


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 31
1 2021

Содержание

<i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В.</i> Связь термодинамики устойчивости фазового состояния конденсированной среды с акустикой	5
<i>МЕЛЬНИК Т.Н., ТЕРЕХОВ С.В., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Свойства твердой границы сосуществующих фаз	28
<i>БОЙЛО И.В.</i> Влияние нелинейности на смещение максимума петли гистерезиса электрический ток–напряжение с увеличением дефицита кислорода в лантан-кальциевом манганите	37
<i>РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А., ГУМЕННИК К.В., ПАЛАДЯН Ю.А.</i> Исследование акустических возбуждений в неидеальной фононной 1D-сверхрешетке	46
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., ТЕБЕНЬКОВ А.В., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., ЭФЕНДИЕВА Т.Н., МЕЛЬНИКОВА Н.В., БАБУШКИН А.Н., РИЛЬ А.И., МАРЕНКИН С.Ф., ЗАХВАЛИНСКИЙ В.С.</i> Барическая зависимость электросопротивления CdAs_2	58

МАЛЕЦКИЙ А.В., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., БЕЛИЧКО Д.Р., ВОЛКОВА Г.К., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., БРЮХАНОВА И.И., ГОЛОВАНЬ Г.Н. Влияние легирования диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, на структуру и свойства керамики на основе θ -оксида алюминия	63
НИКОЛАЕНКО Ю.М. Диагностика косвенным методом кислородного содержания в эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ разной толщины на подложках NdGaO_3	75
МИРОШНИЧЕНКО С.В. Деформируемость металла при реверсивном выдавливании. Часть II. Анализ ресурса пластичности. Сравнение двух конструктивных вариантов исполнения	84
<u>РАССОЛОВ С.Г.</u> , ХАЧАТУРОВА Т.А. Сравнительный анализ условий охлаждения слитков различной геометрии аморфизующихся сплавов	96
РУДЕНКО Е.А., ГОНЧАРОВ В.Е., ЮРЧЕНКО Ю.И., ЗАКАРЛЮКА С.В. Разработка способа прокатки толстых листов с необрезными кромками.....	104
ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., ФЕДЮК Д.О., ШЕСТАВИН Н.С. Сверхпроводниковая магнитная система с большой угловой апертурой в радиальном направлении	111

Contents

<i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A., HRISTOV A.V.</i> Relation of condensed matter phase state stability and acoustics	5
<i>MELNIK T.N., TEREKHOV S.V., YURCHENKO V.M.</i> Properties of a solid border of coexisting phases.....	28
<i>BOILO I.V.</i> Effect of nonlinearity on the shift of the maximum of the electric current–voltage hysteresis loop with increasing oxygen deficiency in lanthanum-calcium manganite	37
<i>RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A., GUMENNIK K.V., PALADYAN Yu.A.</i> Study of acoustic excitations in a non-ideal phonon 1D-superlattice.....	46
<i>SAYPULAEVA L.A., TEBEN'KOV A.V., GADJIALIEV M.M., EFENDIEVA T.N., MELNIKOVA N.V., BABUSHKIN A.N., RIL A.I., MARENKIN S.F., ZAKH-VALINSKII V.S.</i> Baric dependence of the electrical resistance of CdAs ₂	58
<i>MALETSKY A.V., KONSTANTINOVA T.Ye., BELICHKO D.R., VOLKOVA G.K., BURKHOVETSKII V.V., BRUKHANOVA I.I., GOLOVAN' G.N.</i> Effect of doping by yttrium-stabilized zirconia on the structure and the properties of the ceramics based on θ -alumina.....	63

<i>NIKOLAENKO Yu.M.</i> Indirect diagnostics of oxygen content in epitaxial films of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ of varied thickness on the NdGaO_3 substrates	75
<i>MIROSHNICHENKO S.V.</i> Metal deformability under reversal extrusion. Part II. Analysis of metal plasticity resource. Comparison of two design options	84
<u><i>RASSOLOV S.G.</i></u> , <i>KHACHATUROVA T.A.</i> Comparative analysis of cooling conditions of the ingots of different shape of glass forming alloys	96
<i>RUDENKO E.A., GONCHAROV V.E., YURCHENKO Y.I., ZAKARLYUKA S.V.</i> Development of a method for rolling of thick sheets with mill edges	104
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., FEDYUK D.O., SHESTAVIN N.S.</i> Superconducting magnetic system with high angular aperture in radial axis.....	111

PACS: 62.20.Dc, 62.30.+d, 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов

СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ С АКУСТИКОЙ

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

Статья поступила в редакцию 12 января 2021 года

Изучена связь между ангармоническими свойствами упруго деформированной среды и акустикой. В частности, выведены аналитические соотношения, демонстрирующие взаимное влияние комплексного ангармонизма и звуковых волн в континуальной среде. Определена связь детерминанта устойчивости с акустикой.

Ключевые слова: термодинамические коэффициенты, комплексный ангармонизм, параметр и соотношение Грюнайзена, детерминант термодинамической устойчивости, звуковые волны

Общеизвестно [1–12], что термодинамические, упругие и динамические свойства твердого тела влияют на устойчивость фазового состояния среды. Свойства последней описываются через термодинамические коэффициенты, а также через такие важные величины, характеризующие комплексный ангармонизм, как параметр Грюнайзена и изохорический коэффициент расширения, определяющие, в свою очередь, детерминант устойчивости.

Все указанные параметры связаны также со звуковыми колебаниями в среде.

Цель данной работы – аналитически выразить взаимозависимость между вышеуказанными явлениями и описывающими их параметрами. Кроме этого, авторы конкретизируют некоторые физические формулировки, характеризующие изотермические и адиабатические процессы, а также связь между ними.

1. Связь комплексного ангармонизма упруго деформированной среды с акустикой. Согласно теории упруго деформированного континуума [1–6] в среде могут распространяться продольные и поперечные звуковые волны. Скорости их распространения различны и выражаются через коэффициенты Ляме таким образом:

$$\rho v_{\perp}^2 = \mu, \quad (1.1)$$

$$\rho v_{\parallel}^2 = \lambda + 2\mu. \quad (1.2)$$

Здесь ρ – плотность; v_{\perp} , v_{\parallel} – соответственно поперечная и продольная скорости звука в среде; λ , μ – коэффициенты Ляме. Из соотношений (1.1) и (1.2) следует очевидное равенство

$$\lambda = \rho v_{\parallel}^2 - 2\rho v_{\perp}^2. \quad (1.3)$$

В то же время на базе теории упругости сплошной среды коэффициенты Ляме можно связать с модулями упругости такой среды:

$$\mu = G, \quad (1.4)$$

$$\lambda + \frac{2}{3}\mu = K, \quad (1.5)$$

где G , K – модули соответственно сдвига и упругого объемного сжатия. Заметим, что упругие волны в сплошной среде (и в твердом теле) распространяются без переноса тепла, т.е. адиабатически. Таким образом, деформация, связанная с упругими волнами, будет характеризоваться адиабатическими модулями упругости. Это значит, что в соотношениях (1.4) и (1.5) $G = G_S$ и $K = K_S$. Легко показать [1,6,7] (см. также прил. 1, 2), что в изотермическом случае модули упругости удовлетворяют условиям $G_T = G_S = G$, тогда как $K_S \neq K_T$. В этом контексте из соотношения (1.5) на основе (1.1) и (1.3) получаем связь

$$\frac{K_S}{\rho} = v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3}v_{\perp}^2. \quad (1.6)$$

Известно, что в кристаллах кубической симметрии (континуальный предел для которых есть сплошная среда) могут распространяться три типа волн разной поляризации (одна продольная и две поперечные). При этом квадрат средней скорости распространения звуковых волн в кристалле является величиной, не зависящей от направления и выражаемой формулой [3–6,12]:

$$\bar{v}^2 = \frac{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}{3}. \quad (1.7)$$

Следуя концепции [12] и сообразуясь с размерностями физических величин, средний квадрат скорости можно найти через термодинамические коэффициенты таким образом:

$$\rho \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_P}{\alpha_P} \cdot \frac{1}{V}. \quad (1.8)$$

Данная формула применяется для экспериментального определения среднего квадрата скорости [12]. Используя соотношение Грюнайзена [2,8–10], можно получить связь между параметром Грюнайзена γ_G и коэффициентом теплового расширения α_P , которые как раз и характеризуют комплексный ангармонизм системы:

$$\gamma_G = V \alpha_P \frac{K_S}{C_P}. \quad (1.9)$$

Таким образом, опираясь на равенства (1.6)–(1.9), можно получить связь параметров комплексного ангармонизма с акустическими величинами в виде

$$\gamma_G = \frac{9}{2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}, \quad (1.10)$$

$$\alpha_P = \frac{9}{2} \cdot \frac{C_P}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2} \cdot \frac{1}{\rho V}. \quad (1.11)$$

В дальнейшем будем придерживаться постулата $\rho V = \text{const}$. Если учесть, что теплоемкость при постоянном давлении сама связана с комплексным ангармонизмом [2,7–10] согласно формуле

$$C_P = C_V (1 + \gamma_G \alpha_P T), \quad (1.12)$$

то из (1.11) следует соотношение

$$\alpha_P = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_V}{\bar{v}^2 \rho V} (1 + \gamma_G \alpha_P T). \quad (1.13)$$

Разрешая равенство (1.13) относительно параметра α_P и используя (1.10), для коэффициента теплового расширения получаем формулу

$$\alpha_P = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_V}{\bar{v}^2 \rho V} \left[1 - \frac{27}{4} \frac{C_V T}{\rho V \bar{v}^4} \left(v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1}. \quad (1.14)$$

2. Связь детерминанта устойчивости с акустикой. Детерминант устойчивости, выраженный через параметры комплексного ангармонизма, определяется как величина (см. прил. 1):

$$D_y = \frac{T}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P}. \quad (2.1)$$

