


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 30
3 2020

Содержание

<i>ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.</i> Особенности формирования бозе-эйнштейновского конденсата экситонов в кристаллах с дефектами	5
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Кинетика упорядочения при ограничении диффузией.....	17
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А.</i> Сравнение формализма исчисления внешних дифференциальных форм с методом якобианов	33
<i>КРАСНЮК И.Б., МЕЛЬНИК Т.Н., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Нестандартная версия теоремы Романенко–Шарковского для простого логистического отображения.....	37
<i>ШАПОВАЛОВ В.В., ШАПОВАЛОВ В.А., ВАЛЬКОВ В.И., ШАВРОВ В.Г., КОЛЕДОВ В.В., СЛУЖБИН Ю.А., ПОТАПСКАЯ О.Н.</i> Самоорганизация монокристалла шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ и распределение в нем $3d^3$ -ионов хрома.....	49
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н., ТЕБЕНЬКОВ А.В., АЛИКИН Д., ГАДЖИАЛИЕВ М.М.</i> Релаксационные эффекты в гранулированных структурах $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ и $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ при высоких давлениях	63

<i>ПРОХОРОВ А.А., ЧЕРНЫШ Л.Ф., ПРОХОРОВ А.Д.</i> Сверхтонкая структура спектра ЭПР иона Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{VO}_3)_4$	71
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., ЭФРОС Н.Б., КОРНЕЕВЕЦ А.С., ФЕДЮК Д.О.</i> Особенности изменения физических характеристик пленочной структуры $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ в процессе термообработки на воздухе	79
<i>ЯКОВЧЕНКО А.В., СНИТКО С.А., ПИЛИПЕНКО В.В., ИВЛЕВА Н.И.</i> Математическая модель процесса прокатки колец.....	87
<i>ЯКОВЧЕНКО А.В., СНИТКО С.А., ПИЛИПЕНКО В.В., ИВЛЕВА Н.И.</i> Метод расчета силы в радиальном очаге деформации при прокатке колец	103
<i>ВАРЮХИН Д.В., ТАРЯНИК Н.В., ПРОКОФЬЕВА Л.Н., ФЕДЮК Д.О.</i> Устойчивый бесконтактный подвес сверхпроводникового соленоида в криостате	114
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>ИЗОТОВ А.И., СИРОТКИН В.В., КИЛЬМАН Г.В., ШАЛАЕВ Р.В.</i> Получение наноструктурных композитов в условиях сверхкритического флюида	121

Contents

<i>ZAVOROTNEV Yu.D., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., TOMASHEVSKAYA E.Yu.</i> Features of formation of Bose-Einstein condensate of excitons in defect-containing crystals	5
<i>TEREKHOV S.V.</i> Kinetics of ordering under diffusion constraint	17
<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A.</i> Comparison of the formalism of external differential forms calculus and the method of Jacobians.....	33
<i>KRASNYUK L.B., MELNIK T.N., YURCHENKO V.M.</i> Non-standard version of Romanenko–Sharkovsky theorem for a simple logistic mapping	37
<i>SHAPOVALOV V.V., SHAPOVALOV V.A., VALKOV V.I., SHAVROV V.G., KOLEDON V.V., SLUZHBIN Yu.A., POTAPSKAYA O.N.</i> Self-organization of the single-crystal spinel of $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ and the distribution of $3d^3$ -ions of chromium	49
<i>SAIPULAEVA L.A., MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N., TEBEN'KOV A.V., ALIKIN D., GADJALIEV M.M.</i> Relaxation effects in granular structures of $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ and $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ under high pressures	63

<i>PROKHOROV A.A., CHERNYSH L.F., PROKHOROV A.D.</i> Super-fine structure of EPR spectrum of Er^{3+} in the crystals of $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	71
<i>NIKOLAENKO Yu.M., EFROS N.B., KORNIEVETS A.S., FEDYUK D.O.</i> Features of changes in the physical characteristics of the film structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ in the course of heat treatment in air.....	79
<i>YAKOVCHENKO A.V., SNITKO S.A., PILIPENKO V.V., IVLEVA N.I.</i> Mathematical model of the ring rolling process.....	87
<i>YAKOVCHENKO A.V., SNITKO S.A., PILIPENKO V.V., IVLEVA N.I.</i> Method for calculating of the force in the radial deformation zone during rolling of rings	103
<i>VARYUKHIN D.V., TARYANIK N.V., PROKOF'EVA L.N., FEDYUK D.O.</i> Stable contactless suspender of a superconducting solenoid in a cryostat.....	114
SHORT MESSAGES	
<i>IZOTOV A.I., SIROTKIN V.V., KILMAN G.V., SHALAEV R.V.</i> Production of nanostructured composites under supercritical fluid conditions	121

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

Ю.Д. Заворотнев¹, В.В. Румянцев¹, С.А. Федоров¹, Е.Ю. Томашевская²

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКОГО КОНДЕНСАТА ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

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

²Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

Статья поступила в редакцию 13 апреля 2020 года

Исследована возможность появления экситонного бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) в модельной неидеальной решетке молекулярного кристалла. Проведен соответствующий анализ спектра экситонных возбуждений. В рамках приближения виртуального кристалла (ПВК) выполнено численное моделирование зависимости химпотенциала от концентрации структурных дефектов и на этой основе изучены особенности появления экситонного конденсата в неидеальной системе. Показано, при каких условиях возможно появление БЭК светлых и темных экситонов.

Ключевые слова: экситон, бозе-эйнштейновский конденсат, химический потенциал, структурные дефекты, приближение виртуального кристалла

Введение

С появлением мощных источников когерентного излучения оказалось возможным создавать в кристаллах плотности экситонов порядка $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этом случае существенными становятся их коллективные состояния, в частности образование БЭК. Пионерами в изучении БЭК экситонов является группа С.А. Москаленко [1,2]. Из результатов исследований по обнаружению экситонного конденсата в различных кристаллах, которые ведутся на протяжении 50 лет [3–8], следуют два фундаментальных вывода: 1) БЭК образуется при некоторых критических плотностях экситонов в кристалле; 2) ширина линии люминесценции (одного из способов обнаружения экситонного конденсата) должна быть бесконечно узкой. Важно отметить также то обстоятельство, что экситон является не элементарным, а составным бозоном и время жизни этих квазичастиц чрезвычайно мало. Последнее в меньшей степени относится к экситонам Ванье–Мотта и в большей – к короткоживущим (светлым) экситонам Френкеля. Дополнительно к названным существуют и другие затруднения в образовании БЭК, часть из которых рассматривается в данной работе.

До настоящего времени БЭК экситонов изучался без учета структурных дефектов в кристаллах. Однако сегодня в связи с созданием новых функцио-

нальных материалов появляется возможность путем введения в исследуемую систему определенных дефектов добиваться необходимого изменения ее энергетической структуры и, следовательно, значительных изменений оптических свойств, обусловленных перенормировкой энергетического спектра соответствующих квазичастиц. Одной из важнейших характеристик конденсата является химический потенциал, величина которого определяет сдвиг частоты рассеянных волн в нелинейных оптических процессах [9]. Отметим, что химический потенциал БЭК экситонов, в отличие от соответствующей величины для газов [10], не равен нулю, поскольку экситоны конденсируются в возбужденное состояние (минимум дисперсионной ветви). Особый интерес представляет изучение БЭК экситонов в неидеальных системах и особенностей зависимости химпотенциала от концентрации структурных дефектов.

В последнее время появились работы, в которых рассматриваются экситоноподобные (типа экситонов Френкеля) электромагнитные возбуждения [11] в неидеальных пористых цепочках и квазидвумерных структурах с порами, а также исследуются экситоны Френкеля и поляритоны в подобных структурах, содержащих квантовые точки [12–14]. Авторами [11–14] представлена общая схема расчета спектра квазичастичных возбуждений неидеальной системы со случайным распределением структурных элементов. Расчет предполагает нахождение полюсов конфигурационно-усредненной резольвенты соответствующего гамильтониана [15], что может быть выполнено лишь в рамках некоторого приближения, определяемого спецификой исследуемой системы. Распространенным методом расчета квазичастичных состояний в неупорядоченных средах является ПВК [15], которое позволяет устанавливать особенности и трансформацию спектров элементарных возбуждений, обусловленную изменением концентрации дефектов в несовершенных структурах. Усредненная резольвента в ПВК равна резольвенте усредненного гамильтониана. В дальнейшем используем именно это приближение для расчета и анализа спектра экситонных возбуждений и особенностей зависимости химпотенциала от концентрации структурных дефектов исследуемой неидеальной решетки.

1. Теоретическая модель

Рассмотрим подробнее случай конденсации экситонов малого радиуса (экситонов Френкеля), которые возникают, например, в молекулярных кристаллах. Соответствующий математический аппарат описания данных возбуждений представлен в работе [16]. В ней показано, каким образом следует переходить от операторов рождения и уничтожения, определяющих возбуждения в изолированных молекулах, к экситонным операторам. Экситоны Френкеля подчиняются статистике Паули, однако при относительно малых плотностях эти квазичастицы можно считать бозонами, и, следовательно, возможно достижение экситонного конденсата [16].

Рассмотрим неидеальный топологически упорядоченный молекулярный кристалл с примитивной решеткой в модели неподвижных молекул [16]. Для расчета перенормированного спектра экситонного конденсата с взаимодействием между экситонами в гамильтониане электронной подсистемы данной структуры в узельном представлении в одноуровневой модели и приближении Гайтлера–Лондона следует оставить лишь следующие слагаемые [17,18]:

$$H = H_2 + W_3 + W_4, \quad (1)$$

где

$$H_2 = \sum_n E_n B_n^+ B_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \langle 0f | W_{nm} | f0 \rangle B_n^+ B_m \equiv \sum_n E_n B_n^+ B_n + \sum_{n,m} Q_{2nm} B_n^+ B_m, \quad (2)$$

$$W_3 = \sum_{n,m} \langle f0 | W_{nm} | ff \rangle B_n^+ B_n B_m \equiv \sum_{n,m} Q_{3nm} B_n^+ B_n B_m, \quad (3)$$

$$W_4 = \sum_{n,m} \langle ff | W_{nm} | ff \rangle B_n^+ B_m^+ B_n B_m \equiv \sum_{n,m} Q_{4nm} B_n^+ B_m^+ B_n B_m. \quad (4)$$

Здесь n и m – номера узлов; f – номер возбужденного уровня, на котором формируется БЭК; W_{nm} – оператор кулоновского взаимодействия между молекулами, находящимися в узлах n и m соответственно; B_n^+ , B_n – бозе-операторы рождения и уничтожения f -го возбуждения на узле n ; E_n – энергия возбуждения молекулы, находящейся в n -м узле. Поскольку экситоны Френкеля подчиняются статистике Паули и лишь приближенно являются бозе-частицами, в выражении (1) должны присутствовать четырехчастичные слагаемые, обусловленные кинематическим взаимодействием и описывающие взаимодействие конденсата с надконденсатными квазичастицами [16]. В настоящей работе рассматривается случай $T = 0$, надконденсатные экситоны отсутствуют и, следовательно, соответствующими слагаемыми можно пренебречь.

Матричные элементы оператора кулоновского взаимодействия [17,18] имеют вид

$$Q_{2nm} \sim \langle f0 | W_{nm} | 0f \rangle \sim \langle f | P_n | 0 \rangle \langle 0 | P_m | f \rangle, \quad (5)$$

$$Q_{3nm} \sim \langle f0 | W_{nm} | ff \rangle \sim \langle f | P_n | f \rangle \langle 0 | P_m | f \rangle, \quad (6)$$

$$Q_{4nm} \sim \langle ff | W_{nm} | ff \rangle \sim \langle f | P_n | f \rangle \langle f | P_m | f \rangle, \quad (7)$$

где P_n – оператор дипольного момента молекулы n -го узла. Если учитывать взаимодействие только между конденсатными экситонами, то матричный элемент $\langle 0 | P_m | f \rangle$, входящий в Q_{2nm} (5) и Q_{3nm} (6), будет отличен от нуля только для дипольно-разрешенных состояний (светлые экситоны). Дополни-

тельное ограничение накладывает множитель $\langle f | P_m | f \rangle$ в правой части (6) и (7). Он отличен от нуля только в кристаллах, у которых куб векторного представления содержит полносимметричное представление или (что то же самое) квадрат векторного представления содержит векторное представление. Примерами могут служить кристаллы с точечными группами симметрии C_{3V} , C_{4V} , T и т.д. Ясно, что в кристаллах с центром инверсии этот матричный элемент будет равен нулю. Следовательно, в таких кристаллах $W_3 = W_3 = 0$, $Q_3 = Q_4 = 0$ и экситоны БЭК являются невзаимодействующими.

Если изучается БЭК дипольно-запрещенных (темных) экситонов, то матричный элемент $\langle 0 | P_m | f \rangle = 0$, а слагаемое четвертого порядка существенно только для состояний, квадрат неприводимых представлений которых содержит векторное представление. Такая ситуация возможна лишь в низкосимметричных кристаллах, у которых одна из компонент вектора преобразуется по полносимметричному представлению. В высокосимметричных кристаллах темные экситоны БЭК являются невзаимодействующими.

В дальнейшем для описания неидеальной структуры используем приближение ПВК. Таким образом, гамильтониан исследуемой системы H необходимо заменить на конфигурационно-усредненный гамильтониан \bar{H} . Полагая также, что данный кристалл является двухкомпонентным (т.е. исследуемая структура варьируется по составу), величины E_n , Q_{2nm} , Q_{3nm} , Q_{4nm} в (1) следует заменить выражениями [15]:

$$E_n \rightarrow \bar{E}_n = \sum_{v=1}^2 c_v E^{(v)}, \quad Q_{2(3,4)nm} \rightarrow Q_{2(3,4)nm} = \sum_{v=1}^2 \sum_{\lambda=1}^2 c_v Q_{2(3,4)nm}^{(v,\lambda)} c_\lambda, \quad \sum_{v=1}^2 c_v = 1, \quad (8)$$

где c_v – концентрация молекул v -го сорта, $E^{(v)}$ – энергия возбуждения молекулы данного сорта, $Q_{2(3,4)nm}^{(v,\lambda)}$ – величины, соответствующие энергии взаимодействия молекулы v -го сорта в узле n с молекулой λ -го сорта в узле m . В отличие от идеальной исследуемая структура имеет разупорядочение по составу, и поэтому гамильтониан (1) не является трансляционно-инвариантным.

Одна из методик получения спектра квазичастичных возбуждений неидеальной системы со случайным распределением структурных элементов состоит в нахождении полюсов конфигурационно-усредненной резольвенты соответствующего гамильтониана [16]. Последняя является трансляционно-инвариантной, и, значит, соответствующий спектр элементарных возбуждений можно характеризовать волновым вектором \mathbf{k} , а соответствующий гамильтониан имеет вид: $\bar{H} = \bar{H}_2 + \bar{W}_3 + \bar{W}_4 = \sum_{\mathbf{k}} H(\mathbf{k})$. Слагаемое \bar{H}_2 диагона-

лизуется путем преобразования Боголюбова–Тябликова. В итоге получаем экситонный гамильтониан в k -пространстве, в котором происходит конденсация квазичастиц в состояние $\mathbf{k} = 0$. Поскольку состояние БЭК экситонов при $\mathbf{k} = 0$ является макроскопически заполненным, в гамильтониане можно

оставить только взаимодействие между конденсатными квазичастицами. В итоге получаем

$$\begin{aligned} H(\mathbf{k}=0) &= E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k}=0) B^+(\mathbf{k}=0) B(\mathbf{k}=0) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{V}} Q_3(c_1, c_2, \mathbf{k}=0) B^+(\mathbf{k}=0) B(\mathbf{k}=0) B(\mathbf{k}=0) + \\ &+ \frac{1}{V} Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k}=0) B^+(\mathbf{k}=0) B^+(\mathbf{k}=0) B(\mathbf{k}=0) B(\mathbf{k}=0). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь

$$E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k}=0) = \bar{E}_n(c_1, c_2) + 2Q_2(c_1, c_2, \mathbf{k}=0),$$

где

$$\begin{aligned} Q_{2(3,4)}(c_1, c_2, \mathbf{k}=0) &= \left[\sum_n \bar{Q}_{2(3,4)nm}(c_1, c_2) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \right]_{\mathbf{k}=0}, \\ B(\mathbf{k}=0) &= \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n B_n \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \right]_{\mathbf{k}=0}, \end{aligned} \quad (10)$$

E_{ex} – энергия экситона молекулярного кристалла в приближении ПВК; $B^+(\mathbf{k}=0)$, $B(\mathbf{k}=0)$ – операторы рождения и уничтожения конденсатных экситонов; $Q_2(c_1, c_2, \mathbf{k})$ – фурье-образ матрицы резонансного межмолекулярного взаимодействия; $Q_{3(4)}(c_1, c_2, \mathbf{k}=0)$ – фурье-образы матриц, описывающих 3(4)-частичные взаимодействия между конденсатными экситонами; N – число элементарных ячеек в объеме V ; $\mathbf{r}_{nm} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$, $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_m$ – векторы решетки.

Для нахождения спектра системы воспользуемся методом функций Грина (ФГ) [16]. Запаздывающую M -частичную ФГ (M – число конденсатных экситонов) вычислим с учетом слагаемых гамильтониана третьего и четвертого порядков по экситонным операторам:

$$D_M(t) = -i \left\langle T \left[\tilde{B}_0^M(t) \tilde{B}_0^{+M}(0) \right] \right\rangle_{\bar{H}_0 + \bar{W}_3 + \bar{W}_4}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{B}_0(t) = e^{i(\bar{H}_0 + \bar{V}_3 + \bar{V}_4)t} B(\mathbf{k}=0) e^{-i(\bar{H}_0 + \bar{W}_3 + \bar{W}_4)t}.$$

С целью облегчения расчетов предположим, что $\bar{W}_4 \ll \bar{W}_3$. Тогда можно провести расчет в два этапа: на первом – учесть слагаемое \bar{W}_3 , а на втором – \bar{W}_4 . Для учета слагаемых третьего порядка сначала вычислим одночастичную ФГ в лестничном приближении, как показано на рис. 1. В ω -представлении соответствующее уравнение Дайсона для ФГ с учетом трехчастичных слагаемых гамильтониана имеет вид ($\hbar = 1$):

$$D^{(3)} = \frac{1}{\omega - E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} + \frac{1}{\omega - E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} \cdot \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{V(\omega - 2E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0))} D^{(3)}. \quad (12)$$

Отсюда

$$D^{(3)} = \frac{\omega - 2E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{(\omega - E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0))(\omega - 2E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)) - \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{V}}. \quad (13)$$

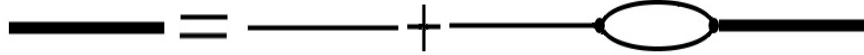


Рис. 1. Графическое представление уравнения Дайсона для вычисления спектра при учете трехчастичного взаимодействия. Сплошная линия – ФГ конденсатного экситона при отсутствии взаимодействия, жирная сплошная – ФГ с учетом трехчастичного взаимодействия

Корни знаменателя определяют энергетический спектр системы. Из соотношения (13) следуют выражения для энергетических уровней E_1 , E_2 , соответствующих двум состояниям системы:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) - \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}, \\ E_2 &= 2E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая (12)–(14), для M -частичной ФГ получаем уравнение Дайсона

$$\begin{aligned} D_M^{(3)} &= \frac{1}{\omega - ME_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} + \\ &+ \frac{M^2 Q_3^2}{V(\omega - ME_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0))(\omega - (M+1)E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0))} D_M^{(3)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Корни этого уравнения дают спектр БЭК:

нижняя ветвь –

$$E_M^{(1,3)}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) = ME_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) - \frac{M^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}, \quad (16)$$

верхняя ветвь –

$$E_M^{(2,3)}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) = (M+1)E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + \frac{M^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}. \quad (17)$$

Пользуясь методом неопределенных коэффициентов, запишем M -частичную ФГ в виде

$$D_M^{(3)} = - \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) M^2}{VE_{\text{ex}}^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) \left[\omega - (M+1) E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) - \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) M^2}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} \right]} +$$

$$+ \frac{VE_{\text{ex}}^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) M^2}{VE_{\text{ex}}^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) \left[\omega - M E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + \frac{Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) M^2}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} \right]}. \quad (18)$$

С учетом только нижайшего уровня $E_M^{(1)}$ и с использованием преобразования

$$B(\mathbf{k} = 0) = A\tilde{B} = \left(\frac{VE_{\text{ex}}^2 + Q_3^2 M^2}{VE_{\text{ex}}^2} \right)^{1/2} \tilde{B} \quad (19)$$

гамильтониан конденсатных экситонов можно записать в виде

$$H = H'_0 + W'_4 = \frac{E_M^{(1,3)}}{N} \tilde{B}_0^+ \tilde{B}_0 + \frac{\bar{Q}_4}{V} \tilde{B}_0^+ \tilde{B}_0^+ \tilde{B}_0 \tilde{B}_0, \quad (20)$$

где

$$\bar{E}_M^{1,3} = A^2 E_M^{1,3}, \quad \bar{Q}_4 = A^4 Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0).$$

Для вычисления ФГ с учетом четырехчастичного слагаемого

$$\tilde{D}_M(t) = -i \left\langle T \tilde{B}^M(t) \tilde{B}^{+M}(t) \right\rangle_{H'_0 + W'_4} \quad (21)$$

просуммируем графически последовательность (21) в ω -представлении. Эта задача легко решается методом уравнений движения. Известно [16], что операторы в представлении Гейзенберга подчиняются уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{B}(t)}{\partial t} = [\tilde{B}(t), H'_0 + W'_4], \quad (22)$$

поэтому, используя явный вид H'_0 (20), получаем

$$i \frac{\partial \tilde{B}(t)}{\partial t} = \frac{E_M^{(1,3)}}{N} \tilde{B}(t) + [\tilde{B}(t), W'_4]. \quad (23)$$

Непосредственное вычисление дает

$$[\tilde{B}_0, W'_4] = \frac{2\bar{Q}_4}{V} \tilde{B}_0^+ \tilde{B}_0 \tilde{B}_0. \quad (24)$$

Дифференцируя ФГ (21) по времени и используя выражения (23) и (24), имеем

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - E_M^{(1,3)} - \frac{\bar{Q}_4}{V} M(M-1) \right] D_M^{(4)}(t) = N! \delta(t). \quad (25)$$

Записывая (25) в ω -представлении и вычисляя полюса $D_M^{(4)}(\omega)$, получаем явные выражения для энергий M -частичной системы экситонного конденсата:

нижняя ветвь –

$$E_M^{(1,4)}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) = MA^2 E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) - \frac{M^2 A^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} + \\ + M(M-1) \frac{A^4 Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{V}, \quad (26)$$

верхняя ветвь –

$$E_M^{(2,4)}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) = (M+1)A^2 E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + \frac{M^2 A^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{VE_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} + \\ + M(M-1) \frac{A^4 Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{V}. \quad (27)$$

Химический потенциал исследуемой неидеальной структуры имеет вид:

для нижайшего уровня –

$$\mu_1 = E_{M+1}^{(1,4)} - E_M^{(1,4)} = A^2 E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) - \\ - \frac{A^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} \left(2n + \frac{1}{V} \right) + 2A^4 Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)n, \quad (28)$$

для верхнего уровня –

$$\mu_2 = E_{M+1}^{(2,4)} - E_M^{(2,4)} = 2A^2 E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0) + \\ + \frac{A^2 Q_3^2(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)}{E_{\text{ex}}(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)} \left(2n + \frac{1}{V} \right) + 2A^4 Q_4(c_1, c_2, \mathbf{k} = 0)n, \quad (29)$$

где $n = M/V$ – плотность частиц в конденсате. Из (28) и (29) следует, что в случае светлых экситонов слагаемые гамильтониана третьего порядка энергии квазичастиц на нижнем уровне системы понижают, а слагаемые четвертого порядка – повышают, т.е. ответственны за притяжение и отталкивание квазичастиц. Если вклад слагаемых третьего порядка больше, то образование конденсата невозможно и формируются экситонные капли. В случае темных экситонов слагаемые третьего порядка вклада в энергию не дают, и образование конденсата возможно. При наличии слагаемых третьего порядка возможно появление конденсата светлых экситонов на верхнем энергетическом уровне, поскольку эти слагаемые ответственны за отталкивание. Статистические условия возникновения БЭК бозе-частиц рассматривались во многих работах (см., напр., [7]).

Необходимо отметить, что выводы, сделанные в данном разделе, применимы и для двумерной подсистемы, а также для упомянутых выше систем с порами и квантовыми точками.

2. Результаты и обсуждение

Детально исследуем зависимость химического потенциала от концентрации компонент, а также от разницы их характеристик. Рассмотрение выполним для конкретного случая двухкомпонентной неидеальной системы с концентрациями элементов соответственно c_1 и c_2 . Таким образом, подставляя выражения (8) в (28), с учетом $V \rightarrow \infty$ ($A=1$) получим следующее соотношение для химпотенциала:

$$\mu_1(c_1, c_2) = \sum_{i=1}^2 c_i \left(E^{(i)} + 2 \sum_{j=1}^2 Q_2^{ij} c_j \right) - \frac{2 \left(\sum_{i,j=1}^2 c_i Q_3^{ij} c_j \right)^2}{\sum_{i=1}^2 c_i \left(E^{(i)} + 2 \sum_{j=1}^2 Q_2^{ij} c_j \right)} n + 2 \sum_{i,j=1}^2 c_i Q_4 c_j n, \quad (30)$$

где

$$Q_{2(3,4)}^{ij} = \left[\sum_n Q_{2(3,4)nm}^{ij} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \right]_{\mathbf{k}=0}.$$

Условием образования конденсата является наличие отталкивающего взаимодействия между квазичастицами. Характер экситон-экситонного взаимодействия отражают второе и третье слагаемые в (30). При этом БЭК экситонов возможен лишь в случае, когда их сумма положительна. В случае темных экситонов в кристаллах без центра инверсии второе слагаемое отсутствует, а поскольку третье всегда положительное, то БЭК оказывается возможным. Появление БЭК в случае светлых экситонов обуславливается «конкуренцией» второго и третьего слагаемых в (30). Зависимости этих слагаемых от концентраций c_1 и $c_2 = 1 - c_1$ параболические, однако характеристики парабол различны. Поэтому возможны ситуации, при которых для определенных значений параметров и концентраций знак суммарного взаимодействия может меняться на противоположный. В силу этого возможны различные условия образования БЭК.

Ситуация 1. Численное моделирование проведем для тех же значений параметров исследуемой структуры, что и в работах [19,20]:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 4.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad E^{(2)} = 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}; \\ Q_2^{11} &= 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_2^{22} = 3.1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_2^{12} \approx Q_2^{21} = 3.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}; \\ Q_3^{11} &= 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_3^{22} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_3^{12} \approx Q_3^{21} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}; \\ Q_4^{11} &= 0.4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_4^{22} = 0.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, \quad Q_4^{12} \approx Q_4^{21} = 0.1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

На рис. 2, I приведены кривые, соответствующие данной ситуации (параметры модели указаны выше), когда при малых концентрациях взаимодействие экситонов отрицательное (притяжение), что приводит к образованию «капель», а при больших – положительное (отталкивание), и появляется возможность возникновения БЭК экситонов.

Ситуация 2. При другом наборе параметров [19,20]:

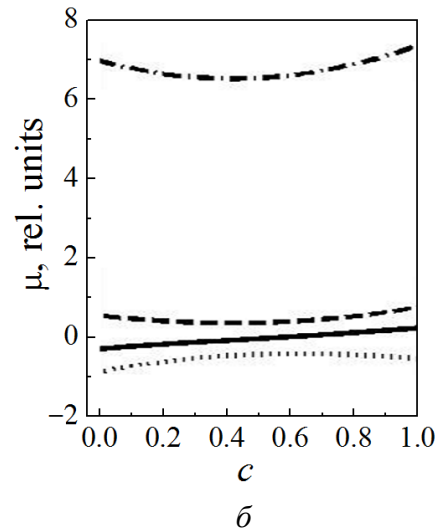
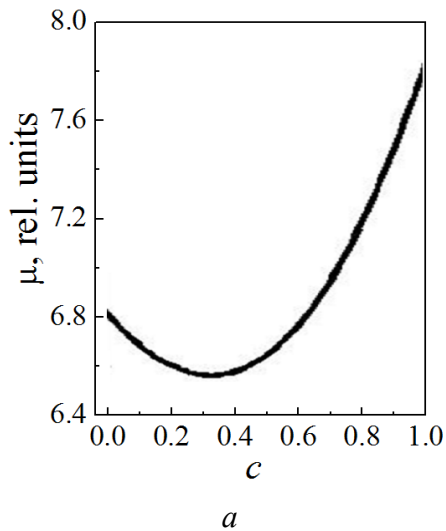
$$E^{(1)} = 4.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad E^{(2)} = 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1};$$

$$Q_2^{11} = 3.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_2^{22} = 3.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_2^{12} \approx Q_2^{21} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1};$$

$$Q_3^{11} = 2.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_3^{22} = 2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_3^{12} \approx Q_3^{21} = 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1};$$

$$Q_4^{11} = 0.4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_4^{22} = 0.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_4^{12} \approx Q_4^{21} = 0.1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1},$$

I



II

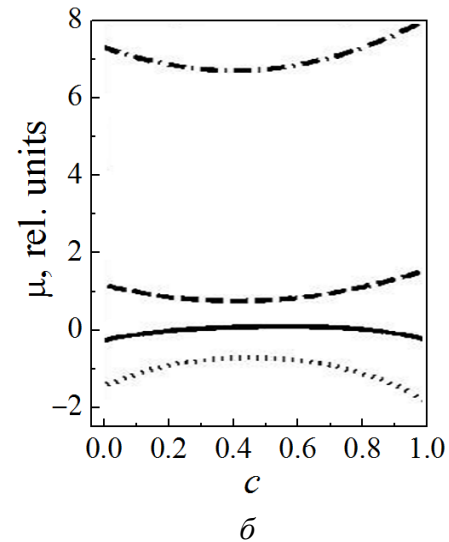
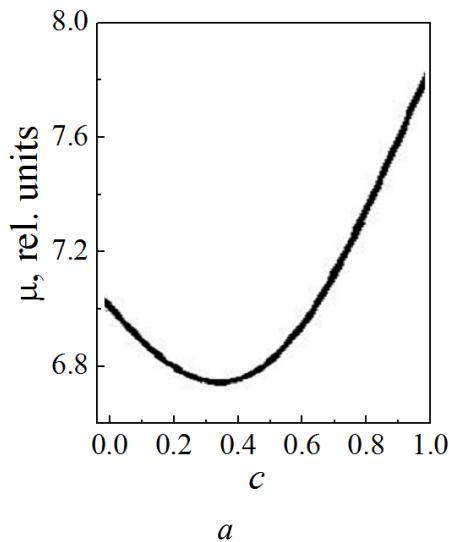


Рис. 2. Зависимости химического потенциала $\mu(c) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для описанных в тексте ситуаций 1(I) и 2 (II): а – от концентрации c_1 ($c_2 = 1 - c_1$) структурных компонент; б – от концентрации первого (---), второго (···) и третьего (---) слагаемых (30); сплошная линия – сумма второго и третьего слагаемых (30)

как показано на рис. 2,II, образуются БЭК экситонов для промежуточных значений концентрации структурных дефектов. Причем в случае предельных значений концентрации имеет место притяжение и возникновение БЭК экситонов невозможно. Следует учесть, что если распределение компонент в кристалле неоднородно, то в обоих случаях возможно появление хаотических пространственно разделенных областей с БЭК экситонов (БЭК экситонных «капель»), между которыми находятся запрещенные области. Отметим, что этот вывод справедлив при произвольных значениях концентраций n , поскольку оба слагаемые имеют одинаковую зависимость от плотности.

Если в кристалле слагаемое третьего порядка доминирует, то БЭК светлых экситонов на нижнем уровне невозможен при любых концентрациях составляющих элементов. В то же время возможен БЭК на верхнем уровне, однако существенным фактором становится время жизни квазичастиц. Темные экситоны могут конденсироваться, но поскольку они не способны люминесцировать, то их наблюдение затруднено. Для обнаружения таких состояний необходимо применять другие методики, в частности рассматривать нелинейные оптические процессы с участием БЭК [8,9].

Заключение

Использование приближения виртуального кристалла для численного моделирования с последующим анализом спектра экситонных возбуждений и особенностей зависимости химпотенциала от концентрации структурных дефектов исследуемой неидеальной решетки молекулярного кристалла позволило изучить возможности появления экситонного БЭК в модельной неидеальной структуре. Показано, при каких условиях возможно возникновение БЭК светлых и темных экситонов. Полученные результаты представляют интерес для интерпретации экспериментальных данных при получении соответствующих оптических характеристик.

1. С.А. Москаленко, Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов, Штиинца, Кишинев (1970).
2. S.A. Moskalenko, D.W. Snoke, Bose–Einstein Condensation of Excitons: And Biexcitons and Coherent Nonlinear Optics with Excitons, Cambridge University Press (2000).
3. И.Х. Акопян, Е.Ф. Гросс, Б.С. Разбурин, Письма в ЖЭТФ **12**, 366 (1970).
4. Y. Kato, T. Goto, T. Fuji, M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **36**, 169 (1974).
5. V. Shahnazaryan, O. Kyriienko, I.A. Shelykh, Phys. Rev. **B91**, 085302 (2015).
6. A. Kogar, M.S. Rak, S. Vig, A.A. Husain, F. Flicker, Young Il Joe, L. Venema, G.J. MacDougall, T.C. Chiang, E. Fradkin, J. van Wezel, P. Abbamonte, Science **358**, 1314 (2017).
7. M. Combescot, R. Combescot, F. Dubin, Rep. Prog. Phys. **80**, 066501 (2017).
8. Yu.D. Zavorotnev, V.V. Rumyantsev, O.Yu. Popova, Journal of Photonic Materials and Technology **4**, 39 (2018).
9. Ю.Д. Заворотнев, Л.Н. Овандер, Известия РАН. Серия физическая **69**, 984 (2005).
10. А.Г. Сотников, К.В. Середа, Ю.В. Слюсаренко, ФНТ **43**, 172 (2017).
11. V. Rumyantsev, S. Fedorov, K. Gumennyk, M. Sychanova, A. Kavokin, Sci. Rep. **4**, 6945 (2014).

12. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, ФТТ **59**, 741 (2017).
13. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, D.A. Gurov, A.V. Kavokin, Superlattices Microstruct. **120**, 642 (2018).
14. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Yu.A. Paladyan, Physica **B571**, 296 (2019).
15. Дж. Займан, Модели беспорядка, Мир, Москва (1982).
16. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
17. В.М. Агранович, М.Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, Наука, Москва (1978).
18. Ю.Д. Заворотнев, Л.Н. Овандер, Нелинейные оптические эффекты в молекулярных кристаллах, Норд-Пресс, Донецк (2005).
19. Л.Н. Овандер, УФН **86**, 3 (1965).
20. Yu.D. Zavorotnev, L.N. Ovander, Phys. Status Solidi **68**, 443 (1975).
21. А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, Москва (1962).
22. Yu.D. Zavorotnev, O.Yu. Popova, Journal of Photonic Materials and Technology **1**, 10 (2015).

Yu.D. Zavorotnev, V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, E.Yu. Tomashevskaya

FEATURES OF FORMATION OF BOSE-EINSTEIN CONDENSATE OF EXCITONS IN DEFECT-CONTAINING CRYSTALS

Possible formation of exciton Bose-Einstein condensate (BEC) in a model non-ideal lattice of a molecular crystal is studied. The related analysis of the spectrum of excitonic excitations has been carried out. Within the framework of virtual crystal approximation (VCA), structural defect concentration dependence of the chemical potential is modeled and the features of the emergence of exciton condensate in a non-ideal system are studied on this basis. The conditions of the emergence of BEC of dark and bright excitons are demonstrated.

Keywords: exciton, Bose-Einstein condensate, chemical potential, structural defects, virtual crystal approximation

Fig. 1. Presentation of Dyson equation for calculation of the spectrum with account of the three-body interaction. Solid line is Green function of condensate exciton without an interaction, bold solid line is Green function with account of the three-body interaction

Fig. 2. Chemical potential $\mu(c) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in the cases 1 (I) and 2 (II) described in the text: a – dependence on the concentration of the structural components $c_1 (c_2 = 1 - c_1)$; b – dependence on the concentration of the first term (---), the second (···) and the third one (---) (30); solid line is the sum of the second term and the third one (30)

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

С.В. Терехов

КИНЕТИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ДИФфуЗИЕЙ

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

Статья поступила в редакцию 22 мая 2020 года

Исследованы способы описания процесса упорядочения, лимитируемого диффузией. Получены решения кинетических уравнений в рамках разных моделей массопереноса. Установлено, что при постоянном значении коэффициента «диффузии» параметра порядка в модели Фика–Онзагера рост кристаллитов в стационарных и нестационарных условиях существенно различается. Найдено автомодельное решение гауссовского типа для диффузионного уравнения в нестационарном случае упорядочения частиц. Оно демонстрирует стремление параметра порядка к нулевому значению, что соответствует достижению скоростью кристаллизации максимальной величины. Показано, что в неравновесной системе не изменяется закон действующих масс, а пренебрежение взаимным влиянием фаз эквивалентно отсутствию учета локальных областей со смешанными фазовыми состояниями. Случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать идеальный, регулярный или другой раствор фаз в аморфной среде. При описании эволюции реальных неупорядоченных систем необходимо учитывать не только выполнение закона действующих масс, но и зависимости кинетических коэффициентов от сродства фаз. Продемонстрирована возможность применения гиперкомплексных функций (кватернионов) для анализа необратимых явлений в системах с отсутствием порядка. Отмечено, что при моделировании кинетики кристаллизации в металлических стеклах модель Колмогорова не учитывает «диффузию» параметра порядка.

Ключевые слова: объемная доля, параметр порядка, фазовое превращение, химический потенциал, сродство, температура, аморфная среда

Введение

Описание кинетики кристаллизации в аморфных сплавах базируется на модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами [1–5] (модель КДМА). Однако в этом теоретическом построении не учитываются лимитирование процесса упорядочения в расположении частиц необратимыми явлениями (диффузия по законам Фика, теплопроводность по закону Фурье и др.), а также возникновение периодических движений (колебания, волны) переноса физических величин (см., напр., [6]). В работах [7–9] с учетом результатов [10–14] была предпринята попытка построения термодинамической модели кристаллизации в аморфном сплаве при наличии в системе локально-равновесных областей. Автором [7] было получено выражение для эффективного

коэффициента диффузии при использовании идеи, аналогичной рождению зародыша новой фазы в неограниченной материнской матрице [15, с. 84–88]. В этих работах не была изучена кинетика изменения параметра порядка (например, разности объемных долей двух сосуществующих фаз), который является критерием изменений состояния аморфного сплава в целом. Кроме того, в формулировке задачи не учитывалась асимметрия в реакциях обмена и диффузионных потоков между контактирующими фазами.

