при постоянных значениях давления и температуры приводит к условию равновесия фаз $\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2) = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$. Другими словами, условие $\mu_p = 0$ задает границу абсолютной устойчивости системы, т.е. бинодаль упорядочения.

При тех же условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) определим формулой Больцмана вероятность w того, что выделенная локальная область обладает энергией g :

$$w = \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right). \quad (4)$$

По первому закону Фика и модели Онзагера [6] поток вероятности

$$\begin{aligned} J_w &= -L \nabla w = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla g = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial \eta}\right) \Big|_{P,T} \nabla \eta = \\ &= -D_0^{\text{eff}} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla \eta = -D_{\text{eff}} \nabla \eta, \end{aligned} \quad (5)$$

где $L > 0$ – положительный кинетический коэффициент по модели Онзагера

$$[6], D_0^{\text{eff}} = -\frac{L}{k_B T} \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right) \Big|_{P,T} = \frac{L(\mu_2 - \mu_1)}{2k_B T} - \text{предэкспоненциальный множитель,}$$

который при достижении локального равновесия обращается в нуль.

Первую производную от предэкспоненциального множителя по параметру порядка найдем по формуле

$$\frac{\partial D_0^{\text{eff}}}{\partial \eta} = -\frac{L}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right) \Big|_{P,T}. \quad (6)$$

Выполнение условия $(\partial^2 g / \partial \eta^2) \Big|_{P,T} = 0$ определяет кривую экстремумов

D_0^{eff} , т.е. линию, на которой коэффициент диффузии достигает минимального или максимального значения в зависимости от знака третьей производной от функции (1) по параметру порядка. Обращение в нуль этой производной порождает кривую устойчивости системы по отношению к случайным изменениям величины (4) [1, с. 207].

Таким образом, производные от энергии Гиббса (1) по параметру порядка определяют: 1) $\partial g / \partial \eta = 0$ – бинадаль упорядочения; 2) $\partial^2 g / \partial \eta^2 = 0$ – «диффузионную» спинодаль; 3) $\partial^3 g / \partial \eta^3 = 0$ – границу абсолютной неустойчивости. Найдем зависимости $T(\eta)$ для перечисленных вариантов.

2. Субрегулярное смешение фаз

Учет взаимодействия не более четырех локально-равновесных областей с одинаковыми или различными фазовыми состояниями приводит к энергии Гиббса вида

$$g = W_0 + W_1 \eta - \frac{W_2}{2} \eta^2 - \frac{W_3}{3} \eta^3 - \frac{W_4}{12} \eta^4 + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)], \quad (7)$$

где W_i ($i = 0-4$) – энергии упорядочения при соответствующем уровне взаимодействия фаз; $\theta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана.

Вычислим первые три производные от функции (7) и приравняем их к нулю:

1) $\partial g / \partial \eta = 0$:

$$W_1 - W_2 \eta - W_3 \eta^2 - \frac{W_4 \eta^3}{3} + \theta \ln \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right) = 0; \quad (8)$$

2) $\partial^2 g / \partial \eta^2 = 0$:

$$-W_2 - 2W_3 \eta - W_4 \eta^2 + 2\theta / (1 - \eta^2) = 0; \quad (9)$$

3) $\partial^3 g / \partial \eta^3 = 0$:

$$-W_3 - W_4 \eta + 2\theta \eta / (1 - \eta^2)^2 = 0. \quad (10)$$

1. Если функция (7) является четной (симметричной) функцией по параметру порядка η , то параметры $W_1 = W_3 = \dots = 0$. Тогда кривые устойчивости (8)–(10) описываются зависимостями:

– бинадаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2\eta(1 + e\eta^2)}{\ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right)}, \quad (11)$$

где $\tau = 2\theta/W_2$ – приведенная температура, параметр $e = W_4/3W_2$;

– «диффузионная» спинопаль:

$$\tau = (1 + 3e\eta^3)(1 - \eta^2); \quad (12)$$

– граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = 3e(1 - \eta^2)^2 \text{ или } \eta = 0. \quad (13)$$

Из равенства (13) видно, что граница абсолютной неустойчивости существует только при положительных значениях параметра e .

На рис. 1 показаны графики приведенной температуры в зависимости от параметра порядка.

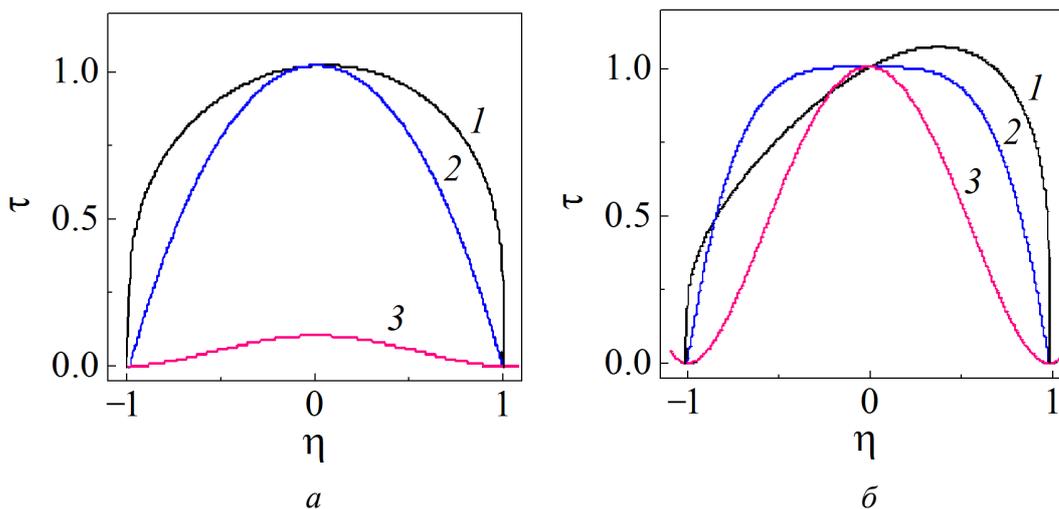


Рис. 1. Зависимости приведенной температуры τ от параметра порядка η при значениях параметра $e = 0.033$ (а) и $e = 0.334$ (б): 1 – бинадаль упорядочения, 2 – «диффузионная» спинопаль, 3 – граница абсолютной неустойчивости

Из рис. 1,а видно, что при слабом взаимодействии фаз границы устойчивости описываются симметричными кривыми относительно прямой $\eta = 0$. Увеличение параметра e приводит к (рис. 1,б):

– смещению максимума бинадали в сторону кристаллической фазы, т.е. к асимметрии кривой абсолютной устойчивости;

- возникновению лабильной площадки на границе относительной устойчивости, т.е. к сглаживанию пика «диффузионной» спинодали;
- возрастанию максимума кривой абсолютной неустойчивости.

2. Функцию $f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1})$ назовем квазичетной, если выполняется равенство

$$f(-\eta, a_{2i}, -a_{2i+1}) = f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1}), \quad (14)$$

где a_{2i+1} – коэффициенты при нечетных степенях аргумента η . Данное определение эквивалентно утверждению об инвариантности вида функции (7) при преобразовании зеркального отражения, т.е. в случае замены параметра порядка η на $-\eta$ и инверсии параметров при нечетных степенях аргумента функции (7) ($W_1 \rightarrow -W_1$ и $W_3 \rightarrow -W_3$). Кроме того, такое определение оставляет неизменным положение максимумов производных функции (7) при $\eta = 0$.

Будем считать, что коэффициенты при нечетных степенях параметра порядка η представимы в виде

$$\frac{W_1}{2k_B} = d_1 (T - W_2/2k_B), \quad \frac{W_3}{2k_B} = d_2 (T - W_2/2k_B), \quad (15)$$

т.е. при замене η на $-\eta$ дополнительно меняются местами величины в круглых скобках (15).

Кривые устойчивости (8)–(10) описываются зависимостями:

- бинодаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2f_1 + 2\eta(1 - f_2\eta + e\eta^2)}{f_1 - f_2\eta^2 + 0.5 \ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right)}, \quad (16)$$

где коэффициенты $f_1 = d_1/2k_B$ и $f_2 = d_2/2k_B$;

- «диффузионная» спинодаль:

$$\tau = \frac{(1 - 2f_2\eta + 3e\eta^2)(1 - \eta^2)}{1 - 2f_2\eta(1 - \eta^2)}; \quad (17)$$

- граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = \frac{(3e\eta - f_2)(1 - \eta^2)^2}{\eta - f_2(1 - \eta^2)^2}. \quad (18)$$

При значениях параметров $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$ формулы (16)–(18) переходят в выражения (11)–(13). При больших значениях параметра $f_1, f_2 = 0$ и малых значениях величины e бинодаль упорядочения вырождается в прямую, параллельную оси параметра порядка η (рис. 2,а). Незначительное отклонение от нуля параметра f_2 вызывает нарушение непрерывности третьей производной от

энергии Гиббса (7) даже при малых значениях параметров f_1 и e (рис. 2,б). Увеличение параметра e при неизменных параметрах $f_1 = 0.05$ и $f_2 = 0$ приводит к резкому возрастанию максимума границы абсолютной неустойчивости и появлению на бинодали упорядочения и «диффузионной» спиnodали трех экстремумов: одного минимума в окрестности точки $\eta = 0$ и двух максимумов в аморфной и кристаллической областях (рис. 2,в).

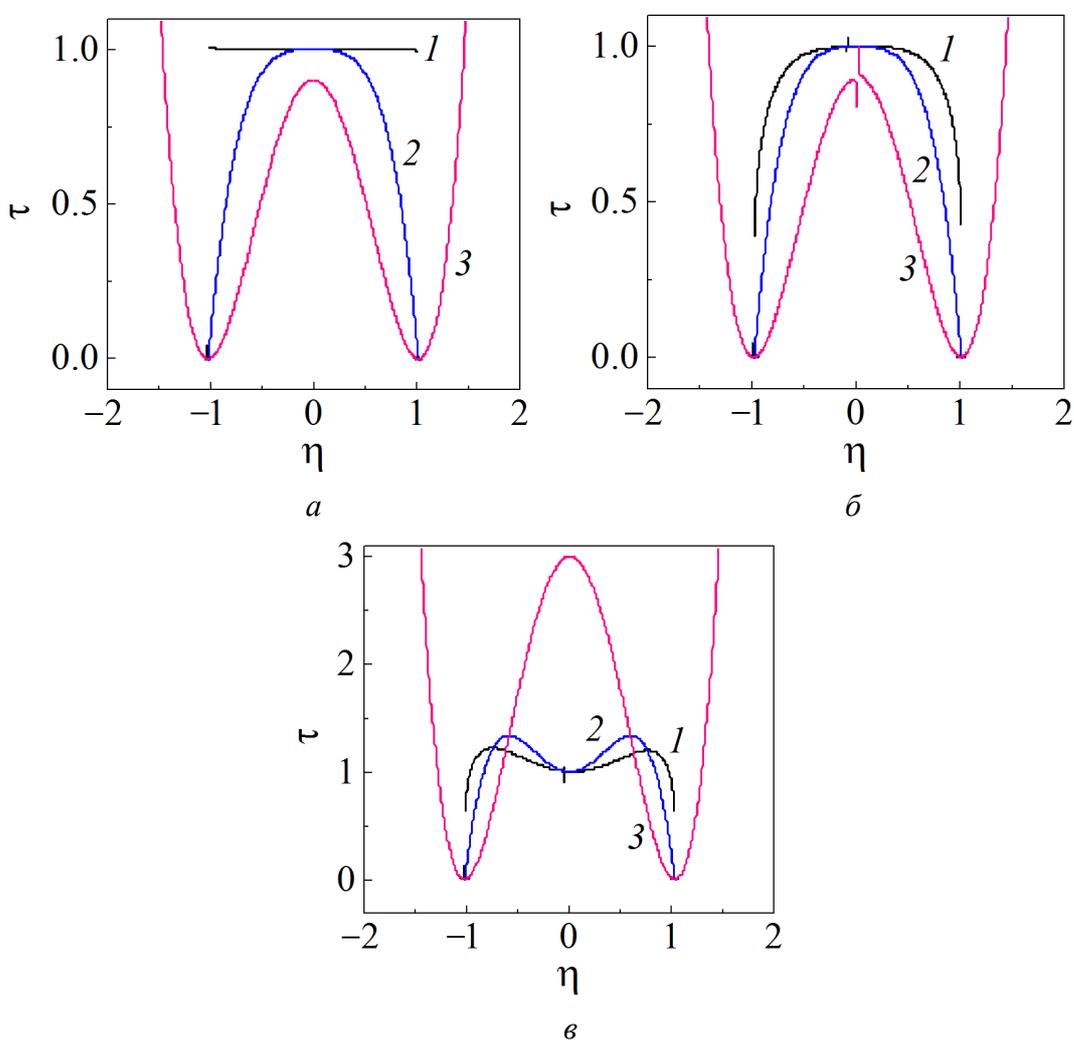


Рис. 2. Бинодаль упорядочения (1), «диффузионная» спиnodаль (2) и граница абсолютной неустойчивости (3) при различных значениях модельных параметров: а – $f_1 = 200$, $f_2 = 0$, $e = 0.3$; б – $f_1 = 0.1$, $f_2 = 0.002$, $e = 0.3$; в – $f_1 = 0.05$, $f_2 = 0$, $e = 1.0$

Количество взаимодействий фаз определяет вид границ устойчивости сплава по отношению к конечным и бесконечно малым изменениям параметра порядка. Это количество задает не только форму бинодали и спиnodали, но и изменяет кинетические характеристики процесса спонтанного изменения степени упорядочения. В зависимости от величины параметров, описывающих взаимодействие фаз, могут возникнуть разнообразные ситуации, на-

пример возникновения кинетически неустойчивых фаз, так как спинодали может располагаться выше бинодали. Наличие таких эффектов в реальных материалах требует дополнительного экспериментального исследования.

Заключение

Учет взаимодействий не менее четырех локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями приводит к описанию аморфного сплава в виде субрегулярной совокупности фаз. Выражения для расчета кривых устойчивости неупорядоченной среды получены из обращения в нуль первых трех производных от плотности энергии Гиббса двухфазного аморфного материала. Форма и симметрия построенных линий существенно зависят от значений энергий упорядочения при парном, тройном и четверном взаимодействиях локально-равновесных областей. Несовпадение максимумов бинодали и спинодали упорядочения может приводить к появлению кинетически нестабильных фаз, а также трех экстремумов на кривых бинодали и «диффузионной» спинодали, т.е. к образованию в зоне абсолютной неустойчивости условно стабильной фазы. Это явление должно породить целую серию кинетических процессов, для исследования которых требуется проведение новых экспериментов. Таким образом, термодинамический подход позволяет не только описать полученные экспериментальные данные, но и предсказывает существование новых явлений.

1. А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева, Электронная микроскопия и прочность материалов. Сб. научн. тр., ИПМ НАНУ, Киев (2010), вып. 17, с. 57–65.
2. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
3. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
4. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
5. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
6. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).

S.V. Terekhov

BOUNDARIES OF THERMAL STABILITY OF AN AMORPHOUS MATERIAL. II. SUBREGULAR POPULATION OF PHASES

It is shown that the flux of the order parameter depends on the value of the effective coefficient of ordering «diffusion». At permanent external conditions, the coefficient becomes zero upon reaching the condition of local equilibrium, i.e. the equality of chemical potentials of the crystalline and amorphous phases. In other words, the vanishing first derivative of the density of Gibbs energy results in establishment of the type of the coexistence curve of ordering. Zero flexion and the third derivative determine «diffusive» spinodal and veritable ordering spinodal, respectively. It is shown that the symmetry and the form of boundaries of stability of an amorphous material substantially depend on the values of energies of ordering of the related level of cross-coupling of local equilibrium areas.

Keywords: amorphous alloy, order parameter, chemical potential, phase interaction, Gibbs energy, curves of stability

Fig. 1. Reduced temperature τ vs order parameter η at the values of parameter $e = 0.033$ (a) and $e = 0.334$ (b): 1 – coexistence curve of ordering, 2 – «diffusive» spinodal, 3 – boundary of absolute instability

Fig. 2. Coexistence curve of ordering (1), «diffusive» spinodal (2) and boundary of absolute instability (3) at different values of model parameters: a – $f_1 = 200$, $f_2 = 0$, $e = 0.3$; б – $f_1 = 0.1$, $f_2 = 0.002$, $e = 0.3$; в – $f_1 = 0.05$, $f_2 = 0$, $e = 1.0$

PACS: 72.80.Tm, 72.25.-Dc, 62.23.Pq

Л.А. Сайпулаева¹, Ш.Б. Абдулвагидов¹, М.М. Гаджиалиев¹,
А.Г. Алибеков¹, Н.В. Мельникова², Е.А. Степанова², Д.О. Аликин²,
В.С. Захвалинский³, А.И. Риль⁴, С.Ф. Маренкин^{4,5}, З.Ш. Пирмагомедов¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Cd_3As_2 + MnAs$

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук
и математики, Екатеринбург

³Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

⁵Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Статья поступила в редакцию 11 июня 2019 года

Показано, что электрофизические свойства гранулированного нанокompозита $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ обусловлены спиновой поляризацией собственных электронов в матрице Cd_3As_2 спин-поляризованными электронами, инжектируемыми в нее из ферромагнитных нанокластеров $MnAs$. С ростом намагниченности всего образца угол между намагниченностями отдельных нанокластеров уменьшается и спин-поляризованный ток возрастает. Кроме того, повышение концентрации собственных носителей в матрице приводит к увеличению спин-поляризованного тока. Эта концепция подтверждается и измерениями вольт-амперных характеристик (ВАХ) при напряжениях до 5 В при температурах как ниже критической температуры образования кластерного стекла $T_{c,g} = 241 \text{ K}$ (при 77 и 172 К), так и выше нее (при 272 и 372 К), которые обнаруживают отклонение от омичности, возрастающее с напряжением. Это означает, что чем больше спиновая поляризация собственных электронов в Cd_3As_2 вследствие увеличения инжекции спин-поляризованных электронов из $MnAs$ с ростом напряжения, тем больше ток. Описанное поведение впервые обнаружено в объемном нанокompозите с наноразмерными ферромагнитными включениями. Последние синтезируются по химической технологии, относительно дешевой в сравнении с гетероструктурами, выращиваемыми с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии из слоев ферромагнетика и полупроводника, где ранее подобное явление было обнаружено.

Ключевые слова: нанокластеры, вольт-амперные характеристики, спин-поляризованный ток, температура, электросопротивление

Введение

В работе [1] были получены композиты с высокими значениями магнетосопротивления, в которых в качестве матрицы использовали полупроводниковые соединения арсенида кадмия, а в качестве ферромагнитных нанокластеров – MnAs. Было показано, что электрические и магнитные свойства гранулированного нанокompозита $Cd_3As_2 + MnAs$ определяются нанокластерами MnAs, что и делает его перспективным материалом для использования в различных приборах.

В настоящей работе исследованы электрофизические свойства композита $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$: ВАХ и удельное сопротивление.

Методика исследований

При изучении температурных зависимостей ВАХ образец с контактами помещали в герметически плотную камеру, заполненную газообразным гелием. Вначале камеру опускали в сосуд с жидким азотом для измерений в области температур 77–300 К, а затем помещали в термостат для измерений в интервале 300–372 К. Электродвижущую силу на образце и показания медь-константановых термопар измеряли потенциометром Ш-300. При определении зависимости ВАХ от температуры показания напряжения и тока снимали с помощью прибора Keithley 2000.

Исследование намагниченности $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ проводили с помощью СКВИД-магнитометра (Magnetic Property Measurement System-XL-7 EC) с чувствительностью при измерениях магнитного момента $1 \cdot 10^{-8} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$. Масса образца составляла 67.09 mg. Образец охлаждали без поля до температуры 10 К, затем нагревали до 350 К, измеряя намагниченность в поле 100 Oe.

Результаты и обсуждение

Гранулированный нанокompозит $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ представляет собой сложную систему, состоящую из ферромагнитных гранул MnAs, расположенных случайным образом в полупроводниковой матрице Cd_3As_2 . Такая морфология обуславливает неравномерное распределение электрического поля в объеме образца. Электронно-микроскопическое исследование $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ позволило установить, что размеры нанокластеров MnAs варьируются в пределах 10–50 nm (рис. 1).

ВАХ композита, измеренные в двух направлениях приложенного напряжения в интервале температур 77–372 К, представлены на рис. 2. Характеристики симметричны при обоих направлениях тока. При малых напряжениях ВАХ подчиняются закону Ома.

Основная цель статьи – объяснение природы обнаруженного нами отклонения от омичности зависимости тока от напряжения в гранулированном нанокompозите $Cd_3As_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$. Можно предположить, что основной причиной такого отклонения является спин-поляризованный ток носителей заряда, инжектируемых из ферромагнитно-упорядоченных кластеров в

межкластерную среду Cd_3As_2 . По-нашему мнению, этот механизм поляризации является макроскопическим аналогом pd -механизма и механизма обменного взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ) в ферромагнетике с тем лишь отличием, что в качестве магнитоактивного иона выступает сам макроскопический кластер MnAs , а в качестве поставщика свободных электронов проводимости – полупроводниковая парамагнитная матрица Cd_3As_2 . Причем механизм РККИ-обмена, присущий магнитным полупроводникам, здесь даже более вероятен, чем pd -обмен. Важно отметить, что двойной обмен и основанный на нем ферромагнетизм в манганитах и мультиферроиках также относится к разновидности pd -обменного взаимодействия.

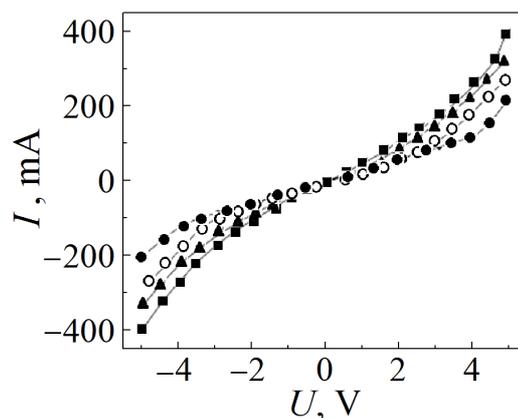
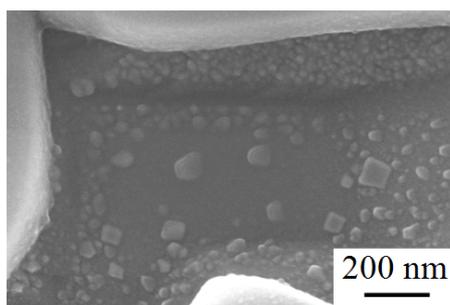


Рис. 1. Снимок скола образца $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа MERLIN (Carl Zeiss)

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композита при различных температурах T , К: ● – 77, ○ – 172, ▲ – 272, ■ – 372

Электронно-микроскопические исследования, проведенные с помощью силового сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MERLIN фирмы «Carl Zeiss», подтвердили наличие наночастиц MnAs с характерными диаметрами от 10 до 50 nm внутри матрицы Cd_3As_2 [1]. Как видно из рис. 1, в своем большинстве характерные диаметры нанокластеров MnAs составляют 20–30 nm. Отдельные экземпляры с размерами более 50 nm, по нашему мнению, могут находиться только в приповерхностных областях, а не в объеме композита, поскольку последнее привело бы к существенному повышению энергий деформации как матрицы, так и ее вкраплений. Следовательно, вполне обоснованно можно считать, что объемные физические свойства исследуемого нами композитного материала обусловлены нанокластерами MnAs с диаметрами от 20 до 30 nm. Рентгенограмма нанокompозита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ (рис. 3) подтверждает, что он состоит из двух фаз: Cd_3As_2 и MnAs (некоторые рентгенограммы дают минорные пики, относящиеся к CdAs_2). Микроструктура образца свидетельствует об эвтектическом разде-

лении расплава при отвердевании на два вещества: Cd_3As_2 и MnAs . Причем последнее представлено в виде сфероподобных гранул, что может указывать на то, что такое разделение имело место еще в расплаве. Это напоминает образование суспензий из несмешивающихся жидкостей и также свидетельствует о качественном различии физических характеристик компонентов, в частности электропроводности, решеточных и магнитных свойств. Отличительная особенность системы $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ – наличие значительной области несмешиваемости расплавов Cd_3As_2 и MnAs , что отражается и на структуре сплава. Такое практически регулярное расположение ферромагнитных нанокластеров почти одинаковых диаметров в немагнитной матрице является технологическим преимуществом при производстве из них магнитных носителей информации, поскольку упорядоченное расположение магнитных частиц в матрице происходит естественным образом.