Данное равенство согласно соотношению Грюнайзена перепишем в виде

$$D_y = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_P} = \frac{T \rho V}{V^2} \cdot \frac{K_S / \rho}{C_P}. \quad (2.2)$$

Опираясь на соотношения предыдущее подраздела, можно привести детерминант устойчивости к следующему виду:

$$D_y = \frac{T \rho V}{V^2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{C_P}. \quad (2.3)$$

Дальнейшая трансформация формулы (2.3) связана с учетом ангармонизма с помощью формулы $V = V_0 (1 + \alpha_P T)$ для объема и подобной ей формулы

(1.12) для C_P при условии постоянства удельной массы вещества ρV . В результате простой подстановки получаем

$$D_y = \frac{T\rho V}{V_0^2 C_V (1 + \alpha_P T)} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{1 + \gamma_G \alpha_P T}. \quad (2.4)$$

Если использовать соотношения (1.10) и (1.14), то окончательно выражение, определяющее детерминант устойчивости, примет вид

$$D_y = \frac{T\rho V}{V_0^2 C_V \left\{ 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{TC_V}{\bar{v}^2 \rho V} \left[1 - \frac{27}{4} \frac{C_V T}{\rho V \bar{v}^4} \left(v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1} \right\}} \times \\ \times \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{1 + \frac{3}{2} T \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{\bar{v}^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{TC_V}{\bar{v}^2 \rho V} \left[1 - \frac{27}{4} \frac{C_V T}{\rho V \bar{v}^4} \left(v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2 \right) \right]^{-1} \right\}}. \quad (2.5)$$

С другой стороны, если учесть, что $D_y = (T/V)(K_S/C_P) = (T/V)(K_T/C_V)$, то можно получить термический модуль упругости

$$K_T = \frac{V}{T} D_y C_V, \quad (2.6)$$

который, в принципе, можно выразить, опираясь на использованные выше равенства, в форме, подобной (2.5).

3. Замечания. Проверкой соотношений (2.5) и (2.6) может служить связь между модулями упругости вида $K_S = K_T(1 + \gamma_G \alpha_P T)$.

Во избежание недоразумений заметим, что среднее квадратическое скоростей распространения волн совпадает со средним арифметическим их квадратов.

Если рассматривать случай изотропного твердого тела, то из равенства скоростей распространения поперечных волн в направлении $[1;1;0]$ (см. прил. 3) следует соотношение между упругими модулями $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$. То есть в изотропной среде могут распространяться продольные и поперечные упругие волны соответственно с частотами

$$\omega_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} k, \quad \omega_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} k$$

и скоростями

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}.$$

Для характеристики степени изотропности среды вводится такое понятие, как константа анизотропии:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}},$$

которая в случае изотропной среды равна единице. Опираясь на известные соотношения, связывающие коэффициенты Ляме, упругие модули K_S и G_S , а также скорости распространения упругих волн (см. выше и прил. 1–3), можно записать константу анизотропии, например, в виде $A = C_{44}/G_S$ и т.п.

К этому добавим, что в случае центрального короткодействия сил в кристалле, когда выполняется условие $C_{12} = C_{44}$, мы можем получить еще более простые соотношения. В определенном смысле константа анизотропии связана и с условием центральности взаимодействия. Подчеркнем, что как центральность короткодействия, так и анизотропия связаны с условием термодинамической устойчивости фазового состояния системы.

Отметим и конкретизируем некоторые положения, используемые в статье. Из теории упругости известно, что скорости продольной и поперечной звуковых волн связаны с упругими постоянными изотропной среды соотношениями

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad v_{\parallel} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}.$$

В то же время сами скорости выражаются через адиабатические константы упругой жесткости как

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \quad v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}.$$

Поскольку при распространении звука в твердом теле перенос тепла не наблюдается, то коэффициенты Ляме являются адиабатическими величинами, т.е. $\lambda = \lambda_S$, $\mu = \mu_S$. В этом контексте адиабатические термодинамические упругие модули сплошной среды могут быть представлены в виде

$$K_S = \lambda_S + \frac{2}{3}\mu_S, \quad G_S = \mu_S.$$

Поэтому и скорости должны быть записаны как

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{G_S}{\rho}}, \quad v_{\parallel} = \sqrt{\frac{K_S + (4/3)G_S}{\rho}}.$$

А поскольку, с другой стороны, термодинамические упругие модули выражаются через коэффициенты жесткости в виде

$$K_S = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad G_S = \frac{C_{11} - C_{12}}{2},$$

именно для изотропной среды выполняются соотношения

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}},$$

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{K_S + (4/3)G_S}{\rho}} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}.$$

Иными словами, в этом случае параметр анизотропии

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1.$$

В свете вышеизложенного средняя квадратическая скорость распространения упругих волн в твердом теле выражается через термодинамические упругие модули следующим образом:

$$\bar{v}^2 = \frac{K_S + (10/3)G_S}{3\rho},$$

а в терминах констант упругой жесткости – как

$$\bar{v}^2 = \frac{2C_{11} - C_{12}}{3} = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3}.$$

Кроме этого, отметим, что приближение центрального взаимодействия между структурными элементами кристалла условно выполняется только для щелочно-галогенидных соединений. Даже для металлов $C_{12} \neq C_{44}$.

Интересно было бы сравнить константы анизотропии, а также отклонения отношений C_{11}/C_{44} и $1/A$ от единицы для различных кристаллов кубической симметрии с целью выявить связанные с этим особенности термодинамической устойчивости фазы.

Выводы. Определена связь между параметрами комплексного ангармонизма системы и скоростями распространения звука в твердом теле. Показано влияние звуковых волн на термодинамическую устойчивость фазового состояния системы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Связь детерминанта устойчивости с термодинамическими коэффициентами, выраженными через параметры комплексного ангармонизма

Следуя авторам [8–10], детерминант устойчивости фазового состояния изотропной среды в терминах ангармонизма и термодинамики можно записать как

$$D_y = \frac{1}{V^2} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P} = \frac{T}{V} \cdot \frac{K_S}{C_P}. \quad (\text{П1.1})$$

Взаимосвязь параметров, входящих в (П1.1), имеет вид [9,10]:

$$\begin{aligned}
 C_P &= C_V (1 + T \gamma_G \alpha_P), \\
 K_S &= K_T (1 + T \gamma_G \alpha_P), \\
 K_S &= \frac{C_P}{V} \cdot \frac{\gamma_G}{\alpha_P}, \\
 C_V &= TV \frac{\alpha_P^2 K_T^2}{K_S - K_T}, \\
 C_P &= TV \frac{\alpha_P^2 K_T K_S}{K_S - K_T}.
 \end{aligned}
 \tag{П1.2}$$

Согласно теории упругости [1–6] в силу анизотропии среды в ней могут распространяться продольные и поперечные волны, характеризующиеся разными групповыми скоростями, которые могут быть выражены как через коэффициенты Ляме, так и через соответствующие модули упругости, а именно:

$$\rho v_{\perp}^2 = G = \mu, \tag{П1.3}$$

$$\rho v_{\parallel}^2 = k_S + \frac{4}{3} G = \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) + \frac{4}{3} \mu = \lambda + 2\mu. \tag{П1.4}$$

Здесь $\rho = N/V$ – концентрация; $k_S = -(\partial P / \partial V)_S$ – адиабатический модуль упругости; G – сдвиговая компонента упругих сил; λ, μ – коэффициенты Ляме.

Из (П1.3) и (П1.4) определяем удельный адиабатический модуль всестороннего сжатия в виде

$$K_S = v_{\parallel}^2 - \frac{4}{3} v_{\perp}^2. \tag{П1.5}$$

Заметим, что в приближении изотропной среды

$$v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \tag{П1.6}$$

Средняя скорость звуковой волны в изотропной среде может быть определена как [12]:

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_P}{\alpha_P}. \tag{П1.7}$$

В то же время в физической акустике кристаллов кубической симметрии так же, как и в изотропном случае, выполняется соотношение (см. прил. 3):

$$\bar{v}^2 = \frac{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}{3}. \tag{П1.8}$$

Исходя из соотношения Грюнайзена

$$\gamma_G = V \alpha_P \frac{K_T}{C_V} = V \alpha_P \frac{K_S}{C_P} \tag{П1.9}$$

и равенств (П1.5)–(П1.8), получаем связь параметров комплексного ангармонизма с акустическими величинами:

$$\alpha_P = \frac{9}{2} \cdot \frac{C_P}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}, \quad (\text{П1.10})$$

$$\gamma_G = \frac{9}{2} V \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 + 2v_{\perp}^2}. \quad (\text{П1.11})$$

При выводе детерминанта устойчивости из вышеприведенных формул, даже несмотря на учет анизотропии, применима формула (П1.1) для изотропной среды. В результате будем иметь

$$D_y = \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{VC_P}. \quad (\text{П1.12})$$

Отметим, что для кристаллов кубической симметрии параметров Грюнайзена в принципе должно быть не менее двух, поскольку скорости продольных и поперечных звуковых волн различны (см. (П1.6), а также [1–6]).

В этом контексте можно определить константу анизотропии [3–6] в виде

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{12} - C_{11}}. \quad (\text{П1.13})$$

Данная константа может быть выражена и другими способами (см. прил. 3).

Наконец, величины в знаменателе формулы (П1.12) могут быть выражены через параметры ангармонизма

$$V = V_0(1 + \alpha_P T),$$

$$C_P = C_V(1 + \gamma_G \alpha_P T),$$

что позволяет преобразовать (П1.12) к виду

$$D_y = \frac{v_{\parallel}^2 - (4/3)v_{\perp}^2}{V_0 C_V (1 + \alpha_P T)(1 + \gamma_G \alpha_P T)}. \quad (\text{П1.14})$$

Данное выражение можно преобразовать к форме, в которую будут входить цепные дроби.