Коллективная перестройка термодинамической системы может сопровождаться колебаниями характеристик неравновесного образца и распространением волн вещества (см., напр., [6,16,17]). Появление автоколебаний в аморфном сплаве возможно, в частности, на первоначальной стадии зародышеобразования: рождение и растворение зародышей кристаллической фазы докритического размера имеет спонтанный, но периодический характер. Для изучения этого явления, а также возможного появления «волн» упорядочения применяется неклассическая кинетика. В ее основе лежат полученные ранее уравнения для гиперкомплексных функций [18–23].

Целью данной работы является исследование сценариев процесса упорядочения, ограниченного диффузией, в неравновесной системе. Названия моделям даны автором в честь ученых, внесших существенный вклад в идейную составляющую рассматриваемой проблемы.

1. Кинетическая область линейных законов: модель Фика–Онзагера

Повышение температуры аморфного образца (или времени выдержки сплава при фиксированной температуре) приводит к возникновению зародышей кристаллической фазы и их росту. При малых отклонениях теплового состояния объекта от термодинамического равновесия связь между кинетическими величинами носит линейный характер. Распад гомогенной системы на две фазы с объемными долями x_1 и x_2 , связанных соотношением

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

вызывает появление целого ряда необратимых процессов, самым медленным из которых является диффузия. Если она происходит в кинетической области линейных законов, то применяют модели Фика и Онзагера (см., напр., [13]).

Обмен энергией, веществом и энтропией между структурно или агрегатно разными состояниями системы можно описать как псевдохимическую реакцию изменения объемной доли одной из фаз [8] (в силу соотношения (1)):

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{dx_2}{dt} = \sigma = kx_2 - bx_1, \quad (2)$$

где σ – скорость превращения (интенсивность производства кристаллической фазы 1 из аморфной фазы 2 или наоборот); k , b – кинетические коэффициенты соответственно прямой реакции и обратного перехода. Обращение правой части (2) в нуль отвечает установлению равновесия между прямой и обратной ре-

акциями, при этом отношение k/b определяет константу фазового превращения. В случае кристаллизационного процесса данное отношение значительно превышает единицу, поэтому скоростью обратной реакции можно пренебречь.

Интегрирование уравнения (2) дает зависимость объемной доли фазы 1 от времени, аналогичную функциональной связи в модели КДМА [8]:

$$x_1 = 1 - \exp\left(-\int_0^t k(v)dv\right). \quad (3)$$

Отметим, что квазихимический подход не учитывает обеднения пространства, окружающего зародыш фазы 1, ресурсными компонентами, а также влияния системы в целом на протекание процессов в локальной области. Коллективное поведение фаз будем характеризовать параметром порядка

$$x_1 - x_2 = \eta. \quad (4)$$

Из равенств (1) и (4) находим, что

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (5)$$

причем параметр η изменяется в пределах от -1 до 1 .

Предположим диффузионный режим проникновения кристаллической фазы в аморфную матрицу сплава, т.е. выполнение уравнений

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_1 = \sigma, \quad (6)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = -\sigma. \quad (7)$$

Здесь векторный поток фазы i по модели Онзагера [10] равен

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (8)$$

где n – число протекающих необратимых процессов; L_{ij} – матрица кинетических коэффициентов Онзагера, учитывающая взаимное влияние процессов; \mathbf{X}_j – термодинамическая сила, связанная с термополевым потенциалом φ_j [24] соотношением

$$\mathbf{X}_j = \nabla \varphi_j. \quad (9)$$

Отсутствие корреляции в состояниях движения компонентов системы приводит к вырождению матрицы кинетических коэффициентов Онзагера, которая принимает диагональный вид

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (10)$$

где для чисто диффузионного процесса $L_i = D_i x_i$ – кинетический коэффициент Онзагера, связанный с коэффициентом «диффузии» D_i (коэффициентом

упорядочения-разупорядочения) фазы i [13]; $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$ – символ Кронекера. Согласно [24] потенциалами физико-химических превращений аморфной матрицы в упорядоченную среду являются потенциалы $\phi_i = -\beta\Delta\mu_i = -\beta(\mu_i - \mu_{i0})$, где $\beta = 1/\theta$ ($\theta = k_B T$, k_B – константа Больцмана, T – температура по шкале Кельвина), $\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln x_i$ – химический потенциал фазы i в рамках модели идеальных фаз [7], μ_{i0} – значение химического потенциала фазы i при выбранном стандартном состоянии среды. Тогда поток фазы i равен

$$\mathbf{J}_i = -D_i x_i \nabla(\beta\Delta\mu_i). \quad (11)$$

Такое определение кинетических потоков необходимо для согласования получаемых уравнений с законами Фика.

Сумма уравнений (6) и (7) с учетом равенства (1) приводит к соотношению

$$\operatorname{div}(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) = 0, \quad (12)$$

которое автоматически выполняется, если при отсутствии потоков на границе

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = -(D_1 - D_2)\nabla x_1 = \mathbf{I}(t). \quad (13)$$

Равенство коэффициентов «диффузии» $D_1 = D_2$ соответствует достижению кинетического равновесия фаз. Отметим, что уравнение (12) обращается в тождество, если сумма потоков (13) является вихревым полем, т.е. $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \operatorname{rot} \mathbf{H}$. Разность уравнений (6) и (7) с учетом определения (4) дает

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D\nabla \eta) = k(t)(1 - \eta), \quad (14)$$

здесь $D = (D_1 + D_2)/2$ – коэффициент «диффузии» параметра порядка (коэффициент упорядочения). Отметим, что переход системы в кинетическое равновесие наблюдается при равенстве по величине всех вышеуказанных коэффициентов «диффузии».

Решение уравнения (14) будем искать в виде

$$\eta(R, t) = 1 - 2 \exp \left[\xi(R, t) - \int_0^t k(z) dz \right], \quad (15)$$

где начало системы координат совпадает с центром сферического зародыша с радиусом R . Полагая коэффициент D постоянным и подставляя (15) в (14), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = D \left[|\nabla \xi|^2 + \Delta \xi \right]. \quad (16)$$

В безразмерных величинах уравнение (16) для сферически симметричного зародыша [4] новой фазы имеет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}. \quad (17)$$

Здесь $\tau = Dt/l^2$ – безразмерное время (где l – характерная длина задачи, например длина диффузионного скачка); $r = R/l$ – безразмерный радиус зародыша R . Два решения стационарного уравнения (17) ($\partial \xi / \partial \tau = 0$) приведены в работе [8].

В отличие от [8] введение автомодельной переменной $\zeta = r / \sqrt{\tau}$ позволяет преобразовать (17) к виду

$$\frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} + \left(\frac{d\xi}{d\zeta} \right)^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) \frac{d\xi}{d\zeta} = 0, \quad (18)$$

а затем заменой $y(\zeta) = d\xi / d\zeta$ привести к дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{d\zeta} + y^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) y = 0, \quad (19)$$

которое является уравнением Риккати общего вида $y'_\zeta = f(\zeta)y^2 + g(\zeta)y + h(\zeta)$,

где $f(\zeta) = -1$, $g(\zeta) = -\left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)$, $h(\zeta) = 0$ (см., напр., [25]). Замена

$$y(\zeta) = \frac{\Phi(\zeta)}{C_1 + \int_0^\zeta \Phi(v) dv} \quad (20)$$

(C_1 – произвольная постоянная) переводит (19) в дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными

$$\frac{d\Phi}{d\zeta} + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) \Phi = 0, \quad (21)$$

решением которого является функция гауссовского типа

$$\Phi(\xi) = \frac{C_2}{\zeta^2} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right). \quad (22)$$

Следовательно, автомодельная функция $\xi(r, t)$ определяется формулой

$$\xi(r, t) = \int_0^\zeta y(v) dv, \quad \zeta = r / \sqrt{\tau}. \quad (23)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения при стационарных и нестационарных условиях существенно отличаются друг от друга. Отметим, что для нестационарной задачи решение (22) определяется функцией типа распределения Гаусса.

2. Нелинейная неравновесная термодинамика: модель де Донде–Бахаревой. Вероятностная трактовка фазовых состояний локальных областей

Линейная теория необратимых процессов Фика–Онзагера опирается на принцип микроскопической обратимости, который состоит в инвариантно-

сти динамических уравнений движения частиц, образующих термодинамическую систему, по отношению к изменению знака времени на противоположный [26]. Применение механического подхода к неравновесным системам показывает отсутствие термодинамического аналога кинетической энергии, что соответствует полной безынерционности таких объектов или полной необратимости процессов в них [27].

Использование теории вероятностей и теории случайных процессов в случае скалярных величин (или теории случайных полей – для векторных и тензорных явлений) позволяет описать необратимые изменения неравновесной системы как марковский процесс. Если система находится вблизи термодинамического равновесия, то ее состояние можно описать функцией распределения Гаусса [26], что соответствует рассмотренной выше линейной модели Фика–Онзагера. При удалении от равновесия состояние системы следует описывать с использованием нелинейных дифференциальных уравнений. В этом случае необходимо полагать экспоненциальную зависимость между параметрами состояния и термодинамическими силами. В частности, исследование циклических и обратимых химических реакций в многокомпонентной смеси газов показало, что такие уравнения описывают как линейную, так и нелинейную части кинетической области в полном соответствии с законом действующих масс Гульдберга–Вааге [26–28,13].

Кроме того, в нелинейной термодинамике кинетические коэффициенты зависят от параметров среды, а химические потенциалы фаз в реальном аморфном сплаве описываются формулами

$$\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln a_i, \quad (24)$$

где $a_i = x_i \gamma_i$ – активность фазы i , γ_i – ее коэффициент активности. Отметим, что в стандартном состоянии ($\mu_i = \mu_{i0}$) активность чистой фазы $a_{is} = 1$. Если какая-либо локальная область системы переходит в состояние термодинамического равновесия, то

$$\mu_1 = \mu_2 \Leftrightarrow a_{1e} / a_{2e} = \exp[-\beta(\mu_{10} - \mu_{20})] = \exp(-\beta\Delta\mu_0) = K_e, \quad (25)$$

здесь a_{ie} – равновесное значение активности фазы i , K_e – константа фазового равновесия.

Согласно [11] фазовое превращение осуществляется под действием сродства

$$A = \mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \Delta\mu_0 + \theta \ln(a_1 / a_2) = A_0 + \theta \ln(a_1 / a_2), \quad (26)$$

которое в состоянии термодинамического равновесия обращается в нуль (см. равенство (25)). Величина

$$\Delta\mu_0 = \omega_0 \Delta P - s_0 \Delta T, \quad (27)$$

где ω_0 и s_0 – объем одной локальной области и ее энтропия в стандартных условиях, ΔP и ΔT – изменения соответственно давления и температуры на межфазной границе. Если локальная область представляет собой сферический за-

родыш, то с учетом формулы Лапласа для изменения давления на искривленной поверхности радиуса R [29, с. 267], а также связи энтропии с теплотой фазового перехода H_m и его температурой T_m получаем

$$\omega_0 = \frac{4\pi}{3} R^3, \Delta P = \frac{2\sigma}{R}, s_0 = \frac{H_m}{T_m}, \Delta T = T - T_m; \Delta\mu_0 = \frac{2}{3}\sigma S - H_m \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right), \quad (28)$$

здесь σ – удельная плотность поверхностной энергии, S – площадь сферы.

Вероятность того, что локальная область занята фазой i , определим выражением

$$0 < w_i = \exp[\beta\Delta\mu_i] = a_i < 1, \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i0} < 0. \quad (29)$$

Сумма активностей (29) не равна единице, так как она зависит от внешних параметров и в системе присутствуют области со смешанными фазовыми состояниями. Поэтому решим вероятностную задачу о случайном выборе локальной области, которая находится в том или ином фазовом состоянии.

Пусть наудачу выбранная локальная область занята кристаллической (случайное событие X) или аморфной (случайное событие Y) фазой. Безусловные вероятности этих событий обозначим $P(X) = a_1$ и $P(Y) = a_2$, а условные – соответственно $P(X/Y) = p_1$ и $P(Y/X) = p_2$.

Рассмотрим возможные варианты взаимосвязи случайных событий X и Y , когда они являются:

– **зависимыми**, то согласно теореме о вероятности зависимых событий (см., напр., [30, с. 270]) имеем

$$P(X \cdot Y) = P(X) \cdot P(Y/X) = P(Y) \cdot P(X/Y). \quad (30)$$

Из равенства (30) с учетом (25) и (26) следует, что

$$a_1 / a_2 = p_1 / p_2 = K = \exp[\beta(A - A_0)] = K_e \exp(\beta A), \quad (31)$$

где K – константа фазового превращения в неравновесных условиях. Другими словами, удаление системы от положения термодинамического равновесия сопровождается соблюдением закона действующих масс Гульдберга–Вааге. Обращение термодинамической силы в нуль ($A = 0$) переводит систему в термодинамическое равновесие. При $A = A_0$ активности фаз совпадают ($K = 1$), что соответствует достижению скоростью кристаллизации ($\partial a_i / \partial T$ или $\partial a_i / \partial t$) максимального значения;

– **независимыми**, тогда вероятности $p_i = a_i$ ($i = 1, 2$), а равенство (30) переходит в тождество;

– **несовместными**, т.е. отсутствуют смешанные области фазовых состояний. Тогда вероятность суммы событий X и Y есть случайное событие Z , вероятность которого $P(Z) = w$:

$$P(X + Y) = P(Z) = P(X) + P(Y) = a_1 + a_2 = w. \quad (32)$$

Если при идеализации фазового раствора ($\gamma_i = 1$) события X и Y образуют полную группу событий, то вероятность $w = 1$ и равенство (32) переходит в (1); – **совместными и зависимыми**. Воспользуемся теоремой о вероятности суммы двух совместных и зависимых стохастических событий (см., напр., [30, с. 273]):

$$P(X + Y) = P(Z) = w = P(X) + P(Y) - P(X \cdot Y) = P(X) + P(Y) - P(X) \cdot P(Y / X) \quad (33)$$

или

$$a_1 + a_2 - a_1 p_2 = w. \quad (34)$$

Из равенства (34) легко видеть, что при $\gamma_i = 1$ (отсутствие взаимодействия фаз) и выполнении равенства $x_1 p_2 + w = 1$ оно вырождается в (1). Если предположить, что условные вероятности случайных событий X и Y с коэффициентом L пропорциональны отклонениям активностей фаз от своих объемных долей ($p_i = L(a_i - x_i)$), а событие Z является достоверным ($P(Z) = w = 1$), то равенство (1) реализуется при идеализации фазового раствора ($\gamma_i = 1$). Отсюда становится очевидным, что при положительных отклонениях от закона Рауля [13] ($a_i \geq x_i$) сумма активностей (29) будет больше, а при отрицательных ($a_i \leq x_i$) – меньше единицы. Следовательно, идеализация фаз отвечает предположению о несовместности случайных событий X и Y , т.е. пренебрежению локальными областями со смешанным фазовым составом (области вблизи межфазной границы, области с флуктуационно зарождающимися кристаллитами и т.п.);

– **совместными и независимыми** ($p_i = a_i$), тогда (34) принимает вид

$$a_1 + a_2 - a_1 a_2 = w. \quad (35)$$

При $\gamma_i = 1$ равенство (34) переходит в выражение по «типу Бирона» [31, с. 31], характерное для регулярных растворов. Из (35) видно, что регулярные растворы существуют только при положительных отклонениях активностей от закона Рауля (положительна энергия смешения фаз). Для идеального раствора фаз равенство (35) выполняется только при объемной доле фазы 1, равной

$$x = 0.5 \mp \sqrt{w - 0.75}, \quad 0.75 \leq w < 1. \quad (36)$$

Отметим, что при $x = 0.5$ ($w = 0.75$) на многих экспериментальных зависимостях $x(T)$ наблюдается точка перегиба при температуре T_x , при которой скорость кристаллизации достигает максимального значения.

Проведенный анализ показывает, что случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать раствор фаз различной физической природы (идеальный, регулярный и т.п.). Достижение термодинамического равновесия локальными областями с разными фазовыми состояниями (термодинамическая сила $A = 0$) отвечает идеализации фазового раствора и порождает наличие точки перегиба на графиках температурных зависимостей объемных долей фаз.

3. «Диффузия» фаз как марковский процесс: модель Фоккера–Планка

Предположим, что исследование образца производится после завершения всех необратимых процессов, кроме «диффузионных». Для описания «диффузии» фаз при кристаллизации аморфного сплава будем использовать уравнение Фоккера–Планка [32; 33; 13, с. 125], которое базируется на уравнении Ланжевена. В теории случайных процессов его вывод осуществляется в предположении отличия от нуля вероятностей перехода из одного динамического состояния системы в другое [34]. Выпадение кристаллов из пересыщенных или переохлажденных растворов происходит в две стадии (флуктуационное образование зародышей новой фазы и их рост), при этом распределение кристаллитов по размерам имеет гауссовский вид.

В рамках построения Фоккера–Планка согласно модели Онзагера определим потоки фаз формулой

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 L_{ij} \nabla (\beta \Delta \mu_j). \quad (37)$$

Здесь \mathbf{u} – скорость движения границы зародыша. Следовательно, уравнение (14) не учитывает не только перекрестные эффекты, но и влияние роста зародышей на величину объемной доли фазы. Для того чтобы градиентное слагаемое в равенстве (37) отвечало первому закону Фика, необходимо определить матрицу кинетических коэффициентов в виде (по теории Онзагера $L_{ij} = L_{ji}$):

$$L_{ij} = \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2}, \quad (38)$$

где D_{ij} – матрица коэффициентов «диффузии» фаз. Если матрица (38) имеет диагональный вид (10) (отсутствуют корреляции в состояниях движения фаз), то D_{ij} также будет диагональной матрицей. С учетом указанных обозначений и определения (38) равенство (37) принимает вид

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2 a_j} \nabla a_j. \quad (39)$$

Введем в рассмотрение параметр порядка, который равен

$$\pi = a_1 - a_2. \quad (40)$$

Учет соотношения (31) позволяет записать активности фаз через параметр порядка

$$a_1 = \frac{\pi K}{K-1}, \quad a_2 = \frac{\pi}{K-1}, \quad K \neq 1. \quad (41)$$

При $K = 1$ по (31) активности фаз совпадают, а параметр порядка по (40) обращается в нуль. Легко показать, что потоки фаз определяются уравнениями

$$\mathbf{J}_1 = \pi \mathbf{U}_1 - D_1 \nabla \pi, \quad (42)$$

$$\mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U}_2 - D_2 \nabla \pi. \quad (43)$$

Здесь $\mathbf{U}_1 = f_1(K)\mathbf{u} + f_2(K)\nabla K$ (где $f_1(K) = \frac{K}{K-1}$, $f_2(K) = \frac{D_{11} + D_p(K)}{(K-1)^2}$, $D_p(K) = \frac{D_{12} + D_{21}K}{2}$), $D_1 = D_{11}K + D_p(K)$; $\mathbf{U}_2 = f_3(K)\mathbf{u} + f_4(K)\nabla K$ (где $f_3(K) = \frac{1}{K-1}$, $f_4(K) = \frac{D_{22}K + D_p(K)}{K(K-1)^2}$), $D_2 = D_{22} + D_p(K)$. Разность выражений (42) и (43) определяет поток параметра порядка \mathbf{J}_π :

$$\mathbf{J}_\pi = \mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U} - D \nabla \pi, \quad (44)$$

где $\mathbf{U} = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_2$, $D = D_1 - D_2$.

Реакция фазового превращения существенно сдвинута в сторону образования кристаллитов ($k \gg bK$), поэтому с учетом сохранения закона Гульдберга–Вааге интенсивности производства фаз σ_i равны:

$$\sigma_1 = k(t)a_2 - b(t)a_1 = \frac{\pi(k(t) - b(t)K)}{K-1} \approx \frac{\pi k(t)}{K-1} = k(t)a_2, \quad \sigma_2 = -\sigma_1. \quad (45)$$

Следовательно, кинетическое уравнение для определения параметра порядка имеет вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \operatorname{div}(\pi \mathbf{U} - D \nabla \pi) = \frac{2\pi k(t)}{K-1}. \quad (46)$$

Если коэффициенты активностей фаз γ_i близки к единице и скорость границы упорядочения $\mathbf{U} = 0$, то уравнение (46) вырождается в (14).

Поэтому рассмотрим условия, при которых возникают частные случаи уравнения (46). Их реализация наступает при отсутствии:

– дрейфа границы упорядочения ($\mathbf{U} = 0$), т.е. выполняется равенство $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_2$. Тогда межфазная граница перемещается со скоростью

$$\mathbf{u} = [f_4(K) - f_2(K)]\nabla K. \quad (47)$$

Она будет неподвижна ($f_4(K) = f_2(K)$) при условии

$$D_p(K) = \frac{(D_{22} - D_{11})K}{K-1}, \quad (48)$$

а при нулевой корреляции в состояниях движения фаз ($D_{12} = D_{21} = 0$) соотношение (48) заменяется равенством $D_{22} = D_{11}$;

– случайных блужданий параметра порядка ($D = 0$), т.е. $D_1 = D_2$. Это равенство приводит к соотношению

$$D_{22} = D_{11}K \quad (49)$$

и не зависит от наличия или отсутствия корреляции в состояниях движения фаз;

– *потока параметра порядка*. Этот сценарий эволюции неравновесной системы возникает при одновременной реализации двух предыдущих вариантов или при выполнении условия

$$\pi \mathbf{U} = D \nabla \pi. \quad (50)$$

В этом случае дрейф границы упорядочения компенсируется случайными блужданиями параметра порядка;

– *независимости неравновесной константы фазового превращения от пространственных координат* ($K = K(t)$). Тогда скорости перемещения границы упорядочения и межфазной границы совпадают ($\mathbf{U} = \mathbf{u}$), т.е. уравнение (46) принимает вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \operatorname{div}(\pi \mathbf{u} - D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (51)$$

здесь кинетический коэффициент реакции превращения аморфной фазы в кристаллическую $k_1(t) = \frac{2k(t)}{K(t) - 1}$. Если распределение параметра порядка со-

здает вихревое поле $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \pi \mathbf{u} - D \nabla \pi$, то уравнение (51) для идеального раствора фаз переходит в (2). Для несжимаемой конденсированной среды ($\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$) уравнение (51) принимает вид

$$\frac{d\pi}{dt} + \operatorname{div}(-D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (52)$$

где субстанциальная производная $\frac{d\pi}{dt} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \pi$. Пренебрежение диффузией параметра порядка ($D = 0$) переводит (52) в легко интегрируемое дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными:

$$\frac{d\pi}{dt} = k_1(t) \pi \Rightarrow \pi = \exp \left(\int_0^t k_1(\tau) d\tau \right). \quad (53)$$

При идеализации фазового раствора ($\gamma_i = 1$) уравнение (53) вырождается в (2) с реализацией кинетики Колмогорова [1]. Следовательно, уравнение (52) также демонстрирует тот факт, что в модели [1] не учитываются случайные блуждания параметра порядка.

4. Кинетико-динамическая модель процесса упорядочения. «Волны» кристаллизации

В работах [18–23] были развиты представления о кватернионном подходе к исследованию физических явлений. Особенности данного метода являются: одновременный учет кинетических и динамических характеристик неравновесной системы; получение кинетических уравнений без введения дополнительных условий связи между характеристиками; независимость функций состояния от зеркальных переменных; возможность естественного возникно-

вения иерархий процессов и периодических движений. Дальнейшее исследование фазовых состояний локальных областей будем вести в безразмерных величинах.

Фазовое состояние локальной области будем характеризовать гиперкомплексным потенциалом

$$\Pi = \pi + \gamma \mathbf{J}, \quad (54)$$

где параметр порядка π определяется формулой (40), а на его поток \mathbf{J} не накладываются ограничения Фика–Онзагера (11); γ – «цвет» кватерниона ($\gamma^2 = 1$). Движущей термодинамической силой процесса пространственного упорядочения локальной области является кватернион F , скалярной частью которого выступает интенсивность процесса упорядочения σ , а векторной – локальная сила \mathbf{X} [20]:

$$F = \sigma + \gamma \mathbf{X}. \quad (55)$$

Кватернионы (54) и (55) свяжем соотношением

$$\diamond \Pi = F^*. \quad (56)$$

Здесь оператор «тетра» $\diamond = \frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \nabla$ (где $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$ – оператор Гамильтона, τ и (x, y, z) – безразмерные время и пространственные координаты соответственно); $F^* = \sigma - \gamma \mathbf{X}$ – комплексно-сопряженный кватернион силы (55). В компонентах уравнение (56) эквивалентно системе уравнений

$$\diamond \Pi = F^* : \begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{J} = \sigma, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \operatorname{grad} \pi - \operatorname{rot} \mathbf{J} = -\mathbf{X}. \end{cases} \quad (57)$$

В работе [20] показано, что система (57) позволяет описывать как периодические движения (колебания и волны), так и иерархии подобия зацепляющихся необратимых процессов. Эти явления определяют физическую суть процесса кристаллизации в отличие от геометрико-вероятностной трактовки модели КДМА [1–5].

Произведем следующие действия: 1) вычислим частную производную по времени от первого уравнения системы (57) и дивергенцию от второго уравнения, а затем вычтем из второго результата первый; 2) вычислим градиент от первого уравнения (57) и частную производную по времени от второго уравнения, а затем вычтем из первого результата второй. После произведенных операций получим систему уравнений

$$\begin{cases} \square \pi = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{X} \right), \\ \square \mathbf{J} + 2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \tau} + \nabla \sigma + \operatorname{rot} \mathbf{X}, \end{cases} \quad (58)$$

где $\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2}$ – оператор Даламбера (волновой оператор),

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа. При локальном сохранении интен-

сивности производства порядка правая часть первого уравнения (58) обнуляется, а в образце возникают продольные «волны» упорядочения. Аналогичное обнуление правой части второго уравнения (58) приводит к выражению, которое описывает распространение поперечных «волн» потока параметра порядка \mathbf{J} . В кватернионном виде система (58) эквивалентна уравнению

$$\square \Pi = -\diamond^* F^* - 2\gamma \text{rotrot } \mathbf{J}. \quad (59)$$

Если правая часть (59) равна нулю, то кватернион порядка (54) является гипергармонической функцией. При пропорциональности правой части (59) кватерниону порядка (54), т.е. при выполнении равенства $-\diamond^* F^* - 2\gamma \text{rotrot } \mathbf{J} = v\Pi$ (v – коэффициент пропорциональности), уравнение (59) определяет гиперфункцию (54) как собственную функцию волнового оператора Даламбера.

Иерархия подобия возникает при пропорциональности кватерниона силы (55) сопряженной гиперкомплексной функции (54), т.е.

$$F^* = \xi \Pi^*, \quad (60)$$

где ξ – коэффициент подобия, который является функцией действительных переменных. Тогда системы (57) и (58) принимают соответственно вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{J} = \xi \pi, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \text{grad } \pi - \text{rot } \mathbf{J} = -\xi \mathbf{J}, \end{cases} \quad \begin{cases} \square \pi = -\xi^2 \pi, \\ \square \mathbf{J} + 2 \text{rotrot } \mathbf{J} = -\xi^2 \mathbf{J} + 2\xi \text{rot } \mathbf{J}. \end{cases} \quad (61)$$

Отметим, что согласно [22] в неподвижных локальных областях с нулевым параметром порядка отсутствует субстанциональная производная кватернионного поля (54). Из первой системы (61) видно, что при выполнении уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot } \mathbf{J} = 0 \quad (62)$$

она переходит в систему уравнений модели Фика–Онзагера

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div } \mathbf{J} = \lambda \pi, \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \text{rot } \mathbf{J} = 0, \\ \text{grad } \pi = -\lambda \mathbf{J}, \end{cases} \quad (63)$$

где обратная величина $\lambda^{-1} = D$ определяет коэффициент «диффузии» параметра порядка. Таким образом, первый закон Фика отображает рождение иерархии подобия, а второе уравнение (61) – его обобщение на случай динамического режима процесса кристаллизации.

Умножим скалярно второе уравнение системы (57) на скорость движения границы зародыша \mathbf{u} и вычислим его сумму с первым уравнением. Получим соотношение, которое выполняется в любой точке неупорядоченной среды

$$\frac{d\pi}{dt} = v + \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}, \quad (64)$$

здесь $v = \sigma - \operatorname{div} \mathbf{J}$ – скорость фазового превращения за вычетом расходимости диффузионного поля параметра порядка, $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{J} - \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \mathbf{X}$ – локальная движущая сила процесса. Обращение в нуль последней величины или ее перпендикулярность вектору скорости движения границы переводит систему уравнений (63) в стандартный вид, но без задания выполнения первого закона Фика.

Выводы

1. В основу модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами положена геометрико-вероятностная трактовка процесса кристаллизации. По математической сути ее основная формула эквивалентна решению уравнения для квазихимического процесса образования–растворения кристаллитов при условии существенного смещения скорости фазового превращения в сторону их образования.

2. Исследованные модели демонстрируют, что игнорирование диффузии параметра порядка даже в простейшем случае модели Фика–Онзагера может приводить к отклонениям теоретической кривой модели Колмогорова от экспериментальной зависимости объемной доли кристаллитов от температуры по шкале Кельвина (для тепловой (неизотермической) кристаллизации) или от времени (для изотермического упорядочения).

3. Вероятностно-термодинамическое моделирование реальной неупорядоченной среды показывает возможность образования в ней различных растворов (идеальный, регулярный и т.п.) фазовых состояний, в которых находятся локальные области.

4. В реальных неравновесных системах соблюдается закон действующих масс, при этом подвижность межфазной границы и кинетические коэффициенты модели зависят от сродства фаз.

5. Использование гиперкомплексного анализа дало возможность не только выявить условие возникновения диффузии Фика при гауссовском распределении параметра порядка, но и указать на формирование таких явлений, как волновой режим и построение иерархий необратимых процессов.

1. *А.Н. Колмогоров*, Известия АН СССР. Сер. мат. **1**, 355 (1937).
2. *W.A. Johnson, R.F. Mehl*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. **135**, 416 (1939).
3. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
4. *В.З. Беленький*, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
5. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
6. *Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко*, Колебания, волны, структуры, Физматлит, Москва (2003).
7. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
8. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
9. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 4, 40 (2019).
10. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
11. *Т. де Донде, П. Ван Риссельберг*, Термодинамическая теория сродства. Книга принципов, Металлургия, Москва (1984).
12. *И. Пригожин, Д. Кондепуди*, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
13. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
14. *Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами*, Б.А. Калинин (ред.), МИФИ, Москва (2008).
15. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
16. *Е.Ф. Мищенко, В.А. Садовничий, А.Ю. Колесов, Н.Х. Розов*, Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией, Физматлит, Москва (2005).
17. *М.А. Цыганов, В.Н. Бикташев, Дж. Бриндли, А.В. Холден, Г.Р. Иваницкий*, УФН **177**, 275 (2007).
18. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 1–2, 5 (2015).
19. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 3–4, 112 (2015).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
21. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 3–4, 129 (2016).
22. *С.В. Терехов*, ФТВД **27**, № 3, 69 (2017).
23. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 2, 74 (2018).
24. *С.В. Терехов, И.К. Локтионов*, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
25. *В.Ф. Зайцев*, Введение в современный групповой анализ, РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург (1996) (Код доступа http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/Zajcev_t2_1996ru.pdf).
26. *И.Ф. Бахарева*, Нелинейная неравновесная термодинамика, Изд-во Саратовского университета, Саратов (1976).
27. *И.Ф. Бахарева*, ЖФХ **41**, 1717 (1967).
28. *В.М. Глазов, Л.М. Павлова*, Химическая термодинамика и фазовые равновесия, Металлургия, Москва (1981).
29. *А.Н. Матвеев*, Молекулярная физика, Высшая школа, Москва (1981).
30. *С.В. Терехов, В.Н. Варюхин*, Математическая библиотечка студента-физика. Т. 2 (части III–V), ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина», Донецк (2018).
31. *Я.И. Герасимов, В.А. Гейдериш*, Термодинамика растворов, Изд-во МГУ, Москва (1980).
32. *Г. Хакен*, Синергетика, Мир, Москва (1980).
33. *А.Я. Горбачевский*, Математическое моделирование **11**, № 8, 23 (1999).
34. *Д.Н. Зубарев*, Обобщенное уравнение Фоккера–Планка в теории необратимых процессов, в сб.: Кинетические уравнения, Наука, Москва (1987).

S.V. Terekhov

KINETICS OF ORDERING UNDER DIFFUSION CONSTRAINT

The methods of description of the process of ordering limited by diffusion are investigated. The solutions of kinetic equations are obtained in the framework of different models of mass transfer. It is established that the growth of crystallites differs significantly in stationary and non-stationary conditions under a constant value of the «diffusion» coefficient of the order parameter in the Fick–Onsager model. An automodel Gaussian-type solution is found for the diffusion equation in the non-stationary case of particle ordering. It demonstrates the tendency of the order parameter to zero, which corresponds to the maximum value reached by the crystallization rate. It is shown that the law of active masses does not change in a non-equilibrium system, and ignoring of the mutual influence of phases is equivalent to neglect of local regions with mixed phase states. Random interactions of local regions can form an ideal, regular, or other solution of phases in an amorphous medium. When describing the evolution of real disordered systems, it is necessary to take into account not only the fulfillment of the law of acting masses, but also the phase affinity dependence of kinetic coefficients. The possibility of using hypercomplex functions (quaternions) for the analysis of irreversible phenomena in the systems without order is demonstrated. It is noted that when modeling the crystallization kinetics in metal glasses, the Kolmogorov model does not take into account the «diffusion» of the order parameter.

Keywords: volume fraction, order parameter, phase transformation, chemical potential, affinity, temperature, amorphous medium

PACS: 02.10.Ud, 02.10.Yn, 02.40.-k

В.В. Шелест, Д.А. Червинский

СРАВНЕНИЕ ФОРМАЛИЗМА ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ С МЕТОДОМ ЯКОБИАНОВ

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

Статья поступила в редакцию 30 июня 2020 года

Продemonстрированы особенности исчисления внешних дифференциальных форм. Проведено сравнение указанной дисциплины с методом якобианов.

Ключевые слова: внешние дифференциальные формы, якобианы

Введение

В настоящее время ввиду развития экспериментальных и теоретических исследований конденсированного состояния вещества возрос интерес к работам, которые позволяют с нетрадиционной точки зрения взглянуть на уже известные физические закономерности [1–6]. В этой связи данная статья представляется весьма актуальной, поскольку базируется на более фундаментальном, чем общепринятый, подходе.

1. Простая схема использования символики внешних дифференциальных форм для демонстрации свойств якобианов

Рассмотрим ситуацию, когда осуществляется переход от одних переменных к другим: $(u, v) \leftrightarrow (x, y)$. В случае прямого перехода $(u, v) \rightarrow (x, y)$ в терминологии внешних дифференциальных форм имеем

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = J \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \equiv \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (1.1)$$

Формальным образом уравнение (1.1) можем переписать в виде

$$J = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (1.2)$$

Докажем соотношение (1.2), т.е. продемонстрируем возможность работать с формальными «отношениями» 2-форм как с обычными дробями (что подразумевает эквивалентность такого метода методу якобианов).

По смыслу уравнение (1.1) содержит якобиан (условно) прямого перехода от одних переменных (u, v) к другим (x, y) . Поэтому за 0-формы примем функции $u = u(x, y)$ и $v = v(x, y)$. В данном контексте независимые переменные

ные (x, y) – это тоже 0-формы. Далее строим внешние дифференциалы 0-форм (функций):

$$\begin{aligned}\tilde{d}u &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y, \\ \tilde{d}v &= \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y.\end{aligned}\tag{1.3}$$

Заметим, что с тем же успехом мы могли бы рассмотреть и ситуацию с противоположным переходом $(x, y) \rightarrow (u, v)$. В этом случае независимыми переменными были бы (u, v) , а функциями – $x = x(u, v)$ и $y = y(u, v)$, что и будет означать условность понятий прямого и обратного переходов.

Из 1-форм (1.3) конструируем соответствующие 2-формы и производим вычисления по известным правилам [1–6]:

$$\begin{aligned}\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v &= \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \right\} = \\ &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x \wedge \tilde{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y + \\ &+ \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \tilde{d}y \wedge \tilde{d}y = \\ &= 0 + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y + 0 = \\ &= \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \right\} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y.\end{aligned}\tag{1.4}$$

Разделим первый и последний члены в (1.4) на $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$ и получим доказательство соотношения (1.2).

Частным случаем равенства (1.2) будет являться ситуация, при которой одна из функций u, v будет совпадать с одной из независимых переменных x, y . Например, если $v = y$, то согласно вышеизложенному имеем

$$J = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.\tag{1.5}$$

Наконец, если положить одновременно $u = x$, $v = y$, то по определению получаем

$$J = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = 1.\tag{1.6}$$

Таким образом, оба формализма (внешних и прямых дифференциальных форм) допускают использование «условных единиц».

Следовательно (см. и [7,8]), методология якобианов позволяет производить такие математические вычисления:

$$J \cdot 1 = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(z, t)}{\partial(z, t)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(z, t)} \cdot \frac{\partial(z, t)}{\partial(x, y)} = J_1 \cdot J_2. \quad (1.7)$$

Итак, якобиан может быть разложен на произведение двух сомножителей. Ничто не запрещает провести подобное разложение и на три множителя.

Аналогичное преобразование можно провести и с «дробями», составленными из 2-форм:

$$\frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot 1 = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t}{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t} \cdot \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}t}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (1.8)$$

Согласно вышеизложенному равенства (1.7) и (1.8) эквивалентны.

Данный формализм допускает (аналогично сказанному выше) использование более чем одной «условной единицы».

2. Тожество Якоби в схеме внешних дифференциальных форм

Тожество Якоби, записанное в форме якобианов, имеет вид

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial(v, z)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} - \frac{\partial(u, z)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(v, y)}{\partial(x, y)} = 0. \quad (2.1)$$

Традиционно оно доказывается прямым перемножением якобианов и приведением подобных слагаемых в левой части.

Запишем тождество Якоби с использованием внешних дифференциальных форм

$$\frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}z \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} + \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}z}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} - \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}z}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} = 0 \quad (2.2)$$

и докажем, что равенства (2.1) и (2.2) эквивалентны.

В числителях соответствующих «дробей» представим 1-формы в развернутом виде. Тогда каждая из 2-форм примет вид

$$\begin{aligned} \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v &= \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \right\} = \\ &= \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y \end{aligned} \quad (2.3)$$

и аналогично для следующих форм:

$$\tilde{d}z \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y,$$

$$\tilde{d}v \wedge \tilde{d}z = \frac{\partial(v, z)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y,$$

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y, \quad (2.4)$$

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}z = \frac{\partial(u, z)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y,$$

$$\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(v, y)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y.$$

Подставляем выражения (2.3), (2.4) в (2.2), сокращаем на 2-формы $\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y$ и приходим к уже доказанной формуле (2.1).

Замечание. Подчеркнем, что исчисление внешних дифференциальных форм дополняет и расширяет исчисление прямых форм и в совокупности с последним имеет глубокий фундаментальный смысл [1–6].