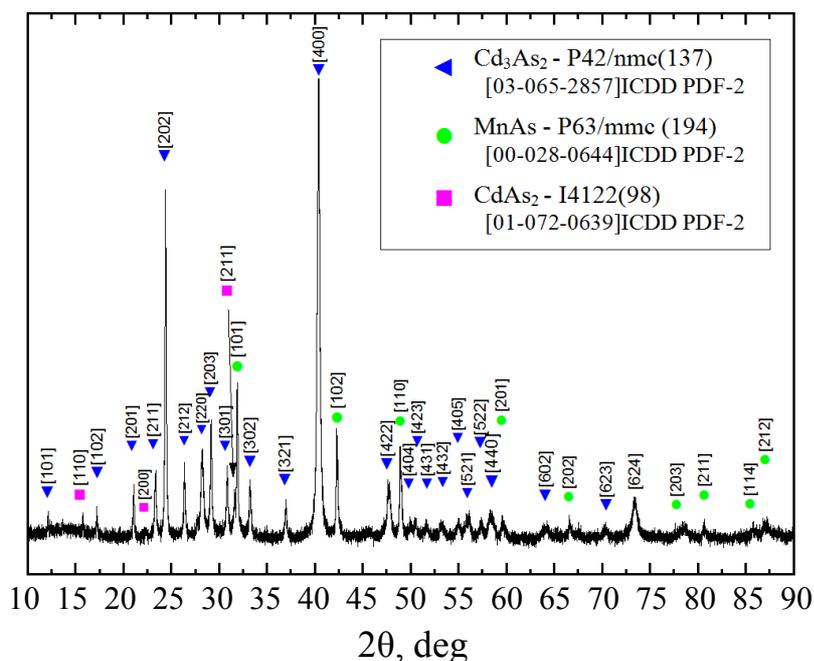


Рис. 3. Рентгенограмма образца $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$

Из температурной зависимости электросопротивления исследуемого композита (рис. 4) видно, что для него при температурах ниже критической температуры образования кластерного стекла $T_{c.g} = 241 \text{ K}$ характерен металлический тип проводимости, а выше этой температуры – полупроводниковый. Такое поведение электросопротивления согласуется с СЭМ-картиной скола исследованного образца, из которой видно, что он представляет собой эвтектический сплав из практически не соприкасающихся друг с другом нанокластеров MnAs , внедренных в полупроводниковую матрицу Cd_3As_2 . Если бы существовала сколь-нибудь значительная перколяционная проводимость фазы Cd_3As_2 , то металлический характер проводимости наблюдался бы вплоть до температуры Кюри 325 K для MnAs . Как видно из рис. 4, при тем-

пературах выше $T_{c.g} \approx 241$ К металлическая проводимость сменяется «полупроводниковой». Поскольку двухфазная система из ферромагнитного MnAs и немагнитной матрицы Cd₃As₂ имеет место при температурах и выше, и ниже $T_{c.g}$, такое поведение трудно объяснить. Казалось бы, должно иметь место комплексное поведение, соответствующее сумме металлической и полупроводниковой электрической проводимости. И, как результат их конкуренции, должна наблюдаться некая зависимость, монотонная вплоть до температуры $T_C \approx 325$ К. Реальная картина на рис. 4 наводит на мысль о влиянии нанокластеров на резистивные свойства матрицы. Ключом к разгадке такого аномального поведения электрической проводимости в мезоскопической нанокompозитной системе является модель двойного обмена по Зинеру, поскольку зависимости электросопротивления в манганитах и нанокompозите Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs качественно совпадают.

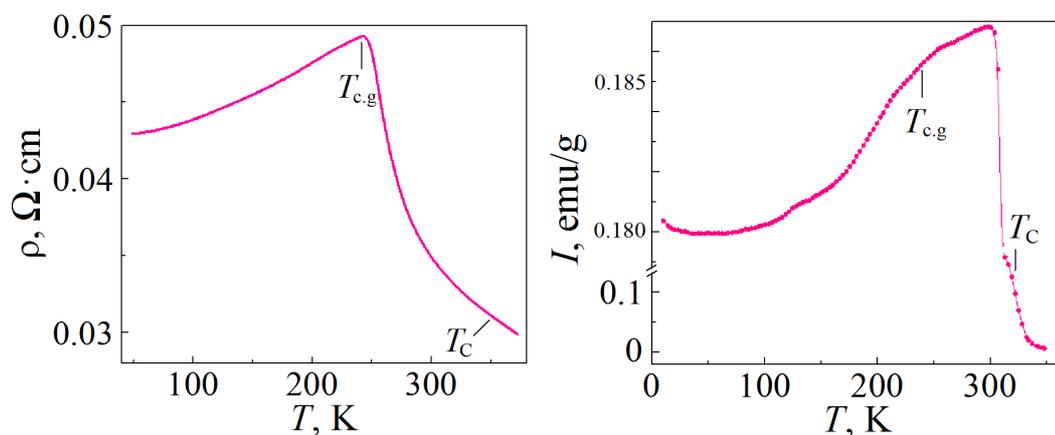


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления нанокompозита Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs в интервале температур 40–380 К; $T_{c.g} = 241$ К, $T_C = 325$ К

Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs. Величина $T_C = 325$ К соответствует точке перегиба кривой $\partial^2 I(T)/\partial T^2 = 0$

Однако манганиты являются микроскопической атомарной системой, в которой электрон переходит от катиона марганца Mn³⁺ через диамагнитный анион кислорода O²⁻ к Mn³⁺. Причем вероятность обмена существенно возрастает, когда спины электрона и катионов Mn³⁺ и Mn³⁺ сонаправлены, т.е. ферромагнитны. При этом электросопротивление при $T < T_C$ ведет себя в соответствии с металлическим типом проводимости. Когда же спины соседних катионов не параллельны из-за температурной дезориентации, т.е. в парамагнитном состоянии при $T > T_C$, электросопротивление имеет полупроводниковый тип.

Таким образом, точка Кюри T_C микроскопической системы с двойным обменом (например, манганита) аналогична точке кластерного стекла $T_{c.g}$ мезоскопической системы Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs. Это, продолжая аналогию,

позволяет предположить, что не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие между нанокластерами MnAs, но и вызванная их намагниченностью спиновая поляризация тока способствуют их ферромагнитному упорядочению.

На правдоподобность такого сценария указывает аномальное понижение намагниченности с падением температуры после перехода в ферромагнитное состояние (рис. 5). Обычно в подобном случае намагниченность возрастает вследствие уменьшения разупорядочивающего действия температуры. Действительно, с понижением температуры концентрация собственных носителей в матрице Cd₃As₂ уменьшается, что приводит к снижению спин-поляризованного тока между нанокластерами MnAs. Это, в свою очередь, приводит к снижению намагниченности системы, обусловленной упорядочивающим действием спин-поляризованного тока. Уменьшение намагниченности при охлаждении образца от $T_{c.g}$ до 10 К составляет около 3.3%. Так что, хотя эффект и небольшой, но достоверный на фоне высокой точности измерений намагниченности. Это наводит на мысль о том, что в данном случае мы имеем дело с макроскопическим вариантом двойного обмена: не только схлопывание углов между намагниченностями ферромагнитных нанокластеров приводит к заметному увеличению спин-поляризованного тока между ними, но сам этот ток, в свою очередь, благоволяет ферромагнитному упорядочению намагниченностей нанокластеров, т.е. возрастанию намагниченности наноконкомпозита Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs. Следовательно, изменяя спин-поляризованный ток с помощью приложенного к образцу электрического поля, можно изменять намагниченность образца так же, как это имеет место, например, в манганитах [2], в сверхпроводниках на основе железа [3] и в многослойных магнитных сэндвич-структурах на их основе [4]. Но с одним очень важным преимуществом – пробирочная «выплавка» наноконкомпозита намного дешевле изготовления полупроводниковой гетероструктуры методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В макроскопическом аналоге двойного обмена вместо магнитоактивных катионов выступает мезоскопический кластер MnAs, а в качестве среды, передающей заряд и спин электрона, вместо аниона кислорода O²⁻ – дираковский полуметалл Cd₃As₂ *n*-типа проводимости.

Примечательно, что так же, как и для систем с двойным обменом, для исследованной нами наноструктурированной эвтектики из Cd₃As₂ с ферромагнитными мезоскопическими включениями MnAs присущи, как видно из упомянутой выше открытой модульной системы, структурные и магнитные фазовые переходы [5].

Для выявления возможного вклада в электрическую проводимость спиновой поляризации носителей тока нами были проведены измерения изотермических зависимостей электросопротивления Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs от приложенного напряжения при температурах как ниже $T_{c.g} = 241$ К (при 77 и 172 К), так и выше нее (при 272 и 372 К) (рис. 6). В отсутствие спиновой поляризации носителей в исследованном образце ток пропорционален приложенному напряжению и выполняется закон Ома – электросо-

противление постоянно. Однако электросопротивление зависит от напряжения (рис. 6). В состоянии кластерного стекла при $T < T_{c.g}$ сопротивление падает нелинейно и резко. При этом его относительное изменение при 172 К значительно (в 2.2 и 1.3 раза) выше, чем при азотной температуре. То, что начало зависимости при 172 К выше, чем начало зависимости при 77 К, объяснимо «металлическим» характером проводимости в состоянии кластерного стекла, т.е. при $T < T_{c.g}$.

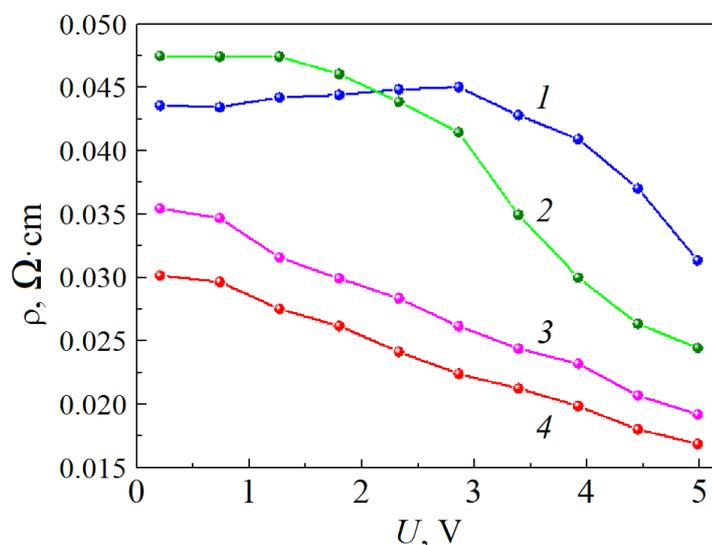


Рис. 6. Изотермические зависимости электросопротивления гранулированного нанокompозита $Cd_3As_2 + MnAs$ от напряжения в ферромагнитном (77 и 172 К) и в парамагнитном (272 и 372 К) состояниях при различных температурах T , К: 1 – 77, 2 – 172, 3 – 272, 4 – 372

При $T > T_{c.g} = 241$ К, т.е. при 272 и 372 К, электросопротивление понижается линейно, причем с почти одинаковыми наклонами прямых. При температурах выше $T_{c.g}$ начинает проявляться температурное разупорядочение направлений намагниченностей нанокластеров $MnAs$. Поэтому спиновая поляризация при $T > T_{c.g}$ проявляется слабее. При $T > T_{c.g}$ поведение электросопротивления сменяется на полупроводниковое, при котором с ростом температуры сопротивление понижается. Вот почему на рис. 6 зависимость при 372 К расположена ниже, чем зависимость при 272 К.

Уменьшение электросопротивления с увеличением приложенного напряжения объясняется усилением спиновой поляризации с ростом тока: чем больше спин-поляризованных электронов проникает из нанокластеров $MnAs$ во вмещающую их матрицу Cd_3As_2 , тем сильнее они поляризуют собственные электроны этой матрицы. В результате ток увеличивается, поскольку электронам нет необходимости затрачивать энергию на переворот спина, как это происходит в том случае, когда его направление не совпадает с намагниченностью соседних нанокластеров $MnAs$.

Отдельного рассмотрения требует изотермическая зависимость электросопротивления от напряжения при 372 К, так как она наблюдается, когда значительная доля нанокластеров MnAs уже парамагнитная: точка Кюри нанокластеров MnAs в матрице Cd₃As₂ $T_C = 325$ К. Тем не менее и в этом случае имеет место влияние спиновой поляризации. Возможно, что такое поведение обусловлено существованием некоторой концентрации ферромагнитных нанокластеров MnAs и при температурах выше точки Кюри, как это наблюдалось в манганитах [6].

Действительно, как видно из рис. 5, даже при температуре 350 К имеется отличная от нуля намагниченность, которая благодаря спин-поляризованному току, наведенному внешним электрическим полем, увеличивается и достигает температуры даже выше, чем 372 К. Кроме того, благодаря термодинамическим флуктуациям и мезоскопическим структурным неоднородностям (например, различным размерам нанокластеров и, следовательно, различным сжимающим их упругим силам со стороны матрицы Cd₃As₂) мезоскопические ферромагнитные состояния могут существовать при температурах значительно выше точки Кюри в парамагнитном состоянии. Такое поведение присуще комплексным соединениям переходных элементов: тройным сплавам, к которым относится и Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs, тройным оксидам – манганитам, никелатам, кобальтитами и т.п. Что касается влияния «материнской породы» на содержащиеся в ней ферромагнитные включения, заметим, что точка Кюри для MnAs внутри Cd₃As₂ составляет 325 К, тогда как для MnAs в свободном виде она равна 318 К [7,8]. То есть матрица Cd₃As₂, все-сторонне сжимая нанокластеры MnAs, повышает их точку Кюри на целых 7 К. Это дает дополнительное технологическое преимущество наноконкомпозитам, заключающееся в том, что подбором соответствующей матрицы можно управлять магнитными характеристиками ее содержимого.

Возможно также, что и сама матрица Cd₃As₂ проявляет магнитные свойства. С этой точки зрения, наши результаты согласуются с тем, что в некоторых композитах на основе Cd₃As₂ достоверно установлено наличие двойного обмена и соответствующего ферромагнитного поведения [9,10]. Спин-поляризованный ток наблюдался в магнитных сэндвич-структурах [3,4,11,12], состоящих из слоев магнитного и немагнитного материала примерно той же толщины, что и расстояние между кластерами MnAs (на рис. 1 видно, что как размеры кластеров, так и средние расстояния между ними примерно одинаковы – 10–40 nm). Эти исследования поддерживают представленное нами объяснение поведения электросопротивления в наноконкомпозите Cd₃As₂ + 44.7% MnAs спиновой поляризацией делокализованных электронов из нанокластеров MnAs собственными носителями тока в зоне проводимости Cd₃As₂.

Низкая концентрация электронов в матрице Cd₃As₂, в особенности при низких температурах $T < T_{c.g.}$, не позволяет привлечь РККИ-механизм обменного взаимодействия для объяснения наблюдаемого эффекта спиновой поляризации электрического тока в Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs изначально

РККИ-поляризацией магнитными моментами кластеров MnAs носителей тока в матрице Cd₃As₂. Двойной обмен Зинера – один из видов косвенного обменного взаимодействия в магнетиках, обладающих металлической проводимостью, с локализованными спинами электронов ионного остова и подвижными электронами внешних оболочек атомов.

В случае исследуемых материалов можно считать, что в макроскопическом аналоге двойного обмена вместо магнитоактивных катионов выступает мезоскопический кластер MnAs, а в качестве среды, передающей заряд и спин электрона, вместо аниона кислорода O²⁻ (как, например, в случае манганатов) выступает дираковский полуметалл Cd₃As₂ *n*-типа. Мы предположили, что не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие между нанокластерами MnAs, но и вызванная их намагниченностью спиновая поляризация тока способствуют ферромагнитному упорядочению нанокластеров MnAs. Обычно в таком случае намагниченность возрастает при понижении температуры вследствие уменьшения разупорядочивающего действия температуры. В наблюдаемом же случае с понижением температуры концентрация собственных носителей в матрице Cd₃As₂ уменьшается, что приводит к снижению спин-поляризованного тока между нанокластерами MnAs и аномальному понижению намагниченности (в ферромагнитном состоянии). Для исследуемых композитов наибольшая скорость ее уменьшения наблюдалась при температуре ниже ~ 240 К. Если проводить аналогию с микроскопической системой, то точка Кюри (или температура перехода в состояние спинового стекла $T_{s,g}$) в микроскопической системе с двойным обменом аналогична точке кластерного стекла $T_{c,g}$ (см. рис. 4 и 5) «мезоскопической» системы Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs.

Заключение

Исследованы ВАХ нанокompозита Cd₃As₂ + 44.7% MnAs при различных температурах, температурные зависимости электросопротивления, удельной намагниченности, рассчитаны изотермы электросопротивления в ферро- и парамагнитном состояниях. Приведена интерпретация аномального понижения электросопротивления этого композита в зависимости от приложенного напряжения как следствие возникновения спин-поляризованного тока – спиновой поляризации делокализованных электронов из нанокластеров MnAs собственными носителями заряда в зоне проводимости Cd₃As₂.

Таким образом, предлагаемая нами интерпретация аномального понижения электросопротивления исследованного композита в зависимости от приложенного напряжения представляется вполне актуальной.

1. *S.F. Marenkin, V.M. Trukhan, I.V. Fedorchenko, S.V. Trukhanov, T.V. Shoukavaya*, Russian Journal of Inorganic Chemistry **59**, 355 (2014).
2. *В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подуреи, Б.Н. Савенко, В.А. Соменков*, Кристаллография **48**, 59 (2003).

3. S. Choi, H.J. Choi, J.M. Ok, Y. Lee, W.-J. Jang, A.T. Lee, Y. Kuk, S. Lee, A.J. Heinrich, S.-W. Cheong, Y. Bang, S. Johnston, J.S. Kim, J. Lee, Phys. Rev. Lett. **119**, 227001 (2017).
4. E.B. Myers, D.C. Ralph, J.A. Katine, R.N. Louie, R.A. Buhrman, Science **285**, 867 (1999).
5. Н.В. Мельникова, С.Ф. Маренкин, Л.А. Сайпулаева, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Г. Алибеков, В.С. Захвалинский, М.М. Гаджуалиев, А.Ю. Моллаев, ФТВД **28**, № 3, 5 (2018).
6. V.V. Matveev, E. Ylinen, V.S. Zakhvalinski, R. Laiho, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 226209 (2007).
7. A. Ney, T. Hesjedal, K.H. Ploog, Phys. Rev. **B72**, 212412 (2005).
8. Ч. Куммель, Введение в физику твердого тела, Мир, Москва (1978).
9. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, И.В. Федорченко, ЖНХ **59**, 511 (2014).
10. V.F. Sapega, M. Moreno, M. Ramsteiner, L. Daweritz, K. Ploog, Phys. Rev. **B66**, 075217 (2002).
11. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, Nature **388**, 50 (1997).
12. L. Thomas, M. Hayashi, X. Jiang, R. Moriya, C. Rettner, S. Parki, Science **315**, 1553 (2007).

L.A. Saypulaeva, Sh.B. Abdulvagidov, M.M. Gadjaliev,
 A.G. Alibekov, N.V. Melnikova, E.A. Stepanova, D.O. Alikin,
 V.S. Zakhvalinskiy, A.I. Ril', S.F. Marenkin, Z.Sh. Pirmagomedov

TEMPERATURE EFFECT ON THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF Cd₃As₂ + MnAs

It is shown that electrical and physical properties of the Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs granulated nanocomposite are determined by spin polarization of intrinsic electrons of the Cd₃As₂ matrix by spin-polarized electrons injected from the ferromagnetic clusters of MnAs. As the total magnetization increases, the angle between the magnetizations of single nanoclusters is reduced and spin-polarized current rises too. Besides, an increment in the concentration of intrinsic carriers of the matrix results in an increase in spin-polarized current. This concept is confirmed also by current-voltage characteristics (CVC) registered at the voltage up to 5 V under the temperature below the critical temperature of formation of cluster glass $T_{c.g} = 241$ K (at 77 and 172 K) and above it (at 272 and 372 K). The characteristics demonstrate a deviation from Ohm law that is increased under a higher voltage. This fact means that a higher spin polarization of intrinsic electrons in Cd₃As₂ due to enhanced voltage-dependent injection of spin-polarized electrons from MnAs is associated with a higher current. The described behavior was found in a bulk nanocomposite with nano-sized ferromagnetic inclusions first. The inclusions are synthesized by a chemical technology that is relatively cheap as compared to the heterostructures grown by molecular beam epitaxy from the layers of a ferromagnet and a semiconductor, where a similar phenomenon has been registered earlier.

Keywords: nanoclusters, current-voltage characteristics, spin-polarized current, temperature, electrical resistance

Fig. 1. SEM image of a chip of the Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs sample MERLIN (Carl Zeiss)

Fig. 2. Current-voltage characteristics at varied temperature T , K: ● – 77, ○ – 172, ▲ – 272, ■ – 372

Fig. 3. XRD pattern of the Cd₃As₂ + 44.7 mol% MnAs sample

Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistance of the $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ nanocomposite within the temperature range of 40–380 K; $T_{\text{c.g}} = 241 \text{ K}$, $T_{\text{C}} = 325 \text{ K}$

Fig. 5. Temperature dependence of specific magnetization of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$. The value of $T_{\text{C}} = 325 \text{ K}$ corresponds to the bending point of curve $\partial^2 I(T)/\partial T^2 = 0$

Fig. 6. Isothermal voltage dependences of electric resistance of the granulated $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ nanocomposite in the ferromagnetic state (77 and 172 K) and in the paramagnetic one (272 and 372 K) at varied temperature T , K: 1 – 77, 2 – 172, 3 – 272, 4 – 372

PACS: 68.37.Hk, 68.55.jd, 75.47.Ln, 81.65.Mq, 75.47.Gk

Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос,
В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОЦЕНКУ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПО ДАННЫМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА INCA ENERGY 350

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

Статья поступила в редакцию 1 октября 2019 года

На примере двух разнотолщинных серий пленочных структур с составом пленка/подложка ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}/NdGaO_3$ и In_2O_3/Al_2O_3) показано сильное влияние вида материалов на возможность оценки толщины тонких пленок по элементному составу, регистрируемому энергодисперсионным спектрометром. Показано, что метод хорошо работает в наиболее востребованном диапазоне толщин $d = 10-100$ нм в случае эпитаксиальных пленок $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSMO) на монокристаллических подложках $NdGaO_3$. Для пленочных структур In_2O_3 на подложках Al_2O_3 метод применим при толщинах пленок $d > 100$ нм.

Ключевые слова: сканирующий электронный микроскоп, энергодисперсионный рентгеновский спектрометр, нанотолщинные пленки, магнетронный метод распыления мишени

Известно, что толщина тонких пленок является ключевым параметром для количественной характеристики различных кинетических процессов, обеспечивающих функционирование устройств современной микроэлектроники. Поэтому контролю данного параметра всегда уделялось значительное внимание. В настоящее время известен ряд методов, применяемых для оценки наноразмерной толщины пленок, основанных, в частности, на использовании возможностей электронного микроскопа.

К прямым методам следует отнести оценку толщины пленки и подложки по SEM-изображению поперечного скола пленочной структуры. Метод хорошо работает при достаточном пространственном разрешении микроскопа, но имеет недостатки. Он предполагает частичное разрушение изучаемого объекта и не всегда успешно применим в конкретных условиях, например, из-за необходимости обеспечить четкое контрастное изображение интерфейса пленка-подложка. Как было показано в работе [1], при недостаточном контрасте оценочные значения толщины пленки LSMO на подложке $NdGaO_3$ могут отличаться в разы.

Среди косвенных методов наиболее часто используется оценка толщины пленки по времени ее нанесения, в частности, с помощью магнетронного распыления мишени, хотя при этом все равно необходимо калибровать скорость роста пленки, которая в ряде случаев может изменяться [2]. Усредненную толщину пленок достаточно большой площади можно оценить гравиметрическим методом, однако понятно, что существуют ограничения, обусловленные точностью весов и массой пленки [3].

Дополнительные возможности для оценки толщины тонких пленок появились благодаря созданию энергодисперсионных спектрометров, позволяющих контролировать элементный состав многокомпонентных химических соединений [4]. Вопросы, связанные с разработкой и совершенствованием таких методик, изучались на протяжении более 50 лет и продолжают изучаться в настоящее время [5–8]. Известны также примеры создания программного обеспечения для универсальной обработки данных энергодисперсионного спектрометра, позволяющего количественно оценивать и элементный состав пленочной структуры, и толщину пленки [9,10].

Расчет элементного состава в структурно однородных объектах опирается на измеряемые спектрометром значения интенсивностей линий от химических элементов, содержащихся в изучаемом образце, и на базу данных по характеристическому излучению возбужденных атомов отдельных химических элементов. В соответствии с наиболее распространенной физической моделью [8], которая используется для расчетов, регистрируемая интенсивность спектральных линий определяется видом химического элемента, его содержанием в материале образца, а также плотностью образца. От структуры и материала объекта зависят объем и форма областей пленки и подложки с возбужденным состоянием атомов. В литературе авторы обычно изображают эту область в форме «груши», а для практических целей некоторые методики используют теоретические расчеты, моделирующие рассеяние электронного пучка в изучаемом веществе [11].

Остается неясным, насколько адекватно расчетные модели могут учесть особенности конкретной пленочной структуры на основе анализа только данных характеристического излучения. Авторы [12] приводят данные по успешной оценке толщины пленок несколькими методами, но не описывают ограничения. Тем не менее для достоверной характеристики толщины пленки или покрытия необходимо использовать несколько методов.

Одна из методик достоверной оценки толщины тонких пленок, которая базируется на соотношениях данных элементного состава эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на монокристаллических подложках NdGaO_3 , была продемонстрирована нами в работе [2]. В настоящей работе мы показываем сильное влияние вида материалов на результаты измерений относительного содержания элементов в пленочных структурах, что, в свою очередь, указывает на необходимость построения индивидуальных номограмм для конкретных видов пленочных структур.

Принцип работы энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV фирмы «Jeol» (Япония), заключается в дисперсионном анализе характеристического рентгеновского излучения от участка поверхностного слоя образца, подверженного воздействию электронного пучка. По результатам измерений формируется цифровой отчет об элементном составе химического соединения в исследуемой области. Область с возбужденным состоянием вещества характеризуется микроскопическим размером, например 1–5 μm шириной и до 10 μm в глубину от поверхности. В случае пленочных структур, представляющих собой нанотолщинную пленку на относительно толстой подложке, спектрометр дает информацию об элементном составе и пленки, и подложки. В цифровом отчете спектрометра суммарное содержание атомов нормируется на 100%, что, как показано в [2], можно использовать для оценки толщины пленки путем построения соответствующей номограммы.