В частном случае выражения (П1.14), когда параметр Грюнайзена зависит только от квадратов скоростей продольных и поперечных волн по формуле (1.11), а коэффициент расширения – по формуле (1.14) при условии постоянства удельной массы вещества, получаем равенство (2.5).

Аспекты теории упруго деформированного состояния конденсированной среды

Элементы теории упруго деформированного состояния континуума. Основываясь на постулатах описания механических и термодинамических свойств сплошной среды, теории упругости твердого тела, динамики кристаллической решетки в длинноволновом приближении, локальную деформацию среды (смещения ее точек) и силы, вызывающие такую деформацию, в обобщенной форме описывают посредством взаимных тензоров деформации и напряжения [1,4–6]:

$$\varepsilon_{ik} = S_{iklm} \sigma_{lm}, \quad (\text{П2.1})$$

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \varepsilon_{lm}. \quad (\text{П2.2})$$

Динамические свойства сплошной среды, упругие колебания, являющиеся предельным случаем теории колебаний кристаллической решетки твердого тела (когда учитывается ее атомная структура), т.е. приближением длинных волн, можно описать посредством уравнения

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \rho g_i = \rho \ddot{x}_i. \quad (\text{П2.3})$$

Такая форма записи является координатным представлением, где второй член характеризует объемные силы, а правая часть – ускорение. Очевидно что уравнение статики следует из (П2.3), когда правая часть равна нулю.

В равенстве (П2.1) фигурирует тензор деформации

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial x_i} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial x_k} \right), \quad (\text{П2.4})$$

который в линейном приближении (при выполнении закона Гука) принимает вид

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial x_i} \right). \quad (\text{П2.5})$$

Во избежание недоразумений отметим, что зачастую в литературе используются более традиционные обозначения: смещения ε_i обозначаются как u_i , а тензор деформации – как u_{ik} .

Можно показать, что изменение элементарного объема $dV = dx_1 dx_2 dx_3 \equiv dx dy dz$ в результате деформации, когда координаты точки пространства изменяются соответственно как

$$\begin{aligned} x' &= x + u_x(x, y, z) \equiv x_1 + u_1(x_1, x_2, x_3) = x_1', \\ y' &= y + u_y(x, y, z) \equiv x_2 + u_2(x_1, x_2, x_3) = x_2', \end{aligned}$$

$$z' = z + u_z(x, y, z) \equiv x_3 + u_3(x_1, x_2, x_3) = x_3',$$

определяется по формуле

$$dV'(x', y', z') = \frac{\partial(x', y', z')}{\partial(x, y, z)} dV(x, y, z),$$

в которой якобиан перехода в линейном приближении по производным вектора смещения имеет вид

$$1 + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 1 + \text{div}(\mathbf{u}).$$

Иными словами, в таком приближении якобиан будет равен следу матрицы преобразований от одних координат к другим.

Таким образом, мы показали, что физически бесконечно малые объемы среды до и после деформации связаны соотношением

$$dV' = (1 + \text{div}(\mathbf{u})) dV.$$

В равенстве (П2.1) присутствует величина S_{iklm} – тензор податливости среды, имеющий в общем случае 81 компоненту. Число независимых компонент такого тензора определяется симметрией задачи.

Следовательно, если к единице объема сплошной упругой среды (или твердого тела) приложены произвольные однородные напряжения (т.е. силы) σ_{ik} , то движение такого объема описывается уравнением (П2.2). Это означает, что связь упомянутого тензора с тензором деформации определяется тензором упругих констант среды (кристалла) C_{iklm} , симметрия которого такая же, как и у тензора податливости. Из симметрии $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$ и $\sigma_{lm} = \sigma_{ml}$ следует $S_{iklm} = S_{kilm}$, $S_{iklm} = S_{ikml}$, $C_{iklm} = C_{kilm}$, $C_{iklm} = C_{ikml}$, и, значит, число независимых компонент тензоров S и C уменьшается до 36.

Компактность записи уравнений деформации сплошной среды достигается путем введения следующих обозначений для компонент тензоров упругости: $\sigma_1 \equiv \sigma_{11}$, $\sigma_2 \equiv \sigma_{22}$, $\sigma_3 \equiv \sigma_{33}$, $\sigma_4 \equiv \sigma_{23} \equiv \sigma_{32}$, $\sigma_5 \equiv \sigma_{13} \equiv \sigma_{31}$, $\sigma_6 \equiv \sigma_{12} \equiv \sigma_{21}$. Для компонент тензоров деформации компактность записи достигается аналогично.

Таким образом, после обозначения пар индексов как $(i, k) = p$, $(l, m) = q$ соответствующие уравнения будут содержать меньшее число индексов с учетом того, что каждый индекс пары (p, q) будет пробегать значения 1, ..., 6. Следовательно, равенства (П2.1) и (П2.2) примут вид

$$\varepsilon_p = S_{pq} \sigma_q, \quad (\text{П2.6})$$

$$\sigma_p = C_{pq} \varepsilon_q. \quad (\text{П2.7})$$

Очевидно, взаимно обратные матрицы S_{pq} и C_{pq} удовлетворяют условию

$$S_{pq} C_{qr} = C_{pq} S_{qr} = \delta_{pr}. \quad (\text{П2.8})$$

Кроме того, выполняются условия симметрии

$$S_{pq} = S_{qp}, \quad C_{pq} = C_{qp}, \quad (\text{П2.9})$$

которые уменьшают число независимых компонент в этих тензорах до 21.

Рассмотрим наиболее простые деформации однородного и изотропного типа. В случае равномерного простого сжатия/растяжения выделенного объема тела (или стержня) связь между компонентами тензоров деформации и напряжения сводится к соотношениям [1]:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2G} - \frac{1}{3K_T} \right) \sigma_{33}, \quad (\text{П2.10})$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{3K_T} + \frac{1}{G} \right) \sigma_{33}. \quad (\text{П2.11})$$

Компоненты ε_{11} и ε_{22} определяют относительное сжатие стержня в поперечном направлении вдоль осей x и y соответственно. В то же время компонента ε_{33} характеризует относительное удлинение стержня вдоль оси z .

Обратную величину коэффициента при σ_{33} в (П2.11) называют модулем нормальной упругости или модулем Юнга при изотермическом процессе E_T вещества:

$$\sigma_{33} = E_T \varepsilon_{33}, \quad (\text{П2.12})$$

где

$$E_T = \frac{9K_T G}{G + 3K_T}. \quad (\text{П2.13})$$

Отношение поперечного сжатия к продольному растяжению, называемое коэффициентом Пуассона, есть величина

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{33}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{3K_T - 2G}{3K_T + G}. \quad (\text{П2.14})$$

Поскольку модули $K_T > 0$ и $G \geq 0$, то коэффициент Пуассона может изменяться в пределах $-1 \leq \nu \leq 1/2$ ($\nu \rightarrow -1$ при $K_T \rightarrow 0$ и $\nu \rightarrow 1/2$ при $G = 0$). Фактически для известных веществ $0 \leq \nu \leq 1/2$. Вещества с отрицательными значениями коэффициента Пуассона, т.е. тела, испытывающие увеличение поперечных размеров при продольном растяжении, пока не обнаружены.

Обращая формулы (П2.13) и (П2.14), получаем соотношения, выражающие упругие модули K_T и G через модуль Юнга и коэффициент Пуассона:

$$G = \frac{E_T}{2(1+\nu)}, \quad K_T = \frac{E_T}{3(1-2\nu)}. \quad (\text{П2.15})$$

Простейший случай применения вышеприведенных формул относится к рассмотрению изменения объема стержня при его растяжении. Тогда сумма

диагональных компонент (след) тензора деформации, отражающая относительное изменение удельного объема, записывается как

$$\varepsilon_{ii} = \frac{dV' - dV}{dV} = \frac{\sigma_{33}}{3K_T}. \quad (\text{П2.16})$$

Кроме этого, имеет место равенство (П2.12).

Некоторые аспекты термодинамики упруго деформированного тела.

Процессы деформирования с термодинамических позиций разобьем на два случая: изотермические (независимыми термодинамическими переменными являются T и V) и адиабатические (независимые переменные S и V). При этом в изотермическом варианте постоянство температуры подразумевается не локальным, а по всему объему тела.

В то же время, рассматривая деформации, которые сопровождаются изменением температуры, следует учитывать, что такое изменение может происходить и в результате самого процесса деформации, и по другим причинам (например, вследствие внешних факторов).

Подчеркнем, что адиабатическими являются такие деформации, при которых не происходит теплового обмена как между различными участками самого тела, так и между телом и окружающей средой.

В общем случае тензор напряжений σ_{ij} в термодинамике сплошной среды [1,3] определяется исходя из положения, что компоненты силы, действующей на элемент поверхности dS выделенного кубического элементарного объема, пропорциональна $n_i dS$, и таким образом сила (после суммирования по компонентам) равна $\sigma_{ij} n_j dS$. При этом сила, действующая, например, на грань $dydz$ строго в направлении оси x элемента объема $d\Omega = dx dy dz$, будет равна $\sigma_{11} dy dz$. В то же время сила, действующая на такую же площадку, но по касательной к ней вдоль оси y , будет иметь вид $\sigma_{12} dy dz$ и т.д. Легко показать, что на элемент объема $d\Omega$ действует сила $(\partial \sigma_{ij} / \partial x_i) d\Omega$. Таким образом, согласно закону Гука, связывающему напряжения с деформациями, можно записать

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{ll} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}. \quad (\text{П2.17})$$

Здесь λ и μ – это коэффициенты Ляме, характеризующие физические свойства среды. Они определяют модуль сдвига среды $G = \mu$ и модуль всестороннего сжатия $K = \lambda + 2\mu / 3$. Подчеркнем, что в зависимости от типа процесса как коэффициенты Ляме, так и упругие модули имеют разный физический смысл.