Выводы

Продемонстрирована адекватность исчисления внешних дифференциальных форм в отношении метода якобианов. Показаны эффективность такого математического аппарата и возможность его применения к системам с большим числом степеней свободы, что подчеркивалось нами в более ранних работах [2–6].

1. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
2. V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Rumyantsev, Journal of Photonic Materials and Technology **3**, 6 (2017).
3. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
4. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
5. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 3, 47 (2019).
6. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 2, 5 (2020).
7. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii

COMPARISON OF THE FORMALISM OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS CALCULUS AND THE METHOD OF JACOBIANS

The specific features of the calculus of external differential forms have been demonstrated. The mentioned branch of science is compared with the Jacobian method.

Keywords: external differential forms, Jacobians

PACS: 02.50.Ga, 02.50.Pz

И.Б. Краснюк, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

НЕСТАНДАРТНАЯ ВЕРСИЯ ТЕОРЕМЫ РОМАНЕНКО–ШАРКОВСКОГО ДЛЯ ПРОСТОГО ЛОГИСТИЧЕСКОГО ОТОБРАЖЕНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2020 года

Получена предельная лемма о поведении семейства траекторий $\mu_\lambda S(t)$ динамической системы с начальным распределением μ_λ при $t \rightarrow \infty$, где $S(t)$ при $t \geq 0$ – марковская полугруппа детерминированного одномерного отображения, для которого предположительно при $\lambda \in \Lambda \subset \mathbb{R}^1$ существует инвариантная перемешивающая мера Якобсона. Результат является обобщением стохастического упорядочения вероятностных мер для унимодального отображения, однако допускает «расширение» на более общий класс случайных процессов (на семейство мартингалов и, в частности, феллеровских процессов) и формально является простым следствием существования так называемой фильтрации системы множеств (аналога обычной Σ -алгебры) фазового пространства случайных траекторий по соответствующей системе μ_λ -мер. Для доказательства применяются простые результаты современного нестандартного анализа.

Ключевые слова: мартингал, фильтрация, расширенный универсум, цикл интервалов, считающая мера, борелевская алгебра

Введение

Из известного результата Якобсона [1] следует, что вероятностные меры существуют при некоторых значениях параметра $\lambda \in \Lambda \neq \emptyset$, где \emptyset – пустое множество. В [2] показано, что такие меры порождаются стационарными марковскими процессами в узком смысле и для них существует аналог известного порядка Шарковского [3] по параметру λ .

Цель данной работы состоит в том, чтобы доказать аналог теоремы Романенко–Шарковского (RSh) [4] об упорядочении вероятностных мер μ_λ для гладкого отображения $f_1: I \rightarrow I$, преобразующего некоторый открытый ограниченный интервал I в себя.

Ниже мы покажем, что аналогичный результат имеет место для логистического отображения

$$X_{t+1} = \lambda X_t (1 - X_t), \quad t > 0, \quad 0 < \lambda < 4. \quad (1)$$

В нестандартном смысле фазовое пространство случайных траекторий, порождаемых отображением (1), можно значительно расширить. Как следует

из [2], при $\lambda = 4$ траектории, порождаемые итерациями некоторых точек функционального пространства $x[0,1) \in X$, определяют стационарный марковский процесс с распределением μ_λ , инвариантным относительно сдвига. Метрическое пространство X выбирается некоторым специальным образом (см., напр., [2,5]), поскольку классические пространства траекторий обычно не являются компактными.

1. Порядок Шарковского на пространстве цилиндрических случайных функций

Докажем существование порядка Шарковского на пространстве обычных цилиндрических случайных функций, порождающих классическую σ -алгебру событий на некотором нестандартном пространстве, заданном на гиперконечной оси времени $T = \{t_0, t_1, \dots, t_i\}$, где $T = t_0 < t_1 < \dots < t_\xi = 1$ и $t_{i+1} - t_i \approx 0$ для всех i . Здесь отношение \approx понимается в смысле, подробно определенном в [5].

Дадим лишь краткое пояснение нестандартного универсума гипердействительных чисел. Пусть N – множество натуральных чисел. Рассмотрим ультрафильтр на N , который определяется на семействе F подмножеств N , обладающих свойствами

$$\begin{aligned} N \in F, \quad \emptyset \notin F, \\ A_1, \dots, A_n \in F \Rightarrow A_1 \cap \dots \cap A_n \in F, \\ A \in F, \quad A \subset B \Rightarrow B \in F. \end{aligned} \quad (2)$$

Образование (2) называется фильтром, а из теоремы 1.1.1 [5] следует, что существуют так называемые свободные ультрафильтры U на N , которые являются расширением фильтра конечных множеств $E \subset N$ вида

$$E = N - \{m_1, \dots, m_k\}. \quad (3)$$

Мартингальный аналог теоремы Романенко–Шарковского. Идея доказательства состоит в следующем. Будем рассматривать вместо траекторий X_t , порождаемых отображением (1), траектории, заданные отображением $X \rightarrow \int_0^1 X dN$, где N является L^2 -мартингалом. По L^2 -мартингалу N определим меру γ_n на σ -алгебре предсказуемых множеств соотношением

$$\gamma_N[A \times (s, t)] = E \left\{ I_A [N(t) - N(s)]^2 \right\} \quad (4)$$

для всех предсказуемых прямоугольников, причем

$$\gamma_N(A \times \{0\}) = 0. \quad (5)$$

Здесь E – математическое ожидание, а I_A – индикатор множества A . Тогда γ_N называется мерой Долеан, связанной с мартингалом N [6, с. 173].

Отображение $X \rightarrow \int_0^1 X dN$ является изометрией из $L^2(\gamma_N)$ в $L^2(P)$. Поскольку простые функции

$$X = \sum_{i=1}^N a_i I_{A_i} x(s_i, t_i), \quad (6)$$

где $A_i \in F_{s_i}$, а интеграл дается формулой

$$\left(\int_0^1 X dN \right) (\omega) = \sum_{i=1}^n a_i I_{A_i} (\omega) (N(\omega, t_i) - N(\omega, s_i)), \quad (7)$$

плотны в $L^2(\gamma_N)$, то данное отображение продолжается до изометрии всего пространства $L^2(\gamma_N)$ в $L^2(P)$. Напомним, что L^2 -мартингал относительно стохастической фильтрации $(\Omega, \{F_t\}_{t \in [0,1]}, P)$ – это просто такой мартингал $N : \Omega \times [0,1] \rightarrow R$, что $E(N_t^2) < \infty$.

Напомним также, что функция $f : \Omega \rightarrow R$ измерима по Лебегу тогда и только тогда, когда она имеет поднятие $F : T \rightarrow {}^*R$, где T – гиперконечная ось времени. Здесь ${}^*R = R^N/U$ – нестандартное расширение, состоящее из гипердействительных чисел.

Будем называть мартингал λ^2 -мартингалом, если его траектории квадратично интегрируемы. Более точно гиперконечный мартингал M называется λ^2 -мартингалом, если ${}^0E(M_t^2) < \infty$ для всех $t \in T$, где 0E – стандартная часть (обычное число на R). Гиперконечный процесс X принадлежит классу $SL^2(M)$, если он является неупреждающим и квадратично интегрируемым относительно меры γ^M .

Тогда имеет место следующая условная лемма.

Лемма 1. Пусть вложение $X_t \rightarrow \int_0^1 X_t dM_t$ для λ^2 -мартингала M_t непрерывно в $SL^2(M)$, X принадлежит классу $SL^2(M)$. Выберем $\lambda \in \Lambda$ такое, что отображение f_λ из (1) допускает свойство автостохастичности, т.е. существует стационарный в узком смысле марковский процесс такой, что для него существует вероятностная мера μ_λ на R . Тогда существует SL^2 -непрерывное продолжение инвариантной меры μ_λ в R для траекторий отображения f_λ на меру γ^M , которую можно построить на основе того мартингала, по которому проводится интегрирование. Эта мера γ^M принадлежит расширенному универсуму *R .

Из леммы 1 будет немедленно следовать аналог теоремы Романенко–Шарковского, коль скоро вложение $X_t \rightarrow \int_0^1 X_t dM_t$, по предположению, непрерывно. Класс мартингалов M_t , для которых это так, достаточно широк, поэтому продолжение RSh-теоремы [4] на расширенный универсум R охватывает более широкое семейство случайных процессов, а потому аналогичная теорема в R содержательна.

Доказательство. Вся трудность, конечно, состоит в том, чтобы построить соответствующую фильтрацию, которая продолжала бы некий аналог фильтрации на R для обычных одномерных отображений. Пусть для определенности $f_1: I \rightarrow I$ – любое унимодальное отображение («перевернутая» парабола с одним экстремумом; определение см. в [5]). Обозначим, как обычно, через $A_n = A_n(f)$ множество циклов интервалов периода n отображения f , содержащих точку экстремума c такую, что $A_n(f) \neq \emptyset$. Известно [5, с. 75], что множество A_n содержит максимальный по вложению элемент, т.е. индексированное множество $A_n^{(\alpha)}$ ограничено сверху циклом интервалов $A_n^{(\beta)}$, если $J_i^{(\alpha)} \subset J_i^{(\beta)}$ при всех $i = 0, 1, \dots, n-1$. Следовательно, множество $F = \{A_n^{(\alpha)}, \alpha \in \wp\}$ вполне упорядочено в указанном смысле ($F \subset A_n$), и элементы F ограничены сверху циклом интервалов $A_n = \left\{ \overline{\bigcup_{\alpha \in \wp} J_0^\alpha}, \dots, \overline{\bigcup_{\alpha \in \wp} J_{n-1}^\alpha} \right\}$, где «черта» означает замыкание множества. Тогда (по лемме Цорна о выборе, см. [5]) частично упорядоченное множество A_n содержит максимальный элемент $A_n^* = \{J_{n,0}^*, \dots, J_{k,k-1}^*\}$, и можно считать, что $c \in J_{n,0}^*$ и, следовательно, цикл интервалов A_n^* определяется однозначно.

Пусть $\{p_m\}_{m=1}^{m^*}$ – возрастающая последовательность натуральных чисел такая, что $A_{p_m}(f) \neq \emptyset$, $m^* < \infty$. Положим $\Phi_m^* = \{x \in J : J \in A_{p_m}^*\}$. Тогда $f(\Phi_m^*) \subset \Phi_m^*$, и последовательность замкнутых множеств $\{\Phi_m^*\}_{m=1}^{m^*}$ образует нечто подобное фильтрации (см. [5, с. 76]), с помощью которой удастся разбить множество всех траекторий отображения на конечное или счетное число естественных классов и изучить детально некоторые вопросы динамики одномерных отображений [4].

Положим далее, что T – гиперконечная ось времени и $\{\Omega, A, P\}$ – гиперконечное вероятностное пространство. Внутренней фильтрацией на Ω , параметризованной множеством T , называется набор $(\Omega, \{A_t\}_{t \in T}, P)$, где $\{A_t\}_{t \in T}$ – возрастающая внутренняя последовательность внутренних алгебр

в Ω . Стохастическая фильтрация – это набор $\left(\Omega, \{B_t\}_{t \in [0,1]}, Q\right)$, где $\{B_t\}_{t \in [0,1]}$ – возрастающее семейство σ -алгебр на Ω , а Q – вероятностная мера на B_1 .

Пусть $\left(\Omega, \{A_t\}_{t \in T}, P\right)$ – внутренняя фильтрация (она определена выше). Тогда стохастическая фильтрация, порожденная внутренней фильтрацией, состоит из множества Ω , меры Леба $L(P)$ и семейства σ -алгебр:

$$B_t = \sigma\left(\bigcup_{st} L(A_s) \cup N\right), \quad (8)$$

где N состоит из принадлежащих $L(A_1)$ множеств нулевой $L(P)$ -меры.

Согласно лемме 4.3.1 из [6], если $\left(\Omega, \{B_t\}_{t \in [0,1]}, L(P)\right)$ – стохастическая фильтрация $\left(\Omega, \{A_t\}_{t \in T}, P\right)$, то для всех $t \in [0,1]$

$$B_t = \bigcup_{st} \sigma\left(L(A_s) \cup N\right). \quad (9)$$

Теперь заметим, что в условиях теоремы 6.6 из [5] в стандартной версии имеет место вложение $C_\infty^{(0)} \subset \bigcap_{m>1} \Phi_m^*$ (для «псевдофильтрации», см. выше), которое показывает, что «плохие» траектории не уходят далеко от цикла интервалов. Здесь $\Phi_m^* = \bigcup_{i=0}^{p_m-1} J_m^{(i)}$, а интервалы $J_m^{(0)}, \dots, J_m^{p_m-1}$ образуют цикл интервалов периода $p_m = 2^m$.

Как показал Мизуревич [7], каждому из таких интервалов приписывается мера, равная 2^{-m} , а этой *считающей* мере, очевидно, соответствует некоторая λ -нормированная считающая мера (например, для андерсоновского случайного блуждания) на гиперконечном интервале (см. [6] и текст ниже). Данной λ -нормированной считающей мере, в свою очередь, как следует из [6], можно поставить в соответствие меру Леба.

Напомним конструкцию, представленную в [6, с. 84]. Рассмотрим пространство с мерой $\left(2^N, B, \mu\right)$, определяемое следующим образом: на каждом сомножителе $2 = \{0,1\}$ берутся σ -алгебра всех подмножеств и «считающая» мера, приписывающая одинаковый вес каждой точке пространства (ср. с мерой, определяемой Мизуревичем [7] в теореме 6.6 из [5]). Тогда B – это обычная σ -алгебра в произведении измеримых пространств, а μ – обычная «product»-мера, являющаяся произведением мер на сомножителях.

Нестандартный метод моделирования этого же явления состоит в выборе некоторого $\eta \in {}^*N - N$ и рассмотрении пространства $\Omega = \{0,1\}^\eta$ всех «внутренних» последовательностей нулей и единиц длины η . В этом случае пусть

\mathcal{A} – алгебра всех внутренних подмножеств Ω и P – соответствующая считающая мера. Тогда для любого $A \in \mathcal{A}$

$$P(A) = \frac{|A|}{2^n}, \quad (10)$$

где $|A|$ – внутренняя мощность внутреннего множества $A \in \Omega$ (т.е. число элементов в A), а $2^n = |\Omega|$.

2. Нестандартный анализ стохастического упорядочения вероятностных мер

Как связано с этой конструкцией пространство $(2^N, B, \mu)$? Пусть $st_\eta: \Omega \rightarrow 2^N$ есть отображение ограничения. Тогда для любого $A \subset B$

$$\mu(A) = L(P)(st_\eta^{-1}(A)), \quad (11)$$

где $L(P)$ – мера Леба, т.е. отображение st_η сохраняет меру. Как отмечено в [7], это утверждение *почти верно*: необходимо только аккуратно *согласовать соответствующие σ -алгебры*. Но в силу вложения $C_\infty^{(0)} \subset \bigcap_{m>0} \Phi_m^*$, показывающего, что «плохие» траектории не уходят далеко от цикла интервалов и свойств отображения $st_\eta(\cdot)$, всегда можно выполнить взятие стандартной части (во всяком случае, с некоторой точностью) и всегда с согласованием порядка соответствующей «псевдофилтрации» $\{Q_m^*\}_{m=1}^{m^*}$ и стохастической филтрации $(\Omega, \{\beta_t\}_{t \in [0,1]}, Q)$, где вероятностная мера $Q = \mu$ порождена внутренней мерой γ на $(\Omega \times T)$ так, что

$$\mu = L(\gamma) \circ (\text{id} \times st)^{-1} \quad (12)$$

(см. [6, с. 161]), где id – тождественное отображение на Ω . Причем подразумевается, что $\gamma = \gamma_M$, где γ_M – мера, полученная из маргинала M по формуле $\gamma_M(\Omega \times T) = E([M](1))$, где $[M]$ – вариация мартингала (см. [6, с. 150]). В частности, для андерсоновского случайного блуждания имеем $\gamma_B = P \times \lambda$, где P – вероятностная мера, а λ – мера на T , т.е. $\lambda(\{t_i\}) = t_{i+1} - t_i$. Именно по мере γ_M процесс X принадлежит классу $SL^2(M)$ и квадратично S -интегрируем относительно меры γ_M . Это свойство [6, с. 150] и обусловило требования в лемме 1.

Положим, что мера λ соответствует просто псевдофилтрации, а меру P выберем такую, существование которой доказано Якобсоном в [1]. Заметим, что P абсолютно непрерывна относительно меры Лебега для унимодального

отображения f_λ . Тогда из леммы 4.3.5 из [6] следует, что мера γ абсолютно непрерывна относительно P , а значит, и относительно меры Лебега. Отсюда следуют возможность согласования фильтрацией и автоматическое выполнение упорядочения мер (по Шарковскому) для меры P . Заметим, что мы доказали возможность согласования соответствующих σ -алгебр (фильтраций) σ_{st} и σ_{nst} в стандартной и нестандартной версиях *не обязательно* для считающей меры P , хотя, по-видимому, «мера Якобсона» всегда считающая.

Остается сказать, что отображение $X \rightarrow \int_0^1 X db$, рассматриваемое как отображение из $L^2(L(P) \times m)$ в $L^2(L(P))$ (где m – мера Лебега), сохраняет норму

$$E \left(\int_0^1 X(\omega, s), db(\omega, s) \right)^2 = E \left(\int_0^1 x(t)^2, dt \right), \quad (13)$$

и для ясности изложения грубо пояснить смысл основного утверждения RSh-теоремы. Пусть, например, $\phi_\lambda = \lambda f(x)$, где $f: [0,1] \rightarrow [0,1]$, $f(0) = f(1) = 0$; $f(c) = 1$, где c – точка экстремума функции ϕ_λ . Тогда для ω -предельных случайных траекторий имеет место упорядочение по мерам

$$\mu_{\lambda_1}[1] \prec \mu_{\lambda_2}[2] \prec \dots \prec \mu_{\lambda_{5.2}}[5.2] \prec \dots \prec \mu_{\lambda_5}[5] \prec \mu_{\lambda_3}[3] \quad (14)$$

или более подробно [11]:

$$1 \prec 2 \prec 2 \prec 2^2 \prec \dots \prec 5 \cdot 2^2 \prec 3 \cdot 2^2 \prec \dots \prec 5 \cdot 2 \prec 3 \cdot 2 \prec \dots \prec 9 \prec 5 \prec 3, \quad (15)$$

где $\mu(k)$ – значение меры, для которой отображение f_{λ_k} имеет цикл периода k и $\lambda(n) < \lambda(n')$ при $n < n'$.

Замечание 1. Утверждение RSh-теоремы следует в основном из возможности построения псевдофильтрации интервалов (см. выше). Из возможности согласования нестандартной и стандартной фильтраций возможность нестандартного аналога RSh-теоремы становится почти тривиальной. Действительно, мера Лебега – это равномерная мера на $[0,1]$ (т.е. континуальный аналог считающей меры), мера Якобсона [1] абсолютно непрерывна относительно меры Лебега, а соответствующая мера Леба является считающей мерой на гиперконечной аппроксимации T отрезка $[0,1]$. Поэтому все уже было бы ясно, если бы не тот факт, что *вопрос касается также и σ -алгебр*.

Возможность обобщения RSh-теоремы на нестандартную ситуацию в общем следует из простых приложений техники, разработанной для этой ситуации в [6], и существования псевдофильтрации в смысле [5]. Так что самого доказательства RSh-теоремы мы даже не касались.

Заметим, что RSh-теорема формулируется для стационарных марковских процессов *в узком смысле*, т.е. лишь для таких процессов строятся соответ-

ствующие меры. Нестандартное обобщение позволяет применить эту теорему для *более широкого класса случайных процессов*, что важно для задач статистической физики, поскольку отображение f_λ описывает динамику частиц с « δ -массами» Дирака. Как отмечается в [6, с. 186], «специалисты в теории вероятностей обычно не заботятся о том, на каком вероятностном пространстве они работают – лишь бы оно было достаточно «богатым», чтобы на нем могли быть построены все изучаемые явления». Как показывают примеры существования случайных аттракторов для динамических систем [8], соответствующие вероятностные пространства являются некомпактными, и вопрос построения меры, по которой соответствующая метрика была бы содержательной, является фундаментальным для задач статистической физики.

Другая важная проблема статистической физики – введение подходящей топологии на X [2]. Пусть $D[0, \infty)$ – совокупность функций η на $[0, \infty)$ со значением в X , непрерывных справа и имеющих пределы слева. Это каноническое пространство траекторий для марковского процесса с пространством состояний X . Как отмечено в [9, с. 69], теорема 4.5 из [8] утверждает, что борелевская σ -алгебра, задаваемая этой топологией, совпадает с обычной σ -алгеброй F .

Вопрос о возможности «поднятия» нестандартной фильтрации в указанном выше смысле на соответствующую топологию не исследован, не ясна даже корректность его постановки. Тем не менее последние достижения теории одномерных динамических систем (см., напр., [5]) в стандартном смысле позволяют надеяться на дальнейшее продвижение (возможно, с помощью методов нестандартного анализа [6]) в этом направлении.

Приложение

Рассмотрена система двух независимых квантовых уравнений с символами-полиномами порядка $n = 0, 1, \dots$. Решения уравнений удовлетворяют функциональным граничным условиям, порождаемым отображением $\Phi : I \mapsto I$, которое (в приложении к задачам нелинейной оптики) играет роль оптического преобразователя с обратной связью на границе двухмодового одномерного резонатора. Задан также специальный класс начальных условий, описывающих «квазичастицы» [13–16].

Показано, что существуют множество символов-полиномов и множество начальных условий таких, что структура аттрактора начально-краевой задачи определяется в основном топологической структурой множества неблуждающих (в частности, неподвижных) точек граничного отображения $\Phi : I \mapsto I$, где I – открытый ограниченный интервал. Например: 1) если Φ линейно, то либо не существует аттрактора задачи, либо он состоит из единственной притягивающей точки $(u_1, u_2) = (0, 0)$; 2) если Φ нелинейно и монотонно, то аттрактор содержит семейство 2^N -периодических кусочно-постоянных функций с конечным множеством точек разрыва $\Gamma < \infty$ на периоде, где N – наименьшее общее кратное периодов притягивающих циклов

отображения Φ (в этом случае мы говорим о колебаниях релаксационного типа; 3) если отображение Φ многозначно, то структура аттрактора зависит от того, как устроено множество прообразов D отталкивающей неподвижной точки отображения Φ на интервале I . Если D конечно, то Γ конечно. Если D бесконечно, то Γ бесконечно: счетно или несчетно (гомеоморфно множеству Кантора). В первом случае мы говорим о предельных колебаниях предтурбулентного типа, а во втором – о стохастических колебаниях или колебаниях турбулентного типа; 4) аттрактор задачи состоит из периодических кусочно-постоянных функций со счетным множеством Γ , которое имеет единственную или несколько точек сгущения с бесконечным множеством колебаний в каждой из их окрестностей; 5) аттрактор задачи состоит из периодических кусочно-постоянных функций с несчетным множеством Γ , т.е. из случайных функций, распределение которых задается инвариантной мерой μ .

В статье мы применяем результаты нестандартного анализа [6] для конструкции аттракторов в одномерных динамических системах, которые порождаются разностными уравнениями. Если соответствующее отображение имеет цикл периода 2, то при изменении управляющего параметра возникают бифуркации удвоения периода, и далее – знаменитый порядок Шарковского. С открытием унимодальных отображений (с одной критической точкой $f'(c) = 0$) появились решения, которые при вычислениях порождают «ступеньку». Предельное решение есть кусочно-постоянная функция периода p или $p/2$. Точки разрыва называются разделителем Γ . Эти точки t на периоде появляются как прообразы итераций отображения $u \rightarrow f(u)$ при итерациях f^{-n} .

Если $t \in \Gamma$, то предельный образ точки t есть вертикальный интервал. Например, если f – монотонное отображение, то $I = (a, b)$, где a, b – притягивающие неподвижные точки, а $a < c < b$ – отталкивающая. На каждом шаге итераций возникает ошибка округления, поэтому, чтобы найти предел, мы должны посчитать образ точки при $t = \infty$. По существу здесь надо работать с кардинальными числами, что невозможно. Поэтому Романенко использовала подходящее вероятностное пространство. Надо знать меру μ , которая должна быть гладкой и инвариантной. Процесс f^p является вероятностным перемешивающим на каждом из интервалов E_0, \dots, E_{p-1} так, что

$$\mu(B_1) \cap f^{-p}(B_2) \rightarrow p\mu(B_1) \otimes \mu(B_2), \quad (1)$$

где μ – период циклов.

Случайные функции будем понимать как семейства всех их конечномерных распределений. Будем отождествлять случайные функции с одинаковыми конечномерными распределениями. Такие функции называют стохастически эквивалентными в широком смысле [10].

Будем говорить, что $\zeta_1(t)$ равняется $\zeta_2(t)$, и писать $\zeta_1(t) = \zeta_2(t)$, если это равенство в смысле конечномерных функций распределения выполняется при всех $r \in N$, $z \in T^r$ и почти всех $t \in \mathfrak{T}^r$. Будем писать, что $\zeta_2(t) \doteq \zeta_1(t)$, и говорить, что эти функции абсолютно равны, если это равенство выполняется при всех $t \in \mathfrak{T}^r$.

Далее рассмотрим пространство $C^\#$ – пополнение в метрике $\rho^\#$ пространства C_{ns} – несингулярных функций из $\mathfrak{R}([0,1], I)$. Определение метрики $\rho^\#$ можно найти в [11]. Тогда асимптотическая динамика траекторий $S^n(\varphi)$ и соответственно структура $f^n(\varphi)$ становятся непредсказуемыми с ростом n . В результате предельная функция $f^\#$ образует случайный процесс с независимыми значениями, заданными распределением

$$F_{f^\#}(B, y) = p\mu(B E_i), \quad (2)$$

где E_i – компоненты носителя меры μ , $y \in E_i = \bigcup_{j \geq 0} \int f^{-jp} E_i$ – область притяжения E_i , $E_f(\mu) = \bigcup_{i=1}^{p-1} E_i$ – бассейн меры μ , функция распределения которого принимает вид

$$F_{f^\#}(z, y) = \mu(B_z), \quad y \in E_f(\mu), \quad B_z = (-\infty, z] \cup I, \quad (3)$$

и $F_{f^\#}(z, y) = 0$ вне множества $E_f(\mu)$.

Оказывается, ω – предельное множество $\omega_\#[\varphi]$ есть неподвижная точка $\#$ -расширенной системы $S: \zeta \rightarrow f \circ \zeta$, где $f^\#$ есть резольвентный процесс, на котором расположены носители меры (см. [12]).

Ограничимся одномерной функцией распределения

$$F_{f^n \circ \varphi}(z, t) = \frac{1}{\text{mes} V_\varepsilon(t)} \int_{V_\varepsilon(t)} \chi(B_z) \left((f^n \circ \varphi)(\theta) \right) d\theta, \quad (4)$$

где в силу перемешивания левая часть (4) распадается на произведение сомножителей $\prod_{j=1}^r F_{f^n \circ \varphi}(z_j, t_j)$.

Фундаментальная проблема состоит в усреднении функции (4) (в нестандартном анализе такой проблемы не возникает). Из [11, лемма 2.4] вытекает, что имеет место сходимость $\mu_n^{\varepsilon, t}(B) \rightarrow \mu(B)$ при $n \rightarrow +\infty$. Заметим, что, по определению, $F_{f^n \circ \varphi}^\varepsilon(z, t) = \mu_n^{\varepsilon, t}(B_z)$. Функция множества $\mu_0^{\varepsilon, t}(\cdot)$ является мерой на σ -алгебре $B(I)$. Тогда $\mu_0^{\varepsilon, t}(\cdot)$ – это просто сдвиг меры под действием f .

Бесконечно малые числа

Как отметили Албеверио и др.: «Если вы твердо убеждены в том, что бесконечно малые и, следовательно, обратные к ним бесконечно большие числа существуют, вам не обязательно читать этот параграф» [6]. Пусть задано рациональное число Q . Добавим к Q новые точки, представляющие пределы сходящихся последовательностей рациональных чисел. Если будем обращать внимание на скорость сходимости и их асимптотические свойства, то мы отождествим меньше последовательностей и, следовательно, получим более богатое множество точек на прямой. Это множество и называется нестандартным расширением ${}^*\mathbb{R}$.

Стационарный случайный процесс – это отображение $x: E \times [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$, где (E, B, μ) – некоторое вероятностное пространство. В качестве пространства значений процесса здесь выбрано \mathbb{R} . Но могло бы быть, например, подходящее сепарабельное метрическое пространство.

Гиперконечный случайный процесс – это внутреннее отображение $X: \Omega \times T \rightarrow \mathbb{R}$, где T – гиперконечная ось времени, а $\Omega \times [0, 1] \rightarrow \mathbb{R} (A, P)$ – некоторое гиперконечное вероятностное пространство.

Мы хотим получить из X стандартный процесс x , взяв «стандартную часть». И наоборот, если исходным является внешний объект, стандартный процесс $x: E \times [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$ на вероятностном пространстве $(\Omega, L(A), L(P))$, то можно ли приблизить такой процесс гиперконечным процессом $X: \Omega \times T \rightarrow \mathbb{R}$? Процессы суть функции двух переменных. Поэтому нужно уметь приближать внешние объекты внутренними на каждом сомножителе. Это приводит нас к определению: пусть даны функции $f: \Omega \rightarrow R$ и $F: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$. Тогда мы называем F поднятием f , если F – внутренняя, и пишем ${}^*\circ F(\omega) = f(\omega)$ для почти всех $\omega \in \Omega$ по мере Леба $L(P)$ на Ω .

Авторы [6] пишут о гиперконечной оси времени, хотя более естественно называть T гиперконечным отрезком и говорить о других гиперконечных отрезках и интервалах, в том числе бесконечных. Теперь, работая с гиперинтервалами так же, как со стандартными интервалами в классическом анализе разностных уравнений, мы получим периодические (или квазипериодические) предельные распределения вероятностей в подходящем гипервероятностном пространстве. При этом (в любом смысле!) порядок Шарковского сохраняется.

Авторы выражают глубокую благодарность канд. физ.-мат. наук Е.Ю. Романенко (Институт математики НАНУ, Киев) за плодотворную дискуссию и просмотр рукописи в процессе работы над данной статьей.

1. M.N. Jacobson, Commun. Math. Soc. **81**, 39 (1981).
2. А.Н. Шарковский, Е.Ю. Романенко, Доповіді НАН України № 10, 33 (1992).
3. А.Н. Шарковский, Укр. мат. журн. **17**, № 3, 104 (1965).

4. *A.N. Sharkovsky, E.Yu. Romanenko*, Int. J. Bifurc. Chaos Appl. Sci. Eng. **2**, 31 (1992).
5. *А.Н. Шарковский, С.Ф. Коляда, А.Г. Спивак, В.В. Федоренко*, Динамика одномерных отображений, Наукова думка, Киев (1989).
6. *С. Альбеверио, Й. Фенстад, Р. Хеэг-Крон, Т. Линдстрем*, Нестандартные методы в стохастическом анализе и математической физике, Мир, Москва (1990).
7. *M. Misiurewicz*, Publ. Math. Inst. Hautes Études Sci. **53**, 17 (1981).
8. *П. Биллингсли*, Сходимость вероятностных мер, Наука, Москва (1977).
9. *Т. Лиггетт*, Марковские процессы с локальным взаимодействием, Мир, Москва (1989).
10. *Г. Крамер, М. Лидбеттер*, Стационарные случайные процессы, Мир, Москва (1969).
11. *E. Romanenko*, Разностные уравнения с непрерывным аргументом, Институт математики НАН Украины, Киев (2014).
12. *A.S. Mishchenko, V.E. Shatalov, B. Sternin*, Lagrangian Manifolds and the Maslov Operator, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1990).
13. *I.B. Krasnyuk*, Spatial-Temporal Oscillations in Boundary Problems of Quantum Mechanics, viXra.org > Mathematical Physics > viXra: 2004.0272.
14. *I.B. Krasnyuk, A.E. Zabolotin*, Spatial-Temporal Julia Type Structures in Quantum Boundary Problems, viXra.org > Mathematical Physics > viXra:2004.0337.
15. *I.B. Krasnyuk*, Quantum Phys. Lett. **6**, 13 (2017).
16. *I.B. Krasnyuk, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko*, ФТВД **27**, № 2, 51 (2017).

I.B. Krasnyuk, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko

NON-STANDARD VERSION OF ROMANENKO–SHARKOVSKY THEOREM FOR A SIMPLE LOGISTIC MAPPING

A limitary lemma is derived for the behavior of the family of $\mu_\lambda S(t)$ trajectories of a dynamical system characterized by the initial distribution μ_λ at $t \rightarrow \infty$, where $S(t)$, $t \geq 0$ is a Markov semi-group of the determined one-dimensional mapping with a probably existing invariant mixing measure by Jacobson at $\lambda \in \Lambda \subset R^1$. The result is a generalization of stochastic ordering of probability measures for a unimodal mapping, with expansion to a wider class of random processes (the family of martingal and Feller's processes, in particular) allowed. Formally, it is a simple consequence of the existence of so-called filtration of the set system of the phase space of random trajectories by the related system of μ_λ -measures (an analogue of conventional Σ -algebra). The proof addresses to simple results of modern non-standard analysis.

Keywords: martingal, filtration, expanded universum, interval cycle, counting measure, Borelean algebra

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

В.В. Шаповалов¹, В.А. Шаповалов², В.И. Вальков², В.Г. Шавров³,
В.В. Коледов³, Ю.А. Службин², О.Н. Потапская²

САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ШПИНЕЛИ $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НЕМ $3d^3$ -ИОНОВ ХРОМА

¹Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

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

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

Статья поступила в редакцию 18 февраля 2020 года

Показаны самоорганизация в элементарной ячейке 12 структурно- и магнитно-неэквивалентных положений и самораспределение магнитных ионов хрома по этим положениям соответственно минимумам потенциала кристаллического поля в монокристалле литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Обнаружено, что магнитно-неэквивалентные положения магнитного иона проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, комплексы с магнитными ионами

Введение

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное широкими возможностями их научного и технологического применения [1–7]. В работе [7] исследована структура нормальной шпинели ZnCr_2O_4 , которая в большинстве случаев имеет преимущественно кубическую симметрию. Авторами отмечено, что основные свойства данной шпинели определяются локальной структурой и катионным распределением ионов Zn^{2+} и Cr^{3+} .

За счет поля кубической симметрии и происходит расщепление орбитальных уровней. Дополнительное расщепление, вызванное членами более низкой симметрии, значительно меньше. Основными орбитальными состояниями ионов группы железа являются либо состояния F , либо состояния D . В кристаллическом поле кубической симметрии F -состояние расщепляется на синглет и два триплета. Необходимо отметить, что величина и знак констант гамильтониана для определенного кристаллического потенциала зависят от конкретной конфигурации, т.е. константы отличаются по величине и знаку для конфигураций d^2 , d^3 , d^7 и d^8 , каждая из которых имеет основной терм с $L = 3$. Самораспределение магнитных зондов по положениям в монокристалле литий-галлиевой шпинели зависит от электронной конфигурации ионов.

Для изучения комплексов в монокристалле $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ с ионом хрома применяется один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [8].

Цель данной работы – исследовать самоорганизацию монокристалла шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ и распределение в нем магнитных $3d^3$ -ионов хрома, а также показать природу многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах, что является решающим для самораспределения магнитных ионов хрома и свойств материалов.

1. Материал и методика исследования

Материал исследования – трехвалентный хром с электронной конфигурацией $3d^3$ в монокристалле $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Данная электронная конфигурация обеспечивает максимально возможное самораспределение $3d^3$ -ионов хрома по структурно- и магнитно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке и составляет 12 положений.

Так как $L = 3$, а $S = 3/2$, основным спектроскопическим состоянием является $^4F_{9/2}$. Оно имеет семикратное орбитальное вырождение ($2L + 1 = 7$), каждое из которых четырехкратно вырождено по спину. Кубическое поле октаэдрической симметрии снимает орбитальное вырождение, и уровень $^4F_{9/2}$ расщепляется на низший синглет и два лежащих выше триплета. При воздействии кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи четырехкратное спиновое вырождение снимается, и образуются два крамеровских дублета, которые во внешнем магнитном поле расщепляются и с увеличением поля в случае аксиальной симметрии линейно расходятся. Так как нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ($\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$), то спектр наблюдается при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления невелика.

2. Результаты экспериментальных исследований

Исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов Cr^{3+} в монокристаллах литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ проводили в интервале температур от гелиевых (4.2 К) до комнатных (300 К). Концентрация хрома составляла 0.1 wt%. Угловую зависимость положения линий спектра ЭПР иона Cr^{3+} снимали в плоскостях $\{110\}$, $\{111\}$ и др. В общем случае наблюдали спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий-галлиевой шпинели и описать каждый ион спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = \frac{1}{3}b_2^0O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2O + \beta(g_xH_xS_x + g_yH_yS_y + g_zH_zS_z). \quad (1)$$

Поскольку

$$b_2^0 = D, \quad b_2^2 = 3E, \quad (2)$$

а также ввиду того, что операторы

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1),$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2) = \frac{1}{2}[(S_x + iS_y)^2 + (S_x - iS_y)^2] = S_x^2 - S_y^2, \quad (3)$$

спин-гамильтониан можно записать в виде

$$\hat{H} = \beta(g_x H_x \hat{S}_x + g_y H_y \hat{S}_y + g_z H_z \hat{S}_z) + D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4}\right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (4)$$

Магнитная ось z была выбрана вблизи направления $\langle 111 \rangle$, x – вблизи направления $\langle 110 \rangle$, y – вблизи направления $\langle 112 \rangle$.

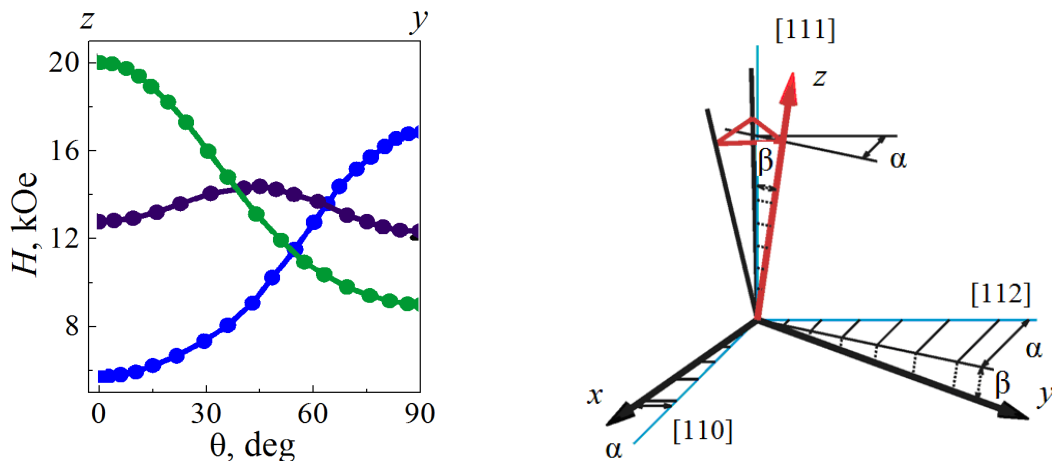


Рис. 1. Угловая зависимость спектра ЭПР иона Cr^{3+} со спином $S = 3/2$ в $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ в плоскости $\{z-y\}$ для одной позиции при $T = 290$ К, $\nu = 36200$ МГц

Рис. 2. Расположение магнитных осей x, y, z иона Cr^{3+} в $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ относительно кристаллографических осей типа $[111], [110], [112]$

На рис. 1 показана угловая зависимость спектра ЭПР иона Cr^{3+} в $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ в плоскости $\{z-y\}$ для одной позиции при $T = 290$ К. Тонкая структура спектра ЭПР состоит из трех линий согласно спину $S = 3/2$. Две линии (высоко- и низкополевая) являются анизотропными и в случае немонотонных соединений усредняются и не наблюдаются. Как видно из рис. 2, оси z трех положений центра Cr^{3+} близки к направлению $[111]$ и симметрично отклонены от него на угол $\beta = 5 \pm 1^\circ$. Отклонены и магнитные оси x и y от близлежащих кристаллографических осей $[110]$ и $[112]$. Все три магнитные оси развернуты в плоскости $\{111\}$ на угол $\alpha = 4 \pm 1^\circ$. Ось y отклонена от плоскости $\{111\}$ на угол $\beta = 5 \pm 1^\circ$.