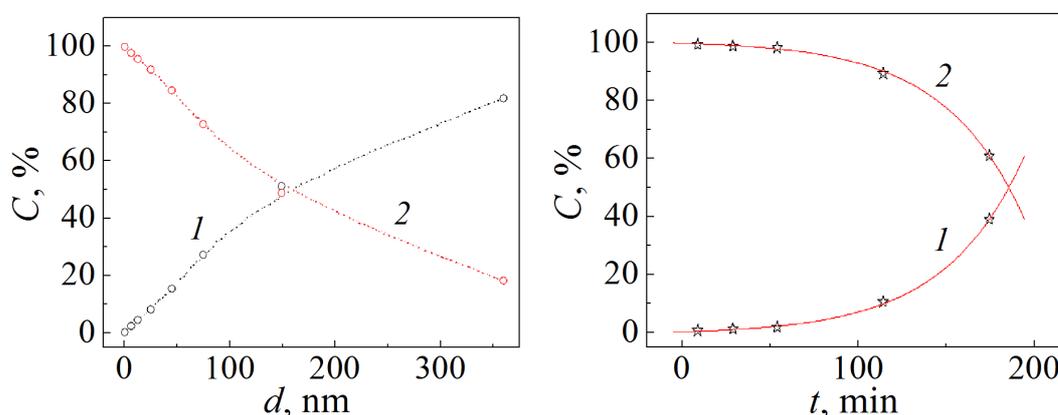


Рис. 1. Изменение относительного катионного состава C пленки (кривая 1) и подложки (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от толщины d эпитаксиальных пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на монокристаллических подложках NdGaO_3

Рис. 2. Изменение относительного катионного состава C пленок In_2O_3 (кривая 1) и монокристаллических подложек Al_2O_3 (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от времени роста пленок t

На рис. 1 [1] приведена зависимость относительной концентрации катионного состава пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ C_f и монокристаллических подложек NdGaO_3 C_s от толщины d пленок. Толщину пленок определяли, исходя из времени их нанесения, при этом скорость роста пленок устанавливали гравиметрическим методом. Как видно, при относительно небольших (< 100 nm) толщинах пленки наблюдается область с зависимостью $C_f(d)$, близкой к линейной, и коэффициентом пропорциональности $S = 0.35 \text{ \%}/\text{nm}$. С практической точки зрения это очень полезный результат, позволяющий просто оценивать толщину пленок в наиболее востребованном диапазоне $d \sim 10\text{--}100$ nm. При тол-

щинах $d > 100$ nm проявляется отклонение от линейной зависимости $C_f(d)$, а при $d \approx 150$ nm суммарные концентрации катионов пленки и подложки практически сравниваются. При построении более подробной номограммы нелинейность зависимости не препятствует оценке толщин большей величины.

Теперь обратимся к пленочным структурам на основе других оксидных материалов. На рис. 2 приведена зависимость относительного катионного состава серии пленок In_2O_3 на подложках Al_2O_3 от времени нанесения пленок. Если скорость роста пленок в процессе их нанесения считать постоянной, то, учитывая оценку толщины пленки с наиболее длительным временем нанесения 180 min, зависимость $C_f(t)$ на рис. 2 можно перестроить в зависимость $C_f(d)$. Толщина наиболее толстой пленки была оценена по SEM-изображению поперечного скола этой пленочной структуры (рис. 3).

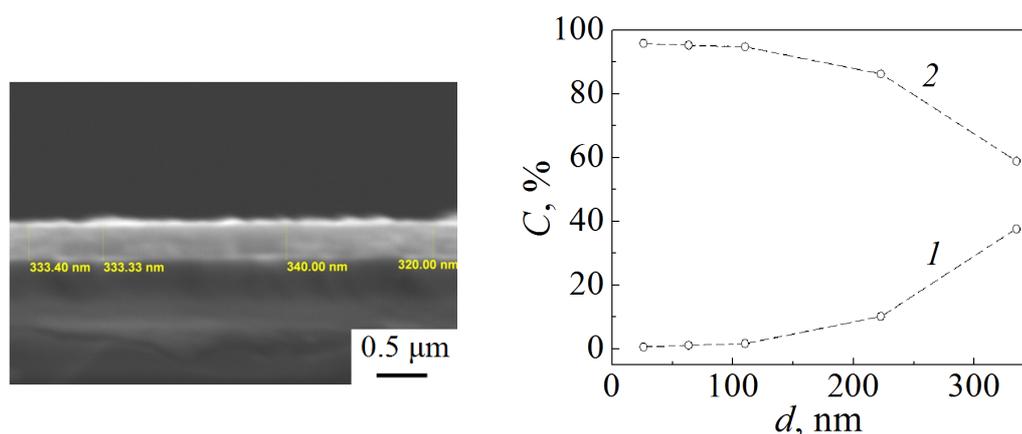


Рис. 3. SEM-изображение поперечного скола пленочной структуры In_2O_3 на монокристаллической подложке Al_2O_3 , время роста пленки 180 min

Рис. 4. Изменение относительного катионного состава C пленок In_2O_3 (кривая 1) и монокристаллических подложек Al_2O_3 (кривая 2), регистрируемого энергодисперсионным спектрометром, в зависимости от толщины пленок d

Полученная зависимость $C_f(d)$ для пленочных структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 4. Здесь вид этой зависимости радикально отличается от приведенной на рис. 1 для структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$. Тем не менее на начальном участке зависимости наблюдается линейный участок с меньшим на порядок коэффициентом пропорциональности: $S \approx 0.035$ %/nm, что фактически делает невозможным оценивать толщину пленок в десятки нанометров с приемлемой точностью. Отметим, что в цифровом отчете спектрометра данные приводятся с разрешением 0.01%. С ростом толщины пленок ($d > 100$ nm) проявляется нелинейность, коэффициент S в этой области толщин заметно растет, но остается меньше, чем для структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$.

Причину столь существенного различия данных для этих двух пленочных структур мы связываем с атомным составом, влияющим на взаимодействие

материалов с электронным пучком. Благодаря наличию тяжелых атомов Nd в составе подложки в первой структуре область с возбужденным состоянием, по-видимому, имеет значительно меньший размер, чем во второй, состоящей из относительно легких атомов Al и характеризующейся почти в два раза меньшей плотностью. В результате на практике рассматриваемый метод может обеспечить контроль толщины с приемлемой точностью в диапазоне $d \sim 100\text{--}300$ nm, но зависимость $C_f(d)$ при этом нелинейная.

Таким образом, описанный метод оценки толщины пленок на основе данных элементного состава пленочных структур имеет особенности, вызванные конкретным видом материалов пленки и подложки.

1. Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, ФТВД **28**, № 4, 78 (2018).
2. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, Письма в ЖТФ **45**, вып. 13, 44 (2019).
3. Ю.М. Николаенко, В.В. Бурховецкий, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, И.Ю. Решидова, А.А. Тухий, И.В. Жихарев, В.В. Фаранонов, ФТВД **27**, № 4, 116 (2017).
4. R. Castaing (1951), Application des sondes electronique a une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. PhD Thesis, University of Paris, 1952, Publication ONERA No. 55
5. F. Christien, E. Ferchaud, P. Nowakowski, M. Allart, in: X-Ray Spectroscopy, S.K. Sharma (ed.), InTech (2012).
6. L. Zhuang, S. Bao, R. Wang, S. Li, L. Ma, D. Lv, Proceedings of the International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices (ASEMD 2009), Chengdu, China, 25–27 September 2009, pp. 142–144; DOI:10.1109/asemd.2009.5306671.
7. R. Pascual, L.R. Cruz, C.L. Ferreira, D.T. Gomes, Thin Solid Films **185**, 279 (1990).
8. J.L. Pouchou, F. Pichoir, Scanning **12**, 212 (1990).
9. <https://nano.oxinst.com/products/aztec/layerprobe>.
10. http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html.
11. D.F. Kyser, K. Murata, IBM Journal of Research and Development **18**, 352 (1974); DOI: 10.1147/rd.184.0352.
12. L. Lin, C. Feng, R. Lopez, O. Coronell, Journal of Membrane Science **498**, 167 (2016).

Yu.M. Nikolaenko, A.S. Korneevets, N.B. Efros, V.V. Burkhovetskii, I.Yu. Reshidova

EFFECT OF THE ELEMENT COMPOSITION OF THE FILM STRUCTURE ON THE ESTIMATION OF THE FILM THICKNESS BY THE DATA OF ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER INCA ENERGY 350

A strong effect of material type on possible estimation of thin film thickness with using the data about the elemental composition registered by an energy dispersive spectrometer has been shown by the example of two series of film structures of varied thickness. The film/substrate composition is $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ and $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. It is demonstrated that the method can be successfully applied in the highest-demand band of 10–100 nm in the case of epitaxial films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) on the single-crystal NdGaO_3 substrates. In the case of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, the method is applicable at the film thickness $d > 100$ nm.

Keywords: scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectrometer, nano-sized films, magnetron sputtering of target

Fig. 1. Variation of the relative cation composition C of the film (curve 1) and the substrate (curve 2) registered by the energy dispersive spectrometer with respect to thickness d of epitaxial films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ on the single crystal substrates of NdGaO_3

Fig. 2. Variation of relative cation composition C of the In_2O_3 films (curve 1) and the single crystal Al_2O_3 substrates (curve 2) registered by the energy dispersive spectrometer with respect to film deposition time t

Fig. 3. SEM image of cross-section of the In_2O_3 film structure on the single crystal substrate of Al_2O_3 , the deposition time is 180 min

Fig. 4. Variation of the relative cation composition C of the In_2O_3 films (curve 1) and the single crystal Al_2O_3 substrates registered by the energy dispersive spectrometer with respect to film thickness d

PACS: 02.70, 05.20.Gg, 05.70.Ln, 05.20.Jj, 47.11.Mn, 87.14.Gg

А.А. Самолетов

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ТЕРМОСТАТА И ЭРГОДИЧНОСТЬ СХЕМЫ НОЗЕ–ХУВЕРА

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

Статья поступила в редакцию 2 сентября 2019 года

Модифицирована схема конфигурационного термостата Нозе–Хувера таким образом, что контроль температуры применен ко всем динамическим переменным системы. Доказано в численных экспериментах, что схема модифицированного конфигурационного термостата обладает улучшенным свойством эргодичности при сохранении преимуществ классического метода Нозе–Хувера. Показано, что динамический контроль температуры всех фазовых переменных системы требует минимальных вычислительных затрат и является экономически выгодным в сравнении с классической схемой Нозе–Хувера.

Ключевые слова: термостат, метод Нозе–Хувера, выражение температуры, инструменты контроля температуры

Инструменты динамического контроля статистических свойств физических систем, находящихся в контакте с тепловым резервуаром (термостаты), широко применяются в методе молекулярной динамики [1–5]. Их область применения включает актуальные направления исследований: разработку и тестирование новых функциональных материалов, поиск новых лекарств, обработку больших массивов данных и многое другое.

Термостаты – специальная модификация уравнений движения физической системы, моделирующая тепловой обмен с тепловым резервуаром таким образом, что для модифицированной динамики инвариантно каноническое распределение Гиббса. Инвариантность этого распределения еще не гарантирует его единственность, т.е. генерацию любой фазовой траекторией системы. Дополнительно требуется выполнение эргодической гипотезы, иными словами, для почти всех начальных условий траектория системы проводит в каждом элементе объема фазового пространства равной вероятности (в элементе объема фазового пространства, взятом с каноническим весом) равное количество времени [6,7]. Это означает равенство среднего по времени среднему по каноническому ансамблю для почти всех начальных данных. Свойство эргодичности имеет смысл только по отношению к данной вероятностной мере (в нашем случае – по отношению к каноническому

распределению Гиббса). Если система эргодическая, то почти каждая ее траектория содержит всю статистическую информацию о системе.

Доказательство справедливости эргодической гипотезы для конкретной динамической системы связано со значительными трудностями. Известно, что большинство систем, представляющих физический интерес, не являются эргодическими. Тем не менее для практического применения термостатов эргодическая гипотеза предполагается справедливой, что позволяет вычислять различные физические характеристики.

Существуют и используются как детерминированные, так и стохастические термостаты [4,5,8–11]. Недавно оба класса были изучены в рамках единого подхода, который базируется на основных законах статистической физики [12]. В цитируемой статье результат представлен в абстрактном математическом виде, что затрудняет его понимание широкой аудиторией пользователей. Возникает необходимость исследования частных случаев в сравнении с наиболее распространенными схемами моделирования.

Для практических целей наиболее часто используемым является метод Нозе–Хувера [13,14]. Хотя известно, что этот термостат часто не является эргодическим, тем не менее практика его применения в физических моделях считается приемлемой. В то же время выполнено немало исследований эргодичности термостатов в случае простых физических систем, например гармонического осциллятора [15–20]. Для таких систем удается доказать математически строго, что эргодическими они не являются [21,22].

Цель данной работы – сравнительный анализ двух видов детерминистических термостатов: конфигурационного термостата Нозе–Хувера и близких к нему термостатов, дополнительно оснащенных контролем температуры по методу [12], а также получение ответа на утилитарный вопрос: до какой степени использование дополнительных возможностей, предоставляемых выражениями температуры, отнесенными к переменным термостата, при прочих равных условиях и минимальных дополнительных вычислительных затратах способно улучшить практическую эргодичность термостатов.

Выражение температуры и термостаты

В работе [12] доказано, что в основе любой и каждой схемы термостатирования лежит то или иное выражение температуры. Напомним, выражением температуры называется функция состояния системы $\Theta(x, \vartheta)$, $x \in M$, где M – фазовое пространство системы, которая явно зависит от температуры ϑ и удовлетворяет условию

$$\int_M \Theta(x, \vartheta) d\mu_\vartheta(x) = 0$$

для всех значений $\vartheta > 0$. Используются следующие обозначения: $\vartheta = k_B T$ (где k_B – постоянная Больцмана, T – температура), $d\mu_\vartheta(x) = Z^{-1} \exp\{-\vartheta^{-1} H(x)\} dx$ – каноническое распределение. Аналогично для системы термостата

$$\int_{M^*} \Theta^*(y, \vartheta) d\mu_{\vartheta}^*(y) = 0,$$

где $d\mu_{\vartheta}^*(y) \propto \exp\{-\vartheta^{-1}H^*(y)\} dy = \rho^*(y)dy$, $y \in M^*$, M^* – фазовое пространство термостата. Эргодическая гипотеза предполагает, что аналогичные соотношения справедливы и для средних по времени для почти всех начальных условий.

Исходя их уравнений движения общего случая [12]:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \mathbf{J}_x \nabla_x H(x) + \sum_k \Theta_k^*(y, \vartheta) \boldsymbol{\varphi}_k(x), \\ \dot{y} &= \mathbf{J}_y \nabla_y H^*(y) - \sum_l \Theta_l(x, \vartheta) \boldsymbol{\varphi}_l^*(y) \end{aligned}$$

с выражениями температуры

$$\begin{aligned} \Theta_l(x, \vartheta) &= \boldsymbol{\varphi}_l(x) \nabla_x H(x) - \vartheta \nabla_x \boldsymbol{\varphi}_l(x), \\ \Theta_k^*(y, \vartheta) &= \boldsymbol{\varphi}_k^*(y) \nabla_y H^*(y) - \vartheta \nabla_y \boldsymbol{\varphi}_k^*(y), \end{aligned}$$

определенными для наборов во многом произвольных векторных полей $\{\boldsymbol{\varphi}_k(x)\}_{(k)}$ и $\{\boldsymbol{\varphi}_l^*(y)\}_{(l)}$, рассмотрим далее конфигурационный (основанный

на теореме вириала) аналог термостата Нозе–Хувера. В результате для одномерной физической системы с гамильтонианом

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

и гамильтонианом термостата

$$H^*(\xi) = W(\xi)$$

получаем уравнения движения

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - W'(\xi)q + \varphi_q(p) [\xi W'(\xi) - \vartheta], \\ \dot{p} &= -V'(q) + \varphi_p(q) [\xi W'(\xi) - \vartheta], \\ \dot{\xi} &= -\varphi_q(p)V'(q)\xi - \varphi_p(q) \frac{p}{m} \xi + [qV'(q) - \vartheta], \end{aligned} \quad (1)$$

где $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$ – произвольные функции своих аргументов. В частном случае $\varphi_q(p) \equiv 0$ и $\varphi_p(q) \equiv 0$ уравнения движения (1) сводятся к вириальной форме уравнений Нозе–Хувера [8,9]:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - W'(\xi)q, \\ \dot{p} &= -V'(q), \\ \dot{\xi} &= qV'(q) - \vartheta. \end{aligned}$$

Нетрудно проверить, что каноническая плотность распределения

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + V(q) + W(\xi) \right] \right\}$$

инвариантна для этой динамической системы безотносительно к выбору функций $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$. Данное важное обстоятельство, позволяющее взять эти функции в виде соответствующих выражений температуры, будет использовано в следующем разделе.

В целом динамическая система (1) в сравнении с классическими уравнениями Нозе–Хувера выигрывает в общности и в то же время (важно!) не использует дополнительных динамических переменных.

Насколько известно автору, аналог уравнений (1) отсутствует в литературе.

Численные эксперименты

На примере гармонического осциллятора (представляет наиболее суровый тест на эргодичность)

$$V(q) = \frac{1}{2} kq^2$$

и конфигурационного термостата

$$W(\xi) = \frac{1}{2} \kappa \xi^2,$$

когда инвариантная плотностью распределения имеет вид

$$\rho \propto \exp \left\{ -\frac{1}{\vartheta} \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kq^2 + \frac{1}{2} \kappa \xi^2 \right] \right\},$$

выполним сравнительные численные эксперименты при различном выборе функций $\varphi_q(p)$ и $\varphi_p(q)$. В явном виде соответствующие динамические уравнения с дополнительным контролем температуры, отнесенным к конфигурационной переменной фазового пространства термостата, имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m} - \kappa \xi q + \varphi_q(p) \left[\kappa \xi^2 - \vartheta \right], \\ \dot{p} &= -V'(q) + \varphi_p(q) \left[\kappa \xi^2 - \vartheta \right], \\ \dot{\xi} &= -\varphi_q(p) V'(q) \xi - \varphi_p(q) \frac{p}{m} \xi + \left[kq^2 - \vartheta \right]. \end{aligned}$$

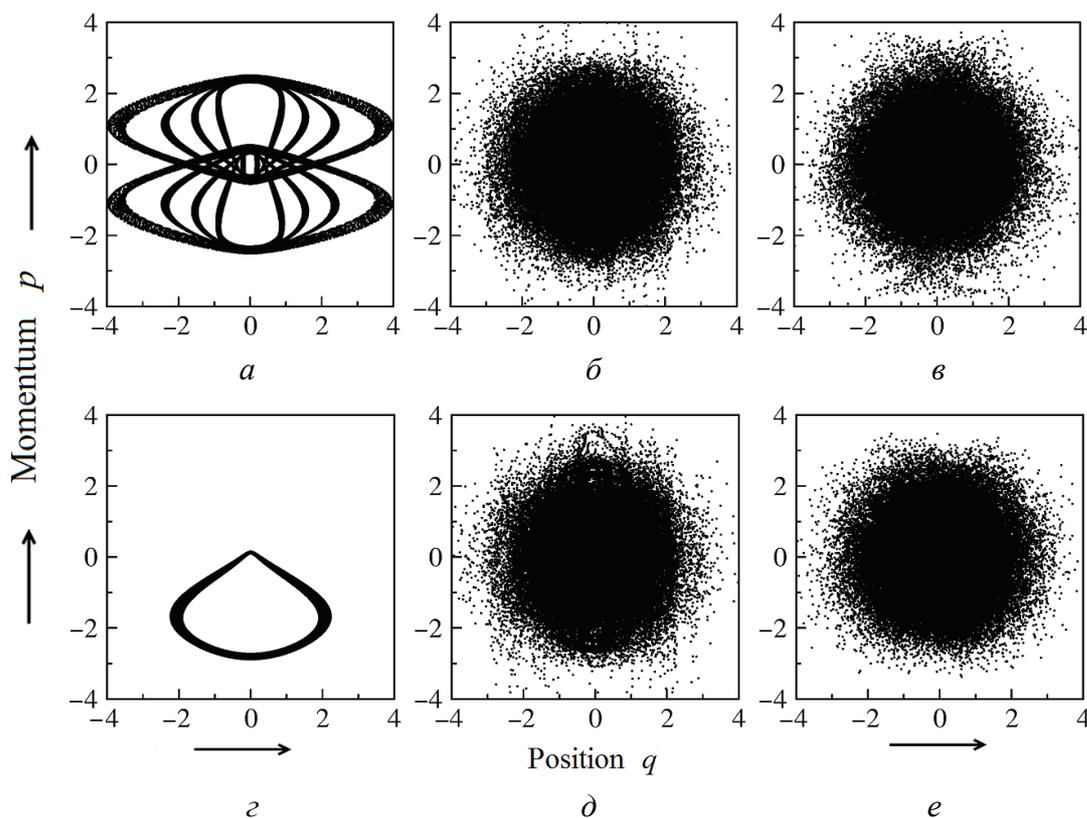
Одновременно положив $\varphi_q(p) \equiv 0$, $\varphi_p(q) \equiv 0$, получаем конфигурационный термостат Нозе–Хувера

$$\dot{q} = \frac{p}{m} - \kappa \xi q,$$

$$\dot{p} = -V'(q),$$

$$\dot{\xi} = kq^2 - \vartheta,$$

с которым необходимо выполнить сравнение практической эргодичности.



	$\varphi 1$	$\varphi 2$	$\varphi 3$
i1	a	\bar{b}	v
i2	z	d	e

жс

Рис. 1. Проекция траекторий термостатированного гармонического осциллятора на фазовую плоскость (p, q) , генерированные для трех динамических систем и двух начальных условий в соответствии со схемой жс

Все численные эксперименты проведены для следующих наборов функций $\{\varphi_p(q), \varphi_q(p)\}$:

$$\varphi 1: \{\varphi_p(q) \equiv 0, \varphi_q(p) \equiv 0\},$$

$$\varphi 2: \{\varphi_p(q) = q, \varphi_q(p) = p\},$$

$$\varphi 3: \left\{ \varphi_p(q) = qV'(q) - \vartheta, \varphi_q(p) = \frac{1}{m} p^2 - \vartheta \right\}$$

и начальных данных

$$i1: q(0) = 0.15, p(0) = 0, \lambda(0) = 0,$$

$$i2: q(0) = 0, p(0) = 0.15, \lambda(0) = 0$$

при прочих равных параметрах, которые мы полагаем равными единице, а именно: $m = 1$, $k = 1$, $\kappa = 1$, $\mathcal{Q} = 1$. Для генерации траекторий протяженностью $t = 10^4$ использован метод Рунге–Кутты четвертого порядка с длиной шага $\Delta t = 0.01$.

Результаты экспериментов организованы и представлены на рис. 1 согласно схеме, приведенной на рис. 1,ж. На рисунке показаны проекции траекторий динамической системы (1) на фазовую плоскость (p, q) . Они ясно демонстрируют, что двойной контроль температуры, осуществляемый для переменных как физической системы, так и термостата, существенно улучшает эргодические свойства термостата Нозе–Хувера с единственной дополнительной переменной. Траектории заполняют все доступное фазовое пространство и с хорошей точностью генерируют требуемую каноническую плотность распределения. Видимой зависимости от начальных условий не обнаруживается (в ограниченном контексте выполненных экспериментов). Контраст с классической динамикой Нозе–Хувера оказывается разительным.

Рис. 2 представляет сравнение плотностей распределения вероятностей переменной импульса гармонического осциллятора, генерируемых траекториями, соответствующими фазовым портретам z и e на рис. 1, на фоне точной теоретической кривой. В противоположность динамике Нозе–Хувера термостат с двойным контролем температуры генерирует каноническое распределение с хорошей точностью.

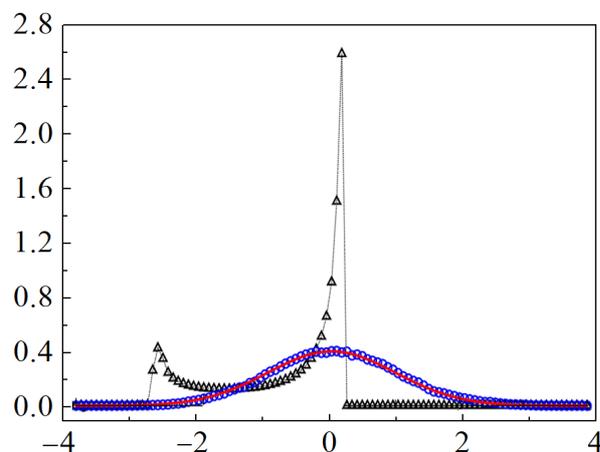


Рис. 2. Плотность распределения вероятностей импульсной переменной p термостатированного гармонического осциллятора: ▲ – классический термостат Нозе–Хувера (соответствует эксперименту z на рис. 1); ● – термостат, модифицированный в соответствии с системой уравнений (1) и экспериментом e на рис. 1; ■ – теоретическая кривая

Заключение

В рамках подхода [12] к интерпретации и математическому описанию инструментов динамического контроля температуры мы рассмотрели конфигурационный метод Нозе–Хувера с единственной дополнительной переменной. Последняя интерпретируется как отнесенная к той части теплового резервуара, которая возмущена и вовлечена в совместное движение с физической системой. Это означает, что динамический тепловой контроль данной подсистемы так же важен, как контроль физической системы. При сохранении одной дополнительной переменной получены расширенные уравнения термостата Нозе–Хувера как частный случай общего вида детерминированных уравнений движения [12]. Стоит отметить, что в расширенной динамике Нозе–Хувера все переменные подлежат термостатированию. Затем мы сравниваем уравнения Нозе–Хувера и расширенные уравнения Нозе–Хувера с позиции их эргодичности и демонстрируем значительное улучшение этого свойства, в то время как используемые вычислительные затраты остаются минимальными. Для систем со многими степенями свободы ожидается, что расширенный термостат Нозе–Хувера даст больше преимуществ. Действительно, в этом случае единственная дополнительная переменная Нозе–Хувера контролирует только общую кинетическую энергию. Но сложная молекулярная система часто содержит как быстрые, так и медленные степени свободы, что может препятствовать поддержанию одинаковой температуры для всех степеней свободы. Напротив, расширенная динамика Нозе–Хувера обеспечивает одновременное управление температурой всех степеней свободы с минимальными вычислительными затратами. Последнее обстоятельство является немаловажным также и с экономической точки зрения.

1. *M.P. Allen, D.J. Tildesley*, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press (1989).
2. *D. Frenkel, B. Smit*, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, Elsevier (2002).
3. *M. Tuckerman*, Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation, Oxford University Press (2010).
4. *B. Leimkuhler, C. Matthews*, Molecular Dynamics: With Deterministic and Stochastic Numerical Methods, Springer (2015).
5. *W.G. Hoover*, Computational Statistical Mechanics, Elsevier Science (2012).
6. *A.Ya. Khinchin*, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover Publications, Inc., New York (1949).
7. *V.I. Arnol'd, A. Avez*, Ergodic Problems of Classical Mechanics, W.A. Benjamin, New York (1968).
8. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Stat. Phys. **128** 1321 (2007); DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
9. *A. Samoletov, C. Dettmann, M. Chaplain*, J. Chem. Phys. **132** 246101 (2010); DOI: 10.1063/1.3453655.
10. *B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil*, J. Stat. Phys. **135**, 261 (2009); DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.