Любую деформацию твердого тела можно представить в виде комбинации чистого сдвига и всестороннего сжатия, тем самым представив тензор деформации в виде

$$\varepsilon_{ik} = \left(\varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right) + \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll}. \quad (\text{П2.18})$$

Известно, что свободную энергию, отнесенную к единице объема, разложенную в ряд по степеням тензора деформации, с точностью до членов второго порядка малости можно записать, с одной стороны, опираясь на коэффициенты Ляме

$$F(T) = F_0(T) + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{ii}^2 + \mu \varepsilon_{ik}^2, \quad (\text{П2.19})$$

а с другой – через модули упругости непрерывной среды

$$F(T) = F_0(T) + \frac{K_T}{2} \varepsilon_{ii}^2 + G_T \left(\varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right)^2. \quad (\text{П2.20})$$

Таким образом, коэффициенты Ляме и модули упругости связаны соотношениями

$$G_T = \mu, \quad K_T = \lambda + \frac{2}{3} \mu. \quad (\text{П2.21})$$

Поскольку при изучении деформаций среды следует различать изотермический и адиабатический случаи, то, как и в термодинамике, должны существовать соответствующие коэффициенты Ляме (аналогично модулям упругости).

В контексте вышесказанного обычно считается, что в адиабатическом случае при отсутствии внешних сил тело при определенной температуре T_0 рассматривается как недеформированное. В последующем при нагревании наблюдается изменение объема тела, т.е. деформация. Таким образом, даже в отсутствии внешних сил тело может деформироваться. Поэтому в разложение свободной энергии в общем случае должны входить не только квадратичные, но и линейные деформационные члены. Отсюда следует, что в адиабатическом случае для свободной энергии нужно использовать такие формулы:

$$F(T) = F_0(T) - K_S \alpha_P (T - T_0) \varepsilon_{ii} + \frac{K_S}{2} \varepsilon_{ii}^2 + G_S \left(\varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \varepsilon_{ll} \right)^2. \quad (\text{П2.22})$$

Здесь присутствует очевидная связь

$$S(T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S(T_0) + K_S \alpha_P \varepsilon_{ll}. \quad (\text{П2.23})$$

Используя формулы, определяющие тензор напряжений

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ik}} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ik}} \right)_S, \quad (\text{П2.24})$$

где, с одной стороны, внутренняя энергия $U = F + TS = F - T(\partial F / \partial T)_V$, а с другой –

$$U = \frac{K_S}{2} \varepsilon_{ll}^2 + G_S \left(\varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \varepsilon_{ll} \delta_{ik} \right)^2, \quad (\text{П2.25})$$

приходим к выводу, что упругие модули удовлетворяют условиям

$$G_S = G_T, \quad K_S \neq K_T. \quad (\text{П2.26})$$

В этом контексте должны различаться и коэффициенты Ляме:

$$\mu_S = \mu_T, \quad \lambda_S \neq \lambda_T. \quad (\text{П2.27})$$

Свяжем коэффициенты Ляме с параметрами комплексного ангармонизма. Учитывая, что

$$K_S = K_T (1 + \gamma_G \alpha_P T),$$

а, кроме того,

$$K_T = \lambda_T + \frac{2}{3} \mu_T, \quad K_S = \lambda_S + \frac{2}{3} \mu_S,$$

после несложных преобразований получаем связь

$$\lambda_S = \lambda_T (1 + \gamma_G \alpha_P T) + \frac{2}{3} \mu_T \left(\frac{1}{3} + \gamma_G \alpha_P T \right), \quad (\text{П2.28})$$

или, выражая λ_S через упругие модули,

$$\lambda_S = \lambda_T \frac{K_S}{K_T} + \frac{2}{3} \mu_T \left(-\frac{2}{3} + \frac{K_S}{K_T} \right). \quad (\text{П2.29})$$

Таким образом, из анализа описания однородной деформации мы видим, что изотермический и адиабатический случаи существенно отличаются. При этом параметры, характеризующие сдвиговую и изотропную деформации, удовлетворяют первому из соотношений (П2.26), в то время как коэффициенты Пуассона и Юнга для этих случаев различны.

В частности, согласно [1] имеется следующая связь:

$$E_S = E_T \left/ \left(1 - E_T \frac{T \alpha_P^2}{9 C_P} \right) \right., \quad (\text{П2.30})$$

$$\nu_S = \left(\nu_T + E_T \frac{T \alpha_P^2}{9 C_P} \right) \left/ \left(1 - E_T \frac{T \alpha_P^2}{9 C_P} \right) \right. \quad (\text{П2.31})$$

С другой стороны, модули Юнга и соответствующие коэффициенты Пуассона, исходя из определений (П2.13) и (П2.14), а также (П2.21), могут быть выражены друг через друга. Так, если из соотношения

$$E_{S(T)} = \frac{9 K_{S(T)} G_{S(T)}}{G_{S(T)} + 3 K_{S(T)}}$$

выразить $G_{T(S)}$ и подставить ее в равенство

$$\nu_{S(T)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{3 K_{S(T)} - 2 G_{S(T)}}{G_{S(T)} + 3 K_{S(T)}},$$

то получим следующую связь:

$$v_{S(T)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{3K_{S(T)} - E_{S(T)}}{3K_{S(T)}}. \quad (\text{П2.32})$$

Здесь индексы принимают значения S или T .

Обратив равенство (П2.32), получим связь

$$E_{S(T)} = \frac{3K_{S(T)}}{1 + 6K_{S(T)}v_{S(T)}}. \quad (\text{П2.33})$$

Заметим, что эти же параметры могут быть выражены и через коэффициенты Ляме:

$$E_{S(T)} = \frac{3\mu_{S(T)} \{ \lambda_{S(T)} + (2/3)\mu_{S(T)} \}}{\lambda_{S(T)} + \mu_{S(T)}}, \quad (\text{П2.34})$$

$$v_{S(T)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_{S(T)}}{\lambda_{S(T)} + \mu_{S(T)}}. \quad (\text{П2.35})$$

Кроме того, модули Юнга и коэффициенты Пуассона можно выразить через параметры комплексного ангармонизма и через соответствующие компоненты скорости звуковой волны в твердом теле. Например, поскольку для коэффициентов Ляме выполняются равенства $\mu_S = v_{\perp}^2 \rho$ и $\lambda_S + 2\mu_S = v_{\parallel}^2 \rho$, то согласно (П2.35)

$$v_S = \frac{1}{2} \cdot \frac{v_{\parallel}^2 - 2v_{\perp}^2}{v_{\parallel}^2 - v_{\perp}^2}. \quad (\text{П2.36})$$

Также соответствующие скорости в (П2.36) можно выразить (используя соотношения (1.9) и (1.10)) через параметры ангармонизма, а именно через отношения C_P / α_P и γ_G / V .

Приложение 3

Аспекты распространения упругих волн в твердом теле

Распространение упругих волн в континууме. Согласно закону Гука, связь между напряжениями и деформациями является линейной (с использованием коэффициентов Ляме) [1,3]:

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{ii} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \quad (\text{П3.1})$$

где тензор деформаций выражается через компоненты вектора смещений следующим образом:

$$\varepsilon_{ij} \equiv u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{П3.2})$$

Подставляя равенство (ПЗ.1) в уравнение движения элемента объема упругой среды

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (\text{ПЗ.3})$$

после определенных преобразований получаем волновое уравнение

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla \operatorname{div}(\mathbf{u}) + \mu \Delta \mathbf{u}, \quad (\text{ПЗ.4})$$

которое при учете связи (верной для произвольного вектора \mathbf{a})

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{a}) - \nabla \times [\nabla \times \mathbf{a}] = \Delta \mathbf{a}$$

приобретает вид

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} \operatorname{div}(\mathbf{u}) - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot}(\mathbf{u}). \quad (\text{ПЗ.5})$$

Выясним характер упругих волн. Пусть векторное поле смещений имеет вид

$$\mathbf{u} = \operatorname{grad}(\varphi).$$

Тогда из равенства (ПЗ.5) получаем уравнение вида

$$\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \Delta \varphi. \quad (\text{ПЗ.6})$$

Данное соотношение представляет собой не что иное, как волновое уравнение, характеризующее распространение продольной волны

$$\Delta \varphi = \frac{1}{v_{\parallel}^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}, \quad (\text{ПЗ.7})$$

распространяющейся со скоростью, квадрат которой равен

$$v_{\perp}^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho}. \quad (\text{ПЗ.8})$$

Если положить $\mathbf{u} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$, то из (ПЗ.5) получим соотношение

$$-\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A} = \frac{1}{v_{\perp}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2},$$

из которого при выборе калибровки $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ следует уравнение для поперечных волн вида

$$\Delta \mathbf{A} = \frac{1}{v_{\perp}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}, \quad (\text{ПЗ.9})$$

где

$$v_{\perp}^2 = \frac{\mu}{\rho}. \quad (\text{ПЗ.10})$$

Развернутое представление о характеристиках упругих волн в сплошной среде получим, подставляя в линейное дифференциальное уравнение (ПЗ.4) вектор смещения в виде плоской волны:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (\text{ПЗ.11})$$

Здесь $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z) \equiv (k_1, k_2, k_3)$ – волновой вектор, ω – частота, а $\mathbf{u}^{(0)} \equiv (u_{0x}, u_{0y}, u_{0z}) \equiv (u_{0,1}, u_{0,2}, u_{0,3})$ – амплитуда такой волны. При этом дисперсионное соотношение, связывающее частоту ω , фазовую скорость v и модуль волнового вектора $k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ (где λ – длина волны), имеет вид

$$\omega = kv. \quad (\text{ПЗ.12})$$

Учитывая очевидные равенства

$$\begin{aligned} \partial \mathbf{u} / \partial t &= -i\omega \mathbf{u}, \\ \partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2 &= -\omega^2 \mathbf{u}, \\ \text{div}(\mathbf{u}) &\equiv \partial u_x / \partial x + \partial u_y / \partial y + \partial u_z / \partial z = i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}), \\ \text{grad}(\text{div}(\mathbf{u})) &= -\mathbf{u}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}), \\ \Delta \mathbf{u} &= -k^2 \mathbf{u}, \\ \text{rot}(\mathbf{u}) &= i[\mathbf{k} \times \mathbf{u}], \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.13})$$

после подстановки (ПЗ.11) в (ПЗ.4) находим уравнение для определения компонент вектора смещения

$$\begin{aligned} \rho \omega^2 u_x^{(0)} &= (\lambda + \mu) k_x (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^{(0)}) + \mu k^2 u_x^{(0)}, \\ \rho \omega^2 u_y^{(0)} &= (\lambda + \mu) k_y (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^{(0)}) + \mu k^2 u_y^{(0)}, \\ \rho \omega^2 u_z^{(0)} &= (\lambda + \mu) k_z (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^{(0)}) + \mu k^2 u_z^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.14})$$

Для упрощения задачи выберем ось Z в направлении распространения волны (т.е. $\mathbf{k} \parallel OZ$). Другими словами, $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$ и $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k_z^2$.