Для нахождения энергетических уровней составим матрицу спин-гамильтониана. При $H_0 \parallel z$ для $S = 3/2$ можно записать матрицу энергии спинового гамильтониана (1) четвертого порядка [9]:

$$\begin{vmatrix} M_s & 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ 3/2 & D + \frac{3}{2}g_z\beta H - W & 0 & \sqrt{3}E & 0 \\ 1/2 & 0 & -D + \frac{1}{2}g_z\beta H - W & 0 & \sqrt{3}E \\ -1/2 & \sqrt{3}E & 0 & -D - \frac{1}{2}g_z\beta H - W & 0 \\ -3/2 & 0 & \sqrt{3}E & 0 & D - \frac{3}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Матрица (5) распадается на две идентичные матрицы:

$$\begin{vmatrix} M & 1/2 & -3/2 \\ 1/2 & -D + \frac{1}{2}g_z\beta H - W & \sqrt{3}E \\ -3/2 & \sqrt{3}E & D - \frac{3}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}, \quad (6a)$$

$$\begin{vmatrix} M_s & 3/2 & -1/2 \\ 3/2 & D + \frac{3}{2}g_z\beta H - W & \sqrt{3}E \\ -1/2 & \sqrt{3}E & -D - \frac{1}{2}g_z\beta H - W \end{vmatrix}. \quad (6b)$$

Отсюда получаем выражения для уровней энергии:

$$\begin{aligned} W_{3/2, -1/2} &= \frac{1}{2}g_z\beta H \pm \left[(D + g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ W_{1/2, -3/2} &= -\frac{1}{2}g_z\beta H \pm \left[(D - g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Разности энергии для наблюдаемых переходов тонкой структуры с правилом отбора $\Delta M = \pm 1$ следующие:

$$\begin{aligned} h\nu = W_{3/2} - W_{1/2} &= g_z\beta H + \left[(D + g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} - \left[(D - g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ h\nu = W_{1/2} - W_{-1/2} &= -g_z\beta H + \left[(D + g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[(D - g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ h\nu = W_{-1/2} - W_{-3/2} &= g_z\beta H - \left[(D + g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[(D - g_z\beta H)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Выражая (8) в единицах $g\beta$, т.е. все величины в единицах магнитного поля, получим

$$\begin{aligned} H_0 &= H_1 + \left[(D + H_1)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} - \left[(D - H_1)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ H_0 &= -H_2 + \left[(D + H_2)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[(D - H_1)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}, \\ H_0 &= H_1 + \left[(D + H_1)^2 + 3E^2 \right]^{1/2} + \left[(D - H_1)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для определения уровней в x - и y -ориентациях вместо составления новых более сложных матриц для $H_0 \parallel x$ и $H_0 \parallel y$ и решения этих матриц необходимо воспользоваться приемом преобразования констант [9,10]:

$$D[S_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)^2 \equiv D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2.$$

Примем $S(S+1) = S_x^2 + S$, тогда:

– для $H_0 \parallel x$

$$\begin{aligned} D(z) &\rightarrow -1/2(D-3E), \\ E(z) &\rightarrow -1/2(E+D); \end{aligned} \quad (10a)$$

– для $H_0 \parallel y$

$$\begin{aligned} D(z) &\rightarrow -1/2(D+3E), \\ E(z) &\rightarrow -1/2(E-D). \end{aligned} \quad (10б)$$

Уровни энергии для $H_0 \parallel x$ будут следующие:

$$\begin{aligned} W_{3/2,-1/2} &= \frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left\{ \left[\frac{1}{2}(3E-D) + g_x \beta H \right]^2 + \frac{3}{4}(D+E)^2 \right\}^{1/2}, \\ W_{1/2,-3/2} &= -\frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left\{ \left[\frac{1}{2}(3E-D) - g_x \beta H \right]^2 + \frac{3}{4}(D+E)^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Упрощая выражения (11), можно получить

$$\begin{aligned} W_{3/2,-1/2} &= \frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E - g_x \beta H (D-3E) \right]^{1/2}, \\ W_{1/2,-3/2} &= -\frac{1}{2} g_x \beta H \pm \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E + g_x \beta H (D-3E) \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Разности энергий (12) имеют вид

$$\begin{aligned} W_{3/2} - W_{1/2} &= g_x \beta H + \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H (D-3E) \right]^{1/2} + \\ &+ \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_x \beta H (D-3E) \right]^{1/2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{1/2} - W_{-1/2} &= -g_x \beta H + \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_x \beta H (D - 3E) \right]^{1/2} + \\
 &+ \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H (D - 3E) \right]^{1/2}, \\
 W_{-1/2} - W_{-3/2} &= g_x \beta H - \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H (D - 3E) \right]^{1/2} + \\
 &+ \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_x \beta H (D - 3E) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Выражая уравнения (13) в единицах магнитного поля, получаем:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= H_1 + \left[H_1^2 + D^2 + 3E^2 - H_1 (D - 3E) \right]^{1/2} + \left[H_1^2 + D^2 + 3E^2 + H_1 (D - 3E) \right]^{1/2}, \\
 H_0 &= -H_2 + \left[H_2^2 + D^2 + 3E^2 + H_2 (D - 3E) \right]^{1/2} + \left[H_2^2 + D^2 + 3E^2 - H_2 (D - 3E) \right]^{1/2}, \\
 H_0 &= H_3 - \left[H_3^2 + D^2 + 3E^2 - H_3 (D - 3E) \right]^{1/2} + \left[H_3^2 + D^2 + 3E^2 + H_3 (D - 3E) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Отсюда находим уровни энергии для $H_0 \parallel y$:

$$\begin{aligned}
 W_{3/2, -1/2} &= \frac{1}{2} g_y \beta H \pm \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E - g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2}, \\
 W_{1/2, -3/2} &= -\frac{1}{2} g_y \beta H \pm \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E + g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{15}$$

Разности энергий (15) запишем в виде

$$\begin{aligned}
 W_{3/2} - W_{1/2} &= g_y \beta H + \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2} - \\
 &- \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2}, \\
 W_{1/2} - W_{-1/2} &= -g_y \beta H + \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2} + \\
 &+ \left[g_x^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H (D - 3E) \right]^{1/2}, \\
 W_{-1/2} - W_{-3/2} &= g_y \beta H - \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 - g_y \beta H (D + 3E) \right]^{1/2} + \\
 &+ \left[g_y^2 \beta^2 H^2 + D^2 + 3E^2 + g_y \beta H (D - 3E) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Выражая уравнения (16) в единицах магнитного поля, получаем:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= H_1 + \left[H_1^2 + D^2 + 3E^2 - H_1 (D + 3E) \right]^{1/2} - \left[H_1^2 + D^2 + 3E^2 + H_1 (D + 3E) \right]^{1/2}, \\
 H_0 &= -H_2 + \left[H_2^2 + D^2 + 3E^2 + H_2 (D + 3E) \right]^{1/2} + \left[H_2^2 + D^2 + 3E^2 - H_2 (D + 3E) \right]^{1/2}, \\
 H_0 &= H_3 - \left[H_3^2 + D^2 + 3E^2 - H_3 (D + 3E) \right]^{1/2} + \left[H_3^2 + D^2 + 3E^2 + H_3 (D + 3E) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Далее находим величину начального расщепления уровней энергии. Матрица энергии расщепления уровней в нулевом магнитном поле имеет вид

$$\begin{vmatrix} D & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & -D & 0 & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & 0 & -D & 0 \\ 0 & \sqrt{3}E & 0 & D \end{vmatrix}. \quad (18)$$

Она распадается на две идентичные матрицы:

$$\begin{vmatrix} D & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & -D \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Таким образом, в нулевом поле уровни энергии представляют собой крамерсовы дублеты

$$W = \pm \sqrt{D^2 + 3E^2}, \quad (20)$$

т.е. начальное расщепление энергетических уровней имеет вид

$$\delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}. \quad (21)$$

В таблице приведены константы спин-гамильтониана, найденные по формулам (9), (14), (17), отношения констант E/D , значения начальных расщеплений δ и g -факторов. Из таблицы видно, что с понижением температуры происходит уменьшение аксиальной D и ромбической E констант спин-гамильтониана. В области гелиевых температур ромбическая константа E уменьшается медленнее, чем аксиальная D . Анизотропия g -фактора небольшая.

Найдем спиновые волновые функции. Собственные функции оператора \hat{H}_S могут быть представлены линейной комбинацией собственных функций оператора \hat{S}_Z :

$$\Psi_i = \sum C_{i,M} \Psi_M, \quad (22)$$

где M – магнитное квантовое число, $M = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$.

Для определения коэффициентов $C_{i,M}$ при условии нормировки функции Ψ_i :

$$\sum_M (C_{i,M})^2 = 1 \quad (23)$$

запишем систему линейных уравнений

$$\begin{cases} (H_{11} - W)C_{i,3/2} + H_{12}C_{i,1/2} + H_{13}C_{i,-1/2} + H_{14}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{21}C_{i,3/2} + (H_{22} - W)C_{i,1/2} + H_{23}C_{i,-1/2} + H_{24}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{31}C_{i,3/2} + H_{32}C_{i,1/2} + (H_{33} - W)C_{i,-1/2} + H_{34}C_{i,-3/2} = 0, \\ H_{41}C_{i,3/2} + H_{42}C_{i,1/2} + H_{43}C_{i,-1/2} + (H_{44} - W)C_{i,-3/2} = 0, \end{cases} \quad (24)$$

где H_{JM} – матричные элементы оператора \hat{H} .

Таблица

Аксиальная D и ромбическая E константы спин-гамильтониана, значения начальных расщеплений δ и g -факторов при разных температурах

Параметры	T, K		
	4.2	44	290
g_z	1.9831 ± 0.0005	1.9795 ± 0.0005	1.9796 ± 0.0005
$g_x \approx g_y$	1.9814 ± 0.0005	1.9809 ± 0.0005	1.9803 ± 0.0005
D, Hz	9.751 ± 0.005	9.757 ± 0.005	9.881 ± 0.005
E, Hz	0.447 ± 0.005	0.455 ± 0.005	0.515 ± 0.005
E/D	0.0458	0.0466	0.0521
δ, Hz	19.564	19.578	19.842

Введем обозначение $g_z \beta H = G$. Упростим уравнения (23), (24) и получим две системы уравнений:

$$\begin{cases} \left(D + \frac{3}{2}G - W \right) C_{i,3/2} + \sqrt{3}E C_{i,-1/2} = 0, \\ \sqrt{3}E C_{i,3/2} + \left(D + \frac{1}{2}G - W \right) C_{i,-1/2} = 0, \\ (C_{i,3/2})^2 + (C_{i,-1/2})^2 = 1; \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \left(-D + \frac{3}{2}G - W \right) C_{i,3/2} + \sqrt{3}E C_{i,-3/2} = 0, \\ \sqrt{3}E C_{i,1/2} + \left(D - \frac{3}{2}G - W \right) C_{i,-3/2} = 0, \\ (C_{i,1/2})^2 + (C_{i,-3/2})^2 = 1. \end{cases} \quad (26)$$

Найдем коэффициенты $C_{i,3/2}$ и $C_{i,-1/2}$:

$$C_{i,3/2} = \frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\sqrt{3}E} C_{i,-1/2}. \quad (27)$$

Подставим выражение (27) в условие нормировки (25):

$$\left(\frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\sqrt{3}E} + 1 \right) C_{i,-1/2}^2 = 1.$$

Отсюда

$$C_{i,-1/2} = \frac{1}{\left[\frac{\left(D + \frac{1}{2}G + W \right)^2 + 3E}{(\sqrt{3}E)^2} \right]^{1/2}} \quad (28)$$

или

$$C_{i,-1/2} = \frac{\sqrt{3}E}{\left[\left(D + \frac{1}{2}G + W \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}}, \quad C_{i,3/2} = \frac{D + \frac{1}{2}G + W}{\left[\left(D + \frac{1}{2}G + W \right)^2 + 3E^2 \right]^{1/2}}. \quad (29)$$

Найдем коэффициенты $C_{i,1/2}$ и $C_{i,-3/2}$ из системы уравнений (26):

$$C_{i,1/2} = \frac{\sqrt{3}E}{D - \frac{1}{2}G + W} C_{i,-3/2}.$$

Подставим $C_{i,1/2}$ в условие нормировки (26):

$$\left[\frac{\sqrt{3}E}{\left(D + \frac{1}{2}G + W \right)^2} + 1 \right] C_{i,-3/2} = 1, \quad (30)$$

$$C_{i,-3/2} = \left[\frac{\sqrt{3}E}{\left(D - \frac{1}{2}G + W \right)^2} + 1 \right]^{-1}, \quad (31)$$

$$C_{i,1/2} = \left[\frac{\sqrt{3}E \left(-\frac{1}{2}G + W \right)}{(\sqrt{3}E)^2 + \left(D - \frac{1}{2}G + W \right)^2} + 1 \right]^{-1}.$$

Запишем собственные функции (22) уравнений энергии для $H_0 \parallel z$ в виде:

$$\begin{aligned} W_{3/2} &\rightarrow \psi_1 = C_{1,3/2}\psi_{3/2} + C_{1,-1/2}\psi_{-1/2}, \\ W_{1/2} &\rightarrow \psi_2 = C_{2,3/2}\psi_{-3/2} + C_{2,1/2}\psi_{1/2}, \\ W_{-1/2} &\rightarrow \psi_3 = C_{3,3/2}\psi_{3/2} + C_{3,-1/2}\psi_{-1/2}, \\ W_{-3/2} &\rightarrow \psi_4 = C_{4,1/2}\psi_{1/2} + C_{4,-3/2}\psi_{-3/2}. \end{aligned} \quad (32)$$

Подставим значения уровней энергии (32) в выражения для коэффициентов (28)–(31):

$$\begin{aligned}
 C_{1,3/2} &= \frac{D + \frac{1}{2}G + \left(\frac{1}{2}G + \sqrt{(D+G)^2 + 3E^2} \right)}{\left\{ \left[D + \frac{1}{2}G + \left(\frac{1}{2}G + \sqrt{(D+G)^2 + 3E^2} \right) \right]^2 + 3E^2 \right\}^{1/2}} = \\
 &= \frac{D + G + (D+G)^2 + 3E^2}{\left\{ \left[D + G + \left((D+G)^2 + 3E^2 \right)^{1/2} \right]^2 + 3E^2 \right\}^{1/2}}, \\
 C_{1,-1/2} &= \frac{\sqrt{3E}}{\left\{ \left[D + G - \sqrt{(D+G)^2 + 3E^2} \right]^2 + 3E^2 \right\}^{1/2}}.
 \end{aligned} \tag{33}$$

Аналогичным образом получаем выражения для остальных коэффициентов: $C_{2,-3/2}$, $C_{2,1/2}$, $C_{3,3/2}$, $C_{3,-1/2}$, $C_{4,1/2}$, $C_{4,-3/2}$, которые можно упростить, применив преобразование $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{3}}{D+G}$. В этом случае

$$\begin{aligned}
 \sin \alpha &= \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{(1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha)^{1/2}} \right) \right]^{1/2}, \\
 \cos \alpha &= \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{(1 + \operatorname{tg}^2 2\alpha)^{1/2}} \right) \right]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

Тогда коэффициенты будут иметь вид:

$$\begin{aligned}
 C_{1,3/2} &= \cos \alpha, & C_{1,-1/2} &= \sin \alpha, \\
 C_{2,-3/2} &= \cos \alpha, & C_{2,1/2} &= \sin \alpha, \\
 C_{3,3/2} &= -\sin \alpha, & C_{3,-1/2} &= \cos \alpha, \\
 C_{4,1/2} &= \cos \alpha, & C_{4,-3/2} &= -\sin \alpha.
 \end{aligned} \tag{35}$$

Согласно (33) и (35) запишем волновые функции для каждого уровня энергии:

$$\begin{aligned}
 W_{3/2} &\rightarrow \psi_1 = \cos \alpha \psi_{3/2} + \sin \alpha \psi_{-1/2}, \\
 W_{-3/2} &\rightarrow \psi_2 = \cos \alpha \psi_{-3/2} + \sin \alpha \psi_{1/2}, \\
 W_{-1/2} &\rightarrow \psi_3 = -\sin \alpha \psi_{3/2} + \cos \alpha \psi_{-1/2}, \\
 W_{1/2} &\rightarrow \psi_4 = -\sin \alpha \psi_{-3/2} + \cos \alpha \psi_{1/2}.
 \end{aligned} \tag{36}$$

Рассчитаем вероятности переходов между уровнями энергий в случае, когда микроволновое магнитное поле направлено вдоль оси x . С учетом того, что $\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$ [11], вероятность перехода $W_{-3/2} \leftrightarrow W_{-1/2}$ будет следующей:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2 | g_x \beta H \hat{S}_x | \psi_3 \rangle &= \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \cos \alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| \hat{S}_x + \hat{S}_- \right| \sin \alpha \left| \frac{3}{2} \right\rangle + \cos \alpha \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \cos \alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sin \alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left| 2 \cos \alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3} \sin \alpha \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{3} \cos \alpha \left| -\frac{3}{2} \right\rangle \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} g_x \beta H \left[\sin \alpha (2 \cos \alpha - \sqrt{3} \sin \alpha) + \sqrt{3} \cos^2 \alpha \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

Интенсивность этого перехода

$$\begin{aligned} I_3 &= \frac{1}{4} (g_x \beta H)^2 \left[\sin \alpha (2 \cos \alpha - \sqrt{3} \sin \alpha) + \sqrt{3} \cos^2 \alpha \right]^2 = \\ &= \frac{1}{4} (g_x \beta H)^2 \sin^2 \alpha (2 \cos \alpha + \sqrt{3} \sin 2\alpha)^2. \end{aligned} \quad (38)$$

Расчет вероятностей и интенсивностей других переходов аналогичен. В случае выполнения условия сильного поля интенсивности переходов будут следующие:

– для $W_{-1/2} \leftrightarrow W_{1/2}$

$$I_2 = \frac{1}{4} (g_x \beta H)^2 (\cos \alpha - \sqrt{3} \cos \alpha \sin \alpha)^2, \quad (39)$$

– для $W_{1/2} \leftrightarrow W_{3/2}$

$$I_1 = \frac{1}{4} (g_x \beta H)^2 (\sin 2\alpha + \sqrt{3} \cos 2\alpha)^2. \quad (40)$$

В предельном случае сильного магнитного поля $\alpha \rightarrow 0$ и разрешены только эти три перехода, обуславливающие тонкую структуру спектра ЭПР иона Cr^{3+} с относительными интенсивностями 3:4:3. Результаты эксперимента, представленные в таблице, при $T = 290$ К дают хорошее совпадение с рассчитанными относительными интенсивностями.

Поскольку интенсивность линий пропорциональна разности населенностей соответствующих уровней, по различию температурной зависимости интенсивностей различных переходов можно идентифицировать относительное расположение уровней и определить знак константы D . Знак D был определен из сравнения интенсивностей первой и третьей линий тонкой структуры для $H_0 \parallel z$ при $T = 4.2$ и 290 К. При $T = 4.2$ К интенсивность третьей линии вдвое больше интенсивности первой линии, что говорит о положительном знаке константы D .

На рис. 3 проиллюстрирована форма потенциала кристаллического поля для $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 + 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ в месте расположения иона трехвалентного хрома вокруг кристаллографической оси $[111]$. Приведены три минимума для каждой оси. Наблюдается двенадцатиминимумность потенциала кристаллического поля исследуемой шпинели. Магнитное поле H_0 параллельно главной магнитной оси z иона. Расстояние R отложено в относительных единицах, так как концентрация ионов хрома мала и расстояния между ионами в элементарных ячейках различны.

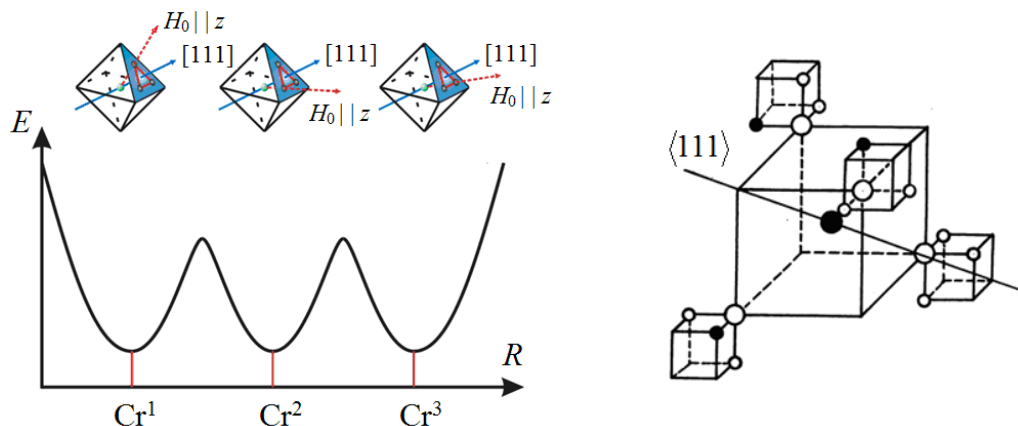


Рис. 3. Форма потенциала кристаллического поля E шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 + 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ в местах расположения трехвалентного хрома вблизи кристаллографической оси типа $[111]$

Рис. 4. Первое и второе окружения иона Cr^{3+} , находящегося в тетраэдре монокристалла $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$: \circ – ионы Ga^{3+} , \bullet – Li^+ , \bigcirc – ионы кислорода. Масштаб кубов второго окружения уменьшен

Ближайшее окружение магнитного иона Cr^{3+} в шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ состоит из первой координационной сферы в виде ионов кислорода (рис. 4). Это окружение создает поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения ионами Ga^{3+} и Li^+ во второй координационной сфере.

Полученные результаты являются неожиданными, поскольку предполагалось наличие 4 магнитно-неэквивалентных положений ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке шпинели согласно четырем осям типа $[111]$. Тонкая структура спектра ЭПР иона Cr^{3+} для одной позиции состоит из трех линий согласно спину $S = 3/2$. Поэтому ожидался спектр ЭПР, состоящий из 12 линий. Однако наблюдался спектр из 36 линий. Дополнительный спектр связан с дополнительными магнитно-неэквивалентными положениями ионов Cr^{3+} в элементарной ячейке литий-галлиевой шпинели (всего 12) из-за второй координационной сферы (рис. 4).

Заключение

Описанная самоорганизация в элементарной ячейке монокристалла шпинели и самораспределение допируемых ионов хрома Cr^{3+} по неэквивалент-

ным положениям происходят во время роста монокристалла в результате предпочтения иона занимать определенное положение в элементарной ячейке относительно кристаллографических осей. Магнитные ионы Cr^{3+} располагаются в 12 минимумах потенциала кристаллического поля и равномерно распределяются по образцу (см. рис. 3).

При введении ионов Cr^{3+} в матрицу $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ последние занимают октаэдрические узлы, так как спектр легко наблюдается при комнатной температуре, анизотропия g-фактора очень мала. Эти факты говорят о том, что нижшим уровнем энергии является орбитальный синглет. Поскольку нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), то предполагалось, что спектр будет наблюдаться при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления будет небольшой.

В октаэдрических узлах ионы Cr^{3+} вероятнее всего замещают ионы Ga^{3+} , а не ионы Li^+ по следующим соображениям:

- 1) имеет место близость характеристических расстояний ионов Cr^{3+} и Ga^{3+} ;
- 2) не требуется зарядовой компенсации;
- 3) симметрия электрического кристаллического поля для ионов Li^+ является аксиальной, а для Ga^{3+} – ромбической.

В соответствии с указанными соображениями можно также считать, что при замещении ионов Ga^{3+} ионами Cr^{3+} не должно происходить заметного искажения решетки и что данные кристаллического поля, в котором находится ион Cr^{3+} , довольно близки к истинному кристаллическому полю в октаузле Ga^{3+} в монокристаллах упорядоченной шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-19-00-745.

Выражаем глубокую благодарность руководящему и преподавательскому составу организации «Математика для Америки» (Math for America), в особенности профессору Джону Эвингу (Prof. John Ewing) как вдохновителю, мисс Кортни Эллисон (Ms. Courtney Allison) и мистеру Майклу Дрискиллу (Mr. Michael Driskill) за поддержку.

1. Е.В. Гольева, Дис. ... канд. хим. наук, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург (2017).
2. С.С. Князева, Дис. ... канд. хим. наук, Национальный исследовательский Нижегородский гос. университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород (2015).
3. L. Maigny, M. Dupont, Spinel: Occurrences, Physical Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc, New York, USA (2013).
4. I. Ganesh, Int. Mater. Rev. **58**, 63 (2013).
5. Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo, J. Phys. Chem. **C117**, 24518 (2013).
6. M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Chem. Rev. **114**, 1343 (2014).
7. S. Chen, Y. Wu, P. Cui, W. Chen, X. Chen, Z. Wu, J. Phys. Chem. **C117**, 25019 (2013).
8. А. Абрагам, Б. Блун, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т. 1, Мир, Москва (1972).

9. М.М. Зарипов, Л.Я. Шекун, в сб.: Парамагнитный резонанс, Изд-во Казан. ун-та, Казань (1964), вып. 2, с. 5.
10. J.W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance, London (1968).
11. В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).

*V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.I. Valkov, V.G. Shavrov, V.V. Koledov,
Yu.A. Sluzhbin, O.N. Potapskaya*

SELF-ORGANIZATION OF THE SINGLE-CRYSTAL SPINEL OF $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ AND THE DISTRIBUTION OF $3d^3$ -IONS OF CHROMIUM

Self-organization is demonstrated in a unit cell of 12 structurally and magnetically non-equivalent positions and self-distribution of magnetic ions of chromium over these positions according to the minima of the crystal field potential in single-crystal lithium-gallium spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ is described. It is found that magnetically non-equivalent positions of a magnetic ion are revealed in the spectra of electron paramagnetic resonance (EPR).

Keywords: electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, complexes with magnetic ions

Fig. 1. Angular dependence of the EPR spectrum of Cr^{3+} with the spin $S = 3/2$ in $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ in $\{z-y\}$ plane for a single position at $T = 290$ K, $\nu = 36200$ MHz

Fig. 2. Location of magnetic axes x, y, z of Cr^{3+} in $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ with respect to crystallographic axes $[111], [110], [112]$

Fig. 3. Shape of the crystal field potential E in $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 + 0.1\% \text{Cr}^{3+}$ at the location of three-valence chromium in the vicinity of crystallographic axis $[111]$

Fig. 4. The first and the second neighbors of Cr^{3+} ion located in a tetra-node of single-crystal $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$: \circ – ions of Ga^{3+} , \bullet – Li^+ , \bigcirc – oxygen ions. The scale of the cubes of the second neighborhood is reduced

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

Л.А. Сайпулаева¹, Н.В. Мельникова², А.Н. Бабушкин²,
А.В. Тебеньков², Д. Аликин², М.М. Гаджиалиев¹

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ $Cd_{48.6}Mn_{11.4}As_{40}$ И $Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

¹Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Республика Дагестан, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 18 марта 2020 года

Представлены результаты экспериментальных исследований электро- и магнитосопротивления композитов $Cd_{48.6}Mn_{11.4}As_{40}$ и $Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5}$ при давлениях до 50 GPa и в магнитных полях до 1 Т. Исследованы релаксационные эффекты, обусловленные пластической деформацией материалов. В интервале давлений 28–34 GPa обнаружено значительное увеличение времени релаксации электросопротивления, на барических зависимостях относительного значения электросопротивления проявляются экстремумы, связанные с возможным электронным фазовым переходом.

Ключевые слова: нанокластеры, электросопротивление, магнитосопротивление, релаксационные эффекты, высокие давления

Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств дираковских полуметаллов [1–4], которые интересны в первую очередь ввиду особенностей их электронной структуры вблизи уровня Ферми. Дираковский полуметалл характеризуется присутствием в электронном спектре объемного кристалла конуса Дирака, образованного двукратно вырожденными зонами. В силу своих экзотических свойств эти материалы являются многообещающими в плане их использования при создании электронных приборов нового поколения. Поэтому поиск соединений с такими свойствами – актуальная задача для создания элементной базы новой электроники. Пример перспективных материалов в этой сфере – композиты на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2 с содержанием магнитных наногранул $MnAs$ [5,6].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей поведения электрических характеристик композитов $Cd_{48.6}Mn_{11.4}As_{40}$ и $Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5}$ в условиях воздействия высоких давлений (до 50 GPa) и магнитных полей (до 1 Т).

Образцы и методика эксперимента

Синтез и результаты аттестации материалов $Cd_{48.6}Mn_{11.4}As_{40}$ и $Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5}$ подробно описаны в [6,7]. Образцы представляют собой композит, состоя-

ций из наноразмерных ферромагнитных гранул MnAs , хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы Cd_3As_2 . Для образца $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ гранулы при электронно-микроскопических исследованиях не удастся визуализировать, возможно, вследствие характерных малых размеров (рис. 1,а). Проанализировав размеры нанокластеров MnAs в композите $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$, наблюдали «двугорбое» (бимодальное) распределение частиц – характерные их диаметры составляют 20–30 nm и 50–90 nm (рис. 1,б). Наиболее вероятно, что частицы с размерами более 50 nm могут находиться не в объеме материала, а в приповерхностных областях, поскольку обратное привело бы к существенному повышению энергий деформации как самой матрицы, так и нанообразований. Исходя из этого, можно ожидать, что объемные физические свойства композита $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ могут определяться свойствами нанокластеров MnAs с размерами 20–30 nm.

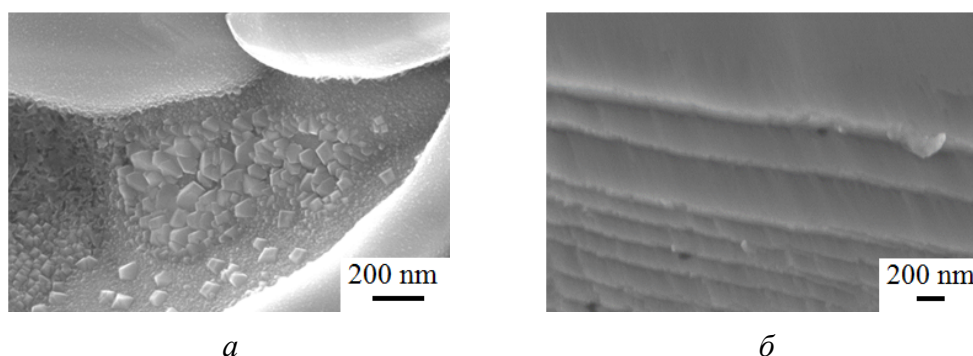


Рис. 1. СЭМ-изображения сколов образцов $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ (а) и $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ (б)

Влияние высокого давления на электрофизические свойства композитов исследовали в камере высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус–плоскость». Принцип создания давлений до 50 GPa, технические характеристики и градуировка КВД детально описаны в [8–10]. Используемое оборудование позволяет измерять электрические характеристики материала непосредственно в процессе деформаций при приложении высоких давлений. В связи с особенностями КВД минимальное давление, при котором возможно измерение электрофизических характеристик сжимаемых образцов, не может быть меньше 15 GPa. Кроме того, известно, что при смене (возрастании или снижении) давления требуется некоторое время для установления не меняющегося во времени значения электросопротивления. Толщина образцов при сжатии составляла $\sim 15 \mu\text{m}$, диаметр образца в КВД $\sim 200 \mu\text{m}$.

Для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов, при некоторых фиксированных значениях приложенной нагрузки (при увеличении и последующем уменьшении давления) измеряли зависимости электросопротивления R от времени воздействия нагрузки t , анализируя поведение этих зависимостей. При каждом значении давления из исследуемого диапазона (при приложении новой нагрузки)

проводили также оценку величины относительного изменения электросопротивления $\Delta R/R$ следующим образом:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(t_{\text{rel}}) - R(t_0)}{R(t_0)}, \quad (1)$$

где $t_0 = 0$ – момент времени непосредственного приложения новой нагрузки на образец; t_{rel} – время, в течение которого устанавливается постоянное значение электросопротивления после приложения новой фиксированной нагрузки.

При измерении магнитосопротивления КВД помещали в панцирный магнит для создания поперечного магнитного поля ($0 \leq B \leq 1$ Т), изменение и контроль величин давления и магнитного поля осуществляли непосредственно в ходе эксперимента. При каждом фиксированном значении давления относительное магнитосопротивление MR (в %) оценивали по формуле

$$\text{MR} = 100 \cdot \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (2)$$

где $R(0)$, $R(B)$ – электросопротивление соответственно в отсутствии магнитного поля и в поперечном магнитном поле с индукцией B .

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны барические зависимости электросопротивления исследуемых образцов при возрастании и снижении давления. Видно, что в первом цикле сжатия в диапазоне давлений 16–25 ГПа сопротивление резко уменьшается примерно в три раза, а затем испытывает плавное уменьшение до значений ~ 50 ГПа. При последующих циклах возрастания и снижения давления в случае композита $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ сопротивление монотонно изменяется без заметного барического гистерезиса. Резкое изменение сопро-

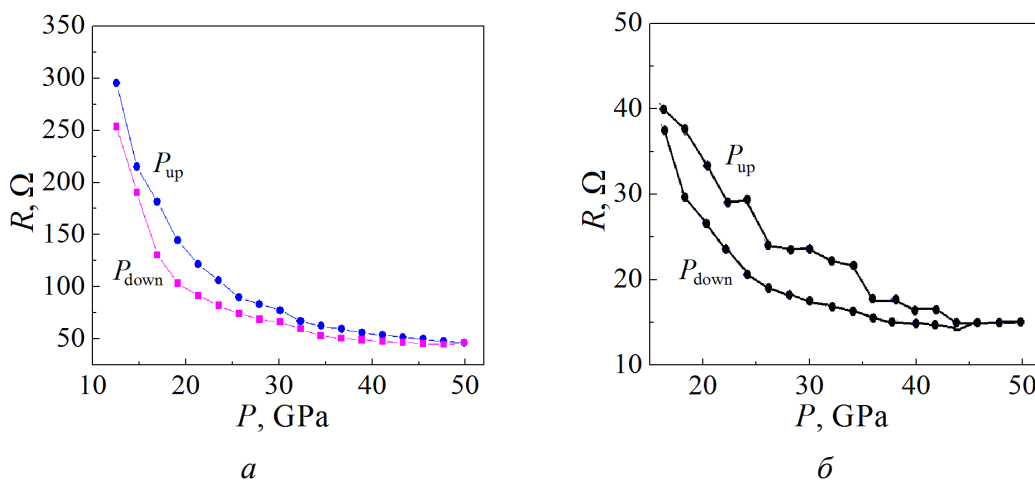


Рис. 2. Зависимости электрического сопротивления от давления для образцов $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ (а) и $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ (б)

тивления в первом цикле нагружения связано, вероятно, с деформацией исходного материала, помещенного в КВД.

Установлено, что зависимости электросопротивления от времени $R(t)$ при каждой новой приложенной нагрузке хорошо аппроксимируются двойной или одиночной (при $t_1 = t_2$) экспонентой:

$$R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2} \quad (3)$$

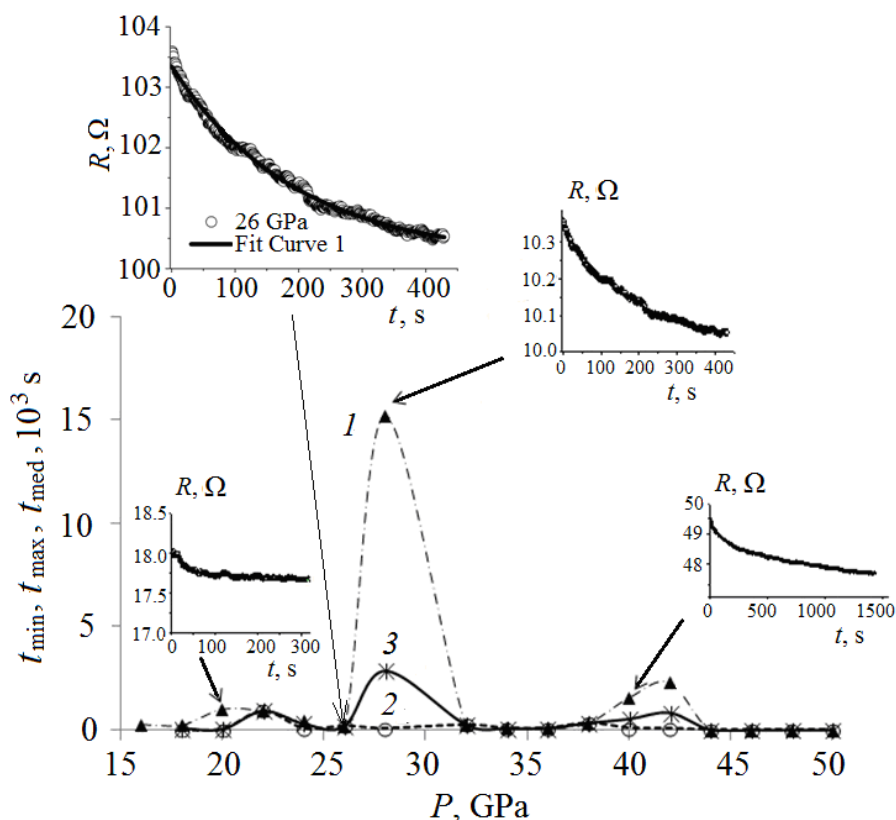


Рис. 3. Барические зависимости времени релаксации электросопротивления t_{\max} (1), t_{\min} (2) и t_{med} (3) для композита $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$. Величины $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$, $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ оценены (для каждого увеличивающегося фиксированного значения давления) из аппроксимации зависимостей электросопротивления от времени (времени выдержки под новым приложенным давлением) по формуле $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$

Меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением концентрации носителей и ширины запрещенной зоны вследствие изменения расстояний между атомами и изменением энергии носителей. Бóльшее время $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ характеризует процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки. Кроме того, если наиболее адекватной является аппроксимация (3), проведена также аппроксимация одиночной экспонентой

$$R(t) = Ae^{-t/t_{\text{med}}}, \quad (4)$$

где время t_{med} – так называемое «среднее» время (в общем случае совпадающее с t_1 и t_2 в (3), если $t_1 = t_2$, и отличное от t_1 и t_2 , если они не равны). Проведенная оценка среднего времени t_{med} по формуле (4) дает возможность определить преобладающие процессы в материале: если оно близко к t_{min} , преобладают процессы, связанные с изменением параметров носителей; если t_{med} близко к t_{max} , преобладают процессы, связанные с релаксацией кристаллической решетки (в условиях воздействия приложенной нагрузки).