11. *O.G. Jepps, L. Rondoni*, J. Phys. A: Math. Gen. **43**, 133001 (2010); DOI: 10.1088/1751-8113/43/13/133001.
12. *A. Samoletov, B. Vasiev*, J. Chem. Phys. **147**, 204106 (2017); DOI: 10.1063/1.4993976.
13. *S. Nosé*, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
14. *W.G. Hoover*, Phys. Rev. **A31**, 1695 (1985).
15. *W.G. Hoover, J.C. Sprott, C.G. Hoover*, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. **32**, 234 (2016).
16. *W.G. Hoover, J.C. Sprott, P.K. Patra*, Phys. Lett. **A379**, 2935 (2015).
17. *A.N. Artemov*, J. Stat. Phys. **174**, 992 (2019).
18. *A.H. Артемьев*, ФТВД **29**, № 2, 72 (2019).
19. *P.K. Patra, B. Bhattacharya*, Phys. Rev. **E90**, 043304 (2014).
20. *H. Watanabe, H. Kobayashi*, Phys. Rev. **E75**, 040102 (2007).
21. *F. Legoll, M. Luskin, R. Moeckel*, Arch. Ration. Mech. Anal. **184**, 449 (2007).
22. *F. Legoll, M. Luskin, R. Moeckel*, Nonlinearity **22**, 1673 (2009).

A.A. Samoletov

CONFIGURATIONAL TEMPERATURE OF A THERMOSTAT AND ERGODICITY OF THE NOSÉ–HOOVER SCHEME

The Nosé–Hoover configurational thermostat scheme is modified so that a temperature control tool is applied to all dynamic variables of a system. It was proved by numerical experiments that the modified configurational thermostat scheme has an improved ergodicity property while maintaining the advantages of the classical Nosé–Hoover method. It is shown by comparison with the classical Nosé–Hoover scheme, that the dynamic temperature control of all phase variables of a system requires minimal computational costs and, thus, will be an economically viable method of thermostating complex multiscale dynamical systems.

Keywords: deterministic thermostat, Nosé–Hoover method, temperature expression, temperature control tool, ergodicity

Fig. 1. Projections of trajectories of a thermostatted harmonic oscillator onto the physical phase space (p, q) generated for three dynamical systems under two initial conditions and shown in accordance with the scheme \mathcal{H}

Fig. 2. The probability density of the momentum variable, p , of a thermostatted harmonic oscillator: \blacktriangle – classical Nosé–Hoover thermostat (corresponds to the experiment (e) in Fig. 1); \bullet – the thermostat modified in accordance with the system of equations (1) and corresponding to experiment (e) shown in Fig. 1; \blacksquare – theoretical curve

PACS: 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

В.В. Шелест, А.В. Христов

СВЯЗЬ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
С КОМПЛЕКСНЫМ АНГАРМОНИЗМОМ
И ИХ РОЛЬ В ТЕРМОДИНАМИКЕ УСТОЙЧИВОСТИ
РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

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

Статья поступила в редакцию 1 августа 2019 года

Определена связь всех калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом конденсированного состояния среды. Получены простые зависимости детерминанта и коэффициентов устойчивости фазового состояния системы как от параметров комплексного ангармонизма, так и от калориметрических коэффициентов.

Ключевые слова: термодинамическое равновесие, термодинамические коэффициенты, детерминант устойчивости, ангармонизм, высокомолекулярные соединения

Введение

Изучение и систематический анализ физических, химических, биологических свойств высокомолекулярных комплексных соединений, имеющих непосредственное отношение как к современным технологиям, так и к фундаментальным вопросам физической науки, сталкиваются с проблемой глубокой кооперативной взаимообусловленности всех степеней свободы, которыми обладает система. С этой точки зрения, отталкиваясь от относительно простых, но фундаментальных положений, апробированных на простых системах, можно прийти к достаточно обоснованным выводам относительно поведения систем сложных.

По нашему мнению, в качестве необходимой предпосылки понимания и решения фундаментальных проблем в физике конденсированного состояния следует рассматривать ангармонизм с самых общих позиций. Принципиальным положением, на которое мы опираемся при изучении ангармонизма, является то, что ангармонизм как явление имеет комплексный характер и неразрывно связан с устойчивостью равновесного состояния системы. Теоретические работы [1–6] показывают, что квадратичная форма гамильтониана системы гармонических осцилляторов, будучи нулевым приближением при описании твердого тела как фононного газа (т.е. системы невзаимодействующих осциллирующих частиц), принципиально не может обладать устойчивым равновесным состоянием.

Устойчивость колебательной системе придает ангармонизм. При этом он должен быть комплексным, т.е. наряду с гармонической частью гамильтониан

осциллятора должен обязательно содержать и линейный член, и нелинейные составляющие как минимум третьей и четвертой степеней, что обусловлено устойчивостью системы [2,6,7]. Если конденсированную среду изучать более концептуально и структурированно, подразделяя ее на электронную и атомную (ядерную) подсистемы, то, рассматривая динамику решетки, следует учитывать взаимодействие этих подсистем и принимать в расчет различие в инерционности их движения [1–13]. Как оказывается, неадиабатичность системы менее важна, чем ее ангармоничность [1]. В этом контексте особую значимость приобретает линейная составляющая ангармонизма [1,6–21].

Квазиклассический подход подразделяет ангармонизм на классический (он же собственный), учитывающий в адиабатическом потенциале смещения атомов, превышающие гармонические, а также линейный. Согласно терминологии [1] линейные по смещениям или нормальным координатам члены гамильтониана отвечают за нижайшие вибронные взаимодействия в системе, описывающие смешивание электронных и ядерных подсистем, что приводит к перемешиванию электронных уровней ядерными колебаниями. С физической точки зрения данное перемешивание связано с изменением упругой связи между взаимодействующими осциллирующими элементами (атомами).

Идея о перемешивании электронных уровней ядерными колебаниями лежит в основе модели Камбары [14–20] и его последователей, в том числе авторов данной статьи [21–25], которая описывает температурно- и пьезоиндуцированный переходы типа низкий спин–высокий спин в спин-кроссоверных системах.

В некоторых работах по динамике решетки [8–13] учитывается взаимное влияние электронной и атомной подсистем решетки кристалла: в квадратичной форме адиабатического потенциала присутствует смешанная форма – слагаемые, характеризующие смещения атомов и их поляризацию (диполи электронных оболочек, которые описывают деформацию оболочек, возникающую как реакция на колебания ядер). Именно данная часть адиабатического потенциала (его короткодействующая составляющая), представленная в виде произведения линейной части смещения атома/иона на электронный дипольный момент ближайшего соседнего атома/иона, и призвана в первую очередь описывать изменение упругих свойств кристалла вследствие подобного электрон-ядерного перемешивания.

Придерживаясь вышеуказанной концепции, мы, по сути, рассматриваем конденсированную среду в термодинамической интерпретации как длинноволновое представление теории колебаний решетки, но с учетом упругих ангармонических свойств кристалла. Изменение упругости среды связано и с простым расширением (собственный ангармонизм – термическое изменение объема кристалла), и с изменением силы химических связей между элементами твердого тела (изменение степени перекрытия электронных оболочек ближайших соседей).

Комплексный ангармонизм в термодинамическом представлении характеризуется коэффициентом изобарического расширения $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и

параметром Грюнайзена $\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V$ [19–21]. Здесь фигурирует множество термодинамических переменных (T, S, P, V) , которые условно подразделяют на термодинамические силы (T, P) и координаты (S, V) ; U – термодинамический потенциал (внутренняя энергия).

Выделяя цель, задачу и мотивацию данной работы, мы еще раз обращаем внимание на то, что в последнее время ввиду интенсивного изучения высокомолекулярных структур (включающих и биологические объекты), развития биофизики, физической химии, физики наносистем, а также вследствие повышенного интереса ученых к фундаментальным проблемам конденсированного состояния вещества, внимание многих исследователей снова привлекают относительно новые, простые, но вместе с тем универсальные математические методы изучения вещества, которые, конечно же, необходимо апробировать на простых системах. Кроме того, обнаруживается принципиально общий характер поведения вещества вне зависимости от микро- и макроскопии и сложности строения изучаемых структур.

Наиболее общий подход к изучению особенностей вещества, используемый нами, формулируется следующим образом. За основу берется такая наиболее универсальная характеристика термодинамической системы, как матрица устойчивости [21,22,26,27], которая в частном варианте сводится к детерминанту устойчивости фазы D_s . Этот параметр может быть выражен через коэффициенты устойчивости, которые описывают тепловые и механические свойства среды. Коэффициенты устойчивости могут быть переформатированы в терминах комплексного ангармонизма. Таким же образом можно извлечь информацию о связи калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом и о непосредственном их влиянии на устойчивость системы.

В отличие от стандартной базовой теории термодинамики устойчивости равновесного фазового состояния системы [22,23,26,27] такие параметры, как детерминант и коэффициенты устойчивости, мы выражаем через параметры калориметрии и комплексного ангармонизма. При этом рассмотрение калориметрических свойств системы проводим в полном объеме, не ограничиваясь традиционными величинами – теплоемкостями C_P и C_V . Именно связь калориметрических коэффициентов с ангармонизмом, их роль в формировании устойчивости равновесного фазового состояния системы и рассматривается в статье, что, по нашему мнению, позволит делать фундаментальные выводы и прогнозы в отношении поведения вещества в нормальных и закритических условиях.

1. Базовые положения теории устойчивости равновесного состояния фазы конденсированной среды

В основе теории устойчивости термодинамического равновесного фазового состояния однородной системы лежит условие положительности матрицы устойчивости, необходимое и достаточное с точки зрения математики

[20–23,26,27]. Компонентами ее детерминанта являются конечные разности соответствующих термодинамических переменных (T, S, P, V), которые связывают два ближайших равновесных состояния, характеризующихся своим потенциалом Гиббса. Элементы матрицы устойчивости в более узком смысле можно трактовать и как изменения, отклонения от равновесных термодинамических переменных в среде, обусловленных, например, флуктуациями термодинамических величин.

Детерминант исходной матрицы вводится как квадратная таблица элементов вида [26]:

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta P \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} = \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0. \quad (1)$$

По определению соотношение (1) должно быть положительной величиной. При этом условие положительности детерминанта устойчивости налагается на всю совокупность аргументов, возникающую из комбинации (1) вследствие разложения в ряд каждого из ее элементов [22,26].

Наряду с общим случаем удобно использовать «производную» величину, называемую детерминантом устойчивости D_s , которая, отражая условие достаточности устойчивости равновесия фазы, является величиной, которую можно объективно получить, исходя из опыта (по экспериментальным данным измеряются коэффициенты устойчивости, через которые выражается D_s).

Установим явный вид параметра D_s . Используя переменные (S, V), ограничиваясь линейной зависимостью

$$\begin{aligned} \Delta T(S, V) &\approx \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V, \\ \Delta P(S, V) &\approx \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Delta V \end{aligned} \quad (2)$$

и полагая в дальнейшем $\Delta T \approx dT$, $\Delta P \approx dP$, $\Delta S \approx dS$, $\Delta V \approx dV$, после подстановки (2) в (1) получаем соответствующую квадратичную форму, которой и ограничимся. Из коэффициентов этой квадратичной формы строим детерминант устойчивости, который для выполнения условия устойчивости фазы должен быть положительной величиной. Таким способом устанавливаем вид D_s :

$$D_s = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0. \quad (3)$$

2. Связь детерминанта устойчивости с комплексным ангармонизмом

В диагональной форме детерминант D_s , определяемый через коэффициенты устойчивости, имеет вид [23–27,28]:

$$D_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (4)$$

Выраженный через термодинамические коэффициенты, описывающие тепловые и механические свойства системы, D_s приобретает форму

$$D_s = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right) = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (5)$$

Здесь C_P, C_V – теплоемкости при постоянных давлении и объеме, K_S, K_T – соответственно адиабатический и изотермический коэффициенты упругости (прил. 1). В определениях D_s согласно (5) явно комплексный ангармонизм не прослеживается, он содержится в скрытой форме.

Опираясь на такие параметры, как собственный ангармонизм, описываемый через коэффициент теплового расширения α_P (прил. 1), и вибранный, обусловленный параметром Грюнайзена γ_G (прил. 1), детерминант устойчивости может быть приведен непосредственно к форме, содержащей параметры комплексного ангармонизма явно (прил. 1) [21,24,29–32]:

$$D_s = \frac{T}{V^2} \frac{\gamma_G}{\alpha_P}. \quad (6)$$

3. Определение калориметрических коэффициентов и их связь с комплексным ангармонизмом

В прил. 2, исходя из наиболее общего вида калориметрических соотношений (их всего три), определены все шесть соответствующих коэффициентов.

Наиболее употребляемыми в теории и измеряемыми в эксперименте являются теплоемкости $C_P(T, P)$ и $C_V(T, V)$. Выражаемые соответственно через производные $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P^{(V)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V^{(P)}$, они определяются каждая на множестве переменных соответственно (T, P) и (T, V) [32].

Связь наиболее известных калориметрических коэффициентов C_P, C_V с параметрами γ_G, α_P , характеризующими комплексный ангармонизм, отражена соотношением (прил. 2):

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma_G \alpha_P T. \quad (7)$$

Менее употребляемые калориметрические коэффициенты $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T^{(P)} = l_T^{(P)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T^{(V)} = l_T^{(V)}$ являются функциями соответственно (T, V) и (T, P) и согласно прил. 2 выражаются через коэффициенты комплексного ангармонизма следующим образом:

$$l_T^{(P)} = \left(\frac{T}{V}\right) C_V \gamma_G, \quad (8)$$

$$l_T^{(V)} = -TV\alpha_P. \quad (9)$$

Наименее употребляемые калориметрические коэффициенты $\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P^{(T)} = m_P^{(T)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V^{(T)} = m_V^{(T)}$, являющиеся функциями переменных (P, V) (прил. 2) (характеризуют скрытую теплоту изменения системы вследствие изменения объема или давления в изотермических процессах), можно выразить через коэффициенты комплексного ангармонизма:

$$m_P^{(T)} = \frac{1}{V} \frac{C_P}{\alpha_P}, \quad (10)$$

$$m_V^{(T)} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (11)$$

4. Связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами

Используя определение детерминанта устойчивости в виде (6), из формул (8) и (9) получаем

$$D_s = -\frac{T}{C_V} \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}}. \quad (12)$$

Опираясь на (10) и (11), имеем

$$D_s = \frac{T}{C_P} \frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}}. \quad (13)$$

Исходя из эквивалентных формулировок (12), (13) и связи (7), легко определяем следующее нетривиальное соотношение, связывающее в единой формуле все шесть калориметрических коэффициентов:

$$\gamma = -\frac{m_P^{(T)} l_T^{(V)}}{m_V^{(T)} l_T^{(P)}} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (14)$$

5. Обсуждение

Из определения конденсированной среды следует, что это жидкое или твердое состояние вещества. По сравнению с газом эта среда характеризуется более высокой плотностью частиц, меньшей скоростью их относительно движения в жидком состоянии и колебательным характером их движения в твердом состоянии.

Основное отличие от газа – условное упорядоченное состояние молекул в жидкости, где присутствует короткодействие, напоминающее условно твер-

дое состояние, и почти отсутствует дальное действие. В случае, когда среда – это твердое тело, оно характеризуется жестким упорядоченным состоянием молекул, атомов/ионов, упакованных в кристаллическую решетку (присутствуют коротко- и дальнедействующая связи).

Мы придерживались идеализированной схемы конденсированной среды, опираясь на представление о ней как о твердом теле, т.е. исходили из стандартной схемы, когда твердое тело представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой сосредоточены ее структурные элементы (атомы/ионы, молекулы, блоки молекул, кластеры). При этом атомы/молекулы, в какой бы ипостаси они не присутствовали, рассматриваются как осцилляторы. Таким образом, эксплуатировалась модель фононного газа, который в нулевом приближении представляется как свободный (взаимодействие отсутствует).

Другими словами, модель свободного фононного газа твердого тела рассматривает упорядоченное состояние упакованных в пространстве осцилляторов, колеблющихся в окрестности своих положений равновесия. При этом приближение свободного фононного газа предполагает, что осцилляторы совершают колебания по гармоническому закону.

В этом контексте ангармонизм представляется как любое отклонение колебаний от гармонического закона. Более того, само понятие ангармонизма в этом контексте предполагает связь осцилляторов (взаимодействие не по закону Гука) и, как следует из геометрических представлений, подразумевает не только утрату адиабатическим потенциалом параболичности, но и учет смещения его минимума по отношению к локальной системе отсчета.

С физической, а также с математической (алгебраической, геометрической, аналитической) позиций газ невзаимодействующих фононов – это хорошая математическая абстракция, позволяющая проводить соответствующие модельные расчеты. В таком контексте газ невзаимодействующих фононов – набор осцилляторов, каждый из которых может рассматриваться как классическая частица, совершающая колебания в среднем потенциале, создаваемом окружением. Потенциал представляет собой параболу. При этом его параболичность оказывается геометрическим отражением закона Гука в окрестности экстремума при условии малых отклонений. Любое искажение параболичности потенциала свидетельствует о взаимодействии в системе частиц.

К этому надо присовокупить, что по умолчанию гармоническое приближение предполагает как бы и малость колебаний. Хотя, в принципе, гармонические колебания могут происходить и при больших отклонениях, когда закон Гука соблюдается при ином коэффициенте жесткости. Такое приближение, предполагающее изменение коэффициента жесткости, в длинноволновом представлении достигается введением параметра Грюнайзена. Иными словами, наблюдается своеобразная «трансляция» закона Гука как инварианта при изменении коэффициентов жесткости.

В геометрической интерпретации изменение коэффициента жесткости можно описать таким образом. С одной стороны, это изменение кривизны

ветвей адиабатического потенциала, что с точки зрения квантовой механики отражается и на нулевых, и на возбужденных частотах осциллятора. С другой стороны, наблюдаемое смещение минимума потенциала «свободного» осциллятора также указывает на изменение жесткости связи. Эти два эффекта связаны, поскольку частота осциллятора определяется через коэффициент жесткости, который параметрически зависит от длины связи в линейном случае и от объема – в трехмерном. С физической точки зрения представление ангармонического потенциала параболой, но с другим наклоном ее ветвей (при этом минимум ее смещается) является хорошим геометрическим образом, который объясняет неразрывную связь в макроскопике таких параметров, как коэффициент расширения и параметр Грюнайзена.

Отметим, что геометрическая интерпретация концепции ангармонизма предусматривает изменение кривизны параболы («скорости» ее изменения при деформации и колебаниях), что математически описывается как кручение [6,16,17,23,24].

Ангармонизм, будучи кооперативным явлением, а не просто отклонением одного осциллятора от гармонического движения, становится понятным, если рассматривать его в масштабе колебательного поведения всей кристаллической решетки.

Поскольку твердое тело – это ансамбль атомов и электронов, появление в системе наряду с фононами других степеней свободы (электронов), проявляющих себя в особых формах взаимодействия, приводит к определенным следствиям в поведении конденсированной среды. Возникают особенности. Ангармонизм начинает проявлять себя в двух качествах. Во-первых, если в гармоническом приближении потенциальная энергия кристалла содержит только квадратичные по смещениям атомов члены, то учет так называемого собственного ангармонизма сводится к появлению более высоких степеней смещений – новых членов в гамильтониане, соответствующих более высоким степеням разложения энергии по степеням смещений ядер или атомов/ионов как структурных единиц.

Во-вторых, с изменением температуры изменяется и химическая связь (частотные характеристики осцилляторов).

В третьих, электронная подсистема, характеризуясь своими инерционными (по отношению к ядерной (атомной) подсистеме электронная более инерционная, поэтому ее условно считают безынерционной) и другими физическими свойствами, порождает особого рода взаимодействия, проявляющие себя и в статике, и в динамике решетки.

Таким образом, в квазиклассическом представлении, когда наряду с колебаниями ядер (атомов/ионов) приходится учитывать и фононный спектр, и электронную подсистему, используется адиабатический принцип. Согласно адиабатическому приближению потенциальная энергия решетки (или адиабатический потенциал ядер) – это энергия электронной подсистемы, параметрически зависящая от координат ядер.

Именно с учетом электронной подсистемы возникает и новая степень свободы, которая, по нашему мнению, проявляет себя и в динамике решетки

[2–4,8–13], и в ангармонизме [1], который выступает теперь как комплексный. С точки зрения квантовой механики эта часть ангармонизма отвечает изменению жесткости короткодействующей связи между ближайшими соседями в решетке.

В модели вибронного взаимодействия [1] этот вид ангармонизма именуется вибронным. В макроскопике он описывается как параметр Грюнайзена. В модели динамики решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек, в неявной форме изменение жесткости связи проявляется через так называемый параметр короткодействия, обусловленный обменно-дипольными силами [8–13].

В квазиклассическом контексте возникает вопрос, что важнее раньше учитывать в расчетах: неадиабатичность или комплексный ангармонизм. Проведенные качественные оценки [1] показывают, что учет ангармонизма должен предшествовать учету неадиабатических добавок [1].

Не рассматривая несущественные детали, определим суть вибронной теории [1]. Вибронное взаимодействие описывает часть электронно-ядерного взаимодействия, заложенного в гамильтониане многоатомной системы, в потенциале $V(r, Q)$, зависящем от координат электронов r и ядерных смещений, «собранных» в обобщенную координату Q , которая соответствует симметризованной конфигурации ядер (чаще всего $Q = Q_0$ – точка максимальной пространственной симметрии).

При разложении адиабатического потенциала электронно-ядерной системы в ряд по малым смещениям ($Q - Q_0$) часть возникающих членов (кроме нулевого), начиная с линейного, и призвана описать вибронную связь:

$$V(r, Q) = V_0(r, Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_0 (Q_i - Q_{i0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 (Q_i - Q_{i0})(Q_j - Q_{j0}) + \dots \quad (15)$$

После матрирования гамильтониана системы (15) все недиагональные составляющие будут соответствовать вибронной связи.

Заметим, что вибронное взаимодействие проявляется тем сильнее, чем ближе электронные уровни, и становится существенным в случае вырожденного терма. Вибронное взаимодействие – это смешивание электронных состояний операторами, отвечающими за колебания ядер.

В теории [1] для характеристики электронно-ядерной (а точнее – электронно-деформационной) связи вводятся так называемые вибронные коэффициенты – константы вибронной связи. В простых случаях физическая интерпретация вибронных констант проста. Например, в условных обозначениях линейная вибронная константа $\left(\frac{\partial V_{ii}}{\partial Q_j} \right)_{Q_{j0}}$ соответствует силе, с которой

электрон в i -м электронном состоянии (подразумевается, что мы при описании атомов придерживаемся орбитального представления) деформирует со-

ответствующую ядерную конфигурацию Q_j . Очевидно, недиагональные вибронные константы характеризуют смешивание ядерными смещениями электронных состояний i и j .

Из диагональных матричных квадратичных членов можно выделить как главную силовую константу (в механической интерпретации соответствующую жесткой связи), которая отвечает полносимметричной комбинации элементарных смещений атомов, так и вибронные константы соответствующей симметрии. Следовательно, согласно [1] вибронная теория – это квантовая теория многоатомных систем, в которой вместе с адиабатическим приближением учитываются и диагональные, и недиагональные элементы вибронного взаимодействия.

Концепция вибронного взаимодействия работает в приближении взаимодействия близко расположенных электронных уровней, в котором операторами их смешивания выступают производные по нормальным координатам первого и последующего порядков. Сложности, возникающие при описании ангармонизма в электронно-ядерной системе, значительно возрастают вследствие увеличения молекулярного веса молекул, числа компонент в элементарной ячейке твердого тела и степени вырождения электронных уровней.

Согласно квантовомеханическому подходу описание электронно-ядерной системы связано с определением матричных элементов гамильтониана, описывающих электростатическое взаимодействие. Поэтому модель существенно обусловлена тем, как задана волновая функция, в каком виде она включает координаты обеих подсистем и учитывает их взаимное влияние при совместном движении.

Характерными параметрами, на которые опирается теория вибронной связи, выступают так называемые константы вибронной связи [1] (или матричные элементы между электронными уровнями от соответствующих производных адиабатического потенциала по нормальным координатам), которые описывают меру связи между электронными состояниями и ядерными смещениями. Поэтому вибронные константы характеризуют силы, деформирующие конденсированную среду, отражая вклады электронных оболочек атомов/ионов в изменение ядерной конфигурации.

Рассмотрим простой вариант вибронной теории, когда оператором перемешивания двух невырожденных электронных уровней является линейный по смещениям нормальных координат член гамильтониана системы.

В этой упрощенной схеме имеем три параметра. Первый – разность энергий двух электронных уровней n и n' :

$$2\Delta_{nn'} = \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}, \quad (16)$$

где указано, что начало отсчета помещено в середину интервала $\Delta_{nn'}$ между уровнями.

Вторым параметром теории выступает линейная вибронная константа

$$F_{nn'} = \left\langle \Psi_n \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_0 \right| \Psi_{n'} \right\rangle. \quad (17)$$

Она привязана к третьему параметру системы – нормальной координате Q .

Вибронные поправки к энергиям электронных уровней («-» обозначает основной уровень, «+» соответствует возбужденному) находятся из векового уравнения

$$\Delta\varepsilon_{\pm} = \Delta\varepsilon_{nn'}^{(\text{vib})} = \pm\sqrt{F^2Q^2 + \Delta^2}. \quad (18)$$

В результате имеем два адиабатических потенциала

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{\pm}^{(0)} + \Delta\varepsilon_{\pm}. \quad (19)$$

В (19) первый член описывает гармоническую составляющую потенциала

$$\varepsilon_{\pm}^{(0)} = V_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{2}K_{\pm}^{(0)}Q^2, \quad (20)$$

где коэффициент упругой связи определяется как

$$K_{\pm}^{(0)} = \left\langle \Psi_{\pm} \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right)_0 \right| \Psi_{\pm} \right\rangle. \quad (21)$$

Очевидно, в общем случае $K_{+}^{(0)} \neq K_{-}^{(0)}$. В простейшем варианте вибронного взаимодействия полагают $K_{+}^{(0)} = K_{-}^{(0)} = K^{(0)}$. Поэтому в [1] принято считать

$$\varepsilon_{\pm}^{(0)} \approx \varepsilon^{(0)} = \frac{1}{2}K^{(0)}Q^2.$$

Легко видеть, что поправка к энергии в (19), записанной в форме (18), после разложения последней по степеням малости произведения FQ , когда $FQ \ll \Delta$ (но не по степеням малости величины смещения $Q \ll 1$, как говорится в [1]), приобретает вид

$$\sqrt{\Delta^2 + F^2Q^2} = \Delta\sqrt{1 + \left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^2} \approx \Delta\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^4 + \dots\right). \quad (22)$$

Заметим, что данное разложение при условии, что параметры Δ и F явно не зависят от Q , содержит в явном виде только четные степени разложения. В то же время легко проверить, что в обратном случае, при тех же отмеченных выше условиях, когда $FQ \gg \Delta$, мы получим иное разложение по степеням Q , которое будет содержать только нечетные степени величины Q , включая и Q^{-1} .