В этом варианте система уравнений (ПЗ.14) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho \omega^2 u_x^{(0)} &= \mu k^2 u_x^{(0)}, \\ \rho \omega^2 u_y^{(0)} &= \mu k^2 u_y^{(0)}, \\ \rho \omega^2 u_z^{(0)} &= (\lambda + 2\mu) k^2 u_z^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.15})$$

Из (ПЗ.15) можно сделать вывод, что в упругой непрерывной среде возможно распространение трех волн:

1) $u_x^{(0)} \neq 0$, $u_y^{(0)} = 0$, $u_z^{(0)} = 0$ с дисперсионным соотношением $\omega^2 = (\mu/\rho)k^2$ и соответственно скоростью распространения волны (поперечной, см. ниже):

$$v_{\perp}^{(1)} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}; \quad (\text{ПЗ.16})$$

2) $u_x^{(0)} = 0$, $u_y^{(0)} \neq 0$, $u_z^{(0)} = 0$ с таким же дисперсионным соотношением $\omega^2 = (\mu/\rho)k^2$ и такой же скоростью распространения волны (также поперечной, см. ниже):

$$v_{\perp}^{(2)} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}; \quad (\text{ПЗ.17})$$

3) $u_x^{(0)} = 0$, $u_y^{(0)} = 0$, $u_z^{(0)} \neq 0$ с другим дисперсионным соотношением $\omega^2 = (\lambda + 2\mu/\rho)k^2$ и соответственно иной скоростью распространения волны (продольной, см. ниже):

$$v_{\parallel}^{(3)} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}. \quad (\text{ПЗ.18})$$

Поскольку

$$\text{div}(\mathbf{u}) = i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) = i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}^{(0)})e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

если $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$, то как при $\mathbf{u}^{(0)} = (u_x^{(0)}, 0, 0)$, так и при $\mathbf{u}^{(0)} = (0, u_y^{(0)}, 0)$ имеем $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) = 0$ или $\text{div}(\mathbf{u}) = 0$, что говорит об отсутствии изменения объема среды. Тем самым показано, что типы волн 1 и 2 являются поперечными.

В то же время для продольной волны (когда $\mathbf{k} \parallel \mathbf{u}^{(0)}$, $\mathbf{k} = (0, 0, k_z)$, $\mathbf{u}^{(0)} = (0, 0, u_z^{(0)})$) $\text{div}(\mathbf{u}) \neq 0$, что соответствует изменению объема среды. Это означает, что распространение таких волн сопровождается сжатием/расширением среды. Следовательно, в изотропном континууме возможно распространение трех типов волн с различной поляризацией, две из которых вырождены.

Упругие волны в кристаллах. Уравнение движения под действием напряжений имеет вид

$$\rho \ddot{u}_i = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (\text{ПЗ.19})$$

При условии (см. прил. 1)

$$\sigma_{ij} = \sum_{l,m} C_{ijlm} u_{lm} \quad (\text{ПЗ.20})$$

(где u_{lm} – тензор бесконечно малых деформаций) и с учетом того, что индексы l, m немые, уравнение движения (ПЗ.20) можно переписать в форме

$$\rho \ddot{u}_i = \sum_{j,l,m} C_{ijlm} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_m}. \quad (\text{ПЗ.21})$$

Это основополагающее уравнение колебательных процессов в упругой среде.

Поскольку реальные скорости распространения упругих волн таковы, что тепловым обменом можно пренебречь, считается, что коэффициенты данного уравнения (упругие константы C_{ijlm}) – это адиабатические упругие модули. Традиционно решение уравнения будем искать в виде плоской волны $u_i = u_i^{(0)} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$, где, как было обозначено ранее, $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ – это волновой вектор упругой волны, нормальный к плоскости постоянной фазы, являющийся аргументом дисперсионного соотношения $\omega = kv$. В данном случае фазовая ω/k и групповая $\partial\omega/\partial k$ скорости совпадают. Учитывая, что $u_i = \sum_l \delta_{il} u_l$, систему уравнений (ПЗ.21) можно переписать в виде

$$\sum_{l=1}^3 \left\{ \sum_{j,m=1}^3 C_{ijml} k_j k_m - \rho \omega^2 \delta_{il} \right\} u_l = 0. \quad (\text{ПЗ.22})$$

Вводя обозначение $\sum_{j,m=1}^3 C_{ijml} k_j k_m \equiv L_{il}$ и учитывая симметрию $L_{il} = L_{li}$, из (ПЗ.22) получаем систему уравнений, определяющую компоненты смещений волны:

$$\begin{cases} (L_{11} - \rho \omega^2) u_1 + L_{12} u_2 + L_{13} u_3 = 0, \\ L_{12} u_1 + (L_{22} - \rho \omega^2) u_2 + L_{23} u_3 = 0, \\ L_{13} u_1 + L_{23} u_2 + (L_{33} - \rho \omega^2) u_3 = 0. \end{cases} \quad (\text{ПЗ.23})$$

Поскольку компоненты смещений u_1, u_2, u_3 независимы, нетривиальному решению системы (ПЗ.23) соответствует обращение в нуль детерминанта

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \rho \omega^2 & L_{12} & L_{13} \\ L_{12} & L_{22} - \rho \omega^2 & L_{23} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} - \rho \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{ПЗ.24})$$

Выражение (ПЗ.24) приводит к кубическому уравнению относительно квадрата частоты соответствующего колебательного процесса.

В общем случае шесть коэффициентов L_{il} имеют вид:

$$\begin{aligned} L_{11} &= C_{11} k_1^2 + C_{66} k_2^2 + C_{55} k_3^2 + 2(C_{16} k_1 k_2 + C_{15} k_1 k_3 + C_{56} k_2 k_3), \\ L_{22} &= C_{66} k_1^2 + C_{22} k_2^2 + C_{44} k_3^2 + 2(C_{26} k_1 k_2 + C_{46} k_1 k_3 + C_{24} k_2 k_3), \\ L_{33} &= C_{55} k_1^2 + C_{44} k_2^2 + C_{33} k_3^2 + 2(C_{45} k_1 k_2 + C_{35} k_1 k_3 + C_{34} k_2 k_3), \\ L_{12} &= C_{16} k_1^2 + C_{26} k_2^2 + C_{46} k_3^2 + (C_{12} + C_{66}) k_1 k_2 + (C_{14} + C_{56}) k_1 k_3 + (C_{46} + C_{25}) k_2 k_3, \\ L_{13} &= C_{15} k_1^2 + C_{46} k_2^2 + C_{35} k_3^2 + (C_{14} + C_{56}) k_1 k_2 + (C_{13} + C_{55}) k_1 k_3 + (C_{36} + C_{45}) k_2 k_3, \\ L_{23} &= C_{56} k_1^2 + C_{24} k_2^2 + C_{34} k_3^2 + (C_{46} + C_{25}) k_1 k_2 + (C_{36} + C_{45}) k_1 k_3 + (C_{23} + C_{44}) k_2 k_3. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.25})$$

Применим вышеизложенную теорию к рассмотрению упругих волн в кристаллах кубической симметрии, когда число независимых коэффициентов упругой жесткости сокращается до 3 (см. прил. 1). Тогда из (П3.25) получаем следующие зависимости:

$$\begin{aligned} L_{11} &= C_{11}k_1^2 + C_{44}k_2^2 + C_{44}k_3^2 \equiv ak_1^2 + C_{44}k^2, \\ L_{22} &= ak_2^2 + C_{44}k^2, \\ L_{33} &= ak_3^2 + C_{44}k^2, \\ L_{12} &= bk_1k_2, \\ L_{13} &= bk_1k_3, \\ L_{23} &= bk_2k_3. \end{aligned} \quad (\text{П3.26})$$

В (П3.26) введены обозначения

$$\begin{aligned} a &= C_{11} - C_{44}, \\ b &= C_{12} + C_{44}. \end{aligned} \quad (\text{П3.27})$$

Таким образом, детерминант (П3.24) приобретает вид

$$\begin{vmatrix} (ak_1^2 + C_{44}k^2) - \rho\omega^2 & bk_1k_2 & bk_1k_3 \\ bk_1k_2 & (ak_2^2 + C_{44}k^2) - \rho\omega^2 & bk_2k_3 \\ bk_1k_3 & bk_2k_3 & (ak_3^2 + C_{44}k^2) - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П3.28})$$

Обозначая

$$\begin{aligned} P &= k_1^2k_2^2 + k_1^2k_3^2 + k_2^2k_3^2, \\ Q &= k_1^2k_2^2k_3^2, \\ \Gamma &= C_{44}k^2 - \rho\omega^2 \end{aligned}$$

и используя детерминант (П3.28), приходим к кубическому уравнению

$$\Gamma^3 + ak^2\Gamma^2 + (a^2 - b^2)P\Gamma + (a - b)^2(a + 2b)Q = 0. \quad (\text{П3.29})$$

Рассмотрим характеристики упругих волн для заданных направлений в кристалле. Пусть волновой вектор $\mathbf{k} \parallel [1;0;0]$, т.е. $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) = (k, 0, 0)$. В этом случае $P = Q = 0$, и уравнение (П3.29) принимает вид

$$\Gamma^2(\Gamma + ak^2) = 0. \quad (\text{П3.30})$$

Таким образом, согласно (П3.30) определяются 3 решения:

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}k, \\ \omega^{(2)} &= \omega^{(3)} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}k. \end{aligned} \quad (\text{П3.31})$$

Следовательно, фазовые скорости соответствующих волн равны

$$\begin{aligned} v^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \\ v^{(2)} &= v^{(3)} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.32})$$

Подставив частоту $\omega = \omega^{(1)}$ в систему уравнений (ПЗ.23), определим поляризацию волны, удовлетворяющую условию $u_1 = u \neq 0$, $u_2 = u_3 = 0$, что является характеристикой продольной волны, т.е. $v^{(1)} \equiv v_{||}$. Аналогично для волн с частотами $\omega^{(2)}$, $\omega^{(3)}$ убеждаемся, что в этом случае выполняется условие $u_1 = 0$, $u_2 = u_3 \neq 0$, а значит, такая волна будет поперечной, т.е. $v^{(2)} = v^{(3)} = v_{\perp}$. Другими словами, в исследуемом направлении наблюдается вырождение поперечных волн.