Барические зависимости времени релаксации электросопротивления t_{min} и t_{max} , а также относительного изменения электросопротивления для исследуемых материалов при увеличении давления представлены на рис. 3, 4. Время t_{rel} из формулы (1), в течение которого устанавливается постоянное значение электросопротивления после приложения новой фиксированной нагрузки, больше или близко к времени t_{med} , оцениваемому из аппроксимации $R(t)$ одиночной экспонентой (4).

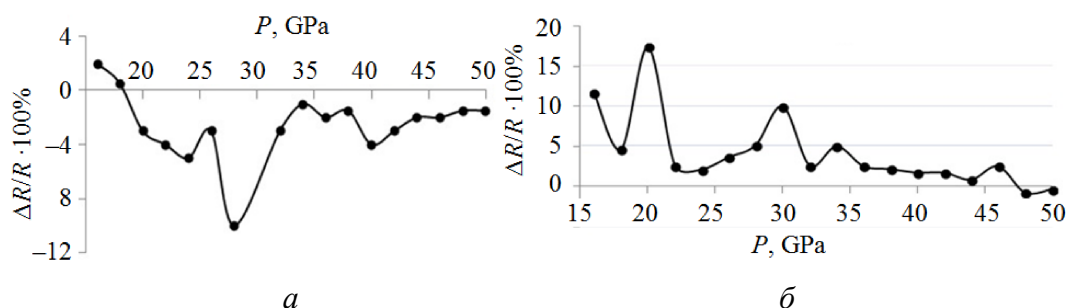


Рис. 4. Барические зависимости относительного значения электросопротивления для композитов $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ (а) и $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ (б)

Проведенный анализ зависимости величин времени релаксации электросопротивления от давления позволил установить, что в обобщенных интервалах 18–24 GPa и 26–34 GPa для обоих материалов и в области 38–44 GPa для $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ наблюдается существенное увеличение динамических свойств (рис. 3–5). При этом наиболее значимо изменяется величина относительного электросопротивления при выдержке под давлением, если значение давления попадает в указанные барические интервалы (рис. 4). Это свидетельствует о возможности реализации в данных областях давлений структурного или электронного фазового перехода.

Анализ зависимости «среднего» времени t_{med} от давления позволяет объяснить особенности поведения изученных параметров (по крайней мере в области 26–34 GPa) наличием в электронной подсистеме превращений, связанных с изменением кристаллических характеристик Cd_3As_2 под давлением. Особенности поведения именно t_{max} , характеризующие процессы, обусловленные релаксацией кристаллической решетки, наблюдали в близких

интервалах давлений (вблизи 30 GPa) для материала как с 30 mol%, так и с 44.7 mol% MnAs (учитывая разное количество магнитных наногранул MnAs и различие в их размерах в исследуемых материалах) (рис. 3, 4). Это еще раз указывает на то, что можно говорить о преобразованиях электронной подсистемы именно матрицы композита, когда при увеличении давления изменяются параметры кристаллической решетки и уменьшается объем элементарной ячейки.

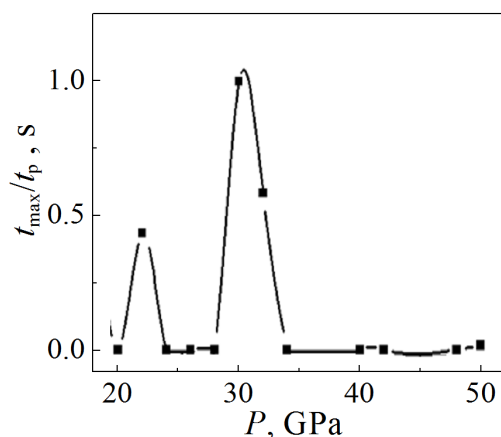


Рис. 5. Барические зависимости относительной величины времени релаксации электросопротивления t_{\max}/t_p (здесь t_p – максимальное значение времени релаксации, наблюдаемое при давлении 31 GPa) для композита $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$

Полученные результаты согласуются с результатами исследования поведения термоэдс композита с 44.7 mol% MnAs при давлениях до 50 GPa [11]. В работе [11] обсуждается наличие барического фазового перехода в композите в окрестности 33 GPa, связанного, вероятнее всего, с особенностями поведения характеристик электронной подсистемы матрицы композита Cd_3As_2 [12]. При этом учтено, что кристаллическая моноклинная структура Cd_3As_2 устойчива вплоть до 50 GPa [12]. Учитывая наличие экстремумов на рассматриваемых барических зависимостях времен релаксации для обоих исследуемых материалов в интервале 18–24 GPa, а также наиболее яркое проявление их в композите с содержанием 44.7 mol% MnAs, где магнитные нанобласти имеют большие размеры, можно говорить о влиянии магнитных наногранул на электрические свойства материалов в окрестности ~ 22 GPa.

Заключение

Исследованы релаксационные эффекты в $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ и $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ в интервале давлений 10–50 GPa. В интервале давлений 28–34 GPa наблюдается значительное увеличение времени релаксации электросопротивления. На барических зависимостях относительного значения электросопротивления в областях давлений, согласованных с областями проявления особенностей других электрических характеристик, проявляются экстремумы, связанные с возможными превращениями в электронной подсистеме в окрестности 30 GPa. Основные результаты согласуются с выводами проведенных ранее исследований поведения термоэдс материалов при давлениях до 50 GPa [11].

Выражаем благодарность Уральскому центру коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета за ряд проведенных измерений.

1. Z.K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z.J. Wang, H.M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z.X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, Y.L. Chen, *Science* **343**, 864 (2014).
2. S.M. Young, S. Zaheer, J.C.Y. Teo, C.L. Kane, E.J. Mele, A.M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 140405 (2012).
3. S.-Y. Xu, C. Liu, S.K. Kushwaha, R. Sankar, J.W. Krizan, I. Belopolski, M. Neupane, G. Bian, N. Alidoust, T.R. Chang, H.-T. Jeng, C.-Y. Huang, W.-F. Tsai, H. Lin, P.P. Shibaev, F.-C. Chou, R.J. Cava, M.Z. Hasan, *Science* **347**, 294 (2015).
4. I.Yu. Sklyadneva, I.P. Rusinov, R. Heid, K.-P. Bohnen, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, *Sci. Rep.* **6**, 24137 (2016).
5. I. Crassee, R. Sankar, W.-L. Lee, A. Akrap, M. Orlita, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 120302 (2018).
6. А.И. Риль, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, А.Е. Кузько, Б.А. Аронзон, *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии* **7**, № 2, 120 (2017).
7. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, И.В. Федорченко, С.В. Труханов, Т.В. Шелковая, *ЖНХ* **59**, 511 (2014).
8. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, *High Temp.–High Press.* **6**, 499 (1974).
9. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8659 (1993).
10. A.N. Babushkin, *High Press. Res.* **6**, 349 (1992).
11. N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, G.V. Sukhanova, A.N. Babushkin, L.A. Saipulaeva, V.S. Zakhvalinskii, S.F. Gabibov, A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, *Phys. Solid State* **60**, 494 (2018).
12. Lanpo He, Yating Jia, Sijia Zhang, Xiaochen Hong, Changqing Jin, Shiyan Li, *Quantum Materials* **1**, 16014 (2016).

L.A. Saipulaeva, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin,
A.V. Teben'kov, D. Alikin, M.M. Gadjialiev

RELAXATION EFFECTS IN GRANULAR STRUCTURES OF Cd_{48.6}Mn_{11.4}As₄₀ AND Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5} UNDER HIGH PRESSURES

The results of experimental studies of electrical and magnetic resistance of the Cd_{48.6}Mn_{11.4}As₄₀ and Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5} composites under pressures up to 50 GPa and in magnetic fields up to 1 T are presented. The relaxation effects due to plastic deformation of materials are studied. In the pressure range of 28–34 GPa, a significant increase in the relaxation time of the electrical resistance is observed; extremes emerged on the baric dependences of the relative value of the electrical resistance are associated with a possible electronic phase transition

Keywords: nanoclusters, electrical resistance, magnetoresistance, relaxation effects, high pressures

Fig. 1. SEM images of the chips of Cd_{48.6}Mn_{11.4}As₄₀ (a) and Cd_{50.3}Mn_{8.2}As_{41.5} (b)

Fig. 2. Pressure dependences of electrical resistance in $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ (a) and $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ (b)

Fig. 3. Baric dependences of the relaxation time of electrical resistance t_{\max} (1), t_{\min} (2) and t_{med} (3) in the $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ composite. The values of $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$, $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ are estimated (for every increased fixed pressure) on the basis of approximated time dependences of electrical resistance (dwell time under new applied pressure) by formula $R(t) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$

Fig. 4. Baric dependences of the relative value of electrical resistance in composites $\text{Cd}_{50.3}\text{Mn}_{8.2}\text{As}_{41.5}$ (a) and $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ (b)

Fig. 5. Baric dependences of the relative value of relaxation time of electrical resistance t_{\max}/t_p (here t_p is the maximum relaxation time registered at the pressure of 31 GPa) in the $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ composite

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

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

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ЭПР ИОНА Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

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

Статья поступила в редакцию 4 мая 2020 года

Представлены результаты исследования основного состояния ионов эрбия в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Спектр ЭПР иона Er^{3+} , который замещает ионы иттрия в кристалле и расположен в слегка искаженной призме из шести ионов кислорода, измерялся в диапазонах 3 см и 8 мт. Определены параметры спинового гамильтониана, описывающего сильно анизотропное поведение спектра: $g_{\parallel} = 1.269$ (1), $g_{\perp} = 9.34$ (6), $A_{\parallel} = 47.7$ (5) МГц, $A_{\perp} = 320$ (9) МГц. Механизм спин-решеточной релаксации Орбаха–Аминова, приводящий к уширению линий ЭПР, позволил определить энергию ближайшего возбужденного состояния в спектре иона Er^{3+} , равную 65 cm^{-1} .

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, мультиферроик, редкая земля, алюмоборат, галлоборат, спиновый гамильтониан

Введение

Современное научное и прикладное материаловедение требует появления новых материалов с желаемой комбинацией функциональных свойств, а также улучшения и оптимизации физических параметров и структурных качеств известных материалов. Редкоземельные бораты известны хорошими люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, высокой термической, химической и механической стабильностью. Слабо взаимодействующие легирующие ионы редкоземельных элементов способствуют тому, что бораты являются основой компактных лазеров. Интерес к малогабаритным лазерам с накачкой светодиодами зелено-синего спектра стимулирует исследования новых твердотельных лазерных систем на основе нелинейных кристаллов [1–3]. Возможное легирование кристаллов как редкоземельными ионами, так и ионами группы железа делает их привлекательными объектами с точки зрения магнетизма, поскольку взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к ряду особенностей магнитных свойств. Например, взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приводит к антиферромагнитному упорядочению при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой отвечает за спин-переориен-

тационный переход при 10 К [4,5]. В кристаллах $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 0.4 К наблюдался фазовый переход в магнитоупорядоченную фазу [6]. В кристаллах $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [7,8]. Серия работ посвящена исследованию спектров ЭПР в боратах алюминия [9–21].

Кристаллы $\text{ReGa}_3(\text{BO}_3)_4$, которые, по данным работ [22–26], относятся к той же пространственной группе $R32$, что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Недавно был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект в кристаллах $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [27], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия. Таким образом, исследование различных свойств ReGa -боратов представляет интерес не только в познавательном плане, но и с точки зрения практического применения в области лазерной и нелинейной оптики и спинтроники.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств основного состояния ионов Er^{3+} , легирующих кристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ методом ЭПР.

Образцы и методика эксперимента

Кристаллы семейства боратов, такие как $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$ (где Re – редкоземельный металл или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al , Ga , Fe , Sc , Cr) кристаллизуются в структуре хангита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. На рис. 1 показан фрагмент кристаллической структуры $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Элементарная ячейка бората алюминия содержит $Z = 3$ формульных единиц. Координационные многогранники Y^{3+} , Ga^{3+} и B^{3+} представляют собой соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные атомами кислорода. Редкоземельные ионы расположены вдоль оси C_3 в слегка искаженных призмах с верхними треугольниками, повернутыми относительно нижних. Ионы Ga^{3+} находятся в кислородных октаэдрах, которые связаны по краям, образуя скрученные столбцы вдоль оси C_3 . Атомы B1 и B2 расположены в кислородных треугольниках двух типов: B1 – в треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с Y -призмами; B2 –

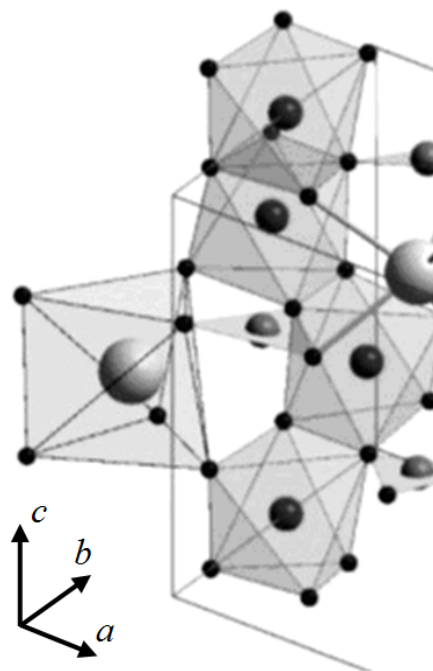


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры кристалла $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Ион Y^{3+} находится в треугольной призме, ионы Ga^{3+} – в слегка искаженном октаэдре

в треугольниках, соединяющих витые столбцы Ga-октаэдров. Кристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные 0.2% Er^{3+} , были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$. Рост происходил за счет охлаждения раствора от 900 до 700°C со скоростью 2°C в час. В результате были получены прозрачные ограненные кристаллы размером 0.5–1 mm. Спектры ЭПР измеряли в X- и Q-диапазонах при температурах 5–30 K.

Спектр ЭПР иона Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Трехвалентный ион Er^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, в которой самым нижним по энергии является мультиплет $^4I_{15/2}$. Поскольку f -оболочка содержит нечетное число электронов, в кристаллическом поле $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит расщепление мультиплета на восемь крамеровских дублетов, на самом нижнем из которых наблюдается сигнал ЭПР. На рис. 2,а

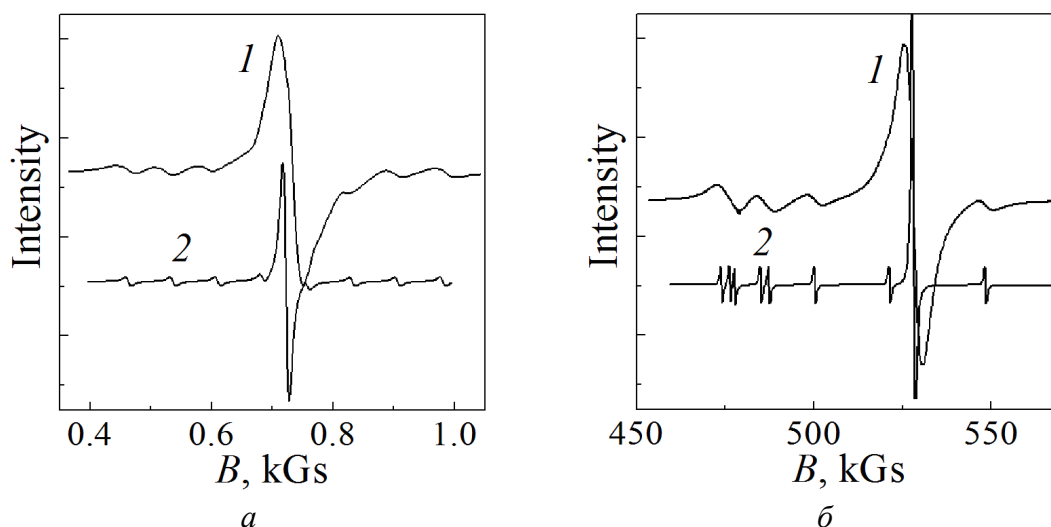


Рис. 2. Спектры ЭПР иона Er^{3+} в $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ для $B \perp C_3$ (а) и $B \parallel C_3$ (б): 1 – экспериментальный, 2 – рассчитанный на основе параметров, приведенных в таблице, с шириной линии 10 Gs

показан спектр Er^{3+} в ориентации, когда магнитное поле направлено перпендикулярно оси C_3 . Спектр состоит из центральной интенсивной линии поглощения, относящейся к четным изотопам эрбия, и восьми линий сверхтонкой структуры, вызванной взаимодействием электронного спина с магнитным моментом собственного ядра (спин 7/2) нечетного изотопа ^{167}Er (естественная распространенность – 22.82%). Спектр сильно анизотропный. На рис. 2,б показан спектр в ориентации, когда магнитное поле параллельно оси C_3 . Поведение в магнитном поле может быть описано спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ [28]:

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

где β – магнетон Бора; S , I – операторы соответственно электронного и ядерного спина; g – фактор спектроскопического расщепления; \mathbf{B} – вектор магнитной индукции; A – тензор сверхтонкого взаимодействия. Ядра эрбия кроме магнитного дипольного момента имеют небольшой квадрупольный момент, но в пределах точности эксперимента он не проявлялся, поэтому члены, описывающие взаимодействие с квадрупольным моментом, не включены в спиновый гамильтониан. На рис. 2 наряду с экспериментальными записями спектров показаны спектры, рассчитанные с помощью программы EasySpin [29] по параметрам, приведенным в таблице. Зависимости сверхтонких компонент от угла вблизи оси C_3 представлены на рис. 3. Необычное поведение сверхтонких компонент спектра обусловлено большой анизотропией g -фактора.

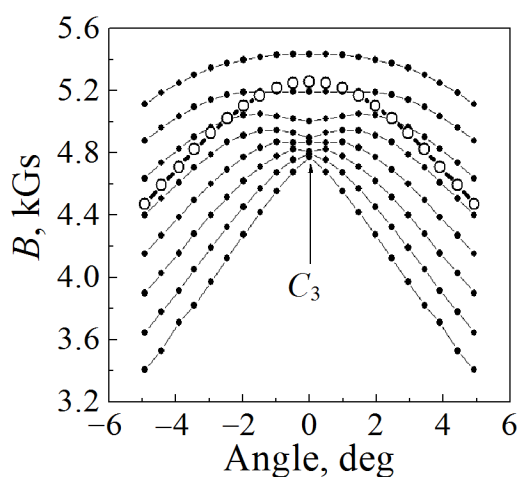


Рис. 3. Угловая зависимость резонансных полей ЭПР спектра Er^{3+} в $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ вблизи оси C_3 : • – резонансные линии от нечетного изотопа ^{167}Er ; ○ – угловая зависимость четного изотопа; $T = 15 \text{ K}$

Таблица

Параметры спинного гамильтониана иона Er^{3+} в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Кристаллы	Параметры Er^{3+}				
	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	$g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.331(3)	9.301(5)	47.1(5)	318.7(8)	0.98
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.315(3)	9.327(5)	46.3(5)	318.5(8)	
$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	1.269 (1)	9.34 (6)	47.7 (5)	320.9(8)	

Экспериментально определенные параметры гамильтониана приведены в таблице, в которой указаны данные [30] для двух изоморфных алюмоборатов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Соотношение $g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$ близко к единице, что свидетельствует об очень незначительном влиянии вышележащих мультиплетов иона Er^{3+} . Действительно, согласно данным работы [31] ближайший возбужденный мультиплет $^4I_{13/2}$ отстоит от основного на 6600 cm^{-1} .

Редкоземельные ионы, у которых незаполненная $4f$ -оболочка, сильно связаны с колебаниями решетки (кроме иона Gd^{3+} с конфигурацией $4f^5$). В результате они имеют короткие времена спин-решеточной релаксации, и спектры ЭПР от них фиксируются только при низкой температуре. Зависимость ширины линии от температуры дает возможность определить времена спин-решеточной релаксации и установить ее механизмы. Измерения температурной зависимости ширины линии были проведены в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 . Ширину линии измеряли по расстоянию между экстремальными значениями производной линии поглощения.

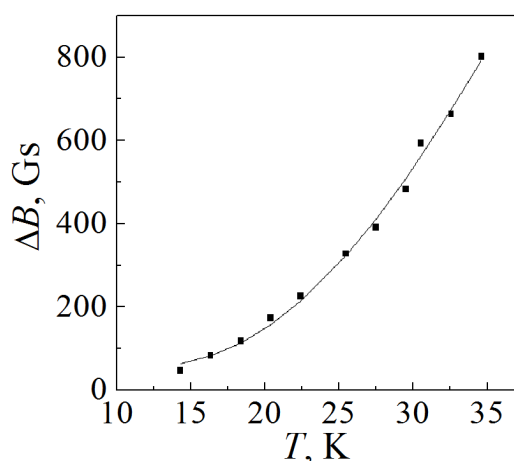


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЭПР ионов Er^{3+} в $YGa_3(BO_3)_4$ от температуры в ориентации $B||C_3$; $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$

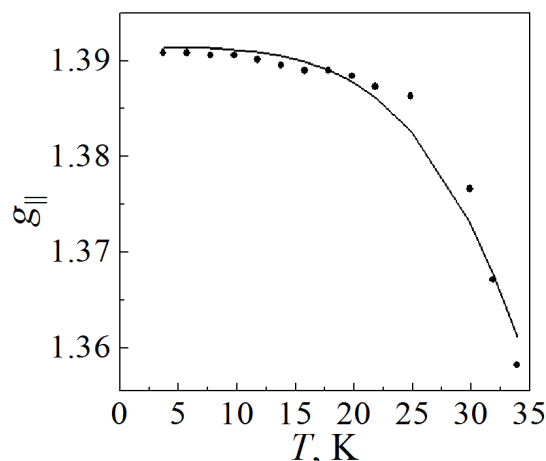


Рис. 5. Температурная зависимость $g_{||}$ спектра ЭПР иона Er^{3+} в кристалле $YGa_3(BO_3)_4$. Сплошная линия пропорциональна T^4

Зависимость ширины линии от температуры в ориентации $B||C_3$ представлена на рис. 4. Область наблюдения ограничена 35 К. Зависимость хорошо описывается экспоненциальной функцией $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$.

Величина $\Delta = 65 \text{ cm}^{-1}$ указывает на наличие в энергетическом спектре иона уровня энергии, который участвует в релаксации Орбаха–Аминова. Кроме уширения линии ЭПР наблюдается уменьшение g -фактора от температуры, которое представлено на рис. 5.

Обсуждение результатов

Экспериментальные значения g -факторов (таблица), судя по близким к единице соотношениям $g_{||}A_{\perp}/g_{\perp}A_{||}$, определяются смешиванием состояний внутри мультиплета $^4I_{15/2}$ для иона Er^{3+} , а влияние вышележащих мультиплетов очень мало. Ввиду симметрии D_3 , в которой находятся ионы Er^{3+} , гамильтониан кристаллического поля содержит операторы O_4^3 , O_6^3 и O_6^6 , смешивающие волновые функции и отличающиеся на числа 3 и 6. В работе

[32] по известным параметрам кристаллического поля были вычислены g -факторы основного дублета иона Er^{3+} в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, которые оказались равными $g_{\parallel} = 1.216$ и $g_{\perp} = 9.558$. Полученные экспериментальные значения в изоморфных кристаллах близки к расчетным величинам.

Наряду с уширением линии ЭПР при увеличении температуры наблюдается сдвиг ее в более высокие поля, т.е. происходит уменьшение g -факторов. Впервые такое явление было обнаружено в спектре иона Dy^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [33]. На рис. 5 показана зависимость g_{\parallel} от температуры для иона Er^{3+} в кристалле $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Изменение магнитного момента основного состояния вызвано примешиванием возбужденных состояний через совместное действие зеемановского и орбитально-решеточного взаимодействий. Температурная зависимость сдвига линии ЭПР пропорциональна

$T^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ в модели Дебая [34,35]. Так как температура Дебая для исследуемого кристалла равна 322 К [20,21], множитель при T^4 в используемом интервале температур практически не изменяется. При расчете температурного сдвига линии ЭПР необходимо учитывать возбужденные состояния редкоземельного иона. Чем меньше энергетическое расстояние до возбужденных уровней, тем больше температурный вклад. В исследуемом ионе ближайшие возбужденные состояния расположены довольно близко. На рис. 5 представлена подгоночная кривая, пропорциональная T^4 . Как видно, она достаточно хорошо описывает наблюдаемую температурную зависимость g -фактора.

Заключение

В данной работе проведено экспериментальное исследование статических и динамических характеристик ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия. Соотношение $g_{\perp}A_{\perp}/g_{\parallel}A_{\parallel}$ близко к единице, что свидетельствует об очень незначительном влиянии состояний возбужденных мультиплетов. Уширение линий поглощения при повышении температуры связано с сильным спин-фононным взаимодействием. Спин-решеточная релаксация хорошо интерпретируется с помощью процессов Орбаха–Аминова. Наблюдается уменьшение g -фактора при повышении температуры, которое обусловлено спин-фононным взаимодействием, пропорциональным T^4 .

1. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J.G. Sole, Y. Huang, A. Jiang, C. Tu, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 1171 (2001).
2. D. Jaque, O. Enguita, J. Garsia Sole, A.D. Jiang, Z.D. Luo, Appl. Phys. Lett. **76**, 2176 (2000).
3. A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, B. Wu, Appl. Phys. Lett. **84**, 2034 (2004).
4. A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova, J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 532 (2003).

5. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, JETP **101**, 1098 (2005).
6. V.A. Bedarev, M.I. Pashchenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.I. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Low Temperature Physics **41**, 534 (2015).
7. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu, Phys. Rev. **B83**, 180417(R) (2011).
8. А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
9. A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Dejneka, Phys. Scr. **90**, 065804 (2015).
10. A.A. Prokhorov, L.P. Chernush, V. Babin, M. Buryi, D. Savchenko, J. Lancok, M. Nikl, A.D. Prokhorov, Opt. Mater. **66**, 428 (2017).
11. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
12. J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda, J. Phys: Condens. Matter **15**, 539 (2003).
13. A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B250**, 1331 (2013).
14. A.A. Prokhorov, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
15. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
16. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zajarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovacs, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
17. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
18. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, Low Temp. Phys. **40**, 730 (2014).
19. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
20. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lancok, A.D. Prokhorov, J. Alloys Compd. **765**, 710 (2018).
21. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, T.N. Melnik, R. Minikayev, A. Mazur, V. Babin, M. Nikl, J. Lancok, A.D. Prokhorov, Sci. Rep. **9**, 12787 (2019).
22. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
23. L.I. Alshinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, Krist. Tech. **14**, 897 (1979).
24. E.L. Belokoneva, L.I. Al'shinskaya, M.A. Simonov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, N.V. Belov, J. Struct. Chem. **19**, 332 (1978).
25. E. Beregi, A. Watterich, J. Madarász, M. Tóth, K. Polgár, J. Cryst. Growth **237–239**, 874 (2002).
26. E.Y. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko, D.A. Ksenofontov, Opt. Mater. **49**, 304 (2015).
27. N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev, JETP Lett. **99**, 67 (2014).
28. С.А. Альтишлер, Б.М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
29. S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. **178**, 42 (2006).

30. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
31. M. Dammak, J. Alloys Compd. **393**, 51 (2005).
32. D. Jaque, J. Campany, Z.D. Luo, J. Garsía Solé, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9715 (1997).
33. M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Prokhorov, Szymczak, Phys. Rev **B62**, 5834 (2000).
34. C.A. Bates, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B74**, 225 (1976).
35. C.A. Bates, H. Szymczak, Z. Phys. **B28**, 67 (1977).

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

SUPER-FINE STRUCTURE OF EPR SPECTRUM OF Er^{3+} IN THE CRYSTALS OF $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

The results of the study of the ground state of erbium ions in the crystals of $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ are reported. The EPR spectrum of the Er^{3+} ion that substitutes yttrium, being located in a slightly distorted prism formed by six oxygen ions, is measured within the ranges of 3 cm and 8 mm. The parameters of spin Hamiltonian related to strongly anisotropic behavior of the spectrum are estimated: $g_{\parallel} = 1.269$ (1), $g_{\perp} = 9.34$ (6), $A_{\parallel} = 47.7$ (5) MHz, $A_{\perp} = 320$ (9) MHz. The mechanism of spin-lattice relaxation by Orbach–Aminov that results in widening of EPR lines allows evaluation of the energy of the nearest neighbor excited state in the spectrum of the Er^{3+} ion as 65 cm^{-1} .

Keywords: EPR, multiferroics, rare-earth, aluminum borates, gallium borates, spin Hamiltonian

Fig. 1. Fragment of the crystal structure of the $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. The Y^{3+} ion is located in a triangular prism, the Ga^{3+} ions are located in a slightly distorted octahedron

Fig. 2. EPR spectrum of the Er^{3+} ion in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ for $B \perp C_3$ (a) and $B \parallel C_3$ (b): 1 – experiment, 2 – calculated with using the parameters listed in the table; the linewidth is 10 Gs

Fig. 3. Angular dependence of the resonance fields of the EPR spectra of Er^{3+} in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ in the vicinity of C_3 axis: • – resonance lines of the odd isotope of ^{167}Er ; ○ – angular dependence of the even isotope; $T = 15 \text{ K}$

Fig. 4. Temperature dependence of the Er^{3+} ion line width in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ in the orientation of $B \parallel C_3$; $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$

Fig. 5. Temperature dependence of g_{\parallel} values obtained for Er^{3+} ions in the $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. The solid line is proportional to T^4

PACS: 73.50.-h, 66.30.-h

Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец, Д.О. Федюк

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВОЗДУХЕ

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

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2020 года

Представлены результаты исследований гальваномагнитных характеристик эпитаксиальной пленки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x < 0.2$) (LSMO) на подложке NdGaO_3 в зависимости от продолжительности термообработки на воздухе при нескольких фиксированных температурах в интервале $T = 573\text{--}1073$ К. Установлено, что условия термообработки во всем интервале температур соответствуют избыточному содержанию кислорода ($KC > 3$) в материале пленки. Диапазон изменения KC за время термообработки характеризуется вариацией кислородного индекса $\Delta\delta \approx 0.08$, при этом максимальное значение температуры фазового перехода металл–диэлектрик и максимальная проводимость пленки достигаются при значительном избытке суммарного KC . Обсуждаются аномалии динамики KC при фиксированных температурах термообработки в виде насыщающихся участков временной зависимости $\delta(t)$, которые могут свидетельствовать о значительном изменении величины коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки.

Ключевые слова: легированные манганиты, эпитаксиальные пленки, проводимость, магниторезистивный эффект, диффузионный транспорт кислорода, кислородный индекс

Научный интерес к легированным манганитам включает несколько аспектов, связанных с решением фундаментальных и прикладных задач. В первом случае интерес обусловлен большим разнообразием физических явлений и необычных эффектов. К ним относятся: эффект колоссального магнитосопротивления (КМС); возможность управления в широких пределах электропроводностью и магнитными свойствами легированных манганитов за счет как степени легирования, так и изменения KC уже готового химического соединения; наличие фазовых переходов (структурных, магнитных и электрических), а также нетривиальная физика явлений в сильно коррелированных системах.

Прикладной аспект легированных манганитов включает разработку инфракрасных болометров, мультиферроиков и метаматериалов на основе многослойных гетероструктур, изготовление материалов для научных исследований, в частности тонких пленочных покрытий для измерения тепло-

вого сопротивления интерфейсов пленка–подложка, создание элементов цифровых запоминающих устройств [1–4]. Наиболее перспективными в отношении технических приложений являются пленочные структуры.

Высококачественные эпитаксиальные пленки на основе легированных манганитов получают магнетронным или лазерным методом распыления мишеней на диэлектрические подложки из материалов с близкими по отношению к материалу пленки значениями кристаллических параметров, например SrTiO_3 , NdGaO_3 , LaAlO_3 .

Ранее нами были последовательно изучены физические свойства эпитаксиальных пленок LSMO на подложках SrTiO_3 . В данной работе мы представляем результаты исследования пленок LSMO на подложках NdGaO_3 . Один из важных научных вопросов, рассматриваемых в рамках этого исследования, связан с неоднородным по толщине пленки диффузионным транспортом кислорода, который был обнаружен в пленках LSMO на подложках SrTiO_3 . Эффект заключается в изменении коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки более чем на порядок величины. В качестве основного физического механизма, вызывающего этот эффект, в работе [5] нами рассмотрены механические напряжения кристаллической решетки материала пленки из-за небольшого ($\sim 1\%$) рассогласования между кристаллическими параметрами материалов пленки и подложки. В случае SrTiO_3 подложка вызывает «растягивающие» механические напряжения пленки, а в случае NdGaO_3 – «сжимающие» [6]. При этом по абсолютной величине рассогласование плоскостных кристаллических параметров примерно одинаковое, т.е. появляется возможность выяснить особенности влияния решеточных искажений на диффузию кислорода в материале пленки. Тем не менее существует еще несколько физических механизмов, которые потенциально могут приводить к эффекту неоднородной диффузии кислорода. В рамках данной работы они не будут подробно обсуждаться, а внимание будет сосредоточено на особенностях гальваномагнитных характеристик относительно толстой пленки LSMO на подложке NdGaO_3 в зависимости от КС.

Пленка изготовлена магнетронным методом путем распыления керамической мишени на нагретую до $T = 873$ К подложку NdGaO_3 . В эксперименте использована высококачественная монокристаллическая подложка фирмы «Mateck» (Germany) с ориентацией кристаллических осей (100). По данным фирмы изготовителя, поверхность подложки NdGaO_3 характеризуется очень малой шероховатостью $\sim 1 \text{ nm/cm}^2$. Пленки, получаемые в соответствии с нашей технологией, описанной в работе [7], характеризуются недостатком кислорода. Для устранения кислородного дефицита в материале пленки используется термообработка в кислородсодержащей газовой среде, в данном случае – на воздухе.

Процедура эксперимента заключалась в периодическом повторении термообработки при относительно высокой температуре в течение 0.5–2 h. После охлаждения пленочной структуры на каждом шаге термообработки на

пленку наносили гальванические контакты и проводили гальваномагнитные измерения в области температур 77–360 К. Контакты наносили серебряным контактолом фирмы «Electrolube» (Germany) и перед каждой последующей процедурой термообработки снимали с помощью растворителя, чтобы предотвратить проникновение серебра в материал пленки диффузионным путем. Продолжительность всей процедуры термообработки составляла 27 h, при этом фиксированную в рамках одной серии термообработок температуру периодически последовательно повышали в пределах от 573 до 1073 К. Контроль толщины пленки осуществляли несколькими методами, описанными в работе [8].

На рис. 1 приведена серия температурных зависимостей проводимости материала относительно толстой ($d = 303.7$ nm) пленки LSMO, а на рис. 2 – последовательность температур фазового перехода металл–диэлектрик T_c , соответствующих температурному минимуму проводимости, а также удельного сопротивления пленки при этих значениях температуры. Кривые $\sigma(T)$ на рис. 1 зарегистрированы на нескольких этапах пошаговой термообработки пленочной структуры на воздухе.

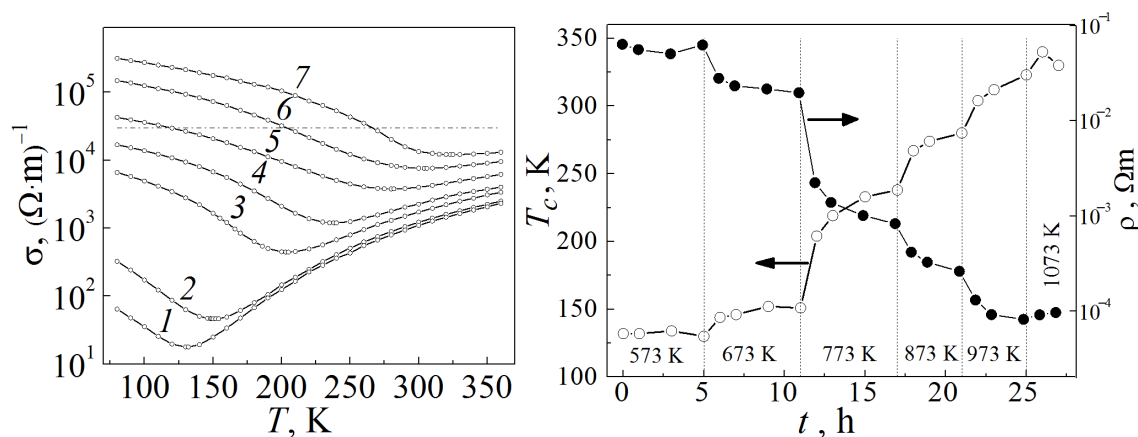


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости LSMO-пленки на подложке NdGaO₃. Кривые 1–7 соответствуют продолжительности пошаговой термообработки 1, 11, 12, 17, 21, 25 и 26 h (подробности процедуры термообработки см. на рис. 2)

Рис. 2. Изменение температурного минимума проводимости T_c (○) и значений удельного сопротивления пленки ρ (●) при этих температурах в зависимости от продолжительности термообработки t . Над горизонтальной осью указаны значения фиксированных температур пленочной структуры в ходе пошаговой термообработки

Общий вид кривых на рис. 1 и последовательное уменьшение удельного сопротивления в зависимости от продолжительности термообработки на рис. 2 являются ожидаемым результатом, поскольку демонстрируют поведение, характерное для процесса последовательного устранения кислородного дефицита в материале пленки. Аналогичные характеристики ранее наблюдались нами при последовательном насыщении кислородом эпитаксиальной

пленки LSMO с составом $x = 0.3$ на подложке SrTiO_3 [9]. Вид зависимостей $\sigma(T)$ (рис. 1) характеризуется наличием минимума проводимости при температуре T_c , которая по мере уменьшения кислородного дефицита в ходе термообработки последовательно растет, достигает максимального значения и затем начинает снижаться. На рис. 2 видно, что процедура длительной термообработки завершается после небольшого снижения T_c и возрастания сопротивления при $t > 25$ h, что свидетельствует о повышении дефектности материала пленки по причине избыточного КС. Что касается количественных характеристик, то удельное сопротивление исследуемой пленки более чем на порядок выше, чем у пленок на подложках SrTiO_3 , а значения T_c – ниже. Причиной этого факта могут быть структурные особенности пленки на подложке NdGaO_3 и относительно низкая концентрация носителей заряда вследствие меньшего уровня легирования стронцием.