Заметим, что сама теория касается именно деформационных аспектов и не затрагивает динамику ядерной конфигурации в явном виде.

Представление (22) позволяет, сопоставляя гармонические слагаемые в левой и правой частях формулы (19), представить упругую константу связи в приближенной форме

$$K_{\pm} \approx K^{(0)} \pm \left(\frac{F^2}{|\Delta|} \right). \quad (23)$$

В результате в данном варианте ожидается, что частоты осцилляторов и на основном уровне, и на возбужденном могут как уменьшаться, так и увеличиваться. Соответственно система либо размягчается, либо становится более жесткой с точки зрения упругости.

Очевидно, формула (23) описывает изменение кривизны листов потенциала [1], относящихся к основному и возбужденному уровням, отражая стремление потенциала изменить свою кривизну в направлении, задаваемом Q . В то же время формула кривизны в гармоническом представлении для кривой, задаваемой функцией $f(x)$, выглядит так [28,31]:

$$K = \frac{f''}{[1+(f')^2]^{3/2}}. \quad (24)$$

Производные f'' и f' берутся в точке x , которая не отвечает реальному экстремуму кривой, соответствующему точке x_0 , в которой $f'(x_0) = 0$. Разлагая (24) по степеням малости $f' \ll 1$, но не по степеням малости отклонения $\Delta x = x - x_0 \ll 1$, мы приходим к приближенному равенству

$$K \approx f'' \left(1 - \frac{3}{2} (f')^2 \right), \quad (25)$$

из которого следует, что кривизна

$$K \approx K^{(0)} + \Delta K. \quad (26)$$

Здесь $K^{(0)} \equiv f''(x)$, где $x \neq x_0$, а добавка к кривизне

$$\Delta K = -\frac{3}{2} f'' (f')^2. \quad (27)$$

При этом знак поправки к кривизне определяется производной f'' , знак которой задает устойчивость кривой.

Рассмотрим экстремальное поведение фононной подсистемы. Исходя из (18) и (19), получаем из уравнения $\frac{\partial \varepsilon(Q)}{\partial Q} = 0$ определение точки экстремума соответствующих ветвей адиабатического потенциала:

$$Q_0 = \pm \sqrt{\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 - \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2}. \quad (28)$$

Условие реальности корней Q_0 гласит: $\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 - \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2 \geq 0$, что означает

$$\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 \geq \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2. \quad \text{Неравенство тождественно преобразуется к виду}$$

$$\left(\frac{F^2}{\Delta} - K^{(0)} \right) \left(\frac{F^2}{\Delta} + K^{(0)} \right) \geq 0.$$

Налагаемые этим неравенством на параметры системы условия определяют области устойчивого существования системы. На языке геометрических образов это предопределяется формой кривых адиабатических потенциалов, нюансами их расположения в пространстве как относительно начала отсчета, так и относительно друг друга (именно последнее хорошо проиллюстрировано в [1]).

Возвращаясь к теме квазиклассического адиабатического приближения, отметим, что именно электроны создают основную часть среднего электромагнитного поля, действующего на ядра, и оно параметрически зависит от координат ядер. Другими словами, энергия электронов, зависящая от координат ядер как от параметров, является в такой трактовке сплошной среды адиабатическим потенциалом. В этом представлении электронная подсистема играет своеобразную квазиклассическую роль источника некоторого среднего электростатического поля (магнитное поле в силу его малости не следует учитывать).

Но в адиабатическом приближении предполагается, что колебания самих ядер не только более инерционны, но и малы по амплитуде, т.е. гармоничны. Более адекватный подход к описанию систем, сложных по своей структуре и разнообразию типов химических связей, требует учета отклонения поведения колебательной системы от гармонического закона.

Мы считаем, что конкуренцию неадиабатике составляет ангармонизм. Причем его следует рассматривать именно в комплексной форме, т.е. учитывать две составляющие: ангармонизм собственный, обусловленный колебаниями атомных ядер как самодостаточных системных единиц, при этом нелинейный по смещениям ядер, а также ангармонизм, связанный с взаимным влиянием электронов и ядер – сугубо линейный по смещениям ядер. Соответственно условно линейную составляющую ангармонизма необходимо относить главным образом к деформациям, тогда как нелинейную – к колебаниям.

Развиваемый нами подход, подтверждаемый стандартной теорией, показывает, что обе составляющие комплексного ангармонизма одинаково важны и в принципе неразрывны. Поэтому в теории твердого тела и существуют такие параметры, как параметр Грюнайзена и коэффициенты теплового расширения [2–5, 23–27]. Их взаимообусловленность наглядно продемонстрирована в статьях [2–7, 26, 27] и в наших работах [6, 22–25, 29, 30].

6. Замечания

В работах, затрагивающих основы физики конденсированных сред [2–7, 22–26, 29, 30, 32–34], параметрам, характеризующим комплексный ангармонизм системы, уделено более чем достаточное внимание. В большинстве случаев это касается длинноволнового предела колебаний решетки кубического монокристалла в изотропном приближении. В то же время по природе вещей даже простой монокристалл с решеткой Браве, содержащий в примитивной ячейке кубической симметрии один или два атома, в пределе сплошной среды характеризуется продольными и скалывающими модулями упругой среды. Анизотропия твердого тела проявляется в разной скорости про-

дольных и поперечных звуковых волн, тогда как в более изотропной среде (жидкости, газе) при нормальных условиях наблюдается лишь одна составляющая скорости звука. Именно анизотропия даже кубического кристалла [4] дает основание оперировать двумя параметрами Грюнайзена (в пределе длинных волн продольная и поперечная скорости звука различны). В этом смысле, поскольку имеем дело с фононным газом, мы должны в более общей теории использовать два параметра Грюнайзена [4] (как подчеркнуто в [4], это до сих пор не сделано даже для простейших кубических систем, не говоря уже о более сложных кристаллических структурах).

В контексте вышесказанного в монографии [2] продемонстрировано наиболее общее и красноречивое доказательство существования комплексного ангармонизма на основе принципов статистической термодинамики, что полностью согласуется с ранними нашими работами [6,21–25,29,30].

Рассматривая твердое тело как структурированный (решеточный) фононный газ, коэффициент теплового расширения можем записать в следующем представлении [2]:

$$\alpha_P = \frac{1}{K_T} \sum_{\mathbf{k},j} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \omega_j(\mathbf{k}) \right) \frac{\partial}{\partial T} n_j(\mathbf{k}). \quad (29)$$

Здесь

$$n_j(\mathbf{k}) = \left(\exp(\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})) - 1 \right)^{-1} = 2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (30)$$

где $\alpha = \beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

При статистическом подходе в зависимости от корпускулярной или волновой модели описания фононов необходимо придерживаться соответствующей терминологии. Так, в волновом представлении величина $n_j(\mathbf{k})$ определяет степень возбуждения (число) нормальной моды колебаний, которая характеризуется волновым вектором \mathbf{k} и номером ветви в этой моде j . В то же время в корпускулярном представлении величина $n_j(\mathbf{k})$ соотносится со средним числом фононов на множестве (\mathbf{k}, j) в состоянии теплового равновесия при температуре T .

Кроме вышеизложенного, выражение (30) можно рассматривать как частный случай функции распределения Бозе–Эйнштейна, которое само по себе определяет среднее число бозонов $n_j(\mathbf{k})$ с энергией $\hbar \omega_j(\mathbf{k})$, находящихся в тепловом равновесии при температуре T , если их химический потенциал $\mu = 0$.

Следуя [2], продемонстрируем взаимообусловленность параметров комплексного ангармонизма таким способом. Будем оперировать такими понятиями, как удельная теплоемкость при постоянном объеме:

$$c_V = \sum_{\mathbf{k},j} \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{V} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_j(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k},j} c_{Vj}. \quad (31)$$

Здесь величина c_{Vj} соответствует вкладу в удельную теплоемкость нормальной моды колебаний \mathbf{k}, j .

Вводя параметр Грюнайзена для каждой моды \mathbf{k}, j как соответствующую отрицательную производную

$$\gamma_G(\mathbf{k}, j) = -\frac{\partial(\ln \omega_j(\mathbf{k}))}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega_j(\mathbf{k})} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial V}, \quad (32)$$

полный параметр Грюнайзена можно представить в виде взвешенного среднего величины $\gamma_G(\mathbf{k}, j)$:

$$\gamma_G = \frac{\sum_{\mathbf{k}, j} \gamma_G(\mathbf{k}, j) c_{Vj}(\mathbf{k})}{\sum_{\mathbf{k}, j} c_{Vj}(\mathbf{k})}. \quad (33)$$

Очевидно, величина γ_G , трактуемая в соответствии с (33), характеризуется как вклад всех нормальных мод, каждая из которых берется с весом, равным ее вкладу в удельную теплоемкость.

Данное представление позволяет на основании формул (29)–(33) сформулировать и уравнение Грюнайзена в виде равенства соответствующих удельных величин:

$$\alpha_P = \frac{\gamma_G c_V}{K_T}. \quad (34)$$

Подобное равенство (34) получается автоматически при условии $\gamma_G(\mathbf{k}, j) = \text{const}$, когда все моды колебаний характеризуются одной частотой. Оно тождественно соотношению Грюнайзена (П.1.1).

Вышеприведенная формулировка закона теплового расширения твердого тела (34) позволяет глубже осознать суть простой связи на микро- и макроуровнях параметров комплексного ангармонизма.

Сделаем еще одно необходимое замечание. При оперировании такими понятиями, как электронная и ядерная подсистемы, под последней мы понимаем именно атомы (ионы) в конфигурационном смысле точечного приближения. В то же время, следуя более широкому представлению, точкам конфигурационного пространства условно ядерной подсистемы можно приписывать и молекулы, блоки молекул и даже кластеры [6,22–24]. В этом контексте параметры комплексного ангармонизма можно разбить на решеточные (в широком варианте) и локальные. В выбранном нами приближении их можно отнести к механическому типу согласно определению [4–6,21–25]. Развивая представление о комплексном ангармонизме, необходимо различать основное и возбужденное состояния электронной подсистемы, т.е. учитывать эффекты электронной и спиновой поляризации [6,8–13,28]. Более того, говоря о поляризации, в самом общем случае следует рассматривать и поляризацию самих ядер.

Выводы

Наиболее контрастно ангармонизм как комплексное явление проявляется в твердом теле при колебаниях решетки и составляющих ее элементов, особенно в так называемых молекулярных кристаллах, где структурными элементами решетки выступают макромолекулы. Примерами подобных структур и связанных с ними физических эффектов служат металлоорганические комплексные соединения, обнаруживающие термически- и пьезоиндуцированные фазовые превращения типа низкий спин–высокий спин [6,21–25,29,30].

Негармонические эффекты проявляются двумя путями. Первый связан с расширением решетки. Вследствие изменения объема процесс сопровождается изменением энергии мод колебаний, оставляя их независимыми. В результате изменяются их частоты. Несколько упрощая картину, обратимся к языку геометрии. Параболы (адиабатические потенциалы), отражающие движение гипотетических осцилляторов, могут смещаться относительно друг друга, изменять наклон своих ветвей, в результате чего эти ветви сближаются или, наоборот, раздвигаются (этому соответствует изменение частот) [6,25]. Кроме того, в твердом теле ветви парабол могут симметрично или несимметрично деформироваться (добавляются нелинейные эффекты).

Если все параболы изменяются синхронно, то это означает, что все моды изменяются по одному закону и $\gamma_G = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = \text{const}$. Поскольку

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

то второй путь взаимодействий мод может осуществляться и при постоянном объеме, другими словами, при $\gamma_G = \text{const}$.

Как показывает теория [1–10,19–22,26,27], колебания решетки твердого тела – это кооперативный процесс с негармоническими эффектами комплексного характера. Именно такое поведение конденсированной среды и отражает теория термодинамической устойчивости. В нашей работе это подтверждено выведенными формулами, описывающими влияние комплексного ангармонизма на калориметрические коэффициенты, коэффициенты устойчивости термодинамической фазы и детерминант устойчивости.

Мы приходим к выводу, что правильное описание теплового расширения конденсированной среды требует применения теории конечных деформаций с неременным учетом комплексного ангармонизма.

Предлагаемый подход обеспечивает правильное понимание степени устойчивости термодинамической фазы системы, а в конечном счете позволяет осознать физические основы фазовой устойчивости и соответственно фазовых превращений.

Добавим, что в нашей работе решены две важные задачи: определены калориметрические коэффициенты и выяснено их влияние на устойчивое состояние равновесия термодинамической системы. В итоге получен ряд нетривиальных термодинамических соотношений, которые классическая литература не рассматривает. Используя общепринятый тезис о связи тепловых

и механических свойств системы, мы убедительно раскрываем более чем тесную связь этих свойств, рассматривая сложные конденсированные системы как на микро-, так и на макроуровнях.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Взаимообусловленность параметров комплексного ангармонизма

Опираясь на метод якобианов, докажем соотношение Грюнайзена [1–6,32]:

$$\gamma_G = \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T, \quad (\text{П.1.1})$$

исходя исключительно из определений исходных данных – составляющих комплексного ангармонизма. Другими словами, с одной стороны, докажем соотношение (П.1.1), стартуя от основного определения параметра Грюнайзена вида

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V. \quad (\text{П.1.2})$$

С другой стороны, это же соотношение выведем другим путем, начиная с определения величин C_V , α_P , K_T , входящих в (П.1.1).

Из (П.1.1) получаем

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = V \cdot 1 \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \\ &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{V}{C_V} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{V}{C_V} \right) (P\beta_V) = \\ &= \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \left(-\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \right) = \left(\frac{V}{C_V} \right) \left(\frac{\partial(V)}{\partial(T)} \right)_P \left(-\frac{\partial(P)}{\partial(V)} \right)_T = \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T. \quad (\text{П.1.3}) \end{aligned}$$

Тождественность формул (П.1.1) и (П.1.3) очевидна. Кроме этого, правомерна и следующая нетривиальная связь: $P\beta_V = \alpha_P K_T$.

Отметим, что при выводе соотношения Грюнайзена (П.1.3) используем калибровочные соотношения $\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = 1$ и $\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$. В качестве опреде-

ления Грюнайзена можно наряду с (П.1.1) рассматривать величину

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{П.1.3}).$$

Исходя из определения термодинамического коэффициента, описывающего термическое изменение объема системы при изохорическом процессе (α_P при $P = \text{const}$), получим связь типа (П.1.1). Докажем это:

$$\begin{aligned}
 \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \cdot 1 \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\
 &= \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\
 &= \frac{1}{V} \cdot 1 \cdot \frac{C_V}{T} \frac{V}{K_T} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(U, V)}{\partial(S, V)} = \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \\
 &= \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V T = \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{\gamma_G}{V} \frac{C_V}{K_T}. \quad (\text{П.1.4})
 \end{aligned}$$

Можно провести доказательство соотношения Грюнайзена и нетривиальными путями, например, исходя из определений термодинамических коэффициентов изотермической упругости $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ и изохорической теплоемкости $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

Преобразуем теплоемкость при постоянном объеме:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{V}{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V V \right]} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = \\
 &= \frac{V}{\gamma_G} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{\gamma_G} \alpha_P K_T. \quad (\text{П.1.5})
 \end{aligned}$$

Проведем аналогичные преобразования с коэффициентом упругости:

$$\begin{aligned}
 K_T &= -\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = -V \frac{\partial(P, T)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, T)} = -V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \right] = \\
 &= \frac{C_V}{V} \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \right] \frac{V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{C_V}{V} \left(\frac{\gamma_G}{\alpha_P} \right). \quad (\text{П.1.6})
 \end{aligned}$$

Очевидно, соотношения (П.1.1)–(П.1.6) отражают взаимозависимость термодинамических коэффициентов и параметров комплексного ангармонизма γ_G и α_P . Подобное положение вещей следует из независимости лишь трех термодинамических коэффициентов из двадцати четырех (если учитывать обратные величины, то их в два раза больше), определяемых на множестве переменных (T, S, P, V) . При этом необходимо иметь в виду, что термодинамика – это изотропная теория на множестве используемых переменных.

**Определение калориметрических коэффициентов
и их связь с ангармонизмом**

По определению калориметрические коэффициенты – это термодинамические коэффициенты, которые характеризуют тепловые свойства системы на множестве переменных (P, T, V) . Они отвечают за изменение количества тепла, связанного с изменением соответствующей переменной при постоянстве двух других. При этом один из них выступает в геометрическом смысле как заданная поверхность, по которой движется воображаемая точка, траектория которой зависит от оставшихся двух переменных. Это становится очевидным, если вспомнить о существовании уравнения состояния

$$f(P, T, V) = 0. \quad (\text{П.2.1})$$

Калориметрические коэффициенты определяются производными вида $\left(\frac{\partial Q}{\partial \mu}\right)_\nu$, где μ, ν – переменные из множества (P, T, V) .

Существует всего три уравнения, связывающие попарно калориметрические коэффициенты между собой. Очевидно, их всего шесть.

Каждое из уравнений определяет малое количество теплоты δQ , необходимое для изменения внутренней энергии системы и для совершения работы в случае термодинамического процесса, когда в локальном смысле одна из трех выделенных переменных представляет собой поверхность (поскольку является функцией двух других). Геометрический образ пространства трех переменных мы сводим к двумерному – плоскости, на которой и разворачиваются соответствующие термодинамические процессы.

В частности, в случае поверхности $V(P, T)$, исследуя множество (P, T) , мы имеем равенство

$$\delta Q^{(V)}(P, T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT = l_T^{(V)}(P, T)dP + C_P(P, T)dT. \quad (\text{П.2.2})$$

Для случая поверхности $P(V, T)$ при рассмотрении множества (V, T) нам необходимо исследовать равенство

$$\delta Q^{(P)}(V, T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT = l_V^{(P)}(V, T)dV + C_V(V, T)dT. \quad (\text{П.2.3})$$

В варианте, когда исследуется поверхность $T(V, P)$, рассматривая множество (P, V) , мы должны опираться на равенство

$$\delta Q^{(T)}(P, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV = m_V^{(T)}(P, V)dP + m_P^{(T)}(P, V)dV. \quad (\text{П.2.4})$$

В уравнениях (П.2.2)–(П.2.4) представлены 6 термодинамических коэффициентов, характеризующих тепловые свойства системы и традиционно

называемых калориметрическими. В частности, начиная с наиболее известных, классифицируем их согласно [32] следующим образом:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V(T, V) - \text{изохорическая теплоемкость (при } V = \text{const});$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P(T, P) - \text{изобарическая теплоемкость (при } P = \text{const});$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = l_T^{(V)}(T, P) - \text{теплота изотермического сжатия};$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = l_T^{(P)}(T, V) - \text{теплота изотермического расширения};$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V = m_V^{(T)}(P, V) - \text{теплота изохорического сжатия (скрытая теплота изменения состояния системы);}$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P = m_P^{(T)}(P, V) - \text{теплота изобарического расширения (скрытая теплота изменения состояния системы).}$

Используя второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{П.2.5})$$

и разложение дифференциала энтропии

$$dS(x, y) = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy, \quad (\text{П.2.6})$$

где переменные x, y выбираются из множества (P, T, V) , запишем уравнение (П.2.2) для варианта $x = P, y = T$ в виде

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = l_T^{(V)} dP + C_P dT. \quad (\text{П.2.7})$$

Отсюда определим

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{П.2.8})$$

$$l_T^{(V)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (\text{П.2.9})$$

Подчеркнем, что частным случаем является положение, когда мы имеем дело с поверхностью $V = \text{const}$ трехмерного пространства переменных (P, T, V) . В этом случае на двумерном множестве (плоскости) двух переменных (P, T) мы сталкиваемся с функциями $C_P = C_P^{(V)}(P, T), l_T^{(V)} = l_T^{(V)}(P, T)$. При этом базовый термодинамический потенциал, или термодинамический функционал, – это энтропия $S = S(P, T)$.

Метод якобианов позволяет определить зависимость коэффициентов $l_T^{(V)}$ от параметров комплексного ангармонизма, а именно:

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \\ &= T \left[-\frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \right] = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV\alpha_P. \end{aligned} \quad (\text{П.2.10})$$

Используя (П.1.1), из (П.2.10) находим

$$l_T^{(V)} = -T\gamma_G \left(\frac{C_V}{K_T} \right). \quad (\text{П.2.11})$$

Чтобы связать функцию $C_P = (P, T)$ с другими термодинамическими параметрами, используем одно из общих соотношений, применяемых в термодинамике [23,24,33], верное для любой функции вида $\varphi = \varphi(x, y, z(x))$, когда $z = \text{const}$.

В частном случае $\varphi = S(T, P)$ (здесь $z = V$) при $P = \text{const}$ имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{П.2.12})$$

Преобразуем в (П.2.12) производную $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Используем из прил. 1 определение термодинамического коэффициента $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = P\beta_V$ в виде $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{C_V}{V} \right)\gamma_G$. Тогда легко получаем зависимость теплоемкости C_P от параметров комплексного ангармонизма вида

$$C_P = C_V + C_V\gamma_G\alpha_P T. \quad (\text{П.2.13})$$

Исследуем уравнение (П.2.3). Оно описывает изобарический калориметрический процесс типа $z = P = \text{const}$, когда $x = V, y = T$. В этом варианте функции $S = S(V, T)$, $C_V = C_V(V, T)$, $l_V^{(P)} = l_V^{(P)}(V, T)$ удовлетворяют равенству

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = l_V^{(P)} dV + C_V dT. \quad (\text{П.2.14})$$

Из соотношения (П.2.14) вытекает

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{П.2.15})$$

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{П.2.16})$$

Заметим, что теплоемкость C_V с ангармонизмом явно не связана, поскольку $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$.

Переопределим параметр (П.2.16):

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{П.2.17})$$

Вспоминая одно из определений γ_G , находим

$$l_V^{(P)} = \left(\frac{T}{V} \right) C_V \gamma_G. \quad (\text{П.2.18})$$

Очевидно, согласно вышеизложенному

$$\frac{l_V^{(P)}}{l_T^{(V)}} = - \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (\text{П.2.19})$$

Рассмотрим уравнение (П.2.4), когда $x = P$, $y = V$ и $z = T = \text{const}$. В этом варианте зависимость функций имеет вид: $S = S(P, V)$, $m_V^{(T)} = m_V^{(T)}(P, V)$, $m_P^{(T)} = m_P^{(T)}(P, V)$. Эти функции удовлетворяют равенству

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = m_V^{(T)} dP + m_P^{(T)} dV. \quad (\text{П.2.20})$$

Из (П.2.20) следуют соотношения

$$m_V^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V, \quad (\text{П.2.21})$$

$$m_P^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P. \quad (\text{П.2.22})$$

Преобразуем (П.2.21):

$$m_V^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = T \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -TV \alpha_S. \quad (\text{П.2.23})$$

С другой стороны,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = \left(\frac{C_V}{T} \right) \frac{1}{P \beta_V}. \quad (\text{П.2.24})$$

Очевидно,

$$m_V^{(T)} = \frac{1}{P} \frac{C_V}{\beta_V} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (\text{П.2.25})$$

Из (П.2.22) и (П.2.24) вытекает нетривиальная связь:

$$\gamma_G = - \frac{1}{T \alpha_S}. \quad (\text{П.2.26})$$

Особо отметим, что в варианте выделенной поверхности $T(P, V)$ функциональная зависимость параметров и термодинамического потенциала S следующая: $S = S(P, V)$, $C_V = C_V(P, V)$, $\beta_V = \beta_V(P, V)$, $\gamma_G = \gamma_G(P, V)$, что отражает механическую зависимость от (P, V) данных параметров.

Аналогичным образом определим коэффициент $m_P^{(T)}$, который приобретает вид

$$\begin{aligned} m_P^{(T)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = T \left(\frac{C_P}{T} \right) \frac{1}{V \alpha_P} = \frac{1}{V} \frac{C_P}{\alpha_P}. \end{aligned} \quad (\text{П.2.27})$$

С другой стороны, при безразмерном параметре ангармонизма $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ имеем

$$m_P^{(T)} = \gamma \left(\frac{K_T}{\gamma_G} \right). \quad (\text{П.2.28})$$

Найдем отношение величин, заданных (П.2.25) и (П.2.28):

$$\frac{m_V^{(T)}}{m_P^{(T)}} = V^2 \gamma_G \left(\frac{\alpha_P}{C_P} \right). \quad (\text{П.2.29})$$

Связь калориметрических параметров $l_V^{(P)}$, $l_T^{(V)}$ и $m_V^{(T)}$, $m_P^{(T)}$ следующая:

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{C_V}{m_V^{(T)}} \right), \quad (\text{П.2.30})$$

$$l_T^{(V)} = -TV \left(\frac{C_V}{K_T} \right) \frac{1}{m_V^{(T)}}. \quad (\text{П.2.31})$$

Соответственно существуют такие соотношения:

$$l_V^{(P)} m_V^{(T)} = TC_V, \quad (\text{П.2.32})$$

$$l_T^{(V)} m_V^{(T)} = -TV \frac{C_V}{K_T}. \quad (\text{П.2.33})$$

1. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987); Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. Т. 2, Мир, Москва (1979).
3. Х. Бетгер, Принципы динамической теории решетки, Мир, Москва (1986).
4. А. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. Дж. Рейсленд, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
6. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).