Квадрат среднего квадратического этих скоростей есть величина

$$\bar{v}^2 = \frac{(v^{(1)})^2 + (v^{(2)})^2 + (v^{(3)})^2}{3} = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3\rho}. \quad (\text{ПЗ.33})$$

Рассмотрим упругую волну в направлении $\mathbf{k} \parallel [1;0;0]$, т.е. $\mathbf{k} = (k_1; k_2, k_3) = \left(\frac{k}{\sqrt{2}}, \frac{k}{\sqrt{2}}, 0\right)$. В этом варианте уравнение (ПЗ.29) переходит в

$$\Gamma \left(\Gamma^2 + ak^2\Gamma + \frac{a^2 - b^2}{4}k^2 \right) = 0. \quad (\text{ПЗ.34})$$

Решая уравнение (ПЗ.34), находим частоты

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}k, \\ \omega^{(2)} &= \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}k, \\ \omega^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}k. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.35})$$

Таким образом, в данном направлении в кристалле могут распространяться волны с фазовыми скоростями

$$\begin{aligned} v^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}, \\ v^{(2)} &= \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, \\ v^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.36})$$

Легко показать, что из этих волн одна продольная ($v^{(1)} = v_{\parallel}$) и две поперечные ($v^{(2)} = v_{\perp}^{(1)}$, $v^{(3)} = v_{\perp}^{(2)}$). Легко убедиться, что квадрат среднего квадратического фазовых скоростей в данном случае равен той же величине, что и в предыдущем случае.

Рассмотрение варианта, когда $\mathbf{k} \parallel [1;0;0]$, т.е. $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) = \left(\frac{k}{\sqrt{3}}, \frac{k}{\sqrt{3}}, \frac{k}{\sqrt{3}}\right)$, приводит нас к случаю распространения одной продольной волны с частотой

$$\omega^{(1)} = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}} k, \quad (\text{ПЗ.37})$$

распространяющейся со скоростью

$$v^{(1)} = v_{\parallel} = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}, \quad (\text{ПЗ.38})$$

и двух поперечных (вырожденных) волн с частотами

$$\omega^{(2)} = \omega^{(3)} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}} k \quad (\text{ПЗ.39})$$

и скоростями

$$v^{(2)} = v^{(3)} = v_{\perp} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}. \quad (\text{ПЗ.40})$$

Наконец, убеждаемся, что квадрат среднего квадратического указанных скоростей оказывается таким же, как и в предыдущих случаях.

Следовательно, в кристалле кубической симметрии в указанных направлениях могут распространяться три упругие волны, причем в направлениях $[1;0;0]$ и $[1;1;1]$ наблюдается вырождение поперечных волн. При этом квадрат среднего квадратического для данных направлений одинаков. В работе [6] подчеркивается, что независимо от направления распространения волны в кристаллах кубической симметрии квадрат среднего квадратического скорости распространения волн есть величина постоянная.

1. В.С. Постников, Физика и химия твердого состояния, Металлургия, Москва (1978).
2. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
3. А. Анималу, Квантовая теория кристаллических твердых тел, Мир, Москва (1981).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1987).
5. А.А. Кацнельсон, Введение в физику твердого тела, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1984).
6. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
7. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
8. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД **29**, № 4, 73 (2019).
9. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 4, 18 (2020).

10. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, V Всероссийская научно-практическая конференция «Информационные и инновационные технологии в науке и образовании» (с международным участием), Таганрогский институт имени А.П. Чехова (филиал) ФГБОУ ВО «РГЭУ (РИНХ)», 2020.
11. В.Б. Баскакова, А.В. Головин, М.М. Мартынюк, В.К. Семенченко, Акустический журнал **11**, 30 (1965).
12. В.Н. Беломестных, Письма в ЖЭТФ **30**, вып. 3, 14 (2004).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii, A.V. Hristov

RELATION OF CONDENSED MATTER PHASE STATE STABILITY AND ACOUSTICS

The relation between anharmonic properties of elastically deformed medium and acoustics has been studied. Particularly, analytic relations have been derived that demonstrate interdependence of complex anharmonicity and sound waves in a continuum medium. The relation of the stability determinant and acoustics is found.

Keywords: thermodynamic coefficients, complex anharmonicity, Gruneisen relation and parameter, determinant of thermodynamic stability, sound waves

PACS: 05.70.Np, 62.20.F-, 64.60.Bd

Т.Н. Мельник, С.В. Терехов, В.М. Юрченко

СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ГРАНИЦЫ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

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

Статья поступила в редакцию 18 января 2021 года

Проведено термодинамическое исследование свойств твердой межфазной поверхности. Получены зависимости концентрации вещества от температуры, дифференциала поверхностного натяжения от дифференциалов температуры и химического потенциала вещества на границе раздела, адсорбции от производной поверхностного натяжения по концентрации и др., а также следствия из установленных соотношений. Найдены условия, налагаемые на величину поверхностного натяжения для равенства относительных и абсолютных значений внутренних энергий границы и твердой объемной фазы. Выдвинута гипотеза о зависимости поверхностного натяжения границы раздела фаз от адсорбции, химического потенциала вещества и линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Самосогласованность установленных выражений указывает на непротиворечивость предложенной гипотезы.

Ключевые слова: твердая межфазная поверхность, поверхностное натяжение, внутренняя энергия, химический потенциал, тензор поверхностной деформации

Введение

Межфазная граница представляет собой вещество в слое малой толщины δ , образующем поверхность раздела фаз и находящемся в особом термодинамическом состоянии [1–6]. Если эта толщина совпадает с диаметром частиц, составляющих систему, то говорят о монослое Гиббса. Малость величины δ позволяет исключить из рассмотрения объемные свойства пограничной области. Поверхность раздела фаз характеризуется ненасыщенностью физических и химических связей частиц, для кристаллов она зависит от их типа и т.д. Для большинства конденсированных фаз поверхностные силы возникают вследствие специфических и слабо насыщаемых ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Действуют эти силы на больших расстояниях и определяют объемными свойствами сосуществующих фаз. Другими словами, пограничная область:

- появляется при достижении критической температуры при фазовом переходе I рода;
- существует за счет равенства встречных потоков энергии, вещества и энтропии из фазы в фазу;

- подвергается деформации при изменении механических, тепловых или других условий сосуществования фаз;
- при достижении внешними воздействиями пороговых значений изменяет агрегатное состояние (например, появление ледовой корки на водной поверхности при достижении температуры замерзания воды) или исчезает (например, переход системы во флюидное состояние);
- является хранилищем информации [7] о соприкасающихся фазах.

Действующие в области силы определяются свойствами объемов фаз и приводят к возникновению вышеуказанных связей между частицами вещества. Например, при разрушении твердой фазы с атомной кристаллической решеткой поверхностные силы обусловлены разрывом ковалентных связей, реакционная способность границы при этом очень велика, а связи обладают высокой энергией.

На границе раздела фаз протекают разнообразные поверхностные явления: адсорбция, адгезия, смачивание, растекание, сегрегация, коагуляция, седиментация, капиллярные и электрические процессы. Перечисленные и другие поверхностные явления происходят при получении, транспортировке, эксплуатации и хранении промышленных сплавов, технических изделий и механизмов.

В связи с этим целью данной работы является проведение термодинамического анализа состояния межфазной поверхности при наличии изотропных или разнонаправленных напряжений.

1. Изотропная поверхность раздела фаз

Поверхностная концентрация вещества и вакантных мест. При фазовом переходе I рода (например, кристаллизации расплава) формирование физической поверхности раздела осуществляется объемными свойствами вещества в каждой из сосуществующих фаз. Межфазная граница называется изотропной, если ее свойства в любой точке не зависят от направления перемещения по поверхности. Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему, содержащую концентрации вещества c и вакантных мест $c_0 = 1 - c$ на площади S поверхности раздела фаз и находящуюся в термодинамическом равновесии при температуре T . Другими словами, концентрации вещества и свободных мест связаны между собой соотношением

$$c + c_0 = 1. \quad (1)$$

Будем считать, что вещество состоит из частиц, энергия взаимодействия которых значительно меньше их тепловой энергии.