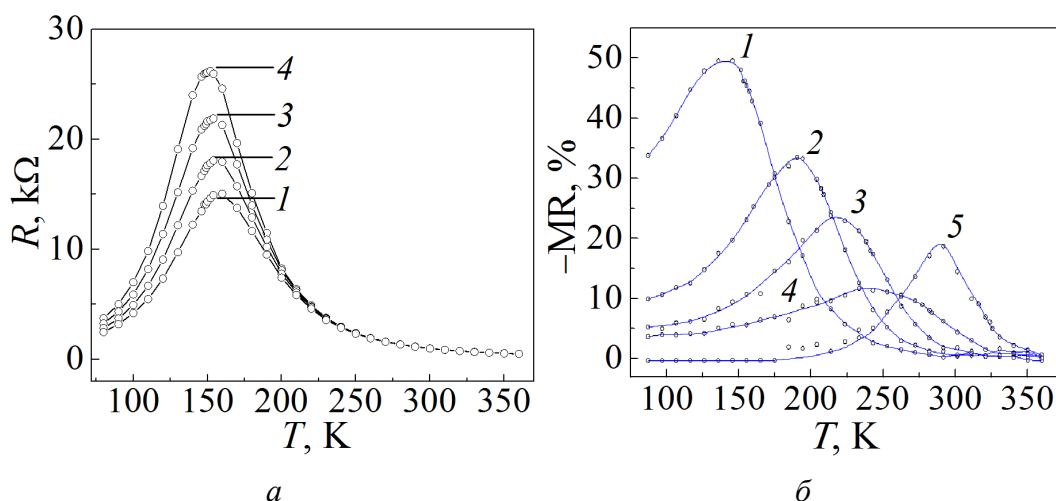


Рис. 3. Эффект КМС: *a* – температурные зависимости сопротивления пленки при наличии внешнего магнитного поля после термообработки при $T = 573$ K на воздухе в течение 1 h. Кривые 1–4 соответствуют величине магнитного поля 0, 5, 10, 15 kOe; *б* – температурные зависимости магнитосопротивления $MR = (R(H) - R(0))/R(0)$ пленки. Кривые 1–5 соответствуют времени термообработки 9, 12, 17, 21, 25 h

На рис. 3, *a* в линейном масштабе приведены температурные зависимости сопротивления пленки, соответствующие кривой 1 на рис. 1 в присутствии внешнего магнитного поля. Как видно, кривые на рис. 3, *a* демонстрируют значительный эффект КМС. В поле 15 kOe максимальная амплитуда магниторезистивного эффекта $MR = 100\% \cdot (R(H) - R(0))/R(0)$ достигает величины, близкой к 50%. По мере увеличения продолжительности термообработки и роста КС величина эффекта КМС снижается (рис. 3, *б*), причем немонотонно. При промежуточных значениях продолжительности термообработки наблюдается минимум магнитосопротивления. В принципе такое поведение MR в зависимости от КС свидетельствует о действии двух физических механизмов магнитосопротивления, которые обусловлены: 1) простым смещением

T_c под действием магнитного поля в однородной пленке легированного манганита и 2) дополнительными эффектами в неоднородной магнитной среде, обусловленными так называемым «замороженным беспорядком» [10].

Подобное поведение демонстрируют и пленки LSMO на подложках SrTiO_3 . Эффект обусловлен изменением КС материала пленки во время термообработки. Кислород-дефицитные пленки демонстрируют эффект КМС в более широкой области температур, чем пленки с КС, близким к стехиометрическому содержанию.

Последовательность изменения КС в процессе термообработки пленки можно оценить количественно, исходя из взаимозависимости между значениями температуры фазового перехода металл–диэлектрик T_c , соответствующей температурному минимуму проводимости пленки, и параметром $z = x - 2\delta$, где x – состав твердого раствора замещения, а δ – кислородный индекс [5,11]. Зависимость $z(t)$, соответствующая зависимости $T_c(t)$ на рис. 2, представлена на рис. 4.

Как видно, по мере увеличения продолжительности термообработки параметр z последовательно растет, но с непостоянной скоростью. Поскольку суммарный катионный состав в материале пленки не изменяется ($x = \text{const}$), причиной последовательного роста z является вариация КС. Следует отметить, что на отдельных этапах термообработки при фиксированной температуре наблюдается тенденция к насыщению кривых. Это может свидетельствовать о присутствии эффекта неоднородной диффузии кислорода [5].

С помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV, проведены исследования катионного состава пленочных структур с пленками разной толщины в интервале $d = 6.3\text{--}303.7$ nm, которые дали неоднозначный результат. В плоскости каждой из пленок существенной неоднородности распределения Sr не наблюдается, но в зависимости от толщины пленок концентрация стронция изменяется и характеризуется вариацией x в пределах от 0.14 до 0.2. Такой результат является неожиданным и требует дополнительного изучения. Можно предположить, что одна из причин вариации состава связана с ошибкой измерений, поскольку контроль состава осуществляется в двухслойной среде и в относительно тонких пленках. Вторая причина, возможно, обусловлена технологией изготовления пленок, и позволим себе предполо-

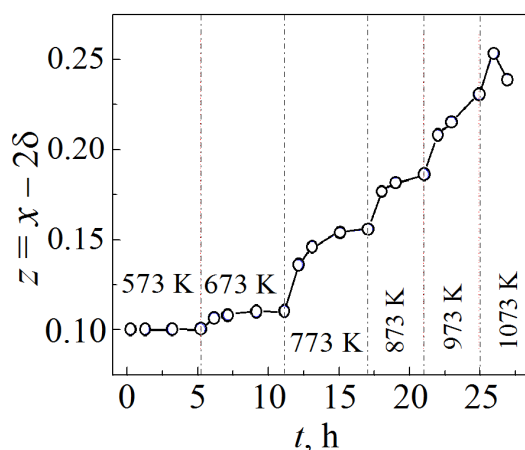


Рис. 4. Изменение параметра z в процессе многократной пошаговой термообработки пленки

жить, что в процессе распыления многокомпонентной мишени состав пленки может изменяться во времени.

Исходя из данных, приведенных на рис. 3, параметр z изменяется в пределах примерно от 0.1 до 0.26, что соответствует вариации кислородного индекса $\Delta\delta = (z_{\max} - z_{\min})/2 = 0.08$. В зависимости от значения x формально определяется область избыточного и недостаточного КС. Так, при $x = 0.2$ кислородный индекс изменяется от $\delta = 0.05$ в начале термообработки до $\delta = -0.03$ в конце процедуры, а при $x = 0.14$ – соответственно от $\delta = 0.02$ до $\delta = -0.06$.

Авторы работы [12] допускают в принципе возможность роста концентрации ионов Mn^{+4} за счет столь значительного избытка кислорода. В то же время избыточное КС разрушает материал пленки, порождая катиондефицитные кристаллические ячейки, свойства которых не очень ясны.

Еще одним важным обстоятельством, которое обычно не обсуждается в литературе, является однородность распределения КС по толщине пленки. Избегать неоднородного распределения КС можно при условии, если достаточно продолжительную термообработку проводить в газовой среде, обеспечивающей равновесное содержание на поверхности кислород-дефицитной пленки, близкое к КС = 3. В нашем эксперименте это условие не выполняется, парциальное давление кислорода в воздушной среде соответствует избыточному равновесному КС в материале пленки [12]. По этой причине во время термообработки происходят два эффекта – уменьшение кислородного дефицита в объеме пленки и формирование в окрестности внешнего интерфейса пленки слоя с избыточным КС.

К свидетельствам таких процессов можно отнести немонотонность двух участков зависимости $\rho(t)$ на рис. 2. Соппротивление пленки на двух последних шагах термообработки ($t > 25$) не убывает, а возрастает по причине избыточного КС. Кроме того, такой же эффект наблюдается на 4-м шаге термообработки при $T = 573$ К, что можно трактовать как появление значительного избытка КС в приповерхностном слое пленки. Более ярко этот факт проявляется на последнем шаге термообработки ($t = 27$ h) в данных, приведенных на рис. 4. Формально величина z резко понижается, при этом ясно, что КС уменьшаться не может. Следовательно, эффект связан с изменением свойств материала пленки в окрестности внешнего интерфейса.

Для уточнения особенностей кислородного транспорта в пленке необходимо провести численное моделирование диффузионного процесса. Тем не менее ясно, что процесс термообработки при повышенном парциальном давлении кислорода, вызывающем избыточное КС на поверхности пленки, является более сложным и оптимизация процедуры изменения КС связана с компромиссом по выбору нужных физических характеристик.

Если же пользоваться обычным интегральным подходом, который не учитывает влияние градиента КС на характеристики пленки, то следует заключить, что максимальное значение $T_c = 340$ К в пленке $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.2$) толщиной $d = 303.7$ nm при термообработке на воздухе достигается при значительном суммарном избытке кислорода в интервале $\delta = (-0.03) - (-0.06)$.

В заключение следует отметить еще одно обстоятельство. По существующим данным, пространственные искажения, вызванные рассогласованием между кристаллическими параметрами пленки и подложки, проявляются на расстоянии от интерфейса, равном 30–60 nm [13]. При толщинах пленки больше 100 nm искажения уменьшаются, и кристаллические параметры становятся близкими к значениям, характерным для монокристаллов. В этом плане наша пленка толщиной $d = 303.7$ nm является достаточно толстой, и наличие признаков неоднородной диффузии свидетельствует о действии некоторого дополнительного и общего (в том числе для монокристаллических образцов) физического механизма, связанного с транспортом кислорода в условиях избыточного парциального давления кислорода в газовой среде.

Выводы

1. Проведены исследования гальваномагнитных характеристик LSMO-пленки ($x \leq 0.2$) толщиной 303.7 nm на подложке NdGaO₃ в процессе длительной пошаговой термообработки пленочной структуры на воздухе в интервале температур 573–1073 K.

Качественный вид серии температурных зависимостей проводимости и эффекта КМС соответствует последовательному изменению КС в материале пленки во время термообработки и свидетельствует о достаточно высоком качестве материала пленки.

2. Установлено, что вариация суммарного КС в пленке изменяется в широких пределах и характеризуется изменением кислородного индекса $\Delta\delta \approx 0.08$, при этом максимальные величины проводимости и температуры фазового перехода металл–диэлектрик достигаются при значительном избытке суммарного КС.

3. Обнаружены особенности вариации КС в процессе термообработки в виде насыщающихся участков временной зависимости $\delta(t)$ при фиксированной температуре, которые могут свидетельствовать о неоднородной диффузии кислорода по толщине пленки.

1. J.-H. Kim, A.M. Grishin, Appl. Phys. Lett. **87**, 033502 (2005).
2. Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.М. Гришин, С.И. Харцев, ЖТФ **72**, вып. 1, 117 (2002).
3. Патент на корисну модель UA 100008, F28F 13/18, Конструкційний тепловий матеріал з низькою теплопровідністю, Ю.М. Ніколаєнко, О.Б. Мухін, Н.Ю. Старостюк, Н.Б. Ефрос, Н.В. Шишкова; Заявл. 05.05.2014; Опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.
4. P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, Di Wang, C. Kubel, R. Kruk, H. Hahn, Thin Solid Films **520**, 5521 (2012); DOI: 10.1016/j.tsf.2012.04.064.
5. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).
6. G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhiik, I.V. Borisenko, A.A. Klimov, Yu.A. Ignatov, V.V. Demidov, S.A. Nikitov, JETP **108**, 48 (2009).
7. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).

8. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, Письма в ЖТФ **45**, вып. 13, 44 (2019).
9. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчигова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, вып. 20, 19 (2009).
10. Ю.М. Николаенко, Ю.В. Медведев, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец, Н.Ю. Старостюк, ФТВД **27**, № 1, 90 (2017).
11. Yu.M. Baikov, E.I. Nikulin, B.T. Melekh, V.M. Egorov, Phys. Solid State **46**, 2086 (2004).
12. K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker, J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
13. A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateur, Thin Solid Films **413**, 32 (2002).

Yu.M. Nikolaenko, N.B. Efros, A.S. Kornievets, D.O. Fedyuk

FEATURES OF CHANGES IN THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE FILM STRUCTURE OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}/\text{NdGaO}_3$ IN THE COURSE OF HEAT TREATMENT IN AIR

The results of the study of galvanomagnetic characteristics of epitaxial film $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x < 0.2$) (LSMO) on the NdGaO_3 substrate with respect to the duration of heat treatment in air at several fixed temperatures in the range of $T = 573\text{--}1073$ K are presented. It is found that the conditions of heat treatment in the whole temperature range correspond to the excess oxygen content in the film material ($\text{OC} > 3$). The range of OC during the heat treatment is characterized by oxygen index variation $\Delta\delta \approx 0.08$. The maximum value of metal-dielectric phase transition temperature and the maximum of film conductivity are achieved at significant excess of the total OC. The anomalies of OC dynamics at fixed temperatures of heat treatment in the form of saturated time dependence $\delta(t)$, which may indicate a significant change in the value of oxygen diffusion coefficient across the film thickness, are discussed.

Keywords: doped manganites, epitaxial films, conductivity, effect of magnetoresistance, diffusion transport of oxygen, oxygen index

Fig. 1. Temperature dependencies of conductivity of the LSMO film on the NdGaO_3 substrate. Curves 1–7 correspond to heat treatment duration of 1, 11, 12, 17, 21, 25 and 26 h

Fig. 2. Variation of the temperature of minimum of conductivity T_c (○) and the values of specific resistance of the film (●) at these temperatures vs the duration of heat treatment. The temperature values of the film structure during the heat treatment steps are shown at the bottom of the figure

Fig. 3. Effect of CMR: a – temperature dependencies of the film resistance in the presence of an external magnetic field after heat treatment in the air for 1 h. Curves 1–4 correspond to the value of magnetic field 0, 5, 10, 15 kOe; b – temperature dependencies of magnetoresistance of the film $\text{MR} = (R(H) - R(0))/R(0)$. Curves 1–5 correspond to heat treatment duration 9, 12, 17, 21, 25 h

Fig. 4. Variation of the values $z = x - 2\delta$ parameter during multiple step-by-step heat treatment of the film

PACS: 81.20.Ny, 83.50.Uv

А.В. Яковченко, С.А. Снитко, В.В. Пилипенко, Н.И. Ивлева

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ КОЛЕЦ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 18 мая 2020 года

Разработана математическая модель процесса прокатки колец, необходимая для определения рационального режима деформации металла при прокатке колец, высота которых равна, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки. С учетом уширения металла в радиальном и осевом очагах деформации определены текущие радиальные и осевые обжатия, размеры кольца, скорость роста его диаметра, скорость движения валка-оправки и другие параметры.

Ключевые слова: кольцепрокатный стан, математическая модель процесса прокатки колец, режим деформации металла, скорость роста диаметра кольца, скорость движения валка-оправки

Введение

Радиально-осевая прокатка кольцевых заготовок является ресурсосберегающей технологией обработки металлов давлением. Определение рациональных параметров этого процесса при освоении новых профилей является актуальной научно-технической задачей.

В технической литературе на базе аналитических и численных методов, разработанных на их основе специализированных компьютерных программ, а также конечно-элементного моделирования получены решения ряда задач в области нестационарных процессов прокатки кольцевых изделий [1,2 и др.]. Нестационарный характер этих процессов в значительной мере определяет их сложность. Имеет место широкий круг аналогичных научно-технических задач, которые не утратили своей актуальности [3–10]. Одной из наиболее часто возникающих проблем является определение рациональных графиков скорости движения валка-оправки, скорости роста наружного диаметра кольца [11–13] и соответственно закономерностей изменения радиальных и осевых обжатий в ходе прокатки.

Вместе с тем известные аналитические модели процессов прокатки колец не предусматривают учет уширения металла в радиальном и осевом очагах деформации при определении режимов прокатки колец, высота которых равна, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки. А созданные конечно-элементные модели в основном ориентированы на проверку уже предложенных режимов деформации металла.

В связи с этим поставлена цель разработать математическую модель процесса прокатки колец и на ее основе – компьютерную программу, необходимую для установления рационального режима деформации металла при прокатке колец, высота которых равна, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки. Также требуется обеспечить определение текущих радиальных и осевых обжатий, размеров кольца, скорости роста его диаметра, скорости движения валка-оправки и других параметров с учетом уширения металла в радиальном и осевом очагах деформации.

Математическая модель процесса прокатки колец

Математическая модель процесса прокатки колец разработана с целью создания специализированной компьютерной программы расчета рациональных режимов деформации металла, ориентированных на учет особенностей работы программ, управляющих кольцепрокатными станами. Схема радиально-осевого кольцепрокатного стана представлена на рис. 1.

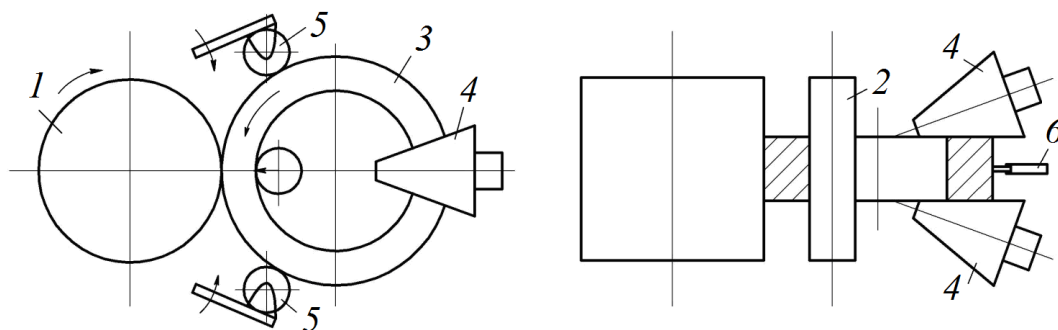


Рис. 1. Схема радиально-осевого кольцепрокатного стана: 1 – главный приводной валок, 2 – валок-оправка, 3 – кольцо, 4 – конические валки, 5 – центрирующие ролики, 6 – устройство для измерения скорости роста диаметра кольца

При прокатке кольцо формируется между главным приводным валком 1 и неприводным валком-оправкой 2, установленными вертикально (рис. 1). Обжатие стенки кольца 3 и соответствующее увеличение его диаметра осуществляются путем перемещения валка-оправки в сторону главного валка с помощью гидравлического привода. Стан имеет два конических валка 4, установленных диаметрально противоположно вертикальным валкам и выполняющих обжатие кольца по высоте. При прокатке кольцо центрируется роликами 5, которые удерживают его на оси стана и обеспечивают минимальную овальность кольца.

Важной особенностью предлагаемой математической модели является реализация схемы прокатки, которая предусматривает ряд этапов. Рассмотрим схему прокатки, включающую четыре этапа.

1-й этап предусматривает m оборотов исходной кольцевой заготовки, нагретой до температуры горячей пластической деформации. При этом обжа-

тие металла выполняется только вертикальными валками. Если исходная кольцевая заготовка получена ковкой, то на 1-м этапе осуществляется устранение ее граней. При этом увеличивается диаметр кольцевой заготовки, что позволяет уже на следующем этапе прокатки выполнять обжатие металла также и наклонными валками.

Управляющая кольцепрокатным станом программа на 1-м этапе обеспечивает режим обжатия металла, при котором сила прокатки P в радиальном очаге деформации изменяется от нуля до некоторого значения, с которого осуществляется дальнейшая прокатка на 2-м этапе.

Количество оборотов m и величина скорости роста диаметра кольца V_d после их выполнения являются исходной информацией для расчетов.

За первые m оборотов высота кольца увеличивается за счет уширения металла, которое имеет место в радиальном очаге деформации вертикальных валков. На этом заканчивается 1-й этап прокатки. В результате предварительных расчетов, проведенных по ходу прокатки, получены суммарное уширение, достигнутое после m оборотов кольца, а также соответствующие наружный диаметр кольца D_1 , толщина H_1 и высота B_1 кольца.

2-й (основной) этап прокатки реализуется до получения наружного диаметра кольца $D_2 = K_3 D_{out.f}$ (где $D_{out.f}$ – наружный диаметр готового кольца; K_3 – коэффициент, равный, например, 0.90–0.96). На данном этапе выполняются обжатия металла вертикальными и наклонными валками. При этом управляющая станом программа выдерживает заданную, например постоянную, скорость роста диаметра кольца V_d . Известны максимально допустимые на данном этапе скорости роста диаметра кольца (например, $V_d = 40$ mm/s) и движения валка-оправки (например, $V_m = 10$ mm/s). Текущее значение скорости V_d и соответствующие обжатия на каждом обороте кольца рассчитываются с учетом сопоставления ряда расчетных величин с соответствующими значениями, допустимыми по силе и мощности прокатки, по скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки и др.

Скорость роста наружного диаметра кольца зависит от величины обжатия Δh . При расчете режима деформации зададим выполнение условия: $|V_d - S_r| < \delta$ (здесь S_r – требуемое значение скорости роста наружного диаметра кольца; δ – заданная величина, определяющая точность выхода при расчете на значение S_r).

Чтобы обеспечить данное условие используем итерационный процесс для определения обжатия в радиальном очаге деформации Δh . Опишем этот процесс. Зададимся начальной величиной $\Delta h = \eta$. Будем давать некоторое приращение величине Δh и каждый раз вычислять на ее основе другие величины (которые будут рассмотрены ниже), а затем и соответствующее значение V_d . Пусть начальная величина приращения $d\Delta h$ также будет равна η (например, величина $\eta = 0.1$ mm).

При наращивании Δh с шагом $d\Delta h$ может оказаться, что при некотором значении Δh условие $|V_d - S_r| < \delta$ выполняется. Значит, поиск Δh можно прекратить.

Если этого не произошло, продолжаем наращивать Δh до тех пор, пока соответствующее значение V_d не превысит S_r более чем на δ . Тогда приращение $d\Delta h$ делим на 2 и с этим приращением начинаем уменьшать значение Δh . Если же окажется, что значение V_d меньше S_r более чем на δ , текущее приращение $d\Delta h$ снова делим на 2 и с этим приращением начинаем увеличивать Δh .

Таким образом, приращение $d\Delta h$ делим на 2 каждый раз, когда увеличение обжатия Δh изменяем на его уменьшение, а также когда уменьшение обжатия Δh изменяем на его увеличение. Этот процесс продолжаем до тех пор, пока не выполнится указанное выше условие.

Изложенный подход применяется на каждом обороте кольца, причем на всех этапах процесса прокатки. Отличие заключается только в том, что на 1-м и 4-м этапах обеспечивается только выход на требуемую скорость роста наружного диаметра кольца S_r . А на 2-м и 3-м этапах после выхода на величину S_r дополнительно выполняются сопоставления ряда расчетных величин с соответствующими значениями, допустимыми по силе и мощности прокатки, скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки и др. Соответственно, если имеет место превышение расчетными величинами соответствующих допустимых, то скорость роста наружного диаметра кольца корректируется в сторону уменьшения. Если же все расчетные величины оказались меньше допустимых, то скорость роста наружного диаметра кольца корректируется в сторону увеличения. При этом обеспечивается нормируемое непревышение хотя бы одной расчетной величины по отношению к соответствующей допустимой.

3-й этап прокатки реализуется до получения наружного диаметра кольца $D_3 = K_4 D_{out.f}$ (где K_4 – коэффициент, равный, например, 0.97–0.98). При этом выполняются обжатия металла вертикальными и наклонными валками. Данный этап обеспечивает плавный переход от 2-го (основного) этапа, связанного с интенсивной деформацией металла, к последнему 4-му этапу, на котором достигаются требуемые размеры готового кольца, а также его минимальная разнотолщинность и овальность. При этом управляющая станом программа выдерживает заданную, например постоянную, скорость роста диаметра кольца V_d . Известна максимально допустимая скорость роста диаметра кольца на данном этапе, например $V_d = 16$ mm/s. Текущее значение скорости V_d и соответствующие обжатия рассчитываются с учетом сопоставления ряда расчетных величин с соответствующими значениями, допустимыми по силе и мощности прокатки, скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки, разнотолщинности кольца.

4-й этап реализуется путем обжатия металла в радиальном и осевом очагах. При этом получают готовые наружный диаметра кольца $D_{out.f}$, а также его толщину H_f и высоту B_f . Известна скорость роста наружного диаметра кольца на этом этапе, которая выдерживается постоянной, например $V_d = 1.6$ mm/s.

*Предварительные расчеты режима деформации кольца,
выполняемые по ходу прокатки на 1-м этапе*

Прежде всего получим формулы для выполнения предварительных расчетов. Вначале определим толщину исходной кольцевой заготовки, учитывая равенство объемов заготовки и готового кольца, на основе уравнения

$$2\pi\left(\frac{D_{in.b}}{2} + \frac{H_b}{2}\right)H_bB_b = 2\pi\left(\frac{D_{out.f}}{2} - \frac{H_f}{2}\right)H_fB_f, \quad (1)$$

где $D_{in.b}$, H_b , B_b – соответственно внутренний диаметр, толщина и высота исходной кольцевой заготовки; $D_{out.f}$, H_f , B_f – соответственно наружный диаметр, толщина и высота готового кольца. Указанные величины задаются в окне программы, представленном на рис. 2, в качестве исходной информации.

ИСХОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

1) Диаметр приводного вала, мм	850
2) Диаметр вала-оправки, мм	160
3) Минимальный диаметр вала-оправки, мм	150
4) Диаметр наклонного вала, мм	300
5) Линейная скорость вращения приводного вала, м/с	1.2
6) Высота исходной кольцевой заготовки, мм	200
7) Внутренний диаметр исходной кольцевой заготовки, мм	162.5
8) Высота готового кольца, мм	200
9) Толщина готового кольца, мм	18.6
10) Наружный диаметр готового кольца, мм	1530.7
11) Температура начала прокатки, град.С	1040
12) Температура конца прокатки, град.С	890

Рис. 2. Окно программы задания исходной информации

После преобразования уравнения (1) получим квадратное уравнение относительно H_b :

$$H_b^2 + D_{in.b}H_b - \frac{(D_{out.f} - H_f)H_fB_f}{B_b} = 0. \quad (2)$$

Из двух решений квадратного уравнения (2) выбираем следующее:

$$H_b = -\frac{D_{in.b}}{2} + \sqrt{\frac{D_{in.b}^2}{4} + \frac{(D_{out.f} - H_f)H_fB_f}{B_b}}. \quad (3)$$

Разработанный метод, как указано выше, предусматривает задание в качестве исходной информации значения скорости роста наружного диаметра

кольца V_d после выполнения первых m оборотов, т.е. на границе 1-го и 2-го этапов прокатки. Очевидно, что, исходя из конструктивных соображений, задать точное значение V_d в указанной точке практически невозможно. Поэтому после завершения предварительных расчетов по ходу прокатки для 1-го этапа выполняются основные расчеты против хода прокатки на 4-м, 3-м и 2-м этапах. При этом определяется скорость роста наружного диаметра кольца V_d на границе 1-го и 2-го этапов прокатки, причем с учетом неперевышения на 2-м этапе ряда допустимых параметров (по силе и мощности прокатки, скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки) (см. рис. 3). Затем повторно выполняются расчеты по ходу прокатки для 1-го этапа, т.е. для первых m оборотов. Итерационный цикл расчетов по ходу прокатки на 1-м этапе обеспечивает уточненное определение размеров кольца, а также значения скорости V_d в конце 1-го этапа с соответствующими параметрами кольца и процесса, полученными при расчете против хода прокатки.

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА РЕЖИМА ДЕФОРМАЦИИ

1) Допустимая сила прокатки в радиальном очаге, МН	1.6
2) Допустимая сила прокатки в осевом очаге, МН	1.2
3) Допустимая мощность прокатки, кВт	500
4) Предел прочности стали валка-оправки, МПа	700
5) Допустимая скорость перемещения валка-оправки, мм/с	10
6) Количество оборотов на 1-ом этапе прокатки	4
7) Скорость роста диаметра кольца в конце 1-го этапа прокатки, мм/с	13.99
8) Коэффициент для точки 3 (начало 3-го этапа прокатки)	0.93
9) Коэффициент для точки 4 (начало 4-го этапа прокатки)	0.99
10) Допустимая скорость роста диаметра кольца на 2-ом этапе прокатки, мм/с	40
11) Допустимая скорость роста диаметра кольца на 3-ем этапе прокатки, мм/с	16
12) Скорость роста диаметра кольца на 4-ом этапе прокатки, мм/с	2
13) Доля обжатия по высоте от уширения (0 - 1)	1
14) Точность приближения к заданной скорости роста диаметра на 2-ом этапе прокатки, мм/с	0.01
15) Точность приближения к заданной скорости роста диаметра на 3-ем этапе прокатки, мм/с	0.01
16) Точность приближения к заданной скорости роста диаметра на 4-ом этапе прокатки, мм/с	0.01
17) Начальное обжатие в итерационном процессе, мм	0.7

Рис. 3. Окно программы задания параметров, необходимых для расчета режима деформации

Скорость роста диаметра кольца V_{d_i} на каждом i -ом обороте (из заданных m) определяем по формуле

$$V_{d_i} = \frac{D_{i+1} - D_i}{\Delta t_i}, \quad (4)$$

где D_i и D_{i+1} – наружные диаметры кольца в начале i -го и $(i + 1)$ -го оборотов соответственно, Δt_i – время оборота кольца.

Зная линейную скорость вращения приводного вала V , можно определить время оборота кольца по формуле

$$\Delta t_i = \frac{\pi D_i}{(V \cdot 1000)}. \quad (5)$$

Тогда

$$V_{d_i} = \frac{(D_{i+1} - D_i) V \cdot 1000}{\pi D_i}. \quad (6)$$

Из формулы (6) найдем наружный диаметр кольца в начале $(i + 1)$ -го оборота:

$$D_{i+1} = D_i \left(1 + \frac{\pi V_{d_i}}{V \cdot 1000} \right). \quad (7)$$

Как указано выше, на 1-м этапе прокатки при обжатии металла вертикальными вальками кольцо совершает m оборотов, и на последнем из них скорость роста диаметра кольца равна V_d . Вначале примем, что на каждом i -м обороте $V_{d_i} = i \frac{V_d}{m}$ ($i = 1, 2, \dots, m$).

Из равенства объемов i -го и готового кольца с учетом

$$H_{i+1} = H_i - \Delta H_i, \quad B_{i+1} = B_i + k_r \Delta H_i$$

определим радиальное обжатие ΔH_i на каждом обороте по формуле

$$2\pi \left(\frac{D_{i+1}}{2} - \frac{(H_i - \Delta H_i)}{2} \right) (H_i - \Delta H_i) (B_i + k_r \Delta H_i) = 2\pi \left(\frac{D_{out.f}}{2} - \frac{H_f}{2} \right) H_f B_f, \quad (8)$$

где k_r – показатель уширения на i -м обороте, равный отношению величины уширения к величине обжатия ΔH_i в очаге деформации вертикальных валков. Значение коэффициента k_r на каждом обороте рассчитывается по эмпирической зависимости, установленной на основе экспериментальных данных [2].

После преобразования уравнения (8) получим кубическое уравнение относительно ΔH_i :

$$a_0 \Delta H_i^3 + b_0 \Delta H_i^2 + c_0 \Delta H_i + d_0 = 0, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} a_0 &= k_r, \\ b_0 &= (D_{i+1} - H_i) k_r - (H_i k_r - B_i), \\ c_0 &= -[(D_{i+1} - H_i)(H_i k_r - B_i) + H_i B_i], \\ d_0 &= -(D_{i+1} - H_i) H_i B_i + (D_{out.f} - H_f) H_f B_f. \end{aligned}$$

Для нахождения решения уравнения (9) применили метод половинного деления, который основан на последовательном сужении интервала, содержащего корень указанного уравнения до того момента, пока не будет достигнута заданная точность. В общем случае для функции $f(x)$ реализация

этого метода заключается в следующем. Предварительно определяем область локализации корня на отрезке $[a, b]$, на границах которого функция $f(x)$ меняет знак. Этот отрезок разбиваем пополам: $x = (a + b) / 2$. Затем находим значения функций $f(a)$ и $f(x)$ и проверяем условие $f(a)f(x) < 0$. Если условие выполнено, то корень расположен на отрезке $[a, x]$. В этом случае необходимо точку b переместить в точку x ($b = x$). Если условие не выполнено, то корень расположен на отрезке $[x, b]$, и тогда $a = x$. Повторяем вышеописанный процесс до тех пор, пока значение $\text{abs}(f(x))$ не станет меньше наперед заданного числа.

На каждом обороте находим величину уширения металла в очаге деформации вертикальных валков как произведение коэффициента k_r на величину радиального обжатия ΔH_i . Просуммировав значения уширений на первых m оборотах, получаем величину суммарного уширения, на которую увеличится высота кольца по сравнению с высотой исходной кольцевой заготовки. При этом также определяем наружный диаметр кольца D_1 , полученный через указанные m оборотов. При достижении D_1 завершается 1-й этап и начинается 2-й этап прокатки.

Описанный выше алгоритм является начальным шагом в итерационном процессе нахождения наружного диаметра D_1 . Иными словами, вначале скорость роста диаметра кольца (и соответствующие наружные диаметры D_i) при расчете по ходу прокатки на каждом обороте определяем на основе указанной выше линейной зависимости. Массив найденных на этом шаге значений наружных диаметров D_i сохраняется.

Затем линейную зависимость уточняем параболической вида

$$V_{d_i} = A_1 (D_i - D_{out.b})^2 + C_1,$$

где $A_1 = \frac{(V_d - V_{d_1})}{(D_1 - D_{out.b})^2}$, $C_1 = V_{d_1}$ ($i = 1, 2, \dots, m$).

В качестве D_i берем значения из массива, полученного на предыдущем шаге. Найденные по параболической зависимости значения V_{d_i} используем для вычисления наружных диаметров кольца по формуле (7), в том числе и нового диаметра D_1 . Процесс продолжаем до тех пор, пока разница между новым значением диаметра D_1 и тем, что был получен на предыдущей итерации, не станет меньше требуемого наперед заданного числа, например равного 0.1 mm.

Информация о размерах кольца (толщина, высота, наружный диаметр), полученная на каждом из m оборотов на 1-м этапе, сохраняется в виде массивов. В дальнейшем она будет использоваться после выполнения основных расчетов режима деформации кольца против хода прокатки на 4-м, 3-м и 2-м этапах прокатки.

**Основные расчеты режима деформации кольца,
выполняемые против хода прокатки на 4-м, 3-м и 2-м этапах**

Обозначим на i -м обороте толщину, высоту и наружный диаметр кольца как H_i , B_i , D_i . При $i = 1$ $H_1 = H_f$, $B_1 = B_f$, $D_1 = D_{out.f}$.

Запишем формулы для определения толщины, высоты и наружного диаметра кольца на $(i + 1)$ -м обороте с учетом того, что расчет выполняется против хода прокатки. На каждом обороте проводится как радиальное, так и осевое обжатие. В этом случае формулы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} H_{i+1} &= H_i + \Delta H_i - k_{ax} \Delta B_i, \\ B_{i+1} &= B_i + \Delta B_i - k_r \Delta H_i, \end{aligned} \quad (10)$$

где k_{ax} – показатель уширения на i -м обороте, равный отношению величины уширения к величине обжатия в очаге деформации наклонных валков. Значение коэффициента k_{ax} на каждом обороте рассчитывается по эмпирической зависимости, полученной на основе экспериментальных данных.

Из условия равенства объемов кольца на $(i + 1)$ -м обороте и готового кольца определяется величина D_{i+1} :

$$D_{i+1} = \frac{(D_{out.f} - H_f) H_f B_f}{H_{i+1} B_{i+1}} + H_{i+1}. \quad (11)$$

На 4-м, 3-м и 2-м этапах выполняются радиальные ΔH_i и осевые ΔB_i обжатия. Каждый из этапов начинается, когда наружный диаметр кольца достигает определенного значения.

Будем рассматривать этапы против хода прокатки и для каждого из них запишем формулы (10) в зависимости от обжатий. Очевидно, что вид формулы (11) не изменится.

На каждом обороте 4-го и 3-го этапов прокатки величина осевого обжатия металла наклонными валками ΔB_i равна уширению в радиальном очаге, т.е. $\Delta B_i = \Delta b_i = k_r \Delta H_i$.

3-й этап прокатки обеспечивает плавный переход от 2-го (основного) этапа, связанного с интенсивной деформацией металла, к последнему 4-му этапу, на котором получают требуемые размеры и минимальные разнотолщинность и овальность прокатанного кольца. В связи с этим для колец, имеющих высоту, равную, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки, применяется схема, согласно которой именно в конце 2-го этапа прокатки (т.е. при наружном диаметре кольца, равном D_2) во всех указанных выше вариантах уже обеспечивается получение заданной высоты кольца B_f . При этом вся неравномерность деформации металла, в том числе связанная с выходом на значение B_f локализуется на 2-м этапе прокатки. А на 3-м и 4-м этапах осевые обжатия выполняются для получения катаных торцов кольца и высоты B_f , которая на каждом обороте кольца нарушается вследствие уширения металла, возникающего от соответствующего радиального обжатия в очаге деформации вертикальных валков.

Так как на каждом обороте 4-го и 3-го этапов прокатки величина осевого обжатия металла наклонными валками ΔB_i принята равной уширению в радиальном очаге, то формулы (10) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} H_{i+1} &= H_i + \Delta H_i (1 - k_{ax} k_r), \\ B_{i+1} &= B_i. \end{aligned} \quad (12)$$

Рассмотрим 2-й (основной) этап прокатки. Режим обжатий на данном этапе зависит от соотношения толщин и высот кольцевой заготовки и готового кольца.

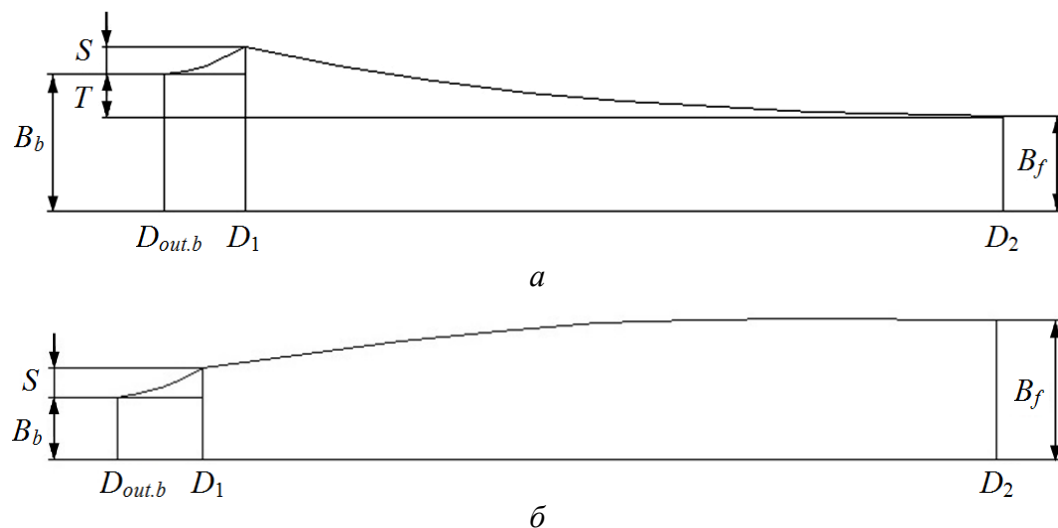


Рис. 4. Схема изменения части высоты кольца B_{i+1} на 2-м этапе прокатки, полученной после выполнения осевого обжатия уширения металла Δb_i в радиальном очаге деформации: *а* – при $B_b \geq B_f$, $\Delta b_i = k_r \Delta H_i$; *б* – при $B_b < B_f$, $\Delta b_i = (k_r \Delta H_i) k_{br}$

На рис. 4,а представлен вариант, когда высота заготовки B_b больше или равна высоте готового кольца B_f . Показано суммарное уширение металла S , которое получено в результате обжатия толщины кольца вертикальными валками на 1-м этапе прокатки за m оборотов. Оно привело к увеличению высоты кольца на эту же величину.