7. *Р. Фейнман*, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
8. *К.Б. Толпыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
9. *К.Б. Толпыго*, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов, Труды КГУ, Матем. сборник (1951).
10. *К.Б. Толпыго*, Изв. АН СССР. Сер. физ. **21**, 48 (1957).
11. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).
12. *К.Б. Толпыго*, ФТТ **1**, 211 (1959).
13. *К.Б. Толпыго*, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
14. *Т. Kambara*, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979).
15. *Т. Kambara*, J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981).
16. *Т. Kambara*, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
17. *N. Sasaki*, *Т. Kambara*, J. Phys. C.: Solid State Phys. **15**, 1035 (1982).
18. *F. Ogata*, *Т. Kambara*, *N. Sasaki*, *K.I. Gondaira*, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1391 (1983).
19. *N. Sasaki*, *Т. Kambara*, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3956 (1987).
20. *N. Sasaki*, *Т. Kambara*, Phys. Rev. **B40**, 2442 (1989).
21. *G. Levchenko*, *A. Khristov*, *V. Kuznetsova*, *V. Shelest*, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
22. *V.V. Shelest*, *A.V. Hristov*, *A.Yu. Prokhorov*, *D.A. Chervinskii*, JPMT **1**, 40 (2015).
23. *В.В. Шелест*, *Д.А. Червинский*, *А.В. Христов*, ФТВД **27**, 117 (2017).
24. *В.В. Шелест*, *А.В. Христов*, *Д.А. Червинский*, ФТВД **28**, 54 (2018).
25. *V. Shelest*, *A. Hristov*, *D. Chervinskii*, *V. Romyantsev*, JPMT **3**, 6 (2017).
26. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
27. *В.К. Семенченко*, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
28. *Дж. Слэтер*, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
29. *В.В. Шелест*, *А.В. Христов*, *Д.А. Червинский*, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 5 (11), 144 (2018).
30. *В.В. Шелест*, *А.В. Христов*, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 7 (25), 131 (2019).
31. *И.И. Бронштейн*, *К.А. Семендяев*, Справочник по математике, Гостехтеоретиздат, Москва (1953).
32. *Физическая энциклопедия*. Т. 2, Наукова думка, Киев (1998).
33. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
34. *Л.Д. Ландау*, *Е.М. Лившиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

V.V. Shelest, A.V. Khristov

RELATION OF CALORIMETRIC COEFFICIENTS TO COMPLEX ANHARMONICITY AND THEIR ROLE IN THERMODYNAMICS OF STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE OF A SYSTEM

The relation of all calorimetric coefficients to the complex anharmonicity of the condensed state is defined. Simple dependences of stability determinant and stability coefficients of the system phase state on both complex anharmonicity parameters and calorimetric coefficients are derived.

Keywords: thermodynamic equilibrium, thermodynamic coefficients, stability determinant, anharmonicity, high-molecular compounds

PASC: 75.50.G, 81.10.Dn, 81.10.Aj, 81.15.Lm

Н.И. Мезин, Н.Ю. Старостюк

ВЕРИФИКАЦИЯ ГИПОТЕЗЫ ОБ ИЗМЕНЕНИИ МЕТРИКИ ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 5 августа 2019 года

В процессе эпитаксиального роста пленок феррогранатов посредством наследственных кластеров получен ряд результатов, имеющих характер артефактов. Для интерпретации результатов привлекается гипотеза об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, кластеры, феррогранат, наследственная информация, фазовые равновесия

Введение

При анализе явлений роста кристаллов возникают следующие вопросы: какие физические факторы определяют неизбежность роста кристаллических структур, если в среде достигнуты известные условия; какой механизм (необходимый и достаточный) обеспечивает сохранение подобия (углов) в процессе роста; с помощью какого физического агента скорость роста одной грани связана со скоростью роста другой. Классические теории кристаллообразования не дают исчерпывающих ответов на эти вопросы.

Молекулярно-кинетические и термодинамические теории роста кристаллов рассматривают этот процесс как поверхностный эффект, разыгрывающийся в масштабах молекулярных размеров у поверхности кристалла. Термодинамическая теория роста кристаллов, которая была предложена и развивалась Д. Гиббсом (1879 г.), П. Кюри (1885), В. Вульфом (1895), основана на гипотезе о превалирующей роли поверхностного натяжения. Молекулярно-кинетические теории, развитые В. Косселем (1927 г.) и И. Странским (1938–1949 гг.), сводили рост к масштабам порядка размеров кристаллической ячейки. Теория роста Франка (1945–1949 гг.) относится также к теориям роста на поверхности кристалла. Она придает принципиальное значение дислокациям, происхождение которых ею не выясняется.

Молекулярно-кинетические теории не раскрывают причину и не объясняют закона сохранения углов в процессе роста кристаллов. Термодинамические же теории требуют дополнительного постулата «извне» для сохранения подобия. Ограниченность классических теорий является естественной,

поскольку объединение двух признаков – объемности роста и сохранения пропорций в процессе роста – является невозможным в рамках галилеевого представления о времени. Кроме того, классические теории не содержат подходов к пониманию причин изменений некоторых физических свойств, возникающих вблизи растущих граней и исчезающих с прекращением роста. К таким свойствам относятся прежде всего уменьшение скорости распространения электромагнитных волн вблизи растущих граней (это явление было открыто Г. Майерсом в 1904 г.) и повышение давления со стороны растущих граней на окружающую среду. Это так называемое «кристаллизационное давление» не зависит от изменения плотности среды при кристаллизации.

Нетрадиционный подход к росту структур с сохранением их подобия предложил А.А. Власов (1965 г.). Этот подход позволил ему создать теорию, которая с единых позиций описывает рост кристаллических, биологических и плазменных структур. В рамках настоящей работы нет возможности и необходимости в детальном изложении этой теории. Ее физико-математическая суть обстоятельно изложена в монографии [1]. Обозначим лишь основные физические принципы и гипотезы, на которых базируется данная теория.

Из анализа признаков роста кристаллических, биологических и плазменных структур А.А. Власов сделал следующий вывод. Существует целый ряд общих признаков роста у структур, существенно отличающихся в отношении силовых, молекулярно-структурных, химических и других свойств. Поэтому должны быть некие величины или понятия, более первичные, чем силовые взаимодействия и молекулярно-структурные свойства самих частиц. К числу таких понятий А.А. Власов относит функцию распределения, которая определяет вероятность местоположения частиц без детализации их внутренней структуры, и информацию, заключенную в уравнении непрерывности для данной функции. Кроме того, эти понятия включают метрические пространственно-временные соотношения, ограничивающие произвол кинематических характеристик среды, тепловые движения частиц и диффузионные явления. Конкретизировать указанные первичные понятия можно, выделив и обобщив экспериментальные данные о росте структур.

В предложенной теории процессы роста относятся к классу инерционных процессов в том смысле, что для их течения не обязательно участие внешних сил. Процессы роста требуют среды с определенными признаками и характеризуются наличием растущей структуры. Внешние силы могут влиять на рост, но он происходит и без их действия. Более того, выдвигается гипотеза, имеющая ключевое значение для теории о том, что законы, управляющие ростом как инерционным процессом, запрещают состояние покоя. Движение при этом должно быть одного из трех возможных видов: движение состояний вещества (например, движение фронта перепада концентраций между средой и растущей структурой), движение самого вещества и, наконец, движение, связанное с изменением метрики пространства-времени. Последний вид является фундаментальной формой движения и, возможно, обязательной для растущей структуры.

На основе изложенных выше положений и гипотез составляются тензорные уравнения движения в четырехмерном римановом пространстве. Решения этих уравнений дают ответы на поставленные выше вопросы, т.е. показывают, каким образом обеспечивается сохранение подобия растущих структур, а также объясняют изменения физических свойств, возникающих у растущих граней.

Следует подчеркнуть, что самым необычным элементом в теории Власова является гипотеза об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации. В ней категория движения выдвигается на один уровень первичности вместе с категориями пространства и времени. По сути, гипотеза допускает выход за рамки плоского пространства-времени.

В настоящей работе мы приводим ряд экспериментальных результатов, имеющих характер артефактов. По нашему мнению, они могут служить косвенным подтверждением гипотезы об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации. Эти артефакты были получены в процессе роста эпитаксиальных пленок и кристаллов феррогранатов посредством наследственных кластеров.

1. Влияние полуупорядоченного слоя на формы движения в процессе кристаллизации

В своей теории А.А. Власов принимает и подтверждает ряд основных предпосылок реального кристаллообразования, в частности: принципиальную роль полуупорядоченного слоя, возникающего у поверхности растущего кристалла, на несколько порядков превышающего молекулярные размеры; объемный, а не поверхностный характер роста кристаллов.

Полуупорядоченный слой, наличие которого подтверждается многочисленными экспериментами, формируется при ассоциации частиц пересыщенной среды, примыкающей к кристаллу. В результате образуются квазикристаллические или жидкоподобные комплексы или кластеры. Они беспорядочно ориентированы, не способны к самостоятельному росту, но могут ориентированно высаживаться на поверхности кристалла, образуя полуупорядоченные слои, которые затем переходят в слои роста. Между ними и, особенно, между ними и кристаллом существуют дальнедействующие силы, проявляющиеся на значительных расстояниях. В газовых средах, растворах и расплавах эти кластеры играют фундаментальную роль на всех стадиях роста кристалла [2].

Следует предположить, что образование полуупорядоченного слоя и квазикристаллических кластеров отразится на формах движения, о которых говорится в гипотезе о законах, запрещающих состояние покоя. Очевидно, что возникновение в кристаллизационной среде квазикристаллических кластеров должно сказываться в большей степени на движениях, связанных с изменениями метрики пространства-времени, чем на двух других формах движения – движении состояния вещества и движении самого вещества. Действительно, при образовании кластеров общая концентрация частиц у поверхности кристалла не изменяется, что, в свою очередь, не приводит к

изменению в движении состояния вещества. В большей степени изменяются кинематические характеристики среды, имеющие отношение к метрике пространства-времени.

Таким образом, можно полагать, что квазикристаллические кластеры, формирующие полуупорядоченный слой у поверхности кристалла, могут выступать в роли некоего опосредованного инструмента, изменяющего метрику пространства-времени в процессе кристаллизации.

2. Кристаллизация посредством наследственных кластеров

Образование квазикристаллических кластеров в результате ассоциации частиц в пересыщенной среде имеет случайный, неконтролируемый характер. Следовательно, предсказать их структуру и поведение невозможно. Это обстоятельство повышает вероятность спонтанной кристаллизации и ухудшения качества получаемых кристаллов. Поэтому при выращивании кристаллов формирование кластеров считается нежелательным явлением и его стараются минимизировать, подбирая оптимальные технологические режимы.

Мы развиваем иной механизм образования квазикристаллических кластеров. Он заключается в том, что квазикристаллические кластеры создаются целенаправленно путем частичной или слабой диссоциации вещества нужного состава, предварительно синтезированного в керамическом виде. Важной особенностью этих кластеров является то, что их структура может быть предсказана. Кроме того, они могут нести наследственную информацию от исходного керамического вещества к растущему кристаллу. Такой информацией являются соотношение между химическими элементами в исходном материале и его структурный мотив. Эти кластеры логично назвать наследственными. Технология кристаллизации посредством наследственных кластеров была реализована на примере жидкофазной эпитаксии и спонтанной кристаллизации редкоземельных феррогранатов [3,4].

Было показано, что, выбирая соответствующие технологические параметры, можно создавать в растворе-расплаве кластеры требуемой структуры, сохраняя необходимую устойчивость кристаллизационной среды к спонтанной кристаллизации. Получаемые при этом эпитаксиальные пленки и кристаллы обладают совершенной кристаллической структурой и улучшенными физическими характеристиками. Так, в пленках, выращенных посредством наследственных кластеров, коэффициенты затухания в 6 раз меньше, а подвижность доменных границ в 10 раз больше, чем в пленках аналогичных составов, полученных из традиционного раствора-расплава, не содержащего наследственных кластеров [5]. Состав пленок не зависит от температуры и скорости роста и соответствует химическому составу исходной керамики. Этот факт указывает на генетическую природу кластеров. С помощью наследственных кластеров был получен новый ферритовый материал, обладающий необычными свойствами [4,6].

3. Артефакты, полученные в процессе кристаллизации посредством наследственных кластеров

Наряду с выявленными особенностями кинетики кристаллизации посредством наследственных кластеров нами получен ряд экспериментальных результатов, которые имеют характер артефактов, так как их нельзя объяснить на основе традиционных представлений о фазообразовании и росте кристаллов.

3.1. Нарушение фазовых равновесий

Диаграммы фазового равновесия (фазовые диаграммы) являются одной из основ материаловедения. Они представляют собой графическое изображение состояний термодинамической системы в пространстве их основных параметров – температуры, давления и состава. Для сложных систем, включающих много фаз и компонентов, построение диаграмм состояния по экспериментальным данным и данным термодинамического моделирования является важнейшим способом предсказания поведения в ходе различных процессов.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма раствор-расплавной композиции $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, традиционно используемой для жидкофазной эпитаксии пленок феррогранатов [7]. Она свидетельствует о том, что в данной системе могут существовать только три фазы – магнетоплюмбит, феррогранат и ортоферрит, причем область феррограната довольно узкая. Руководствуясь этой диаграммой, технологи задают состав раствора-расплава для роста пленок феррограната.

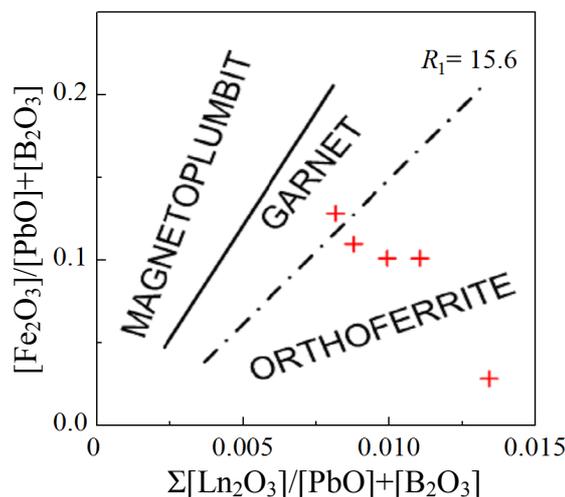


Рис. 1. Псевдодвойная равновесная фазовая диаграмма раствор-расплавной композиции $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значками (+) показаны составы растворов-расплавов, из которых выращивались пленки феррограната посредством наследственных кластеров

Фазовая диаграмма претерпевает существенные изменения, когда в процессе кристаллизации участвуют наследственные кластеры. Как видно из диаграммы, их участие приводит к значительному расширению области су-

ществования феррограната. Фаза феррограната глубоко внедрилась в область ортоферрита, т.е. образование феррограната произошло в той области фазовой диаграммы, где согласно эмпирическим данным и термодинамическим моделям ее быть не должно.

3.2. Увеличение механической прочности пленки

При эпитаксии пленок феррограната необходимо обеспечивать равенство постоянных решеток пленки и подложки. Несоблюдение этого равенства вызывает механические напряжения в пленке. Связь возникающего напряжения с постоянной решеткой подложки a_s и постоянной решетки пленки a_f , т.е. с $\Delta a_0 = a_s - a_f$, определяется следующей формулой [8]:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta a_0}{a_s}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. В гранатовых пленках практически допустимы только значения $\Delta a_0 / a_s \sim 0.2\%$, в противном случае пленка разрушается, и ее рост прекращается.

Из раствора-расплава, содержащего наследственные кластеры, осуществляли эпитаксию пленок состава $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложку $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Постоянная решетки феррограната $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $a_f = 1.2498$ nm, постоянная решетки подложки $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ $a_s = 1.2386$ nm, рассогласование параметров решеток подложки и пленки $\Delta a_0 / a_s \sim 0.9\%$. Следовательно, согласно вышеизложенному рост пленки при этих значениях постоянных решеток исключен, так как рассогласование постоянных решеток пленки и подложки превышает допустимое более чем в четыре раза. Тем не менее происходил устойчивый рост пленки. При этом скорость роста мало отличалась от скорости роста пленок других составов, постоянная решетки которых была близка к постоянной решетки $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Качество полученных пленок зависело от их толщины. При толщинах до 10 μm видимых дефектов в пленках не обнаружено. При увеличении толщины более 10 μm начинает проявляться макроскопическая шероховатость поверхности, возникают трещины и включения микрокристаллов (рис. 2).

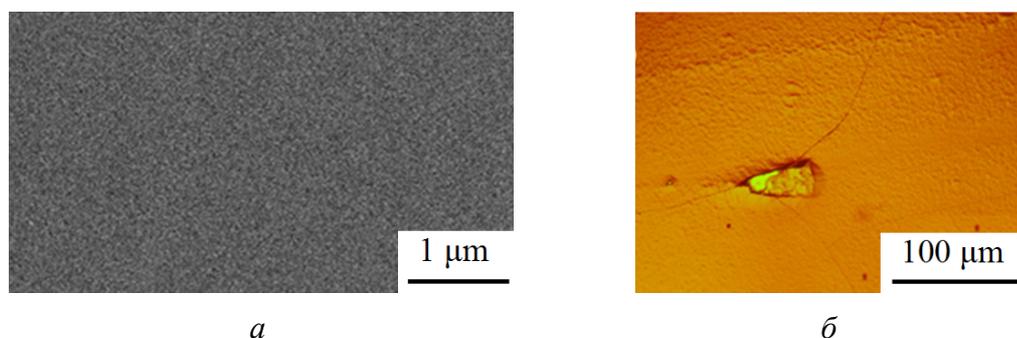


Рис. 2. Изображения поверхностей эпитаксиальных пленок $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной $h = 8$ μm (а) и $h = 15$ μm (б), выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ при рассогласовании параметров решеток подложки и пленки более чем на 0.9%

Итак, в процессе кристаллизации посредством наследственных кластеров непонятным образом существенно повысились прочностные характеристики полученных пленок. Принимая во внимание формулу (1), правомерно утверждать, что произошло увеличение модуля Юнга феррограната.

3.3. Образование кристаллов вне кристаллизационной среды

Для понимания степени уникальности следующего артефакта кратко опишем условия, при которых он был получен.

В процессе жидкофазной эпитаксии подложку погружали в раствор-расплав, который находился в платиновом тигле. Объем раствора-расплава не должен превышать половины тигля. В наших экспериментах высота последнего составляла 50 мм, расстояние от поверхности раствора-расплава до края тигля ~ 30 мм. Во время роста весь объем расплава находился в изотермической зоне. Небольшой температурный градиент (снижение температуры) наблюдался у края тигля, затем по мере удаления от него градиент постепенно увеличивался. В процессе роста наблюдалось незначительное испарение компонентов растворителя, которые в дальнейшем конденсировались на защитной крышке, изолирующей рабочее пространство печи от внешней среды и расположенной примерно на расстоянии 40 см от края тигля. Химический анализ конденсата показал, что он почти на 100% состоял из оксида свинца.

После завершения цикла выращивания серии пленок (примерно 10 образцов) и охлаждения раствора-расплава до комнатной температуры тигель был извлечен из печи. Вся его наружная поверхность была абсолютно чистой, за исключением того, что на ее средней части образовался опоясывающий слой шириной ~ 5 мм, состоящий из агломерата блестящих кристаллов размером 0.1–0.5 мм.

Формирование слоя кристаллического агломерата на внешней поверхности тигля не поддается логическому объяснению, так как этот агломерат не имел контакта с раствором-расплавом. Дальнейшие исследования показали, что агломерат состоит из кристаллов феррограната, ортоферрита и редкой модификации гематита – маггемита (рис. 3). В природных условиях маггемит

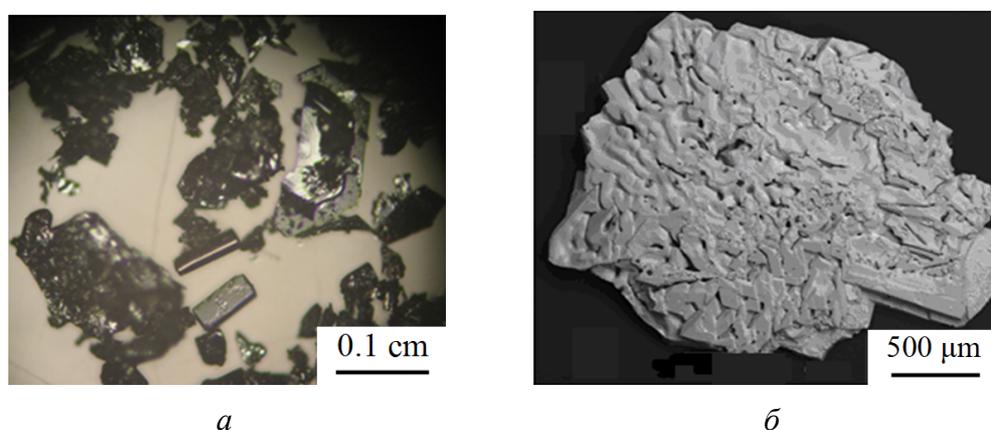


Рис. 3. Кристаллы, образовавшиеся на внешней поверхности платинового тигля: *а* – кристаллы феррограната и ортоферрита, *б* – друза из кристаллов маггемита

очень редко встречается на Земле в виде микрокристаллических включений в магнетите. На Марсе маггемит составляет основу красных песков.

Итак, можно констатировать, что формирование кристаллических структур на внешней поверхности тигля произошло вне кристаллизационной среды без видимых признаков массопереноса. Кроме того, образовалась дополнительная фаза (маггемит), которой согласно фазовой диаграмме (см. рис. 1) в композиции $PbO-V_2O_3-Ln_2O_3-Fe_2O_3$ быть не должно.

Обсуждение

Смещение фазовых равновесий, увеличение модуля упругости и рост кристаллов вне кристаллизационной среды представляют собой артефакты, не имеющие объяснений в рамках классических представлений и теорий. Поэтому для их интерпретации логично обратиться к теории, которая наиболее полно описывает процессы реального кристаллообразования. Таковой является теория роста структур с сохранением их подобия, предложенная А.А. Власовым. Покажем, что из трех форм движения, допускаемых в этой теории, форма движения, связанная с изменением метрики пространства-времени, выступает наиболее вероятной движущей силой, приводящей к возникновению описанных артефактов.

1. Расширение гранатовой фазы. Фазовая диаграмма представляет собой графическое изображение картины термодинамического равновесия в сложной многокомпонентной системе при постоянных температуре и давлении. Каждой фазе на диаграмме соответствует минимум свободной энергии. Это означает, что при определенном соотношении между компонентами система сама «выбирает» свое поле (область на фазовой диаграмме), в которой ей выгодно находиться. Иными словами, данному соотношению между компонентами соответствует только одно положение на диаграмме. Для того чтобы переместиться в другое поле на фазовой диаграмме, необходимо изменить соотношение между компонентами. В нашем случае (см. рис. 1) такими компонентами являются Fe_2O_3 , Ln_2O_3 и $PbO + V_2O_3$. Очевидно, что если из этих компонентов образуются квазикристаллические кластеры, то соотношение между ними не изменится. Это соотношение соответствует фазе ортоферрита (рис. 1). В действительности же в поле ортоферрита кристаллизуется феррогранат, т.е. произошло расширение гранатовой фазы в область ортоферрита. Следовательно, в системе появилась новая, дополнительная форма движения.

Наследственные кластеры в кристаллизационной среде образуются без изменения усредненной по объему исходной концентрации кристаллообразующих компонентов. Движения состояния вещества при этом не происходит. Поэтому, исходя из вышеизложенной гипотезы, дополнительная форма движения может быть связана главным образом с изменением метрики пространства-времени.

2. Увеличение прочности. Прочность реальных твердых тел может быть во много раз меньше прочности, рассчитанной для идеального кристалла.

Это связано с дефектностью их структуры. Можно предположить, что увеличение прочности в нашем случае происходит в результате уменьшения дефектности кристаллической структуры пленок. Однако экспериментально доказано, что метод жидкофазной эпитаксии позволяет выращивать пленки, обладающие практически идеальной кристаллической структурой. Поэтому повышение прочности (увеличение предельно допустимого значения $\Delta a_0/a_s$ с 0.2 до 0.9%) только за счет уменьшения дефектности кристаллической структуры пленок мало вероятно. Очевидно, что рост прочности обеспечивается также и вследствие изменения упругих свойств материала (увеличения модуля Юнга в соотношении (1)). Сила упругости имеет электромагнитную природу, будучи макроскопическим проявлением межмолекулярного взаимодействия.

Следовательно, мы имеем еще один факт, который (наряду с эффектом, открытым Г. Майерсом) свидетельствует об изменении физических свойств в процессе кристаллизации. Очевидно, что движение фронта кристаллизации и массоперенос не могут повлиять на упругие свойства кристалла. Поэтому резонно предположить, что это изменение обусловлено формой движения, связанной с изменением метрики пространства-времени.

Таким образом, можно утверждать, что увеличение прочности пленок феррограната произошло в результате изменения метрики пространства-времени в процессе кристаллизации посредством наследственных кластеров.

3. Рост кристаллов вне кристаллизационной среды. Попытаемся проанализировать все возможные варианты, при которых агломерат из кристаллов мог бы образоваться на внешней поверхности тигля.

Из описанной выше геометрии эксперимента следует, что рост кристаллов на внешней поверхности тигля непосредственно из раствора-расплава исключен. Теоретически возможен еще один механизм, по которому кристаллообразующие компоненты могут оказаться за пределами тигля и осадиться на его внешней поверхности – это конденсация из газовой фазы. Однако анализ химического состава испаряющегося из тигля конденсата показал отсутствие в нем кристаллообразующих компонентов. Кроме того, температурный профиль в месте нахождения тигля вообще исключает возможность конденсации какого-либо вещества на его поверхности, поскольку температура стенок тигля на 10–15°C больше, чем температура ближайших к нему поверхностей, а конвективные потоки направлены вверх от тигля. Можно также предположить гипотетическую возможность, при которой перемещение кристаллообразующих компонентов на внешнюю поверхность тигля происходит в результате воздействия на них физических полей. Однако в печи нет источников электрических полей, а переменное магнитное поле, создаваемое обмоткой нагревательного элемента, чрезвычайно мало.