Химический потенциал вещества μ на границе составляет

$$\mu(\gamma, T) = \mu_{st}(\gamma, T) + RT \ln c, \quad (2)$$

а химический потенциал незаполненных мест μ_0 на поверхности (т.е. вакансии находятся в тепловом равновесии с фазами):

$$\mu_0(\gamma, T) = \mu_{0_{st}}(\gamma, T) + RT \ln(1 - c) = 0. \quad (3)$$

Здесь $\mu_{st}(\gamma, T)$ и $\mu_{0_{st}}(\gamma, T)$ – значения химических потенциалов вещества и вакансий в стандартном состоянии соответственно, R – универсальная газовая постоянная. Из (3) находим, что

$$c = 1 - \exp\left[-\mu_{0_{st}}(\gamma, T)/RT\right]. \quad (4)$$

При критической температуре T_{cr} фазового перехода I рода граница между фазами размывается, т.е. величина $c = 0$. Следовательно, можно записать

$$-\mu_{0_{st}}(\gamma, T)/R = H_{p,t}(T - T_{cr})/R = g(T - T_{cr}), \quad (5)$$

где $H_{p,t}$ – скрытая теплота фазового перехода, коэффициент $g = H_{p,t}/R$. Таким образом, концентрация вещества на границе изменяется по формуле

$$c = 1 - \exp\left[g\left(1 - \frac{T_{cr}}{T}\right)\right]. \quad (6)$$

Внутренняя энергия границы раздела фаз. Внутренняя энергия границы U_s представима в виде [1]:

$$U_s(s, I, n) = \gamma s + S_s T + \mu c = \gamma s - IT + \mu n, \quad (7)$$

где γ – поверхностное натяжение, $I = -S_s$ – термодинамическая информация, противоположная по знаку энтропии межфазной границы, $n = cn_s$ – количество молей вещества, размещенного на границе, на которой может уместиться n_s молей незаполненных мест. Внутренняя энергия на единицу площади

$$u_s(i, \Gamma) = U_s(s, I, n)/s = \gamma - iT + \mu\Gamma, \quad (8)$$

где $i = I/s$ – термодинамическая информация, приходящаяся на единицу поверхности, $\Gamma = n/s$ – адсорбция. Бесконечно малое изменение свободной энергии имеет вид

$$dU_s(s, I, n) = \gamma ds - TdI + \mu dn + \underline{sd\gamma - IdT + nd\mu}. \quad (9)$$

Термодинамическая информация. По методу Гиббса подчеркнутое выражение в (9) следует приравнять к нулю, тогда для дифференциала поверхностного натяжения получаем (с точностью до определения термодинамической информации) известное из курса коллоидной химии [8] выражение

$$\begin{cases} dU_s(s, I, n) = \gamma ds - TdI + \mu dn, \\ d\gamma(T, \mu) = idT - \Gamma d\mu, \end{cases} \quad (10)$$

т.е. $i = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\mu$, $\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_T$. Например, согласно [9, с. 9] для дисперсных систем термодинамическая информация имеет вид

$$i = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu} = \alpha \gamma(T_0), \quad (11)$$

где коэффициент α для жидкостей принадлежит интервалу $0.002-0.004 \text{ K}^{-1}$, $\gamma(T_0)$ – поверхностное натяжение при выбранной начальной температуре T_0 . Непрерывность функции, описывающей поверхностное натяжение γ , задается соотношением

$$\frac{\partial i}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T}. \quad (12)$$

Второе уравнение системы (10) указывает на связь поверхностного натяжения с химическим потенциалом вещества на межфазной границе (см., напр., [10]) и температурой системы. Следовательно, возникновение равновесия фаз определяется также особым значением поверхностного натяжения.

Адсорбция Гиббса. При $T = \text{const}$ из второго уравнения системы (10) получаем известное уравнение адсорбции Гиббса

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \Rightarrow d\gamma = -\Gamma RT \frac{dc}{c} \Rightarrow \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}. \quad (13)$$

Следствием выражения (13) являются соотношения

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{dc}, \quad n_s = \Gamma_s s, \quad (14)$$

$$\Gamma = c\Gamma_s, \quad \Gamma_0 = (1-c)\Gamma_s. \quad (15)$$

2. Неизотропная упругая граница q -компонентной системы

Тензор поверхностных напряжений и поверхностное натяжение. Внутренняя энергия U_s неизотропной границы раздела фаз для q -компонентной системы равна

$$U_s(s, I, n) = s \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - IT + \sum_{i=1}^q \mu_i n_i. \quad (16)$$

Здесь $\sigma_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – тензоры поверхностных напряжений и деформаций соответственно. Тензор поверхностных напряжений имеет вид [2, с. 21; 4, с. 197]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}, \quad (17)$$

где $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$ – символ Кронекера. Уравнение (17) является обобщением

Херринга соотношения Шаттлворса на анизотропный случай [10, с. 62]. Для изотропной границы раздела фаз шаровая часть тензора напряжений

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta}, \quad (18)$$

а сумма, определяющая относительное изменение энергии упругой составляющей (энергия отнесена к единице площади межфазной поверхности),

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_0 \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_0 d\varepsilon_{(1)} = \gamma_0 \frac{ds}{s}, \quad (19)$$

где $d\varepsilon_{(1)}$ – дифференциал линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Для упругой твердой фазы шаровая составляющая тензора напряжения может быть записана как (первое слагаемое из формулы (3.46) работы [11]):

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda E_{(1)} dE_{(1)} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V}, \quad (20)$$

где λ – коэффициент упругости (коэффициент Ляме), $E_{(1)}$ – линейный инвариант тензора объемных деформаций, V – объем конденсированной фазы. Так как межфазная поверхность находится в механическом равновесии, то при равенстве относительных бесконечно малых изменений поверхностной (19) и объемной (20) величин внутренней энергии, связанной с поверхностным натяжением, выполняется соотношение

$$\gamma_0 \frac{ds}{s} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V} \Rightarrow \gamma_0 = \frac{\lambda E_{(1)} s}{V} \frac{dV}{ds}. \quad (21)$$

Равенство абсолютных величин для (19) и (20)

$$\gamma_a s \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda V \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (22)$$

приводит к условию

$$\gamma_a ds = \lambda E_{(1)} dV \Rightarrow \gamma_a = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{ds}. \quad (23)$$

В случае сферической границы выражения (21) и (23) принимают вид

$$\gamma_0 = \frac{3}{2} \lambda E_{(1)} \text{ и } \gamma_a = \frac{1}{2} \lambda E_{(1)} r = \frac{1}{3} \gamma_0 r \quad (24)$$

соответственно, r – радиус сферической поверхности.

Неизотропная граница. В случае неизотропной межфазной границы сумма (23) с учетом (17) составляет

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta} \left(\gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma \frac{ds}{s} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} d\varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (25)$$

Внутренняя энергия на единицу площади

$$u_s = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - iT + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i, \quad (26)$$

а ее бесконечно малое изменение

$$du_s = \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - Tdi + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i. \quad (27)$$

При этом подчеркнутое выражение равно нулю, т.е.

$$\begin{cases} du_s = \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - Tdi + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i, \\ \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0. \end{cases} \quad (28)$$

Из второго уравнения системы получаем

$$\left[\sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} \right] d\gamma - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (29)$$

При выполнении условия

$$\sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} = 1 \quad (30)$$

бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma = idT - \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i. \quad (31)$$

3. Поверхностное натяжение и критическая температура

Линейный инвариант тензора поверхностных деформаций и термодинамическая информация. Предположим, что поверхностное натяжение изотропной межфазной границы задается выражением

$$\gamma(T, \mu) = -\Gamma\mu + \frac{1}{2} \lambda \varepsilon_{(1)}^2. \quad (32)$$

Бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma(T, \mu) = -\Gamma d\mu - \mu d\Gamma + \lambda \varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)} = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \frac{ds}{s}. \quad (33)$$

При $n_s = \text{const}$ имеем

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \left(\frac{dc}{c} - \frac{d\Gamma}{\Gamma} \right) = \left(\frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} \right) dc - \left(\mu + \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) d\Gamma.$$

Следовательно,

$$\frac{d\gamma}{dc} = \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} - \left(\mu + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc}. \quad (34)$$

Если выполняется условие

$$\frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{c} - \left(\mu + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc} = 0, \quad (35)$$

то наблюдается адсорбция Гиббса (13), при этом упругая составляющая равна

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \frac{\mu c \frac{d\Gamma}{dc}}{1 - \frac{c}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dc}} = \frac{\mu \Gamma \xi}{1 - \xi}, \quad (36)$$

где $\xi = \frac{d \ln \Gamma}{d \ln c}$. При $\xi \rightarrow 0$ поверхностное натяжение определяется адсорбцией и химическим потенциалом вещества. Стремление величины ξ к единице приводит к неограниченному росту поверхностной деформации, что неизбежно ведет к разрушению межфазной границы.

Сравнение второго уравнения системы (10) и выражения (33) приводит к равенству

$$i dT = -\mu d\Gamma + \lambda\varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)}. \quad (37)$$

Отсюда находим, что термодинамическая информация

$$i = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \lambda\varepsilon_{(1)} \frac{d\varepsilon_{(1)}}{dT} = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{s} \frac{ds}{dT}. \quad (38)$$

Следовательно, термодинамическая информация определяется производными адсорбции и площади межфазной границы по температуре. Ее обнуление также является условием существования адсорбции Гиббса, т.е.

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \mu s \frac{d\Gamma}{ds}. \quad (39)$$

Использование соотношения (36) приводит к равенству

$$\frac{d \ln \Gamma}{d \ln s} = \frac{\xi}{1 - \xi}, \quad (40)$$

которое отображает ранее сделанное допущение $n_s = \text{const}$. Самосогласованность полученных соотношений указывает на истинность выдвинутой гипотезы о функциональной связи поверхностного натяжения (32) с характеристиками межфазной границы.