Высота исходной кольцевой заготовки может как равняться высоте готового кольца, так и превышать ее на некоторую величину T . Поэтому на 2-м этапе прокатки на каждом обороте кольца наклонными валками обжимаются не только уширение $\Delta b_i = k_r \Delta H_i$, получаемое от обжатия вертикальными валками, но и соответствующие части высоты кольца, обусловленные величинами S и T . В общем случае высота кольца на каждом обороте 2-го этапа прокатки зависит от уширения Δb_i и от величин S и T .

Из рис. 4,а следует: если наружный диаметр кольца равен D_1 , то высота кольца равна $B_f + S + T$; если наружный диаметр кольца равен D_2 , то высота кольца равна B_f . Примем, что изменение на 2-м этапе прокатки части вели-

чины осевого обжатия, обусловленного суммой $S + T$, рассчитывается по параболе. На рис. 4,а показано изменение B_{i+1} , являющейся частью высоты кольца, полученной после выполнения осевых обжатий уширений Δb_i . Так как величина $B_f = \text{const}$, то B_{i+1} также изменяется по параболе, вершина которой находится в точке (D_2, B_f) , т.е. B_{i+1} плавно увеличивается от B_f до B_1 , где $B_1 = B_b + S$.

Уравнение для вычисления B_{i+1} имеет вид

$$B_{i+1} = A(D_{i+1} - D_2)^2 + C, \quad (13)$$

где $A = \frac{(B_1 - B_2)}{(D_1 - D_2)^2}$, $C = B_2$.

Для расчета величины B_{i+1} необходимо задать диаметр D_{i+1} . В качестве первичного значения D_{i+1} найдем то, которое удовлетворяет условию $\Delta B_i = \Delta b_i = k_r \Delta H_i$, т.е. по существу величины H_{i+1} , B_{i+1} вначале рассчитываем по формулам (12). Подставляя найденное таким образом значение D_{i+1} в уравнение (13), находим уточненное значение B_{i+1} .

Используя это значение B_{i+1} на текущем обороте и B_i на предыдущем, на основании формулы (10) можем записать суммарное осевое обжатие ΔB_i :

$$\Delta B_i = B_{i+1} - B_i + k_r \Delta H_i. \quad (14)$$

Иными словами, осевое обжатие на каждом обороте 2-го этапа прокатки включает две составляющие: $\Delta b = \Delta b_1 = k_r \Delta H$, $\Delta b_2 = B_{i+1} - B_i$.

С учетом (14) формула (10) для вычисления H_{i+1} будет иметь вид

$$H_{i+1} = H_i + \Delta H_i - k_{ax} (B_{i+1} - B_i + k_r \Delta H_i). \quad (15)$$

Принимая во внимание найденные по формулам (13) и (15) величины H_{i+1} , B_{i+1} , уточненное значение D_{i+1} определяем по формуле (11).

Далее на базе уточненного значения D_{i+1} по формулам (13) и (15) пересчитываются величины H_{i+1} , B_{i+1} , а по ним снова пересчитывается диаметр D_{i+1} по формуле (11). Организованный таким образом итерационный цикл позволяет определить значение наружного диаметра D_{i+1} с требуемой наперед заданной точностью.

На рис. 4,б представлен вариант, когда высота заготовки B_b меньше высоты готового кольца B_f . Может оказаться, что суммарное уширение S будет таким, что $B_b + S > B_f$. Тогда величины B_{i+1} и H_{i+1} на 2-м этапе прокатки рассчитываем по формулам (13) и (15), а диаметр D_{i+1} – по формуле (11).

Если $B_b + S = B_f$, то очевидно, что величины H_{i+1} и B_{i+1} на 2-м этапе прокатки рассчитываются по формулам (12), а диаметр D_{i+1} – по формуле (11). Если $B_b + S < B_f$, то выход на высоту кольца, равную B_f , в ряде случаев можно осуществить, если на каждом обороте 2-го этапа прокатки обжимать на-

клонными валками не все уширение, полученное от радиального обжатия, а только его часть:

$$\Delta B_i = \Delta b_i = (k_r \Delta H_i) k_{br}, \quad (16)$$

где k_{br} – коэффициент, изменяющийся от 0 до 1, который определяет долю уширения, полученного от радиального обжатия, обжимаемую в осевом очаге деформации.

При $k_{br} = 1$ на каждом обороте 2-го этапа прокатки наклонными валками будет обжиматься все уширение. Если $k_{br} = 0.3$, то наклонными валками будут обжиматься только 30% уширения, полученного от радиального обжатия на рассматриваемом обороте, а 70% уширения будут использованы для требуемого увеличения высоты кольца. В этом случае высота B_{i+1} от точки, соответствующей наружному диаметру кольца D_2 , до точки, соответствующей наружному диаметру кольца D_1 , должна плавно уменьшаться, приближаясь к величине $B_b + S$.

С учетом (16) формулы (10) для вычисления H_{i+1} и B_{i+1} примут вид

$$\begin{aligned} H_{i+1} &= H_i + \Delta H_i (1 - k_{ax} k_r k_{br}), \\ B_{i+1} &= B_i + k_r \Delta H_i (k_{br} - 1). \end{aligned} \quad (17)$$

Значение диаметра кольца D_{i+1} определяем по формуле (11).

Так как торцевые поверхности кольца должны быть катаные, коэффициент k_{br} всегда должен быть больше нуля. Вместе с тем даже при минимально допустимом из технологических условий значении коэффициента k_{br} выход на высоту готового кольца B_f может быть и не обеспечен. В этом случае на соответствующем графике (аналогичном показанному на рис. 4,б) при значении наружного диаметра кольца, равном D_1 , будет иметь место разрыв. Иными словами, при подходе справа к точке D_1 получится, что $B_{i+1} > B_b + S$. В этом случае путем повторных расчетов необходимо найти минимально допустимую высоту исходной кольцевой заготовки B_b , при которой выполняется требуемое условие ($B_{i+1} = B_b + S$ в точке D_1). Причем скорректированное значение B_b в каждом из таких расчетов задается через исходную информацию.

Рассчитывая размеры кольца против хода прокатки, получаем, что на определенном обороте наружный диаметр кольца становится меньше диаметра D_1 , после которого наступает 1-й этап прокатки. В этом случае сохраняем информацию о размерах прокатываемого кольца, которая определена на 2-м этапе прокатки, до перехода через диаметр D_1 . Очевидно, что наружный диаметр на сохраненном последнем обороте будет, как правило, несколько больше, чем диаметр D_1 .

Скорость роста диаметра кольца V_d , которая получена и сохранена на последнем обороте 2-го этапа при расчете против хода прокатки (до перехода

через диаметр D_1), найдена с учетом непревышения ряда допустимых параметров (по силе и мощности прокатки, скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки). Как правило, рассчитанная величина V_d не равна заданной в исходной информации скорости после первых m оборотов, которая была принята во внимание при предварительных расчетах на 1-м этапе (выполненных по ходу прокатки).

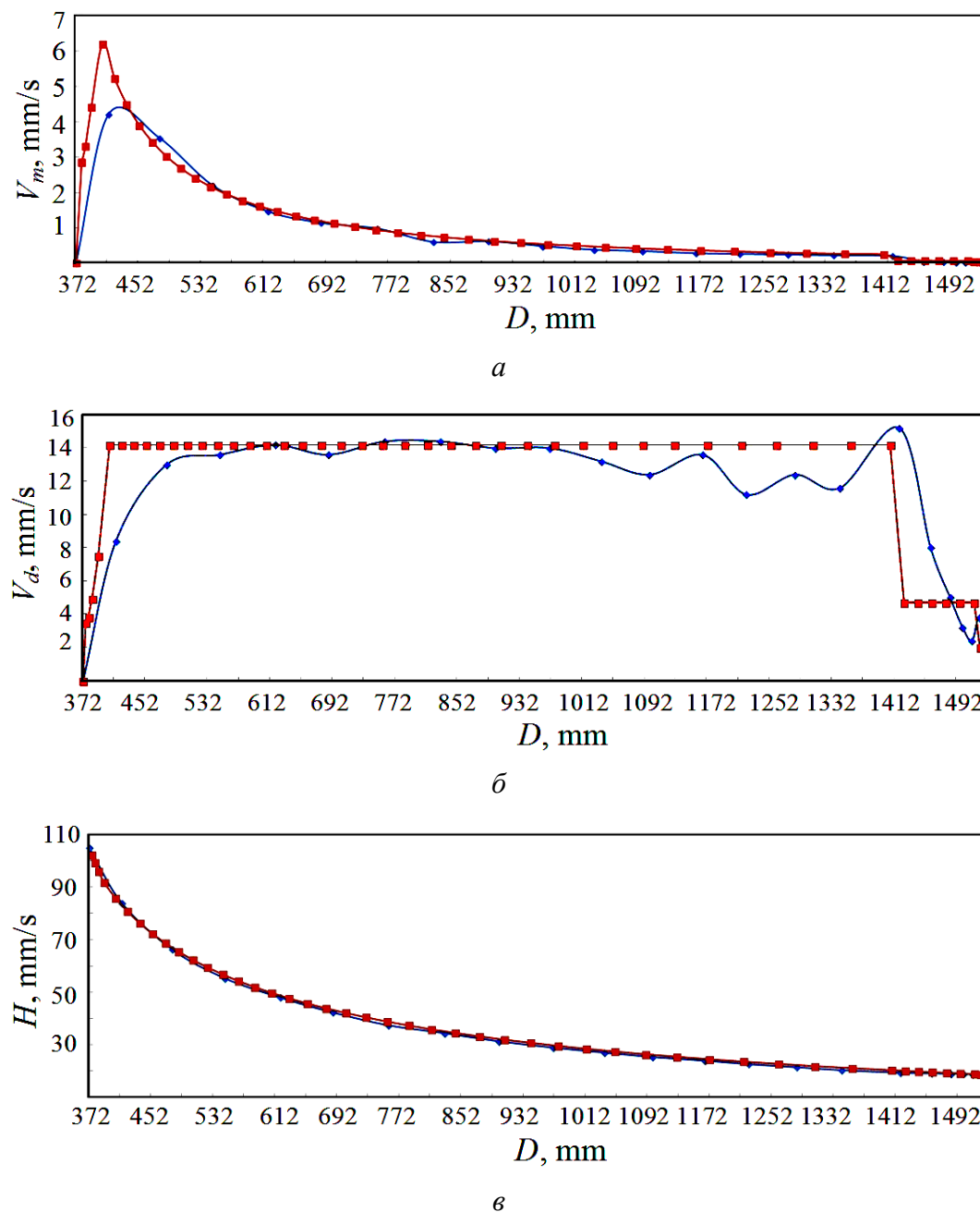


Рис. 5. Зависимости скорости движения валка-оправки V_m (а), скорости роста наружного диаметра кольца V_d (б) и толщины кольца H (в) от текущего значения наружного диаметра кольца D : \blacklozenge – эксперимент, \blacksquare – расчет

Поэтому предусмотрен ряд повторных расчетов для 1-го этапа по ходу прокатки. Причем проводится итерационный цикл расчетов с целью определения после первых m оборотов кольца значения диаметра D_1 , равного диаметру, полученному на 2-м этапе прокатки на последнем сохраненном обороте (при расчете против хода прокатки). Это обеспечивается варьированием скорости роста диаметра кольца после первых m оборотов, которая задается в исходной информации. После выполнения указанного условия достигается равенство не только рассмотренных выше диаметров, но и всех других параметров кольца и процесса.

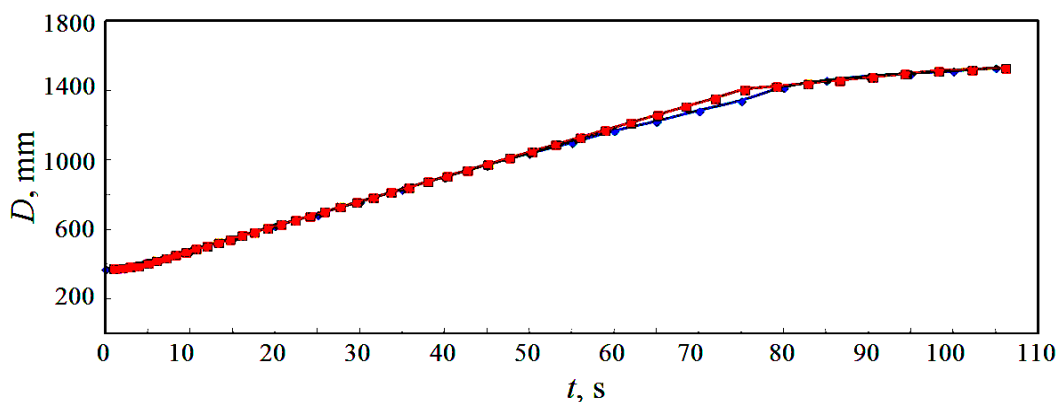


Рис. 6. Зависимость наружного диаметра кольца D от времени процесса прокатки t :
 ◆ — эксперимент, ■ — расчет

Затем из информации по 1-му этапу при расчете по ходу прокатки исключаем ту, что относится к обороту под номером m (соответствующую уточненному диаметру D_1). Оставшуюся по 1-му этапу информацию присоединяем к той, что получена на предыдущих (4-м, 3-м и 2-м) этапах при расчете против хода прокатки. Очевидно, что при этом обеспечивается наилучший вариант объединения 1-го этапа со 2-м, так как исключенная информация по 1-му этапу (при расчете по ходу прокатки) полностью совпадает с сохраненной информацией по последнему обороту на 2-м этапе (при расчете против хода прокатки).

Предложенный метод расчета режима деформации, обеспечивающий соответствие параметров кольца и параметров процесса прокатки при объединении 1-го и 2-го этапов, учитывает точные размеры исходной кольцевой заготовки и готового кольца. Это связано с тем, что в качестве исходной информации в расчетах на 1-м этапе (по ходу прокатки) используются размеры исходной кольцевой заготовки, а в расчетах на 4-м, 3-м и 2-м этапах (против хода прокатки) — размеры готового кольца.

Разработанная математическая модель позволяет выполнять расчет основных параметров процесса прокатки кольцевой заготовки, обеспечивающих его рациональный режим. На рис. 5 приведены результаты расчета зависимостей скорости движения валка-оправки, скорости роста наружного

диаметра кольца и толщины кольца от его наружного диаметра. Расчетная зависимость наружного диаметра кольца от времени прокатки показана на рис. 6. Как видно из представленных рисунков, качественный ход расчетных кривых соответствует ходу экспериментальных.

Средние отклонения расчетных величин от экспериментальных по толщине и наружному диаметру кольца не превышают 2 и 1% соответственно, по скорости движения валка-оправки – 12%, по скорости роста наружного диаметра кольца – 21%.

Выводы

Разработанная математическая модель процесса прокатки колец, учитывающая уширение металла в радиальном и осевом очагах деформации, дает возможность на каждом обороте определить радиальное и осевое обжатия, текущие размеры (толщину, высоту, наружный и внутренний диаметры) кольца, скорость роста его диаметра, скорость движения валка-оправки, а также время оборота кольца, общее время прокатки и количество оборотов.

Учтена возможность расчета режима деформации металла при прокатке колец, высота которых равна, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки. Высота последней является исходной информацией для расчетов. Так как высота заготовки на 1-м этапе задается конструктивно, результаты расчетов могут показать, что на ее основе невозможно прокатать требуемое готовое кольцо. При этом их анализ позволит установить, какую корректировку необходимо выполнять – по увеличению или по уменьшению высоты исходной кольцевой заготовки. Может потребоваться несколько корректировок (в том числе и толщины заготовки), которые в итоге позволят определить ее необходимые размеры.

Проверка ряда расчетных величин путем сопоставления с величинами, соответствующими допустимым по силе и мощности прокатки, скорости роста диаметра кольца, скорости движения валка-оправки, напряжениям в бочке валка-оправки, разнотолщинности кольца (оцениваемой на каждом обороте в очагах вертикальных и наклонных валков соответствующими обжатиями), а также выполнение при этом корректировок радиальных и осевых обжатий обеспечивают получение графиков скоростей роста диаметра кольца V_d и движения валка-оправки, графиков сил прокатки в радиальном и осевом очагах деформации, которые необходимы для реализации рационального режима деформации металла при прокатке кольца.

На основе созданной математической модели разработана компьютерная программа расчета рационального режима деформации металла при прокатке колец, высота которых равна, больше или меньше высоты исходной кольцевой заготовки. Расчетные значения величин толщины кольца и его наружного диаметра, скорости роста наружного диаметра кольца, скорости движения валка-оправки находятся в хорошем согласии с экспериментальными. Это свидетельствует о том, что предложенную компьютерную программу можно использовать на практике для совершенствования технологии прокатки колец.

1. *А.В. Яковченко*, Аналитические методы моделирования нестационарных процессов обработки металлов давлением, Донничермет, Донецк (1997).
2. *А.В. Яковченко*, Металл и литье Украины № 1, 44 (1997).
3. *Н.М. Рябыкин, Ю.В. Процив*, Производство проката № 9, 12 (2005).
4. *Ю.В. Процив*, Производство проката № 3, 25 (2012).
5. *В.Г. Панин*, Заготовительные производства в машиностроении № 9, 37 (2012).
6. *Ф.В. Гречников, Е.В. Арышенский, Э.Д. Беглов*, Известия Самарского научного центра Российской академии наук **8**, 1121 (2006).
7. *В.А. Томило, В.В. Левкович*, Литье и металлургия № 3S (66), 110 (2012).
8. *J. Seitz, G. Schwich, S. Guenther, G. Hirt*, The 12th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Process (NUMIFORM), 4–7 July 2016, Troyes, France, MATEC Web of Conferences Volume 80 (2016), p. 622.
9. *J. Seitz, V. Jenkouk, G. Hirt*, Production Engineering **7**, 611 (2013).
10. *K.H. Lee, D.C. Ko, D.H. Kim, S.B. Lee, N.M. Sung, B.M. Kim*, Int. J. Precis. Eng. Man. **15**, 503 (2014).
11. *M. Park, C. Lee, J. Lee, I. Lee, B. Kim, K. Lee*, Int. J. Precis. Eng. Man. **17**, 233 (2016).
12. *B. Sun, J. Xu, C. Xing*, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **100**, 1993 (2019).
13. *L. Giorleo, E. Ceretti, C. Giardini*, Key Engineering Materials **554–557**, 337 (2013).

A.V. Yakovchenko, S.A. Snitko, V.V. Pilipenko, N.I. Ivleva

MATHEMATICAL MODEL OF THE RING ROLLING PROCESS

A mathematical model of the ring rolling process is developed, which is necessary to determine the rational mode of metal deformation during rolling of rings having a height equal or more or less than the height of the initial ring billet. Taking into account the broadening of the metal in the radial and axial deformation zones, the current radial and axial reducing, the size of the ring, the diameter growth rate, the speed of the movement of the mandrel roll and other parameters are determined.

Keywords: ring rolling mill, mathematical model of the ring rolling process, metal deformation mode, growth rate of the diameter of the ring, speed of movement of the mandrel roll

Fig. 1. Scheme of the radial-axial ring rolling mill: 1 – main drive roll, 2 – mandrel roll, 3 – ring, 4 – axial rolls, 5 – centering rollers, 6 – device for measuring the growth rate of the diameter of the ring

Fig. 2. Window of the input information of the program

Fig. 3. Window of parameter input for calculation of deformation mode

Fig. 4. Scheme of the change in a part of the height of the ring B_{i+1} at the 2nd rolling stage obtained after performing axial reducing of the metal broadening Δb_i in the radial gap: a – at $B_b \geq B_f$, $\Delta b_i = k_r \Delta H_i$; b – at $B_b < B_f$, $\Delta b_i = (k_r \Delta H_i) k_{br}$

Fig. 5. Dependences of the speed of the roll-mandrel $V_m(a)$, the growth rate of the outer diameter of the ring $V_d(b)$ and the thickness of the ring $H(c)$ on the current value of the outer diameter of the ring D : ♦ – experiment, ■ – calculation

Fig. 6. The dependence of the outer diameter of the ring D on the time of the rolling process t : ♦ – experiment, ■ – calculation

PACS: 81.20.Ny, 83.50.Uv

А.В. Яковченко, С.А. Снитко, В.В. Пилипенко, Н.И. Ивлева

МЕТОД РАСЧЕТА СИЛЫ В РАДИАЛЬНОМ ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПРОКАТКЕ КОЛЕЦ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 22 июня 2020 года

Предложена математическая модель процесса прокатки колец, в которой учтено распределение суммарного обжатия металла в радиальном очаге деформации на обжатия, выполняемые главным валком и валком-оправкой. В зависимости от отношения средних контактных давлений металла с каждым из валков определены соответствующие значения длин очагов деформации. Разработаны метод и компьютерная программа расчета силы в радиальном очаге деформации при прокатке колец.

Ключевые слова: суммарное обжатие, частные обжатия, среднее контактное давление, метод и компьютерная программа расчета силы прокатки

Введение

Кольца являются ответственным видом продукции, к эксплуатационным характеристикам которых предъявляются высокие требования. Поэтому проектирование технологии их производства является важным этапом.

Задача расчета энергосиловых параметров процесса прокатки кольцевых изделий неоднократно затрагивалась в технической литературе [1–5 и др.]. На базе аналитических и численных методов получены решения ряда задач, связанных с расчетами этих параметров. Однако предложенные модели не учитывают взаимозависимость геометрических параметров очагов деформации и средних давлений в зонах контакта металла с главным валком и валком-оправкой. Учет указанной взаимозависимости актуален при определении рациональных режимов прокатки колец.

Цель данной работы – создание математической модели процесса прокатки кольца, ориентированной на расчет силы прокатки в радиальном очаге деформации и учитывающей его геометрические параметры. В соответствии с поставленной целью необходимо решить задачи распределения суммарного обжатия металла вертикальными валками на обжатия, выполненные главным валком и валком-оправкой, а также определения соответствующих значений длин очагов деформации в зависимости от отношения средних давлений в зонах контакта металла с каждым из валков. Кроме того, требуется разработать метод и компьютерную программу расчета силы прокатки в радиальном очаге деформации кольцепрокатного стана.

Метод расчета силы в радиальном очаге деформации

Задача расчета силы прокатки в радиальном очаге деформации металла при прокатке кольца возникает каждый раз после расчета на текущем его обороте радиальных и осевых обжатий, размеров кольца, скорости роста его диаметра, скорости движения валка-оправки и других параметров. При этом имеются в виду суммарные обжатия, которые в радиальном очаге кольцевого прокатного стана выполняются главным валком и валком-оправкой.

Для радиального очага деформации (рис. 1) на первом этапе необходимо рассмотреть решение задачи распределения суммарного обжатия металла вертикальными валками на составляющие – обжатия кольца по толщине, выполняемые соответственно главным валком s_1 и валком-оправкой s_2 , а также определить соответствующие значения длин очагов деформации L_1 и L_2 с учетом отношения средних давлений в зонах контакта металла с каждым из валков. На следующем этапе требуется рассмотреть основные положения экспериментально-теоретического метода получения эмпирических формул для коэффициентов напряженного состояния n_1 , n_2 и выполнить расчет силы прокатки в радиальном очаге деформации.

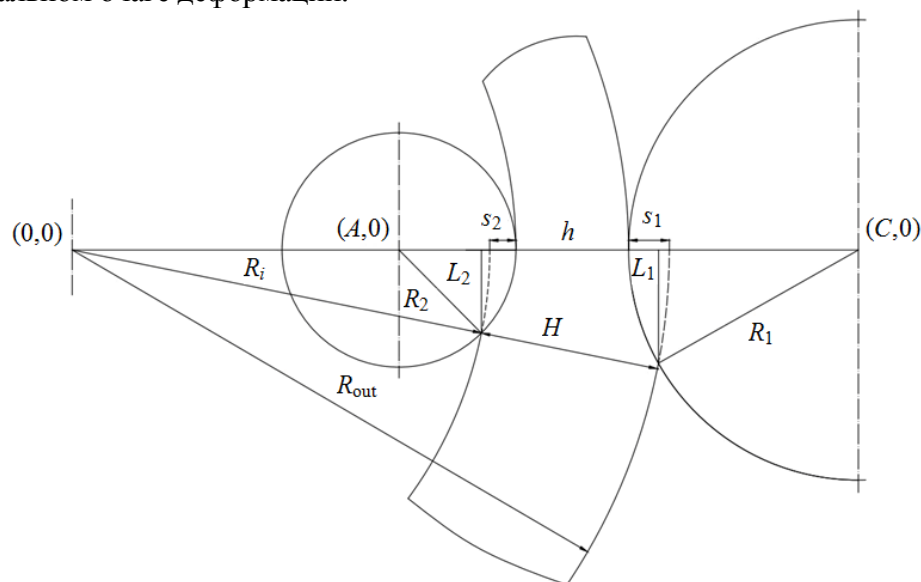


Рис. 1. Очаг деформации при прокатке кольца в вертикальных валках: R_1 , R_2 – радиусы соответственно главного приводного вала и вала-оправки; R_i , R_{out} – соответственно внутренний и наружный радиусы кольца; H , h – толщины кольца соответственно на входе в очаг деформации и на выходе из него; s_1 , s_2 – обжатия кольца по толщине соответственно главным приводным валком и валком-оправкой; L_1 , L_2 – длины очагов деформации в зоне контакта металла соответственно с главным приводным валком и валком-оправкой

Из рис. 1 видно, что

$$s_1 + s_2 = H - h. \quad (1)$$

По известной формуле определим силы прокатки P_1, P_2 в зоне контакта металла соответственно с главным валком и валком-оправкой:

$$P_1 = p_1 F_1, \quad P_2 = p_2 F_2, \quad p_1 = n_1 \sigma, \quad p_2 = n_2 \sigma, \quad (2)$$

где p_1, p_2 – средние давления в зонах контакта металла соответственно с главным валком и валком-оправкой; F_1, F_2 – площади вертикальных проекций соответствующих контактных поверхностей; n_1, n_2 – коэффициенты напряженного состояния в зонах контакта металла соответственно с главным валком и валком-оправкой; σ – напряжение течения металла.

Нами обоснована целесообразность использования для моделирования процессов прокатки колец зависимости для расчета напряжения течения металла $\sigma(\bar{\epsilon}, U, T)$, разработанной на базе теории [6]. Здесь $\bar{\epsilon}$ – степень логарифмической деформации, U – скорость деформации, T – температура металла:

$$\bar{\epsilon} = \ln(H/h), \quad U = V[1 - \exp(-\bar{\epsilon})]/L_r, \quad V = (V_{\text{out}} + V_i)/2, \quad (3)$$

где L_r – средняя длина радиального очага деформации; V – средняя линейная скорость вращения кольца; V_{out}, V_i – линейные скорости вращения кольца, соответствующие радиусам R_{out} и R_i .

Коэффициенты n_1, n_2 будут определены ниже (на базе экспериментальной информации [7]) как эмпирические уравнения, которые зависят от ряда факторов, в том числе и от средней длины L_r очага деформации.

Очевидно, что сила прокатки в радиальном очаге деформации металла $P = P_1 = P_2$. Из этого условия получим коэффициент q_r , равный отношению соответствующих величин:

$$q_r = \frac{F_1}{F_2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad F_1 = b_{\text{av}} L_1, \quad F_2 = b_{\text{av}} L_2, \quad q_r = \frac{L_1}{L_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (4)$$

где b_{av} – средняя высота кольца в радиальном очаге деформации.

Найдем формулы для определения величин L_1 и L_2 . Вначале найдем среднюю длину радиального очага деформации:

$$L_r = \frac{L_1 + L_2}{2}. \quad (5)$$

Запишем уравнения для окружности радиуса R_i с центром в точке $(0,0)$ и окружности радиуса R_2 с центром в точке $(A,0)$ (рис. 1), где $A = R_i - R_2 + s_2$:

$$x^2 + y^2 = R_i^2, \quad (6)$$

$$(x - A)^2 + y^2 = R_2^2. \quad (7)$$

Координаты точек пересечения этих окружностей получаются путем совместного решения их уравнений. Выполним тождественное преобразование системы двух уравнений (6) и (7), заменив второе из них разностью этих уравнений:

$$x^2 + y^2 = R_i^2, \quad (8)$$

$$2xA - A^2 = R_i^2 - R_2^2. \quad (9)$$

Из уравнения (9) находим

$$x = \frac{R_i^2 - R_2^2 + A^2}{2A}. \quad (10)$$

Подставив (10) в (8), получим

$$y_{1,2} = \pm \sqrt{R_i^2 - \left(\frac{R_i^2 - R_2^2 + A^2}{2A} \right)^2}. \quad (11)$$

В соответствии с рис. 1 выбираем корень y_2 . Учитывая, что $L_2 = 0 - y_2$, определяем

$$L_2 = \sqrt{R_i^2 - \left(\frac{R_i^2 - R_2^2 + A^2}{2A} \right)^2}. \quad (12)$$

Аналогично запишем уравнения для окружности радиуса R_{out} с центром в точке $(0,0)$ и окружности радиуса R_1 с центром в точке $(C,0)$, где $C = R_{\text{out}} + R_1 - s_1$:

$$x^2 + y^2 = R_{\text{out}}^2, \quad (13)$$

$$(x - C)^2 + y^2 = R_1^2. \quad (14)$$

Выполним тождественное преобразование системы двух уравнений (13) и (14), заменив второе из них разностью этих уравнений:

$$x^2 + y^2 = R_{\text{out}}^2, \quad (15)$$

$$2xC - C^2 = R_{\text{out}}^2 - R_1^2. \quad (16)$$

Из уравнения (16) находим

$$x = \frac{R_{\text{out}}^2 - R_1^2 + C^2}{2C}. \quad (17)$$

Подставив (17) в (13), получим

$$y_{1,2} = \pm \sqrt{R_{\text{out}}^2 - \left(\frac{R_{\text{out}}^2 - R_1^2 + C^2}{2C} \right)^2}. \quad (18)$$

В соответствии с рис. 1 выбираем корень y_2 . Учитывая, что $L_1 = 0 - y_2$, получаем

$$L_1 = \sqrt{R_{\text{out}}^2 - \left(\frac{R_{\text{out}}^2 - R_1^2 + C^2}{2C} \right)^2}. \quad (19)$$

Найдем формулы для определения величин s_1 и s_2 . Используя соотношение (4) с учетом найденных выражений для L_1 и L_2 , получаем

$$\frac{\sqrt{R_{\text{out}}^2 - \left(\frac{R_{\text{out}}^2 - R_1^2 + C^2}{2C} \right)^2}}{\sqrt{R_i^2 - \left(\frac{R_i^2 - R_2^2 + A^2}{2A} \right)^2}} = q_r. \quad (20)$$

С учетом уравнения (1) представим C в виде

$$C = R_{\text{out}} + R_1 - s_1 = R_{\text{out}} + R_1 - H + h + s_2. \quad (21)$$

Подставим (21) в уравнение (20) и определим величину s_2 , например, применив метод половинного деления. Затем из уравнения (1) находим s_1 . Теперь, зная s_1 и s_2 , можно определить величины L_1 и L_2 по формулам (19) и (12). При этом на первом этапе коэффициент q_r задаем равным, например, единице и выполняем расчеты длин очага деформации L_1 и L_2 по указанному выше методу. Далее на базе соответствующих эмпирических уравнений находим коэффициенты n_1 , n_2 , которые, в свою очередь, зависят от полученного значения L_r . Используя уравнение (4), определяем коэффициент q_r как отношение n_2 / n_1 . Если коэффициент q_r действительно равен единице, то расчеты на этом завершаются, если же он отличен от единицы, то уже это значение q_r используем для повторного расчета длин очага деформации L_1, L_2, L_r .

Итерационный цикл завершается после того, как в двух поочередно выполненных расчетах определено отклонение коэффициента q_r , которое меньше наперед заданного числа. Соответственно в дальнейшем используем величины L_1 и L_2 , которые найдены на базе коэффициента q_r , полученного на последнем шаге итерационных расчетов.

Рассмотрим экспериментально-теоретический метод получения эмпирических уравнений для расчета коэффициента q_r и коэффициентов напряженного состояния n_1, n_2 .

Коэффициенты q_r, n_1, n_2 определим в зависимости от следующих трех факторов: степени логарифмической деформации x_1 , показателей формы очага деформации x_2 и формы радиального сечения кольца x_3 :

$$x_1 = \bar{\epsilon} = \ln \frac{H}{h}, \quad x_2 = \frac{L_r}{h_{\text{av}}}, \quad x_3 = \frac{b_{\text{av}}}{h_{\text{av}}}, \quad h_{\text{av}} = \frac{(H + h)}{2}, \quad b_{\text{av}} = \frac{(B + b)}{2}. \quad (22)$$

Для коэффициентов q_r, n_1, n_2 выбран следующий вид эмпирического уравнения:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 + a_6x_3^2 + a_7x_1x_2 + \\ + a_8x_1x_3 + a_9x_2x_3 + a_{10}x_1x_2x_3, \quad (23)$$

где $Y = q_r, n_1, n_2$.

По геометрическим параметрам кольца [7] на каждом его обороте и по соответствующим значениям сил прокатки в радиальном очаге деформации установлены диапазоны изменения факторов:

$$0.006 \leq \ln\left(\frac{H}{h}\right) \leq 0.07, \quad 0.20 \leq \frac{L_r}{h_{av}} \leq 0.55, \quad 2 \leq \frac{b_{av}}{h_{av}} \leq 10. \quad (24)$$

Предложенный метод предусматривает конечно-элементное моделирование процесса прокатки, для которого имеется указанная выше экспериментальная информация. На следующем этапе выполняем проверку адекватности полученных результатов по отношению ко всей экспериментальной информации. Затем, используя результаты конечно-элементного моделирования, дополнительно измеряем значения L_1 и L_2 , а также массив коэффициента $q_r = L_1 / L_2$ (для соответствующих сочетаний значений факторов).

Массивы коэффициентов n_1, n_2 определяем по силам прокатки, применяем формулы, которые следуют из (2):

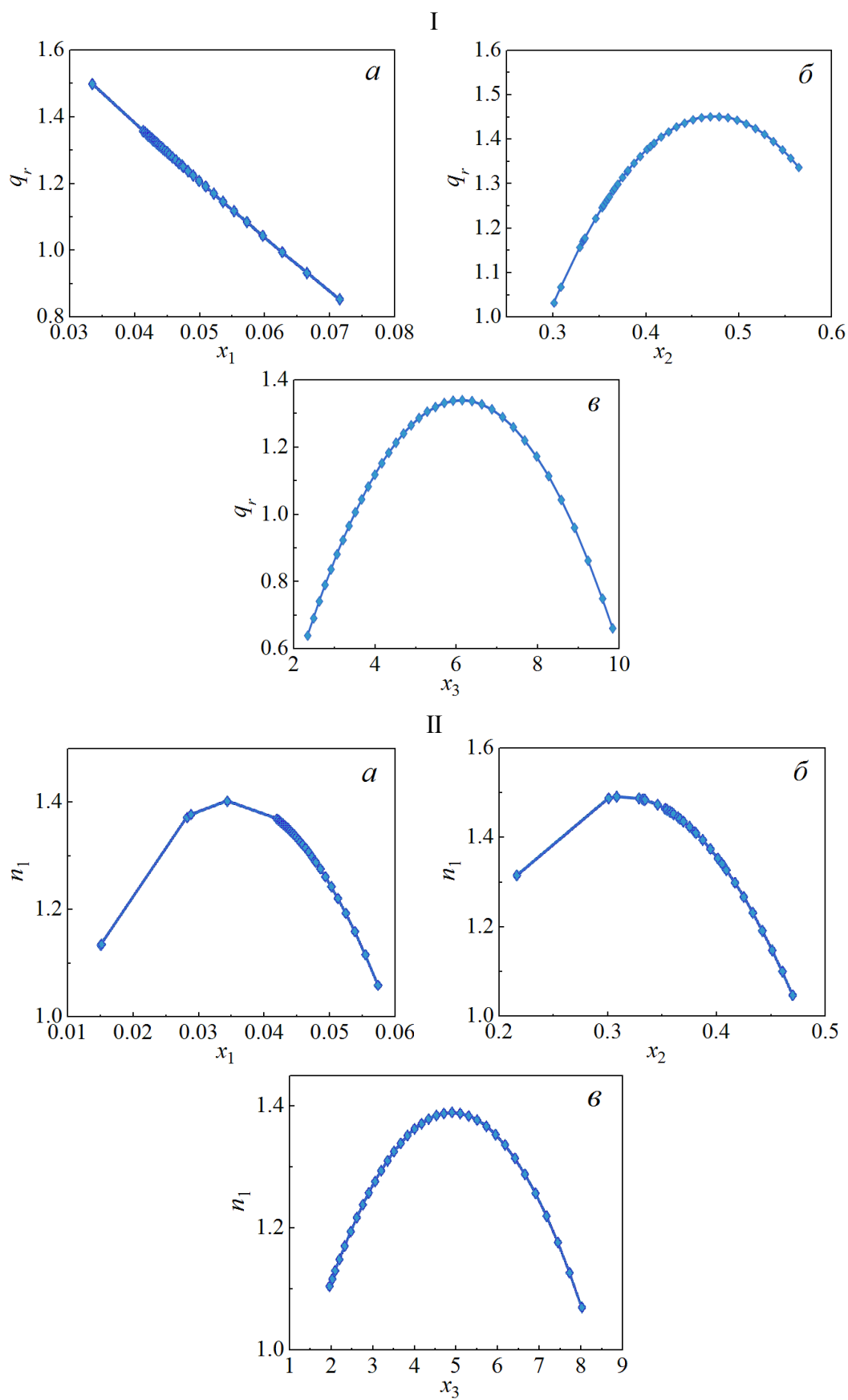
$$n_1 = \frac{P}{\sigma b_{av} L_1}, \quad n_2 = \frac{P}{\sigma b_{av} L_2}. \quad (25)$$

С использованием массивов коэффициентов q_r, n_1, n_2 и указанных выше факторов $\ln(H/h), L_r/h_{av}, b_{av}/h_{av}$ на базе метода наименьших квадратов найдены константы уравнения (23), которые представлены в таблице.