Таким образом, в описанном эксперименте не выявлено факторов, связанных с движением вещества, или полей, которые бы обусловили образование кристаллов на внешней поверхности тигля. Поэтому логично предположить, что и в этом случае имеет место движение, связанное с изменением метрики пространства-времени.

Выводы

Теория Власова является пока что единственной, логически не противоречивой теорией, которая описывает процессы реального кристаллообразования с сохранением подобия. Поэтому применение для интерпретации полученных артефактов одной из основных гипотез, используемых в этой теории, является вполне обоснованным. Гипотеза об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации посредством наследственных кластеров позволяет, не выходя за рамки физической реальности, приблизиться к пониманию полученных артефактов. В свою очередь, эти артефакты наполняют физическим содержанием гипотезу об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации.

Таким образом, нарушение фазовых равновесий в сложной многокомпонентной системе, увеличение модуля упругости растущего кристалла и рост кристаллов вне кристаллизационной среды могут быть обусловлены особой формой движения, имеющей место в процессе кристаллизации посредством наследственных кластеров. Эта форма движения связана с изменением метрики пространства-времени.

Авторы выражают благодарность В.В. Бурховецкому за помощь в идентификации кристаллов.

1. *А.А. Власов*, Статистические функции распределения, Наука, Москва (1966).
2. *Р.О. Гриздейл*, Теория и практика выращивания кристаллов, Металлургия, Москва (1968), с. 176–189.
3. *Н.И. Мезин, Н.А. Дорошенко, Н.Ю. Старостюк, З.Ф. Кравченко*, ЖТФ **56**, 1230 (1986).
4. *N.I. Mezin, N.Yu. Starostyuk, S.V. Yampolskii*, JMMM **442**, 189 (2017).
5. *Ф.Г. Барьяхтар, А.Ф. Коновалов, Н.И. Мезин, Л.И. Приходько, В.Ф. Шкарь*, УФЖ **32**, 749 (1987).
6. *N.I. Mezin, Yu.I. Nepochatykh, N.Yu. Starostyuk, S.V. Yampolskii*, JMMM **476**, 447 (2019).
7. *T. Hibija*, J. Cryst. Growth **64**, 499 (1983).
8. *A.H. Eschenfelder*, Magnetic Bubble Technology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).

N.I. Mezin, N.Y. Starostyuk

VERIFICATION OF THE HYPOTHESIS ABOUT A CHANGE OF SPACE-TIME METRICS IN THE COURSE OF CRYSTALLIZATION PROCESS

A number of results of artifact character are obtained when studying the process of epitaxial growth of ferrogarnet films by means of inherent clusters. For the purpose of interpretation of the results, the hypothesis of a space-time metrics change in the course of crystallization is involved.

Keywords: liquid-phase epitaxy, clusters, ferrogarnet films, inherent information, phase equilibrium

Fig. 1. Pseudo-double equilibrium phase diagram of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solution-melt composite. Signs (+) mark the compositions of solution-melts used for growing of ferrogarnet films by inherent clusters

Fig. 2. Images of the surfaces of the $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ epitaxial films grown on the $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ substrates with more than 0.9% mismatch between the substrate and the film grids: *a* – film thickness $h = 8 \mu\text{m}$, *b* – film thickness $h = 15 \mu\text{m}$

Fig. 3. Crystals formed on the outer surface of the platinum crucible: *a* – ferrogarnet and orthoferrite crystals, *b* – maghemite druse

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова,
И.К. Носолев, А.В. Малецкий, В.В. Бурховецкий

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2019 года

Исследовано влияние легирования оксидом алюминия на структуру и свойства нанопорошков диоксида циркония и керамики на их основе. Обнаружено, что добавка оксида алюминия предотвращает рост частиц тетрагональной фазы диоксида циркония. Установлено, что зависимости плотности, прочности и модуля упругости имеют вид немонотонных кривых с максимумом при концентрации оксида алюминия в области 1%.

Ключевые слова: нанопорошки, диоксид циркония, керамика, оксид алюминия, механические свойства

Введение

Керамические материалы в настоящее время находят широкое применение во многих областях промышленности, техники и медицины. В связи с этим возрастает необходимость поиска новых видов керамики и улучшения свойств уже имеющихся. Особый интерес вызывают материалы, используемые в медицине в качестве имплантов, протезов и средств для локализованной доставки лекарственных препаратов [1–6]. Кроме того, керамика широко применяется в строительстве и промышленности в качестве теплоизоляционных материалов, которые устойчивы к действию коррозионных сред и не выделяют вредные вещества в процессе эксплуатации [7].

Одним из таких материалов является керамика на основе нанопорошков диоксида циркония, обладающая высокими прочностными характеристиками, устойчивостью к радиации, а также, что немаловажно, высокой степенью биосовместимости. Важный аспект ее применения – возможность варьировать режимы получения, предварительно задавать фазовый состав и, соответственно, искомые физико-механические свойства [8].

Цель настоящей работы – изучение свойств керамических материалов на основе нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y), легированных добавками оксида алюминия Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

Исходные нанопорошки получали химическим методом совместного осаждения из раствора солей при комнатной температуре, поскольку данный метод позволяет достигать большую степень дисперсности и гомогенности нанопорошковой системы в сравнении с механическим смешиванием [9]. В работе синтезированы порошки состава $ZrY + nAl_2O_3$, где $n = 0, 1, 2, 3, 5\%$, их кристаллизацию проводили на воздухе при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h.

Исследование фазового состава порошков и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с получением результатов в оцифрованном виде. Компактирование порошков проводили в стальных пресс-формах путем одноосного прессования при давлении 15 МПа. Полученные компакты обрабатывали в условиях высокого (300 МПа) гидростатического давления и спекали на воздухе при температуре $1500^\circ C$ в течение 30 min. Образцы имели вид балок размерами $4 \times 4 \times 40$ mm.

Значение модуля упругости определяли резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора. Резонатор состоял из пьезокварца, служащего для возбуждения и приема механических колебаний с частотой около 91 kHz, и исследуемого образца. Плотность и пористость измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AXIS. Прочность исследовали методом четырехточечного изгиба на установке промышленного производства Tinius Olsen.

Результаты исследования

Рентгеновские исследования показали наличие в порошках 100% тетрагонального диоксида циркония при концентрации оксида алюминия 2% и более. При концентрации Al_2O_3 0 и 1% обнаружено наличие моноклинной модификации диоксида циркония в количестве 2.9 и 1% соответственно.

Было обнаружено, с ростом концентрации Al_2O_3 до 5% величина ОКР уменьшалась на 40% по сравнению с исходным порошком и составляла 17.8 nm (рис. 1).

Таблица 1

Фазовый состав исследуемой керамики

Образец	Фазовый состав, %
ZrY	7.5K + 92.5T
ZrY + 1% Al_2O_3	6.5K + 93.5T
ZrY + 2% Al_2O_3	6.5K + 93.5T
ZrY + 3% Al_2O_3	7K + 93T
ZrY + 5% Al_2O_3	7K + 93T

Примечание. T, K – соответственно тетрагональный и кубический диоксид циркония.

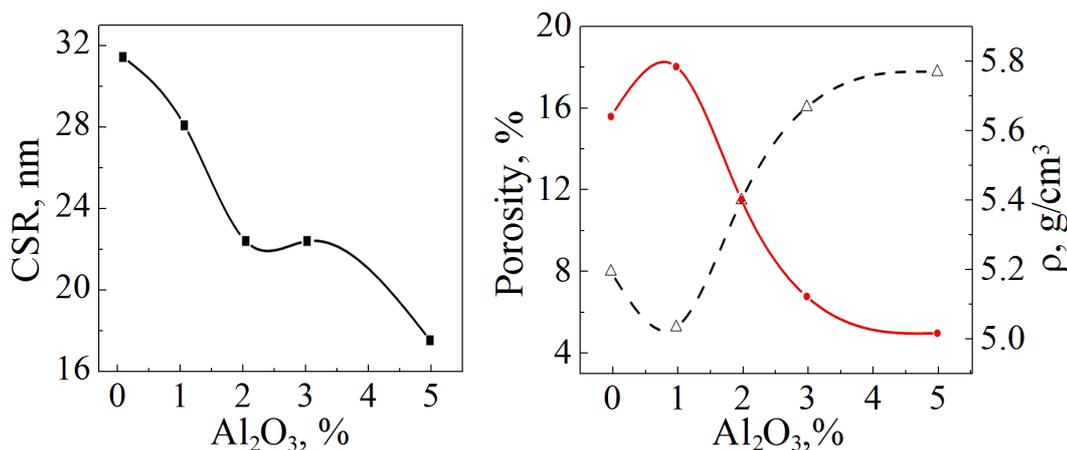


Рис. 1. Изменение размера ОКР с ростом концентрации оксида алюминия, $T = 1000^\circ\text{C}$

Рис. 2. Зависимость плотности (●) и пористости (Δ) керамики от концентрации Al_2O_3

Рентгенофазовый анализ (РФА) спеченных образцов показал (табл. 1), что исследуемая керамика более чем на 90% состояла из тетрагонального диоксида циркония. Кроме того, отмечено образование кубической модификации диоксида циркония (~ 7%).

В зависимости от концентрации оксида алюминия плотность керамики изменялась в диапазоне от 5.8 до 5.0 g/cm^3 , ее максимальное значение имели образцы, легированные 1% Al_2O_3 (рис. 2).

Методом составного пьезоэлектрического вибратора были получены значения резонансных частот и рассчитан модуль упругости в исследуемых образцах (рис. 3,а). Значение модуля упругости в керамике изменялось в диапазоне от 200 до 136.6 GPa. Его максимальное значение также имели образцы, легированные 1% Al_2O_3 .

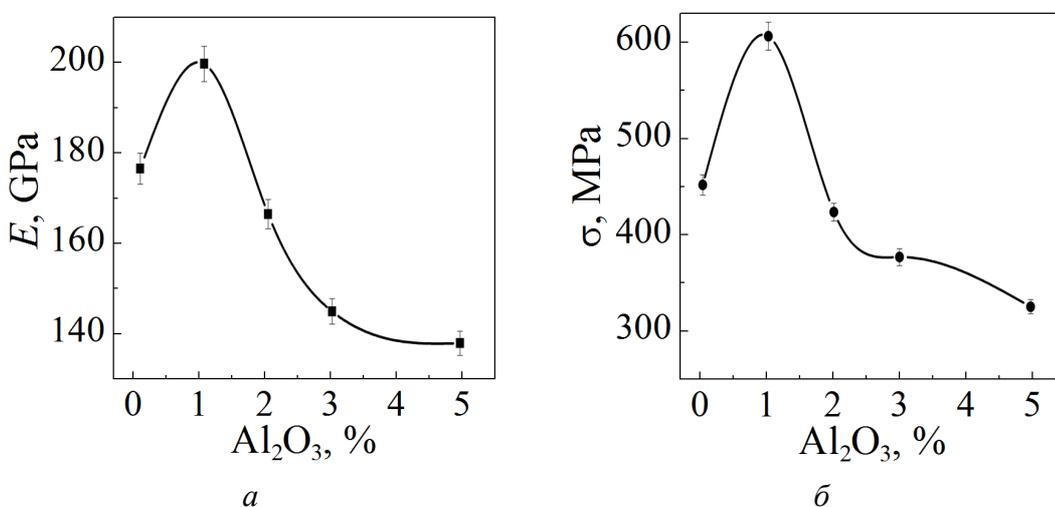


Рис. 3. Зависимости модуля упругости (а) и прочности (б) от концентрации Al_2O_3 в исследуемой керамике, $T = 1500^\circ\text{C}$

Для получения достаточно достоверной статистической картины измерения прочности образцов проводили по 5 раз на образцах, имеющих одинаковую концентрацию оксида алюминия. Прочность исследуемой керамики изменялась в диапазоне от 615 до 315 МПа (рис. 3,б).

Как видно из рис. 2 и 3, максимальные значения плотности, модуля упругости и прочности характерны для образцов, легированных 1% оксида алюминия. С повышением концентрации Al_2O_3 наблюдается резкое ухудшение исследуемых свойств.

Обсуждение результатов

Результаты РФА свидетельствуют о том, что добавка оксида алюминия к порошку стабилизированного диоксида циркония незначительно изменяет его фазовый состав, но предотвращает рост тетрагональной фазы. Согласно работе [10] уменьшение ОКР нанопорошков ZrO_2 обусловлено включением в его решетку катионов Al^{3+} на этапе синтеза сырья, что, как следствие, является препятствием при кристаллизации порошков. Подтверждением данного механизма поведения оксида алюминия являются изменение параметров решетки в нанопорошковой системе с ростом концентрации легирующего оксида (табл. 2), а также его отсутствие в виде свободной фазы при исследовании методом РФА.

Таблица 2

Изменение параметров решетки в нанопорошках диоксида циркония с ростом концентрации оксида алюминия

Состав порошков	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å ³	<i>c/a</i>	<i>I</i> _{max} , mm	
	Å				(004)	(400)
ZrY	5.11397	5.17106	135.24	1.011	31	70
ZrY + 1% Al ₂ O ₃	5.10787	5.17684	135.02	1.014	27	64
ZrY + 2% Al ₂ O ₃	5.10583	5.17923	134.95	1.014	24	64
ZrY + 5% Al ₂ O ₃	5.10535	5.17535	134.98	1.013	19	53

Примечание. *a*, *c* – параметры ячейки, *V* – объем элементарной ячейки, *c/a* – степень тетрагональности, *I*_{max} – максимальная интенсивность.

В соответствии с правилом Вегарда добавка в диоксид циркония вещества с меньшим ионным радиусом ($Al^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ против $Zr^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$) должна линейно снижать параметр кристаллической решетки. Тетрагональная ячейка характеризуется параметрами *a* и *c*, при этом рост одного параметра сопровождается уменьшением другого: добавка Al_2O_3 при соосаждении порошков приводит к возрастанию параметра *c* и снижению параметра *a*, что, в свою очередь, сопровождается повышением степени тетрагональности решетки *c/a*. Так как параметр *a* уменьшается более резко, чем параметр *c*, объем ячейки $V = a^2c$ снижается.

Косвенным доказательством присутствия ионов Al в решетке тетрагонального диоксида циркония является значительное (примерно на 40–60%) уменьшение I_{\max} брэгговских пиков (004) и (400).

Следовательно, в порошках стабилизированного диоксида циркония, полученных методом соосаждения, добавка оксида алюминия приводит к изменению параметров решетки и ее объема. Вышеизложенные факты свидетельствуют об образовании твердого раствора замещения алюминия в оксиде циркония.

Зависимость модуля упругости в исследуемой керамике имеет вид немонотонной кривой с максимумом при содержании 1% Al_2O_3 . Поскольку данная величина была получена методом составного пьезоэлектрического вибратора, она пропорционально зависит от скорости распространения акустической волны в образце:

$$E = \rho c^2,$$

где ρ – плотность образца, c – скорость акустической волны в исследуемом образце.

Таким образом, модуль упругости исследуемой керамики зависит от количества и состояния пор в образце, поскольку они выступают преградой для распространения звуковой волны.

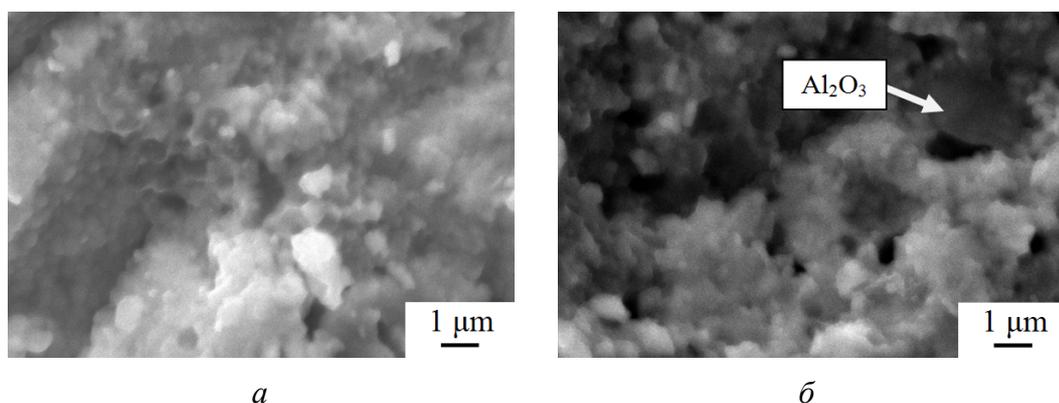


Рис. 4. Структура поверхности излома образцов: *a* – Z3Y + 1% Al_2O_3 , *б* – Z3Y + 2% Al_2O_3 ; $\times 10000$, SEI

Изучение структуры поверхности изломов методом растровой электронной микроскопии показало наличие оксида алюминия на границах зерен (рис. 4, 5). На этапе спекания керамики происходит распределение алюминия по границам зерен диоксида циркония, что приводит к образованию композитной матрицы с включениями оксида алюминия в межзеренном пространстве.

Распределяясь по границам зерен, оксид алюминия при низких (1%) концентрациях улучшает их состояние, что приводит к повышению механических свойств спеченной керамики. Однако экстремальный характер зависи-

мости всех исследованных механических свойств свидетельствует о наличии негативного механизма действия алюминия. В местах тройных и четверных стыков зерен с ростом концентрации легирующего оксида происходит его сегрегация и увеличение пористости, что приводит к ухудшению механических свойств образцов.

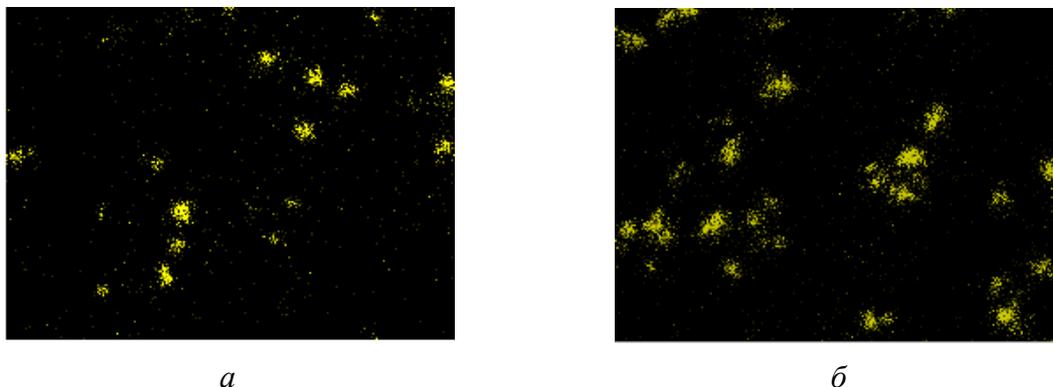


Рис. 5. Качественное распределение оксида алюминия на поверхности излома керамики: *a* – ZrY + 1% Al₂O₃, *б* – ZrY + 2% Al₂O₃

Также следует отметить факт менее резкого снижения значений механических свойств с ростом концентрации легирующего элемента Al₂O₃. При его концентрации 1 и 2% прочность в образцах изменяется более чем на 30%, в то время как при концентрациях 2 и 3% – уже лишь на 11%. Такое же поведение наблюдается на кривых плотности и модуля упругости, а максимальным значениям указанных величин при 1% Al₂O₃ соответствует минимальное значение пористости в керамике. Вероятно, это обусловлено не только образованием пор, но и изменением размеров, формы и их гомогенного распределения в образцах с ростом концентрации Al₂O₃ (рис. 6).

Учитывая совокупность вышеизложенных фактов, можно сделать вывод относительно применения оксида алюминия в качестве легирующего элемента в керамике ZrO₂ на основе нанопорошков. Данный оксид является примером поведения типичной наносистемы, в которой положительный вклад

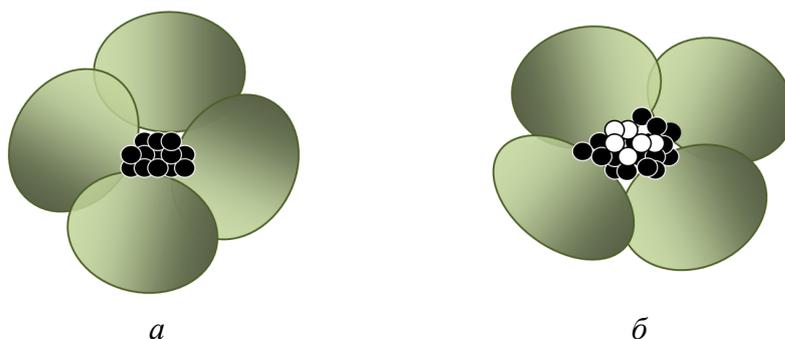


Рис. 6. Схема образования керамического композита ZrY + *n*Al₂O₃: *a* – 1% Al₂O₃, *б* – 5% Al₂O₃; ● – Al₂O₃, ○ – пор

в свойства этой системы и консолидированной среды на ее основе наблюдается при малых концентрациях Al_2O_3 , в то время как увеличение его концентрации приводит к стремительному ухудшению их свойств.

Заключение

1. Обнаружено уменьшение величины ОКР нанопорошковой системы $\text{ZrO}_2 + n\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации Al_2O_3 . Отмечено наличие кубического диоксида циркония в спеченных образцах.

2. Установлены немонотонные зависимости исследуемых механических характеристик керамики с максимумом, который соответствует концентрации Al_2O_3 , равной 1%.

3. В процессе получения керамики можно выделить два этапа: на первом (порошковом) катионы оксида алюминия растворяются в решетке диоксида циркония по типу замещения, тем самым препятствуя росту величины ОКР при кристаллизации, и меняют параметры решетки. На втором этапе за счет существенного различия между катионами Al^{3+} и Zr^{4+} при росте зерен последнего происходит распределение Al_2O_3 на границах зерен керамики при ее спекании.

4. Ухудшение свойств керамики с ростом концентрации оксида алюминия обусловлено его сегрегацией в межзеренном пространстве и, как следствие, увеличением количества пор, изменением их формы и размеров.

1. *K.A. Hing, S.M. Best, K.A. Tanner, W. Bonfield, P.A. Revell*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 663 (1999).
2. *A. Krajewski, A. Ravaglioli, E. Roncari, P. Pinasco, L. Montanari*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **11**, 763 (2000).
3. *W. Paul, C.P. Sharma*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 383 (1999).
4. *L. Vaz, A.B. Lopes, M. Almeida*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 239 (1999).
5. *D. Lio*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **8**, 227 (1997).
6. *M. Itokazu, M. Esaki, K. Yamamoto, T. Tanemori, T. Kasai*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 249 (1999).
7. *И.А. Рыбьев*, Строительное материаловедение, Высшая школа, Москва (2003).
8. *Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова*, ФТВД **27**, № 2, 118 (2017).
9. *I. Danilenko, S. Prokhorenko, T. Konstantinova, L. Ahkozov, V. Burkhovetski, V. Glazunova*, World Journal of Engineering **11**, 9 (2014).
10. *L.M. Navarro, P. Recio, P. Duran*, J. Mater. Sci. **30**, 1931 (1995).

*D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova,
I.K. Nosolev, A.V. Maletskii, V.V. Burkhovetski*

EFFECT OF ALUMINA DOPING ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF ZIRCONIA NANOPOWDERS

The effect of alumina doping on the structure and the properties of zirconia nanopowders and ceramics is studied. It is found that an addition of alumina prevents from the growth

of the particles of tetragonal phase of zirconia. It is registered that the concentration dependences of density, strength and modulus of elasticity are non-monotonic curves with the maxima at the alumina content about 1%.

Keywords: nanopowders, zirconia, ceramics, alumina, mechanical properties

Fig. 1. Alumina concentration dependence of the coherent scattering region, $T = 1000^\circ\text{C}$

Fig. 2. Al_2O_3 concentration dependence of ceramics density (\bullet) and porosity (Δ)

Fig. 3. Al_2O_3 concentration dependence of the modulus of elasticity (a) and strength ($\bar{\sigma}$) in the tested ceramics, $T = 1500^\circ\text{C}$

Fig. 4. Fracture surface of the samples: $a - \text{Z3Y} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - \text{Z3Y} + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $\times 10000$, SEI

Fig. 5. Qualitative distribution of alumina over the fracture surface of the ceramics: $a - \text{Z3Y} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - \text{Z3Y} + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 6. Scheme of formation of the ceramics composite of $\text{Z3Y} + n\text{Al}_2\text{O}_3$: $a - 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $\bigcirc - \text{ZrO}_2$, $\bullet - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\circ - \text{pore}$

PASC: 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.40.Ik, 84.71.Ba, 84.71.Mn

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

СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЙ ТРАНСФОРМАТОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА ОБРАЗЦОВ И СОПРОТИВЛЕНИЯ СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ КОНТАКТОВ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

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

Статья поступила в редакцию 8 октября 2019 года

Приведены расчет и описание конструкции сверхпроводникового трансформатора (СПТ), базирующегося на свойстве сохранения потокосцепления для замкнутой сверхпроводниковой цепи. Трансформатор позволяет бесконтактным способом измерять критический ток образцов типа «ипилька» величиной в несколько килоампер и сопротивление соединительных контактов сверхпроводников величиной менее $10^{-12} \Omega$.

Ключевые слова: сверхпроводниковый трансформатор, индуктивность, взаимная индуктивность, критический ток, коэффициент трансформации, сопротивление соединительного контакта

Для испытания коротких сверхпроводниковых образцов вместо внешнего сильноточкового источника и мощных неэкономичных тоководов в криостат удобно применять СПТ, который способен работать на нулевой частоте (постоянном токе), если его вторичная обмотка является сверхпроводниковой и замкнутой на сверхпроводниковую нагрузку (рис. 1).

Расчет параметров СПТ можно производить на основе анализа переходных процессов [1], но проще использовать свойство сохранения потокосцепления в замкнутой сверхпроводниковой вторичной цепи СПТ, рассматривая процесс ее нагрузки как квазистационарный:

$$I_1 M - I_2 (L_2 + L_{\text{load}}) = 0, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 – токи соответственно первичной и вторичной обмоток СПТ, M – взаимная индуктивность между ними, L_2 и L_{load} – индуктивности соответственно вторичной обмотки и нагрузки.