Графические зависимости коэффициентов q_r, n_1, n_2 от факторов $\ln(H/h), L_r/h_{av}, b_{av}/h_{av}$ показаны на рис. 2.

Для эмпирических уравнений (23) получены следующие оценки. По коэффициенту q_r коэффициент корреляции $R = 0.99$, средняя относительная ошибка аппроксимации $\bar{\Sigma} = 0.5\%$; по коэффициенту n_1 величина $R = 0.99$, $\bar{\Sigma} = 2.6\%$; по коэффициенту n_2 величина $R = 0.94$, $\bar{\Sigma} = 3.2\%$.

Расчеты силы прокатки в радиальном очаге деформации выполняем в следующей последовательности. Вначале на базе уравнения (20) определяем обжатие кольца по толщине валком-оправкой s_2 . Из уравнения (1) находим обжатие кольца по толщине главным валком s_1 . Зная s_1 и s_2 , по формулам (19) и (12) определяем значения L_1, L_2 , а по формуле (5) – L_r . Затем выполняем расчет значений факторов (22). По уравнениям (23) с учетом констант (см. таблицу) находим значения коэффициентов напряженного состояния n_1, n_2 . После расчета напряжения течения металла $\sigma(\bar{\epsilon}, U, T)$ по известной формуле [6] определяем силу прокатки $P = P_1 = P_2$ по зависимости (2).



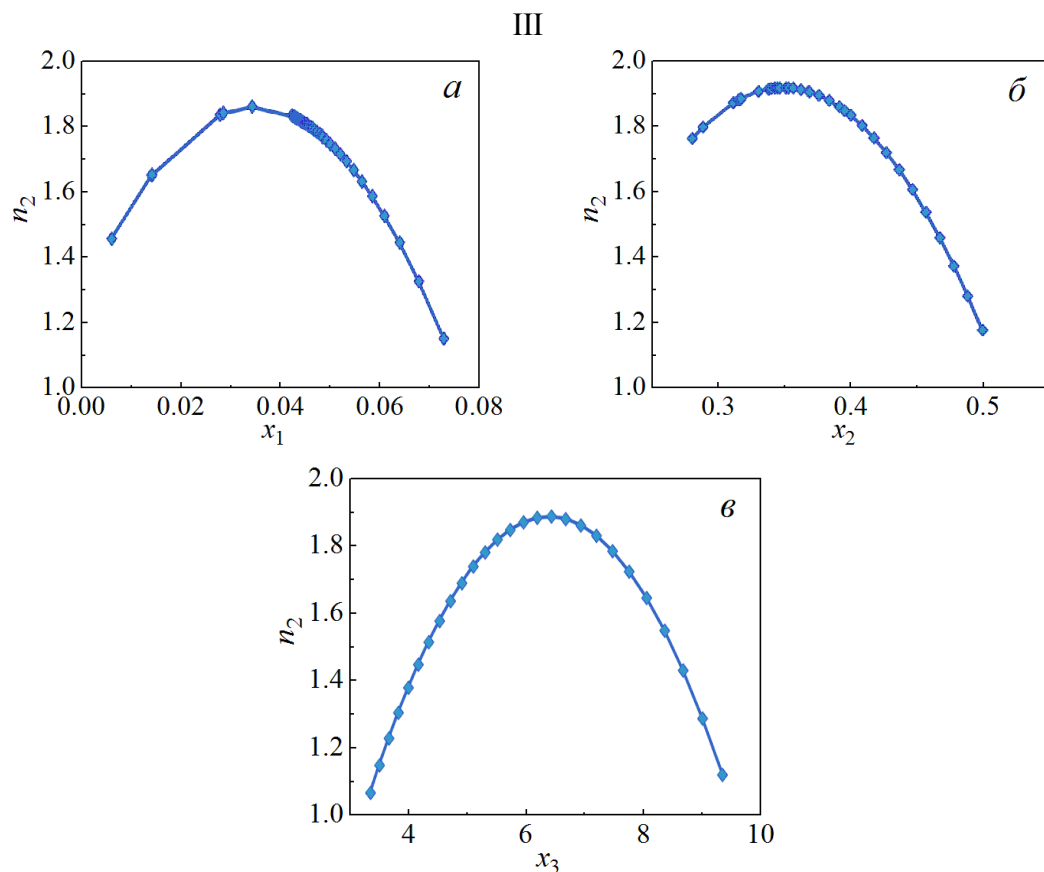


Рис. 2. Зависимости коэффициентов q_r (I), n_1 (II), n_2 (III) от факторов: $a - x_1 = \ln(H/h)$; $б - x_2 = L_r/h_{av}$; $в - x_3 = b_{av}/h_{av}$

Таблица

Константы уравнений (23) для расчета коэффициентов q_r , n_1 , n_2

Константы	q_r	n_1	n_2
a_0	-1.243841	8.006874	4.102709
a_1	18.047960	-51.764559	-33.906231
a_2	5.996715	-18.395282	-5.446713
a_3	0.654170	-0.355597	0.432239
a_4	31.539520	-601.927375	-519.117564
a_5	-14.056375	-18.468431	-43.514798
a_6	-0.051016	-0.035902	-0.089327
a_7	-14.248548	368.055954	342.297560
a_8	-13.758011	-7.611199	-20.792666
a_9	0.467561	2.670965	2.892598
a_{10}	20.983950	-3.577815	23.817146

На основе разработанной математической модели процесса прокатки и предложенного метода создана компьютерная программа и выполнен расчет сил в радиальном очаге деформации при прокатке кольца, размеры которого указаны в окне на рис. 3.

Кольцевая заготовка													
		Толщина, мм		105.101		Высота, мм		200.000		Внутр. диаметр, мм		162.500	
Готовое кольцо													
		Толщина, мм		18.600		Высота, мм		200.000		Наружн. диаметр, мм		1530.700	
Результаты расчета сил прокатки в радиальном очаге деформации													
N об.	t,c	qr	n1	n2	L1,мм	L2,мм	F1,мм2	F2,мм2	sig,МПа	p1,МПа	p2,МПа	P,МН	
1	0.976	0.599	1.929	1.155	25.904	43.276	5202.702	8691.853	44.787	86.406	51.720	0.450	
4	3.962	0.692	1.831	1.267	26.450	38.217	5396.176	7796.798	58.479	107.067	74.101	0.578	
7	7.160	0.821	1.561	1.281	25.849	31.493	5285.315	6439.507	68.874	107.531	88.258	0.568	
10	10.727	0.899	1.666	1.498	22.295	24.789	4546.413	5055.019	68.598	114.288	102.789	0.520	
13	14.707	0.973	1.661	1.616	20.336	20.900	4136.927	4251.670	69.211	114.981	111.878	0.476	
16	19.148	1.054	1.594	1.680	19.149	18.169	3886.306	3687.327	70.435	112.303	118.363	0.436	
19	24.103	1.145	1.493	1.709	18.388	16.063	3723.235	3252.413	72.160	107.741	123.338	0.401	
22	29.631	1.245	1.376	1.713	17.869	14.353	3609.767	2899.487	74.362	102.330	127.397	0.369	
25	35.799	1.350	1.259	1.700	17.460	12.932	3519.432	2606.585	77.066	97.018	130.994	0.341	
28	42.680	1.449	1.156	1.675	17.045	11.759	3428.497	2365.318	80.341	92.865	134.607	0.318	
31	50.358	1.523	1.081	1.647	16.501	10.834	3312.837	2175.130	84.299	91.147	138.822	0.302	
34	58.925	1.546	1.047	1.619	15.712	10.165	3149.254	2037.510	89.100	93.332	144.257	0.294	
37	68.483	1.499	1.061	1.590	14.586	9.733	2920.362	1948.625	94.976	100.741	150.978	0.294	
40	79.147	1.397	1.248	1.743	7.686	5.504	1537.598	1100.959	82.854	103.407	144.418	0.159	
43	90.476	1.353	1.130	1.530	7.397	5.466	1479.786	1093.420	85.617	96.770	130.964	0.143	
45	98.264	1.309	1.046	1.369	7.153	5.465	1430.973	1093.200	87.629	91.633	119.944	0.131	
46	102.230	1.153	1.053	1.213	4.277	3.710	855.393	741.965	78.797	82.939	95.617	0.071	
47	106.216	1.138	1.018	1.158	4.226	3.714	845.275	742.838	79.253	80.654	91.775	0.068	

Рис. 3. Результаты расчета силы прокатки в радиальном очаге деформации. Здесь коэффициент q_r обозначен как qr, а величина напряжения течения металла σ – как sig

Представленная информация позволяет сделать вывод о том, что расчетные значения величин удовлетворяют формулам (2), (4), (25). На рис. 4 показаны расчетные и экспериментальные [7] графические зависимости силы прокатки кольца в радиальном очаге деформации от текущих значений его наружного диаметра.

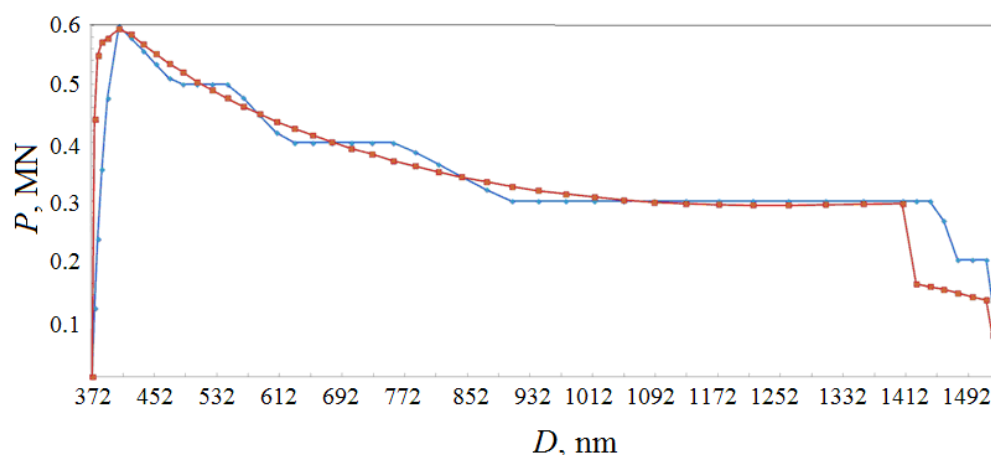


Рис. 4. Зависимость силы прокатки P в радиальном очаге деформации от текущих значений наружного диаметра кольца D : — ромб — эксперимент, — квадрат — расчет

Среднее относительное отклонение расчетных величин сил прокатки (при указанных на горизонтальной оси значениях наружных диаметров) от экспериментальных не превышает 6.5%. Аналогичное отклонение на основном этапе прокатки (при изменении наружного диаметра кольца от 390 до 1400 mm) не превышает 4.5%.

Выводы

Предлагаемая математическая модель процесса прокатки колец позволяет рассчитывать распределение величины суммарного обжатия на частные обжатия, выполняемые главным валком и валком-оправкой, а также длины очагов деформации на каждом валке. Расчет длин очагов деформации осуществляется с учетом средних контактных давлений металла на валки.

С помощью экспериментально-теоретического метода получения эмпирических уравнений можно определять константы уравнений расчета коэффициентов напряженного состояния, необходимых для расчета силы прокатки в радиальном очаге деформации.

Предлагаемая математическая модель процесса прокатки колец и метод позволили разработать компьютерную программу расчета силы в радиальном очаге деформации кольцепрокатного стана. Расчетная и экспериментальная кривые зависимости силы прокатки от наружного диаметра кольца находятся в хорошем согласии, что свидетельствует о возможности использования на практике предложенного метода и разработанной компьютерной программы.

1. N. Kim, H. Kim, K. Jin, *Int. J. Precis. Eng. Man.* **13**, 1821 (2012).
2. L. Guo, H. Yang, in: *Numerical Analysis – Theory and Application*, J. Awrejcewicz (Ed.), InTech (2011), Ch. 17, pp. 373–394.
3. A. Parvizi, K. Abrinia, *Int. J. Mech. Sci.* **79**, 176 (2014).
4. W. Meng, F. Wang, Ya. Guan, *Math. Probl. Eng.* **2017**, ID 4218289 (2017).
5. W. Meng, G. Zhao, Ya. Guan, *Sci. World J.* **2014**, 235656 (2014).
6. В.С. Солод, Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю. Кулагин, *Металл и литье Украины* № 7–8, 52 (2006).
7. А.В. Яковченко, *Металл и литье Украины* № 1, 44 (1997).

A.V. Yakovchenko, S.A. Snitko, V.V. Pilipenko, N.I. Ivleva

METHOD FOR CALCULATING OF THE FORCE IN THE RADIAL DEFORMATION ZONE DURING ROLLING OF RINGS

A mathematical model of the ring rolling process, which takes into account the distribution of the total metal reduction in the radial deformation zone for reductions performed by the main roll and the mandrel roll, is proposed. Depending on the ratio of the average contact pressure of the metal with every roll, the related values of the lengths of the deformation zones are determined. A method and a computer program for calculating of the force in a radial deformation zone during rolling of rings are developed.

Keywords: total reduction, partial reduction, average contact pressure, method and computer program for calculating of the rolling force

Fig. 1. The deformation zone during rolling of the ring in vertical rolls: R_1, R_2 – radius of the main drive roll and the mandrel roll, respectively; R_i, R_{out} – inner and outer radius of the ring, respectively; H, h – thickness of the ring at the entrance and at the outlet of the deformation zone; s_1, s_2 – ring thickness reduction by the main drive roll and by the mandrel roll; L_1, L_2 – length of the deformation zone in the zone of metal contact with the main drive roll and with the mandrel roll

Fig. 2. The dependence of the coefficients q_r (I), n_1 (II), n_2 (III) on the factors: $a - x_1 = \ln(H/h)$; $b - x_2 = L_r/h_{av}$; $c - x_3 = b_{av}/h_{av}$

Fig. 3. The results of calculating the rolling force in the radial deformation zone. Coefficient q_r is marked as qp, and the metal flow stress σ is named sig

Fig. 4. The dependence of the rolling force P in the radial deformation zone on the current values of the outer diameter of the ring D : —♦— – experiment, —■— – calculation

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

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

УСТОЙЧИВЫЙ БЕСКОНТАКТНЫЙ ПОДВЕС СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО СОЛЕНОИДА В КРИОСТАТЕ

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

Статья поступила в редакцию 29 апреля 2020 года

Разработан бесконтактный подвес сверхпроводникового соленоида (СПС) в гелиевом криостате при воздействии на соленоид внешнего магнитного окружения. В криомагнитной системе с теплым горизонтальным каналом в составе криостата, состоящего из корпуса, гелиевой и азотной емкостей, радиационных экранов и СПС, установленного в гелиевой емкости, для компенсации воздействующих на СПС механических усилий на трубе теплового канала соосно и симметрично относительно центра СПС установлены и жестко закреплены три тонкостенные цилиндрические вставки из магнитного материала с высоким значением индукции насыщения. Одна вставка установлена в центре СПС, а две другие одинаковых размеров – со стороны торцов СПС за радиационным экраном.

Ключевые слова: сверхпроводниковый соленоид, гелиевый криостат, механические усилия, труба теплового канала криостата, вставка из магнитного материала, градиент магнитного поля, сила магнитного взаимодействия, однородность поля

Криомагнитная система для возбуждения сильного магнитного поля состоит из металлического криостата, сверхпроводникового соленоида и устройств, обеспечивающих ее функционирование. Криостат содержит гелиевую емкость, в которой установлен СПС, азотную емкость, один или несколько радиационных экранов и корпус. Гелиевая и азотная емкости в отдельности подвешены на двух-трех тонкостенных трубках-горловинах. Радиационные экраны охватывают гелиевую емкость и крепятся к горловинам криостата. Таким образом, на тонкостенных горловинах длиной 0.5–0.7 м подвешены гелиевая емкость с соленоидом и радиационные экраны, общий вес которых может достигать нескольких десятков и даже сотен килограммов.

При вводе тока в обмотку СПС последний создает магнитное поле в рабочем отверстии (теплом канале) и за криостатом – так называемое поле рассеяния.

В поле рассеяния СПС могут находиться приборы и оборудование, содержащие магнитные материалы, в результате чего между ними и соленоидом возникают силы магнитного взаимодействия. Эти силы могут сместить соленоид с гелиевой емкостью из исходного рабочего положения, что способно привести к деформации гелиевых горловин, в результате чего может

произойти замыкание радиационного экрана с гелиевой емкостью, что ухудшит характеристики криостата. Примером внешнего магнитного окружения является установленная в колесах криомагнитного сепаратора ферромагнитная матрица, которая находится в магнитном поле рассеяния СПС [1]. Внешними силами также является сила тяжести гелиевой емкости с СПС, которая проявляется при наклонах и перемещениях криомагнитной системы.

Известно [2], что к СПС криомагнитной системы для лазера на циклотронном резонансе предъявляются жесткие требования, а именно: параллельное смещение оси соленоида по отношению к оси теплого канала криостата не должно превышать 0.1–0.5 mm, а угловые смещения осей – не более 0.5°. Для обеспечения стабильного положения гелиевой емкости с СПС в криостате устанавливают опоры из текстолита или оргстекла либо металлические растяжки. В криомагнитной системе [3] в качестве опор применены растяжки из стеклопластика.

Недостатком таких систем крепления гелиевой емкости с СПС в криостате является усложнение его конструкции, а также снижение экономичности работы за счет потерь жидкого гелия при подводе тепла по опорам и растяжкам к гелиевой емкости от азотного экрана с температурой $T = 80$ К, а иногда и от корпуса с $T = 300$ К. Основная трудность, которую приходится преодолевать при использовании опор и растяжек, заключается в совмещении таких исключających друг друга требований, как обеспечение жесткости и прочности опор и растяжек, с одной стороны, и тепловая развязка по ним – с другой.

С целью устранения указанных недостатков, а также повышения экономичности криомагнитной системы в условиях воздействия на СПС механических усилий нами внесены новые конструктивные решения. В криомагнитной системе с теплым горизонтальным каналом и металлическим криостатом на трубе теплого канала соосно и симметрично относительно центра СПС установлены и жестко закреплены три тонкостенные цилиндрические вставки из магнитного материала с высоким значением индукции насыщения. Одна из них установлена в центре СПС, а две другие одинаковых размеров – со стороны торцов СПС за радиационным экраном (рис. 1).

Центральная вставка используется для обеспечения устойчивости магнитного подвеса гелиевой емкости с СПС в направлении его оси (и теплого канала). Это достигается за счет того, что между намагниченной в поле соленоида вставкой и СПС возникает сила магнитного взаимодействия, которая пропорциональна намагниченности материала вставки и градиенту магнитного поля вдоль оси СПС. Устойчивость подвеса обеспечивается тем, что при воздействии внешних сил усилия от СПС посредством вставки и трубы теплого канала передаются на прочный металлический корпус криостата.

Две другие вставки в первую очередь служат для обеспечения устойчивости подвеса гелиевой емкости с СПС в радиальном направлении. Это достигается тогда, когда градиент магнитного поля в радиальном направлении в области расположения вставок (и соответственно действующая на них сила)

будет направлен к оси соленоида. Расчеты пространственного распределения магнитного поля СПС показывают, что такое направление радиального градиента имеет место в области магнитного поля, расположенной со стороны торцов СПС на расстоянии от оси не менее радиуса отверстия соленоида.

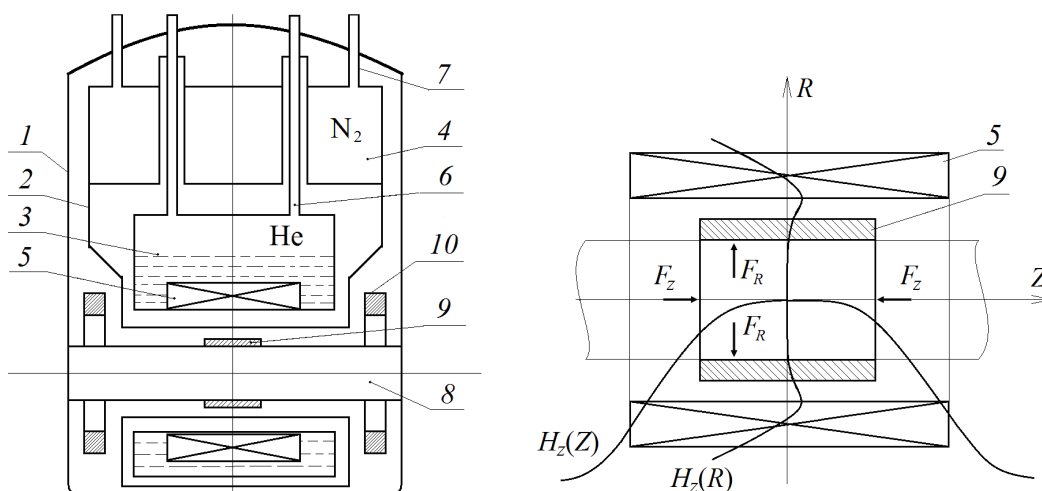


Рис. 1. Схема криомагнитной системы: 1 – корпус криостата, 2 – радиационный экран, 3 – гелиевая емкость, 4 – азотная емкость, 5 – сверхпроводниковый соленоид, 6 – гелиевая горловина, 7 – азотная горловина, 8 – труба теплого горизонтального канала, 9 – центральная вставка, 10 – крайние вставки

Рис. 2. Профили магнитного поля H_z вдоль оси Z и радиуса R соленоида, а также силы магнитного взаимодействия вставки с соленоидом

Сила взаимодействия намагниченной вставки с соленоидом в магнитном поле напряженностью H определяется выражением

$$F = (M / 4\pi) \text{grad} H \cdot V, \quad (1)$$

где F – сила магнитного взаимодействия, M – намагниченность материала вставки, $\text{grad} H$ – градиент магнитного поля, V – объем вставки.

На рис. 2 показаны расположение центральной вставки в отверстии СПС, а также профили магнитного поля H_z вдоль оси Z и вдоль радиуса соленоида R . Из хода кривых видно, что в центральной области соленоида максимум поля вдоль оси Z имеет место в его геометрическом центре (кривая $H_z(Z)$), а в радиальном направлении – на обмотке соленоида (кривая $H_z(R)$). Кроме того, выпуклости профилей поля противоположны, а это значит, что и градиенты поля вдоль оси Z и радиуса R имеют противоположные направления. Также необходимо отметить, что величина радиальной составляющей поля СПС $H_r(Z)$ в области расположения этой вставки незначительная и ею можно пренебречь.

В магнитном поле СПС вставка намагничивается и между ними возникает сила магнитного взаимодействия. Со стороны соленоида на вставку будут

действовать две силы: бо́льшая по величине сила F_z , направленная вдоль оси Z к центру СПС и определяемая величиной градиента магнитного поля $\text{grad}H_z(z)$, и меньшая по величине сила F_R , направленная вдоль радиуса R и определяемая градиентом поля $\text{grad}H_r(R)$.

Следует отметить, что у наиболее часто используемых СПС (с приведенной длиной $\beta = L/D > 2.5$, где L и D – соответственно длина и внутренний диаметр соленоида) $\text{grad}H_z(z)$ существенно больше $\text{grad}H_z(R)$, поэтому и сила F_z больше силы F_R .

Если оси СПС и центральной вставки совпадают, то на последнюю по круговой ее поверхности в радиальном направлении со стороны соленоида будут действовать одинаковые по величине радиальные силы, и результирующая этих сил будет равна нулю. Поэтому вставка и СПС в радиальном направлении будут находиться в устойчивом положении. Однако, если оси вставки и СПС не совпадают, то результирующая радиальная сила будет отлична от нуля и будет стремиться сместить вставку в радиальном направлении к обмотке СПС – в сторону более сильного магнитного поля. В этом случае вставка и СПС в радиальном направлении будут находиться в неустойчивом положении.

Для устранения неустойчивости в радиальном направлении, а также для увеличения силы магнитного взаимодействия с СПС в направлении его оси дополнительно к центральной используются две одинаковые вставки, установленные симметрично относительно центра соленоида со стороны его торцов за радиационным экраном криостата.

На рис. 3 представлена зависимость радиальной составляющей магнитного поля $H_r(R)$ от радиальной координаты R соленоида. Необходимо отметить, что в области расположения двух вставок радиальная $H_r(R)$ и осевая $H_z(z)$ составляющие поля соленоида соизмеримы по величине и ни одной из них пренебрегать нельзя. Из рисунка следует, что с увеличением радиуса (удалением от оси СПС) до некоторого значения R_0 радиальная составляющая поля $H_r(R)$ соленоида возрастает, а это значит, что $\text{grad}H_r(R)$ направлен по радиусу от оси СПС. Если вставку установить в этой области поля, то на нее будет действовать сила, стремящаяся сместить ее в радиальном направлении от оси, поэтому вставка будет находиться в неустойчивом положении. Однако, начиная с радиуса R_0 , радиальная составляющая поля $H_r(R)$ уменьшается, $\text{grad}H_r(R)$ в этой области поля будет направлен к оси СПС и соответ-

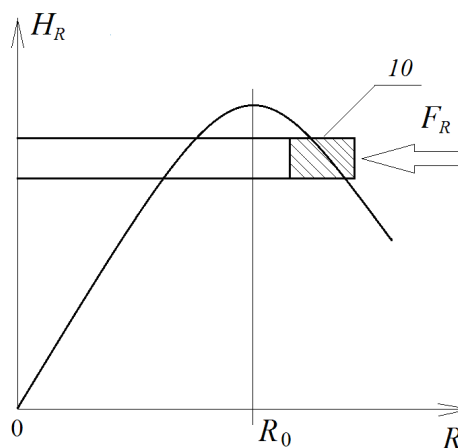


Рис. 3. Профиль радиальной составляющей магнитного поля H_R вдоль радиуса R

ственно будет создавать радиальную силу, которая также будет направлена к оси соленоида. В этой области магнитного поля вставка и СПС будут находиться в устойчивом положении. Именно в этой области магнитного поля и располагают две вставки.

Кроме того, в этой области поля $\text{grad}H_z(z)$ и соответственно сила F_z также направлены к центру соленоида, тем самым увеличивая силу F_z , создаваемую центральной вставкой. Иными словами, силы взаимодействия F_z центральной вставки и двух крайних с СПС вдоль оси Z направлены в одну сторону и складываются.

Силы магнитного взаимодействия F_R соленоида с центральной и двумя крайними вставками в радиальном направлении направлены навстречу друг другу, поэтому они вычитаются. Однако в силу того, что градиент магнитного поля $\text{grad}H_r(R)$ в области расположения двух крайних вставок больше соответствующего градиента в области расположения центральной вставки, результирующая сила взаимодействия центральной и крайних вставок с соленоидом в радиальном направлении будет направлена к оси СПС, что обеспечивает устойчивость вставок в радиальном направлении.

Таким образом, предложенная система бесконтактного подвеса СПС упрощает конструкцию и повышает экономичность криостата за счет уменьшения потерь жидкого гелия в связи с отсутствием системы упоров и растяжек.

Предложенное техническое решение по обеспечению устойчивого подвеса СПС в криостате при воздействии внешних сил может быть реализовано и в криомагнитной системе с теплым вертикальным каналом.

Если СПС используется для создания однородного магнитного поля, то поле намагниченности центральной вставки может ухудшить его однородность. С целью исключения этого явления центральная вставка выполняется строго заданных размеров.

Известно [4], что распределение магнитного поля намагниченности внутри полого цилиндра вдоль оси Z описывается выражением

$$H_z(r, \varphi) = M_z \left[F_0(\alpha, \beta) + F_2(\alpha, \beta) P_2(\cos \varphi) \left(\frac{r}{\alpha} \right)^2 + F_4(\alpha, \beta) P_4(\cos \varphi) \left(\frac{r}{\alpha} \right)^4 \right], \quad (2)$$

где M_z – намагниченность материала; $\alpha = D/d$ – приведенный наружный диаметр полого цилиндра (где D, d – соответственно его наружный и внутренний диаметры); $\beta = l/d$ – приведенная длина полого цилиндра (где l – его длина); $P_{2n}(\cos \varphi)$ – полиномы Лежандра, описывающие зависимость членов разложения ряда от полярного угла φ ;

$$F_0(\alpha, \beta) = \beta \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \beta^2}} \right]; \quad F_2(\alpha, \beta) = \frac{3\beta}{2} \left[\frac{1}{(1 + \beta^2)^{5/2}} - \frac{1}{(\alpha^2 + \beta^2)^{5/2}} \right];$$

$$F_4(\alpha, \beta) = \frac{5\beta}{8} \left[\frac{4\beta^2 - 3}{(1 + \beta^2)^{9/2}} - \frac{\alpha^2(4\beta^2 - 3\alpha^2)}{(\alpha^2 + \beta^2)^{9/2}} \right].$$

Однородность магнитного поля намагниченности полого цилиндра определяется членами $F_2(\alpha, \beta)$, $F_4(\alpha, \beta)$ и т.д., при этом $F_2(\alpha, \beta) > F_4(\alpha, \beta) > \dots$. Если полый цилиндр имеет приведенные размеры α и β , удовлетворяющие соотношению

$$\beta = \sqrt{\frac{\alpha^2 - \alpha^{4/5}}{\alpha^{4/5} - 1}},$$

то он создает однородное магнитное поле намагниченности в силу того, что наибольший по абсолютной величине квадратичный член ряда $F_2(\alpha, \beta)$ равен нулю. Однородность магнитного поля СПС при использовании такой цилиндрической вставки не будет ухудшаться.

По предложенному техническому решению была разработана криомагнитная система, состоящая из гелиевого криостата со сквозным горизонтальным теплым каналом диаметром 65 mm и соленоида с диаметром отверстия 100 mm, внешним диаметром 180 mm и длиной 250 mm. Центральная вставка имеет диаметр отверстия 70 mm, внешний диаметр 76 mm, длину 120 mm. При индукции 7 Т градиент магнитного поля вдоль оси СПС в области расположения вставки равен 7 Т/м, а в радиальном направлении – 1.1 Т/м. Расчеты показали, что сила магнитного взаимодействия вставки с соленоидом вдоль оси составляет 1100 Н и направлена к его центру, а сила взаимодействия в радиальном направлении равна 160 Н и направлена от оси в сторону обмотки соленоида.

Две одинаковые вставки, установленные на трубе горизонтального канала криостата со стороны торцов СПС, имеют диаметр отверстия 110 mm, внешний диаметр 120 mm и длину 60 mm. Сила магнитного взаимодействия каждой вставки с СПС в осевом направлении составляет 340 Н, а в радиальном – 560 Н. Причем последняя направлена от обмотки к оси соленоида. Отсюда суммарная сила взаимодействия центральной и двух крайних вставок с СПС в осевом направлении равна 1440 Н, а в радиальном – 400 Н. Последняя также направлена к оси СПС, что обеспечивает устойчивость вставок и СПС в радиальном направлении. В расчетах индукцию насыщения материала вставок принимали равной 2 Т.

Выводы

1. Представленная разработка бесконтактного подвеса сверхпроводникового соленоида в гелиевом криостате при воздействии на соленоид внешних сил упрощает конструкцию и повышает экономичность гелиевого криостата.
2. Для компенсации воздействующих на СПС механических усилий на трубе теплового канала криостата соосно и симметрично относительно центра

СПС установлены и жестко закреплены три тонкостенные цилиндрические вставки из магнитного материала. При этом одна установлена в центре СПС, а две другие вставки одинаковых размеров – со стороны торцов СПС за радиационным экраном.

3. С целью исключения влияния поля намагниченности центральной вставки на однородность магнитного поля соленоида наружный диаметр и длина вставки выбираются строго заданных размеров.

1. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Д.О. Федюк, Труды РАНМИ № 4, 105 (2017).
2. Т.В. Бородачева и др., в кн.: Гиротрон, А.В. Гапонов-Грехов (ред.), ИПФ АН СССР, Горький (1981), с. 229–235.
3. П.Н. Постол, Е.А. Дворников, Д.В. Варюхин, ФТВД **23**, № 4, 128 (2013).
4. Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Д.О. Федюк, Вестник ДонНТУ № 2, 23 (2017).

D.V. Varyukhin, N.V. Taryanik, L.N. Prokof'eva, D.O. Fedyuk

STABLE CONTACTLESS SUSPENDER OF A SUPERCONDUCTING SOLENOID IN A CRYOSTAT

A contactless suspender of a superconducting solenoid (SCS) in a helium cryostat under the exposition to external magnetic environment is designed. Three thin-walled cylindrical inserts made of a magnetic material characterized by high induction of saturation are positioned and stiffened in a cryomagnetic system with a warm horizontal channel that is a part of the cryostat composed by the casing, helium and nitrogen containers, radiation shells and the SCS located in the helium container in order to compensate mechanical forces applied to the tube of the warm channel. One insert is located at the center of SCS and the rest of them of the same size are positioned behind the radiation shells at the edges of the SCS.

Keywords: superconducting solenoid, helium cryostat, mechanical forces, tube of the warm channel of the cryostat, insert of magnetic material, magnetic field gradient, force of magnetic interaction, field uniformity

Fig. 1. Scheme of the cryomagnetic system: 1 – cryostat casing, 2 – radiation shell, 3 – helium container, 4 – nitrogen container, 5 – superconducting solenoid, 6 – helium neck, 7 – nitrogen neck, 8 – tube of the warm horizontal channel, 9 – central insert, 10 – edge inserts

Fig. 2. Magnetic field profiles H_z along Z axis and radius of the solenoid R , and the forces of magnetic interaction between an insert and the solenoid

Fig. 3. Profile of the radial component of magnetic field H_R along radius R

PACS: 81.15.Gh, 81.60.-j

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

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

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

Статья поступила в редакцию 7 мая 2020 года

Получено несколько видов наноструктурных композитных материалов при помощи сверхкритического флюида. В качестве прекурсоров использованы углеродные пленки.

Ключевые слова: сверхкритический флюид, наноструктурные композиты

Композитные материалы на сегодняшний день широко востребованы в различных прикладных областях. В частности, структуры вида ядро–оболочка рассматриваются в качестве строительных блоков для таких приборов электроники и фотоники, как конверторы энергии, устройства для ее хранения, разнообразные сенсоры. Покрытия повышенной твердости с возможностью осаждения на поверхностях различной конфигурации могут использоваться для защиты и упрочнения деталей [1]. Многие получаемые сегодня композиты отличаются не только прочностью, но и высокой оптической прозрачностью, а также рядом других важных характеристик, которые делают такие материалы перспективными в прикладных областях.

В данной работе рассматривается возможность получения сложных композитных материалов с помощью сверхкритического флюида (СКФ). Эта возможность связана с рядом особенностей сверхкритических сред – их высокой растворяющей способностью, быстрым массопереносом и сочетанием низкой вязкости и высокого коэффициента диффузии с пренебрежимо малым межфазным натяжением, что позволяет СКФ сравнительно легко проникать в пористые среды [2,3]. На рис. 1 представлены SEM-изображения образцов, полученных нами в условиях СКФ. В качестве прекурсоров использовали пленки CN_x на стеклянных подложках, полученные методом магнетронного распыления графитной мишени в азотной атмосфере. Плазму создавали с помощью магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Полученные пленки помещали в камеру СКФ, температура в которой составляла 250°C , а давление – 85 atm. Обработка длилась 4–5 h. В качестве растворителя использовали водный 25%-ный раствор аммиака.

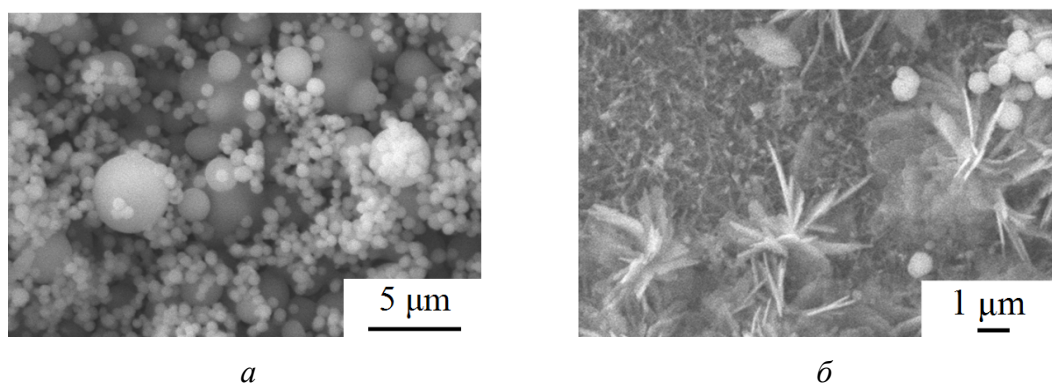


Рис. 1. SEM-изображения композитов, содержащих в составе Si, O, Cu (*а*) и Si, O, Zn, C (*б*)

Рассмотрим композит, представленный на рис. 1,*а*. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в более мелких сферических частицах содержатся Si, O, Cu, а в более крупных – только Si и O. Наличие в составе композита кремния объясняется тем, что во время обработки СКФ произошло частичное растворение стеклянной подложки. Медь же в небольшом количестве могла попасть в конечный материал из медной прокладки, используемой в камере высокого давления, так как прокладка тоже подвергалась воздействию сверхкритического флюида. Из этого можно сделать вывод, что в будущем при работе с агрессивными веществами (в частности, с аммиаком) следует использовать прокладки из других материалов.

Композит, представленный на рис. 1,*б*, имеет несколько иной химический состав. Кроме того, он заметно отличается от первого образца по своей структуре. Помимо сферических частиц, содержащих углерод, в нем присутствуют образования сложной формы, в которых обнаруживаются O, Si, Zn.

Как видим, полученные образцы отличаются разнообразием структуры и химического состава. Продолжив работу в этом направлении, предположительно можно изготовить композиты с заранее заданными свойствами. Таким образом, экспериментальные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования СКФ при разработке новых методик получения сложных композитных материалов.

1. *А.В. Андреев, А.Д. Коротаев, И.Ю. Литовченко, А.Н. Тюменцев, Д.П. Борисов*, Физическая мезомеханика **18**, № 1, 73 (2015).
2. *А.Б. Бекетова, Ж.М. Касенова*, Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева № 4, 249 (2012).
3. *Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков*, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика **1**, № 1, 27 (2006).

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

PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED COMPOSITES UNDER SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS

Several types of nanostructured composite materials were obtained with using a supercritical fluid. Carbon films are used as precursors.

Keywords: supercritical fluid, nanostructured composites

Fig. 1. SEM-images of composites containing Si, O, Cu (*a*) and Si, O, Zn, C (*b*)

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 «exp», а не как «e» в степени.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

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

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

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

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

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*
Компьютерная верстка *Д.О. Федюк*

Государственное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГУ ДонФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Отпечатано в Цифровой типографии (ФЛП Артамонов Д.А.)
Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.
г. Донецк. Тел. (050) 886-53-63

Подп. в печать 01.10.2020 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.41. Уч.-изд. л. 11.11. Тираж 100 экз. Зак. № 201. Цена свободная.