Коэффициент трансформации СПТ по току

$$K = I_2 / I_1 = M / (L_2 + L_{\text{load}}). \quad (2)$$

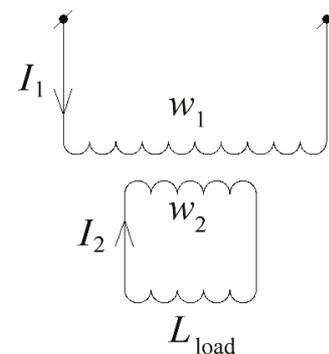


Рис. 1. Электрическая схема сверхпроводникового трансформатора

Для СПТ с магнитным сердечником (магнитопроводом) [2] возмущение потокосцепления вторичной цепи в идеальном случае запишется как

$$\Psi_2 = \Phi w_2 = I_1 w_1 w_2 / R_m, \quad (3)$$

где w_1 и w_2 – количество витков соответственно первичной и вторичной обмоток, R_m – магнитное сопротивление магнитопровода СПТ.

Из свойства сохранения потокосцепления

$$I_1 w_1 w_2 / R_m - I_2 \left[w_2^2 / R_m + L_{\text{load}} \right] = 0 \quad (4)$$

определяется коэффициент трансформации по току

$$K = I_2 / I_1 = w_1 w_2 / \left(w_2^2 + L_{\text{load}} R_m \right). \quad (5)$$

При отсутствии нагрузки и потерь на рассеяние ($L_{\text{load}} = 0$) коэффициент трансформации по току равен отношению количества витков первичной и вторичной обмоток: $K = w_1 / w_2$, однако по мере роста индуктивности нагрузки он может значительно снижаться.

Максимальный ток, который может быть возбужден во вторичной цепи, ограничен индукцией насыщения B_s материала магнитопровода СПТ с площадью поперечного сечения S :

$$I_{\text{max}} = B_s S \omega_2. \quad (6)$$

Испытываемый образец может подключаться последовательно со вторичной обмоткой СПТ. Наличие сопротивления во вторичной цепи снижает эффективность действия трансформатора и максимально достижимое значение тока. Приравняв потери магнитной энергии СПТ с индуктивностью L и током I к тепловыделению в соединительном контакте с сопротивлением R за время t для случая малого снижения тока, получим выражение для затухания тока во вторичной его цепи

$$\Delta I / I = Rt / L. \quad (7)$$

Для испытания короткозамкнутых сверхпроводниковых образцов типа «шпилька» в нулевом магнитном поле был разработан СПТ небольшого размера, который размещался в транспортном гелиевом сосуде Дьюара СТГ-10 или СТГ-25. Конструктивно трансформатор (рис. 2) состоит из цилиндрического магнитопровода 1, магнитного сердечника 2, на котором намотана первичная обмотка 3, состоящая из 100 витков сверхпроводникового провода НТ-50 диаметром 0.1 mm. Вторичная обмотка в виде «шпильки» 4 навешивается на сердечник и вместе с ним вставляется в магнитопровод. Часть петли образца охватывает бесконтактный измеритель тока 5, а нижняя его часть может выполняться вытянутой для размещения участка испытания 6.

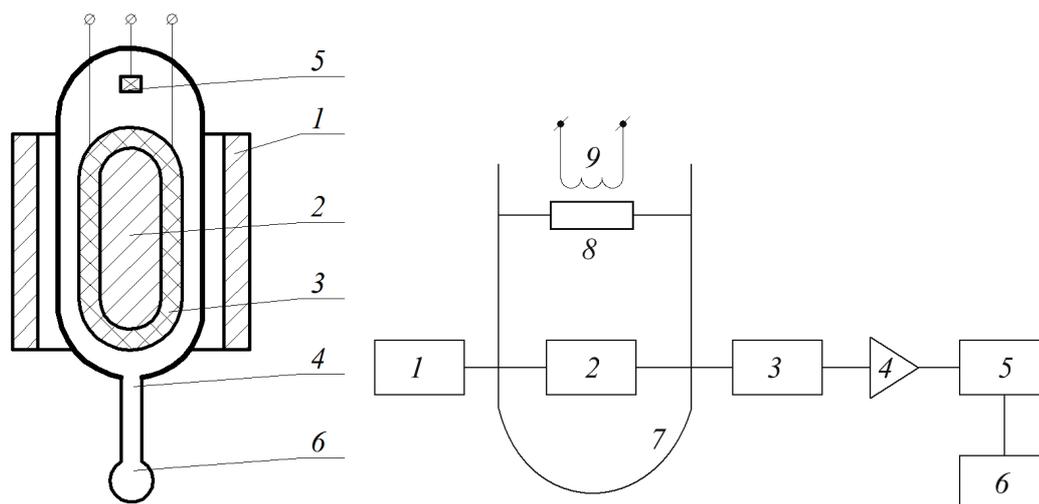


Рис. 2. Схема сверхпроводникового трансформатора: 1 – магнитопровод, 2 – ферромагнитный сердечник, 3 – первичная обмотка, 4 – вторичная обмотка, 5 – измеритель тока, 6 – участок испытания провода

Рис. 3. Блок-схема измерителя тока в образце: 1 – источник тока, 2 – датчик Холла, 3 – компенсатор, 4 – усилитель, 5 – двухкоординатный самописец, 6 – шунт, 7 – испытываемый образец сверхпроводника, 8 – сверхпроводниковый ключ, 9 – нагреватель

При индуктивности нагрузки $L = (2-10) \cdot 10^{-8}$ Н максимальный расчетный ток для образца длиной до 0.15 м $I_{\max} = 0.7-3$ кА. Принцип бесконтактного измерения тока в замкнутой вторичной цепи СПТ основан на измерении магнитного поля вблизи проводника с током, например, датчиком Холла, который имеет линейную характеристику. Блок-схема измерителя приведена на рис. 3. Датчик Холла 2 запитывается током от стабилизированного источника тока 1. Сигнал с датчика, пропорциональный току в образце 7, через компенсатор 3 и усилитель 4 подается на координату y двухкоординатного самописца 5. Одновременно с шунта 6, установленного в первичной цепи СПТ, на координату x самописца поступает сигнал, пропорциональный току в первичной цепи. Сверхпроводниковый ключ 8 с подогревателем 9 используется для запитки и длительной работы вторичной цепи СПТ в короткозамкнутом режиме, например, при определении сопротивления сверхпроводниковых контактов.

Измерения, проведенные в СПТ для образца-«шпильки» из проводника диаметром 0.7 mm марки НТ-50, позволили вычислить коэффициент трансформации. При отношении количества витков в первичной и вторичной обмотках 100:1 он составил 88. Критический ток образца при этом $I_{cr} = 0.60 \pm 0.01$ кА, и насыщения ферромагнитного сердечника СПТ не наблюдалось.

С целью увеличения тока во вторичной цепи СПТ при сохранении его размеров перед замыканием вторичной обмотки сердечник трансформатора предварительно доводили до насыщения в направлении, обратном рабочему, подачей в первичную обмотку трансформатора тока в направлении, проти-

воположном рабочему. Поскольку вторичная обмотка была разомкнута, насыщение сердечника наступало при относительно малом токе в первичной обмотке $-I_1$, который имел направление, противоположное рабочему. После замыкания вторичной обмотки и изменения тока в первичной обмотке от $-I_1$ до $+I_1$ во вторичной обмотке трансформатора наводили ток I_2 , почти в два раза превышающий ток при стандартной запитке СПТ [2].

В том случае, когда необходимо выполнить измерения серии сверхпроводниковых образцов с малыми потерями жидкого гелия, для смены образца не обязательно извлекать из криостата весь трансформатор. Для этого ферромагнитный сердечник СПТ изготавливали составным из двух частей – неподвижной и съемной. Неподвижную часть выполняли с клиновидной прорезью, в которой устанавливали съемную часть сердечника в виде усеченного клина с размещенным на нем образцом. При этом стенки прорези и клина имели одинаковый уклон [3] (рис. 4). Первичную обмотку 1 СПТ устанавливали на неподвижной части сердечника 2, а вторичную обмотку-образец 3 – на съемной части сердечника 4. Кроме того, вторичную обмотку снабжали подогревателем-размыкателем 6 и бесконтактным измерителем тока 5. Подвеска 7 служила для механического крепления съемной части с образцом, а также для извлечения и установки ее в криостат.

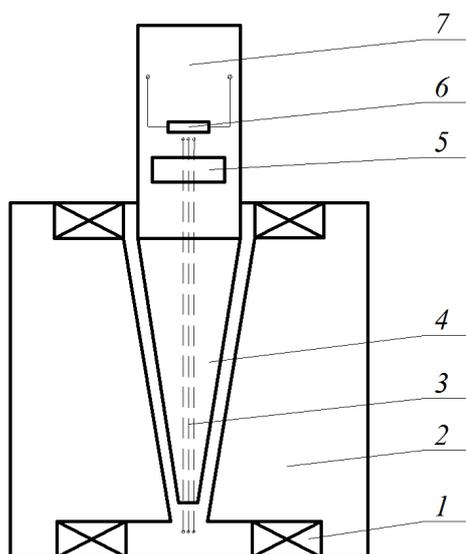


Рис. 4. Общий вид сверхпроводникового трансформатора со съемной частью сердечника: 1 – первичная обмотка, 2 – ферромагнитный сердечник, 3 – вторичная обмотка, 4 – съемная часть сердечника, 5 – бесконтактный измеритель тока, 6 – подогреватель-размыкатель, 7 – подвеска

СПТ работает следующим образом. Первичная обмотка и неподвижная часть сердечника находятся постоянно в криостате с жидким гелием. Вторичную короткозамкнутую обмотку-образец при комнатной температуре устанавливают на съемную часть сердечника и вместе с бесконтактным измерителем тока и подогревателем-размыкателем образца при помощи штанги опускают в криостат до плотной установки клиновидной съемной части в прорезь неподвижной части сердечника и образования замкнутой магнитной цепи. После этого в первичную обмотку трансформатора подают относитель-

но слабый ток, а во вторичной цепи-образце наводят намного больший ток, величину которого измеряют бесконтактным измерителем, например датчиком Холла. Подогреватель образца используют для размыкания и приведения трансформатора в исходное состояние при его многократных испытаниях.

После окончания испытаний образца штангу с разъемной частью сердечника СПТ и образцом извлекают из криостата и производят смену образца.

Измерение малых сопротивлений в короткозамкнутом сверхпроводником образце удобно проводить, контролируя затухание в нем тока. Для возбуждения начального тока в такой цепи можно применить СПТ, в котором эта цепь образует короткозамкнутую вторичную обмотку.

Сопротивление короткозамкнутой вторичной сверхпроводниковой обмотки трансформатора, обусловленное, например, неидеальным контактом между ее выводами, вызывает затухание в ней тока со временем, которое определяется выражением

$$I_t = I_0 \exp(-Rt/L), \quad (8)$$

где R – сопротивление контакта, L – индуктивность вторичной обмотки с учетом влияния сердечника СПТ.

Экспериментально было установлено, что при токе во вторичной короткозамкнутой обмотке СПТ величиной 40 А и ее индуктивности 10^{-6} Н затухание тока в течение 10^4 с отсутствует. Это позволило оценить величину остаточного сопротивления сварного контакта, которая составила менее 10^{-12} Ω.

Таким образом, разработанная методика испытания сверхпроводников в виде замкнутых образцов с использованием СПТ малых размеров и с большим (~ 100) коэффициентом трансформации позволяет бесконтактным способом измерять критический ток величиной в несколько килоампер, а также сопротивление соединительных контактов сверхпроводников величиной менее 10^{-12} Ω.

1. *Е.Я. Казовский, В.П. Карцев, В.И.Шахтарин*, Сверхпроводящие магнитные системы, Наука, Ленинград (1967).
2. *В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.Г. Терещенков, Л.Н. Горностаева, В.Н. Богин*, Способ запитки сверхпроводящего трансформатора, А.с. 635818 СССР, М.Кл. Н О1 L 39/14, Н О1 F 39/00.
3. *В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.Г. Терещенков, Л.Н. Горностаева*, Устройство для испытания сверхпроводников, А.с. 673093 СССР, М.Кл. Н О1 L 39/24, УДК 537.312 (088.8)

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk, L.N. Prokof'eva

SUPERCONDUCTING TRANSFORMER FOR THE MEASUREMENT OF THE CRITICAL CURRENT AND THE RESISTANCE OF THE JOINT CONTACTS IN SUPERCONDUCTORS

The design and the calculations of a superconducting transformer (SCT) based on the concept of conserved flux linkage in a closed superconducting chain are reported. The

transformer allows touchless measurement of the critical current of a few kA in magnitude in the pin-shaped samples and the resistance of the joint contacts less of $10^{-12} \Omega$ in superconductors.

Keywords: superconducting transformer, inductance, mutual inductance, critical current, coefficient of transformation, resistance of a joint contact

Fig. 1. Electrical scheme of the superconducting transformer

Fig. 2. Scheme of the superconducting transformer: 1 – magnetic circuit, 2 – ferromagnetic core, 3 – primary coil, 4 – secondary coil, 5 – current meter, 6 – zone of the circuit testing

Fig. 3. Flow chart of the current meter: 1 – current supply, 2 – Hall probe, 3 – compensator, 4 – amplifier, 5 – two-coordinate recorder, 6 – shunt, 7 – tested superconducting sample, 8 – superconducting key, 9 – heater

Fig. 4. General view of the superconducting transformer with the detachable part of the core: 1 – primary coil, 2 – ferromagnetic core, 3 – secondary coil, 4 – detachable part of the core, 5 – touchless current meter, 6 – heater-disconnector switch, 7 – support

Авторский указатель за 2019 год

Krasnyuk I.B. Slow periodic oscillations in hypothalamic-pituitary-adrenal axis.....	3	102
Абдулвагидов Ш.Б. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	48
Алибеков А.Г. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	48
Аликин Д.О. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	48
Артемов А.Н. Статистические свойства динамических систем, контактирующих с логистическим термостатом.....	2	72
Барбашов В.И., Чайка Э.В. Особенности ионной проводимости керамики SeSZr при полиморфном фазовом переходе $c \leftrightarrow \beta$ под нагрузкой.....	2	48
Барбашов В.И., Чайка Э.В. Проводимость пленок на основе поливинилового спирта.....	3	116
Беличко Д.Р., Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Носолев И.К., Малецкий А.В., Бурховецкий В.В. Влияние легирования оксидом алюминия на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков диоксида циркония.....	4	108
Бойло И.В. Частотная зависимость гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита.....	2	87
Бурховецкий В.В. (см. Беличко Д.Р.).....	4	108
Бурховецкий В.В. (см. Окунев В.Д.).....	3	73
Бутько В.Г., Гусев А.А. Запрещенная зона «узких» углеродных нанотрубок.....	3	140
Вальков В.И., Головчан А.В., Коледов В.И., Митюк В.И., Грибанов И.Ф., Запорожец В.Д., Тодрис Б.М. Стимулирование магнитным полем и давлением магнитных фазовых переходов первого рода беспорядок–беспорядок и беспорядок–порядок в гелимагнетиках системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$	3	5
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	2	115
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	3	131
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	4	116
Варюхин Д.В. (см. Федюк Д.О.).....	1	121
Василенко Н.И. (см. Дрипан П.С.).....	1	91
Васильев С.В. (см. Коваленко О.В.).....	4	27
Васильев С.В. (см. Лимановский А.И.).....	2	5
Волков Г.А., Выюненок Ю.Н., Хлопков Е.А. О влиянии скорости охлаждения на формоизменение кольцевых силовых элементов из никелида титана во время прямого мартенситного превращения.....	1	78

Волкова Г.К. (см. Беличко Д.Р.)	4	108
Вьюненко Ю.Н. (см. Волков Г.А.)	1	78
Вьюненко Ю.Н. (см. Хлопков Е.А.)	4	65
Гаджиалиев М.М. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	48
Гладковский С.В. (см. Эфрос Б.М.)	3	39
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.)	3	5
Горбенко Е.Е. (см. Пилипенко Е.А.)	1	64
Грибанов И.Ф. (см. Вальков В.И.)	3	5
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.)	3	140
Дрипан П.С., Шажко Я.В., Василенко Н.И. Оценка усилий за- прессовки анкеров в горный массив	1	91
Дьяченко Т.А. (см. Окунев В.Д.)	3	73
Жихарев И.В. (см. Мурга В.В.)	1	104
Жихарев И.В. (см. Николаенко Ю.М.)	2	110
Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Захаров А.Ю., Томашевская Е.Ю. Аномальное поведение структурного параметра порядка при пла- стической деформации кручением	2	14
Запорожец В.Д. (см. Вальков В.И.)	3	5
Запорожец В.Д. (см. Терехов С.В.)	3	65
Захаров А.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	2	14
Захвалинский В.С. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	48
Изотов А.И., Кильман Г.В., Сироткин В.В., Шалаев Р.В. Воз- действие отжига на характер проводимости углеродных пленок, легированных никелем	1	127
Кильман Г.В. (см. Изотов А.И.)	1	127
Коваленко О.В., Васильев С.В., Лимановский А.И., Ткач В.И. Влияние скорости нагрева на кинетику кристаллизации металли- ческого стекла $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$	4	27
Коледов В.И. (см. Вальков В.И.)	3	5
Константинова Т.Е. (см. Беличко Д.Р.)	4	108
Корнеев А.С. (см. Николаенко Ю.М.)	2	110
Кравченко А.В. (см. Стариков Г.П.)	3	122
Курушкин Д.В. (см. Хлопков Е.А.)	4	65
Лимановский А.И. (см. Коваленко О.В.)	4	27
Лимановский А.И., Саяпин В.Н., Ткаченко В.М., Свиридова Е.А., Парфений В.И., Васильев С.В., Терехов С.В., Ткач В.И. Кон- солидация методом кручения под высоким давлением ленточных образцов алюминиевых сплавов с аморфной и кристаллической структурами	2	5
Лихтенштейн И.Я. (см. Шемченко Е.И.)	2	63
Лукьянченко А.П. (см. Малашенко В.В.)	4	18
Малашенко В.В., Малашенко Т.И., Лукьянченко А.П. Дина- мика дислокаций в условиях высокоскоростной пластической деформации функциональных материалов	4	18
Малашенко Т.И. (см. Малашенко В.В.)	4	18
Малецкий А.В. (см. Беличко Д.Р.)	4	108

Маренкин С.Ф. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	48
Мезин Н.И., Старостюк Н.Ю. Верификация гипотезы об изменении метрики пространства-времени в процессе кристаллизации	4	97
Мельник Т.Н. (см. Стариков Г.П.).....	1	95
Мельник Т.Н. (см. Стариков Г.П.).....	3	122
Мельникова Н.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	48
Метлов Л.С. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	2	14
Метлов Л.С. Флуктуационные и шумовые эффекты в различных физических системах	1	28
Мирошниченко С.В. Деформируемость металла при реверсивном выдавливании. Часть I. Влияние неравномерности напряженного состояния заготовки на дефектообразование	3	31
Митюк В.И. (см. Вальков В.И.).....	3	5
Мурга В.В., Жихарев И.В., Юрьев С.А. Повышение эффективности воздушного охлаждения электродвигателя с полым ротором.....	1	104
Мухин А.Б. (см. Николаенко Ю.М.).....	2	110
Николаенко Ю.М., Корнеевец А.С., Мухин А.Б., Жихарев И.В. Особенности работы магнетронной приставки ВУП-5М на постоянном токе.....	2	110
Николаенко Ю.М., Корнеевец А.С., Эфрос Н.Б., Бурховецкий В.В., Решидова И.Ю. Влияние элементного состава пленочной структуры на оценку толщины пленки по данным энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350	4	59
Новиков А.О., Шестопалов И.Н. Шахтные исследования деформирования массива, вмещающего выработки с комбинированной рамно-анкерной крепью	1	110
Носолев И.К. (см. Беличко Д.Р.).....	4	108
Окунев В.Д., Дьяченко Т.А., Бурховецкий В.В. 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	3	73
Остропико Е.С. (см. Хлопков Е.А.).....	4	65
Парфений В.И. (см. Лимановский А.И.)	2	5
Пермяков В.В. (см. Таряник Н.В.).....	2	115
Пилипенко Е.А., Троицкая Е.П., Горбенко Е.Е. Фононы и энергия нулевых колебаний в сжатом кристаллическом неоне	1	64
Пирмагомедов З.Ш. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	48
Подрухин А.А. (см. Стариков Г.П.).....	1	95
Прокофьева Л.Н. (см. Таряник Н.В.)	4	116
Прокофьева Л.Н. (см. Федюк Д.О.).....	1	121
Прохоров А.А., Черныш Л.Ф., Прохоров А.Д. Основное состояние иона Tb^{3+} в ванфлековских парамагнетиках $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{VO}_3)_4$	2	40

Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.)	2	40
Прохоров И.Ю. Протонные мембраны и суперкислоты	2	98
Риль А.И. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	48
Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г., Мельникова Н.В., Степанова Е.А., Аликин Д.О., Захвалинский В.С., Риль А.И., Маренкин С.Ф., Пирмагомедов З.Ш. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики $Cd_3As_2 + MnAs$	4	48
Самолетов А.А. Конфигурационная температура термостата и эргодичность схемы Нозе–Хувера	4	65
Саяпин В.Н. (см. Лимановский А.И.)	2	5
Свиридова Е.А. (см. Лимановский А.И.)	2	5
Сироткин В.В. (см. Изотов А.И.)	1	127
Соловьева Л.Н. (см. Эфрос Б.М.)	1	84
Стариков Г.П., Юрченко В.М., Мельник Т.Н., Подрухин А.А. Кинетика фильтрации и выделения метана на поверхность при прекращении ведения работ в угольных шахтах	1	95
Стариков Г.П., Юрченко В.М., Мельник Т.Н., Худолей О.Г., Кравченко А.В. Активация диффузии метана в угле под воздействием изменяющихся механических и термодинамических параметров пласта	3	122
Старостюк Н.Ю. (см. Мезин Н.И.)	4	97
Степанова Е.А. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	48
Таряник Н.В. (см. Федюк Д.О.)	1	121
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О. Коррекция однородности магнитного поля сверхпроводникового соленоида	3	131
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Пермьяков В.В. Повышение стабильности магнитного поля соленоида с помощью короткозамкнутых сверхпроводниковых контуров	2	115
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Прокофьева Л.Н. Сверхпроводниковый трансформатор для измерения критического тока образцов и сопротивления соединительных контактов сверхпроводников	4	116
Терехов С.В. (см. Лимановский А.И.)	2	5
Терехов С.В. Границы термической устойчивости аморфного материала. II. Субрегулярная совокупность фаз	4	40
Терехов С.В. Размытый фазовый переход в аморфном сплаве $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$: термодинамика фаз и кинетика кристаллизации	2	24
Терехов С.В., Запорожец В.Д. Границы термической устойчивости аморфного материала. I. Взаимодействие фаз в приближении среднего поля	3	65
Ткач В.И. (см. Коваленко О.В.)	4	27
Ткач В.И. (см. Лимановский А.И.)	2	5

Ткаченко В.М. (см. Лимановский А.И.).....	2	5
Годрис Б.М. (см. Вальков В.И.).....	3	5
Токий В.В. (см. Токий Н.В.).....	2	56
Токий Н.В., Токий В.В. Распределение электрических зарядов при терминальном гидратировании поверхности (111) пластины кубического диоксида циркония	2	56
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	2	14
Троицкая Е.П. (см. Пилипенко Е.А.)	1	64
Тукмаков Д.А. Численное моделирование движения и отражения ударных волн высокой интенсивности в неоднородной среде	4	18
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	1	84
Тютенко В.С. (см. Эфрос Б.М.)	3	39
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	2	115
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	3	131
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	4	116
Федюк Д.О., Варюхин Д.В., Прокофьева Л.Н., Таряник Н.В. Сверхпроводниковый соленоид для спектрометра ЯМР широких линий на 300 МГц.....	1	121
Ханаев В.М. (см. Хлопков Е.А.).....	4	65
Хлопков Е.А. (см. Волков Г.А.).....	1	78
Хлопков Е.А., Ханаев В.М., Курушкин Д.В., Остропико Е.С., Вьюненко Ю.Н. Прочностные характеристики сварных проводочных образцов из сплава Ti–55.42 wt% Ni.....	4	65
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	4	73
Худолей О.Г. (см. Стариков Г.П.)	3	122
Чайка Э.В. (см. Барбашов В.И.)	2	48
Чайка Э.В. (см. Барбашов В.И.)	3	116
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	1	5
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	3	47
Черныш Л.Ф. (см. Прохоров А.А.).....	2	40
Шажко Я.В. (см. Дрипан П.С.)	1	91
Шалаев Р.В. (см. Изотов А.И.)	1	127
Шелест В.В., Христов А.В. Связь калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом и их роль в термодинамике устойчивости равновесного фазового состояния системы.....	4	73
Шелест В.В., Червинский Д.А. Применение исчисления дифференциальных форм в термодинамике. III. Нетривиальные способы решения основного уравнения термодинамики методами исчисления внешних дифференциальных форм.....	1	5
Шелест В.В., Червинский Д.А. Применение исчисления дифференциальных форм в термодинамике. IV. Калориметрия в свете исчисления внешних дифференциальных форм.....	3	47
Шемченко Е.И., Лихтенштейн И.Я. Некоторые особенности морфологии поверхности наноструктурных пленок нитрида углерода, легированных оксидом европия.....	2	63
Шестопалов И.Н. (см. Новиков А.О.)	1	110

Эфрос Б.М., Гладковский С.В., Эфрос Н.Б., Тютенко В.С. Термомеханическая обработка сталей с метастабильным аустенитом.....	3	39
Эфрос Б.М., Соловьева Л.Н., Эфрос Н.Б., Тютенко В.С. Термомеханическая обработка стареющих аустенитных хромоникелевых сталей.....	1	84
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.)	1	84
Эфрос Н.Б. (см. Эфрос Б.М.)	3	39
Юрченко В.М. (см. Стариков Г.П.)	1	95
Юрченко В.М. (см. Стариков Г.П.)	3	122
Юрьев С.А. (см. Мурга В.В.)	1	104

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

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

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

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

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

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

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

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

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

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

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *Т.Н. Алехова*
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 24.12.2019 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.23. Уч.-изд. л. 11.46. Тираж 100 экз. Зак. № 261. Цена свободная.