Фазовый переход I рода во флюидное состояние. При достижении критической температуры T_{cr} межфазная граница при переходе вещества во

флюидное состояние исчезает, т.е. обнуляются значения внутренней энергии и поверхностного натяжения

$$\begin{cases} u_s = 0 & \Rightarrow \gamma - iT_{cr} + \mu\Gamma = 0, \\ \gamma(T, \mu) = 0 & \Rightarrow -\mu\Gamma + \frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{(1)}^2 = 0. \end{cases} \quad (41)$$

Из системы (41) следует, что критическая температура T_{cr} задается формулой

$$T_{cr} = \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}^2}{2i}. \quad (42)$$

Полученные соотношения легко обобщаются для неизотропной поверхности раздела фаз. В этом случае

$$\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, v=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi v} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi v}, \quad (43)$$

где $\lambda_{\alpha\beta\chi v} = \Lambda_{\alpha\beta\chi v}/s$ – тензор поверхностных упругих модулей.

Соответственно

$$d\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i - \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha, \beta, \chi, v=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi v} \varepsilon_{\chi v} d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (44)$$

следовательно, термодинамическая информация

$$i = -\sum_{i=1}^q \mu_i \frac{d\Gamma_i}{dT} + \sum_{\alpha, \beta, \chi, v=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi v} \varepsilon_{\chi v} \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dT}. \quad (45)$$

Тогда

$$\begin{cases} u_s = 0 & \Rightarrow \gamma - iT_{cr} + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i = 0, \\ \gamma(T_{cr}, \mu_i) = 0 & \Rightarrow -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i(\Gamma_i, T_{cr}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, v=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi v} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi v} = 0 \end{cases} \quad (46)$$

и критическая температура

$$T_{cr} = \frac{\sum_{\alpha, \beta, \chi, v=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi v} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi v}}{2i}. \quad (47)$$

Заключение

Проведенное исследование показало, что поверхностное натяжение межфазной границы является функцией температуры и химического потенциала вещества на поверхности раздела фаз. Производные от поверхностного на-

тяжения по этим переменным определяют термодинамическую информацию и адсорбцию. Представление поверхностного натяжения в виде суммы адсорбционной и деформационной энергий из расчета на единицу площади границы позволило определить термодинамическую информацию и критическую температуру фазового перехода I рода. Самосогласованность полученных соотношений указывает на допустимость принятой гипотезы.

1. А. Адамсон, Физическая химия поверхностей, Мир, Москва (1979).
2. Э. Зенгуил, Физика поверхности, Мир, Москва (1990).
3. В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев, Основы физики поверхности твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1999).
4. М. Праттон, Введение в физику поверхности, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2000).
5. Z.Kh. Kalazhokov, Kh.Kh. Kalazhokov, Kh.B. Khokonov, Tech. Phys. **48**, 272 (2003).
6. Т.М. Таова, Б.С. Карамурзов, Ф.М. Мальсурганова, Изв. РАН. Серия физическая **75**, 668 (2011).
7. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
8. В.Н. Захарченко, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
9. Н.С. Громаков, Поверхностные явления в дисперсных системах: Учебное пособие, Каз. гос. арх.-строит. ун-т, Казань (2008).
10. А.И. Русанов, Лекции по термодинамике поверхностей, Лань, СПб (2013).
11. С.П. Демидов, Теория упругости, Высшая школа, Москва (1979).

T.N. Melnik, S.V. Terekhov, V.M. Yurchenko

PROPERTIES OF A SOLID BORDER OF COEXISTING PHASES

Thermodynamic study of the properties of a solid interphase surface has been carried out. The temperature dependence of the component concentration, the relations of the differential of surface tension and the differentials of the temperature and the chemical potential of composition on the interface, the adsorption dependence on the derivative of surface tension with respect to the concentration and other are derived as well as the consequences of the set correlations. The conditions applied to the surface tension under equal relative and absolute values of internal energies of the boundary and the solid volume phase are found. A hypothesis is suggested about the dependence of surface tension of an interphase boundary on adsorption, the chemical potential of a component and the linear invariant of tensor of surface strain. Self-consistency of the found expressions specifies the non-contradiction of the offered hypothesis.

Keywords: solid interphase boundary, surface tension, internal energy, chemical potential, tensor of surface strain

PACS: 73.63.-b, 73.63.Rt, 85.30.Tv

И.В. Бойло

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА СМЕЩЕНИЕ МАКСИМУМА ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК–НАПРЯЖЕНИЕ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ДЕФИЦИТА КИСЛОРОДА В ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОМ МАНГАНИТЕ

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2020 года

Исследован гистерезис вольт-амперных характеристик в гетероструктурах металл–манганит–металл. На основе пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита установлена взаимосвязь между частотой электрического поля, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, и начальной концентрацией кислородных вакансий. Показано, что учет нелинейной зависимости локального сопротивления манганита от концентрации вакансий кислорода влияет на величину частоты максимальной площади и на значение той концентрации вакансий, при которой максимум перестает смещаться.

Ключевые слова: петля гистерезиса, дефицит кислорода, нелинейность, лантан-кальциевый манганит

Введение

Эффект резистивных переключений, на основе которого сегодня разрабатывается ячейка резистивной памяти с произвольным доступом, может иметь практическое приложение также и в нейроморфных системах [1–5]. Для весов аналоговых сигналов в нейроморфных вычислениях требуется реализация многоуровневого переключения сопротивлений, однако применение манганита с двумя переключаемыми уровнями сопротивления в качестве аналоговых весов в искусственных нейронных сетях также возможно благодаря частотной зависимости резистивного состояния мемристора [6].

Допированный кальцием манганит лантана может представлять целый класс манганитов, в которых наблюдается эффект резистивных переключений с двумя переключаемыми состояниями при комнатных температурах [7–10]. В основе данного эффекта в манганитах редких земель лежит перераспределение вакансий.

При различных начальных концентрациях кислородных вакансий в лантан-кальциевом манганите существует максимальная площадь петли гистерезиса вольт-амперных характеристик, зависящая от частоты подаваемого сигнала. С увеличением начальной концентрации вакансий кислорода суще-

ственно сдвигается частота, соответствующая максимальной величине площади [11]. Максимальное значение площади петли гистерезиса позволит сделать более четким различие между логическими значениями 0 и 1, которые соответствуют высоко- и низкорезистивному состояниям.

В настоящей работе детально анализируются изменения, происходящие в результате увеличения исходной концентрации кислородных вакансий в образце.

1. Моделирование пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита

Уравнение непрерывности $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$ является эффективным для описания пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке манганита толщиной d , расположенной между двумя металлами. Очевидно, что концентрация подвижных вакансий кислорода c может меняться вдоль пространственной координаты x во времени t за счет двух потоков: диффузионного j_{diff} и дрейфового j_{drift} . Поэтому полный поток вакансий $j = j_{\text{diff}} + j_{\text{drift}}$ в уравнении непрерывности включает в себя диффузию $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$ с коэффициентом диффузии D (постоянным при данной температуре), а также дрейф вакансий $j_{\text{drift}} = c(c_{\text{max}} - c)v$ со скоростью v в приложенном электрическом поле E . При этом максимальная концентрация подвижных вакансий $c_{\text{max}} = 0.15 - c_{\text{metal}}$ на формульную единицу, так как максимальная концентрация вакансий кислорода δ_{max} соответствует половине количества ионов Ca^{2+} . Средняя скорость дрейфа вакансий, обладающих зарядом q , $v = \mu E$, где μ – подвижность вакансий, определяется вероятностью преодолеть потенциальный барьер с энергией активации E_A и переместиться на расстояние a между ближайшими энергетическими минимумами:

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

где v – частота попыток преодолеть энергетический барьер, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, К.

Перераспределение вакансий в пространстве и во времени происходит под действием электрического поля, которое согласно закону Ома определяется как $E = \rho(c)I$. Здесь ρ – локальное сопротивление; I – электрический ток с периодом T_0 , определяемый при помощи эллиптической функции Якоби $\text{sn}(u|m)$ как $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}\left[4(t/T_0)K(m)|m\right]$, где I_{max} – амплитуда электрического тока, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, m – параметр, который позволяет варьировать форму подаваемого электрического сигнала (в дальнейшем $m = 0.999$).

Обыкновенно ограничиваются линейной зависимостью локального сопротивления манганита от концентрации кислородных вакансий в нем:

$\rho(c) = \alpha c$ (α – константа) [12,13], что справедливо в случае малых концентраций вакансий. В данной модели используем также зависимость, которая обладает свойствами линейности при малых концентрациях c , однако при больших c становится нелинейной:

$$\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c), \quad (2)$$

где константы α_1, α_2 определяются из эксперимента [14]: $\alpha_1 \sim 1.4, \alpha_2 \sim 5.2$.

Если электрические поля малы: $qaE \ll k_B T$, то уравнение движения вакансий кислорода можно записать в виде

$$\partial_t c + 2 \frac{qDI(t)}{k_B T} \partial_x [c(c_{\max} - c)\rho(c)] = D \partial_{xx} c, \quad (3)$$

где $D = \frac{a^2 v}{2} \exp(-E_A/k_B T)$ – коэффициент диффузии.

Данное уравнение приводится к безразмерному виду

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c, \quad (4)$$

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

Решение уравнения (4) вместе с граничными условиями: 1) $c(t, x)|_{x=d} = c_0$ (прозрачным для диффузии кислорода верхним электродом) и 2) $j(t, x)|_{x=0} = 0$ (нулевым потоком вакансий на границе с подложкой) позволит получить пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита.

Поскольку распределение концентрации вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита полностью определяет электрическое сопротивление гетероструктуры металл–манганит–металл:

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx, \quad (5)$$

таким образом можно выполнить численный расчет вольт-амперных характеристик.

2. Смещение частоты максимальной площади петли гистерезиса в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита

Для того чтобы найти решение уравнения (4), требуется помимо граничных задавать также начальное условие. Если к уравнению (4) добавлено начальное условие в виде $c(t, x)|_{t=0} = c_0$, можно искать распределение концентрации кислородных вакансий в образце в любой момент времени t .

Эксперимент показывает, что переключение сопротивлений в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита происходит при напряжениях порядка нескольких вольт [8–10]. Это обстоятельство необходимо учитывать при задании коэффициента γ_2 в ходе численных расчетов.

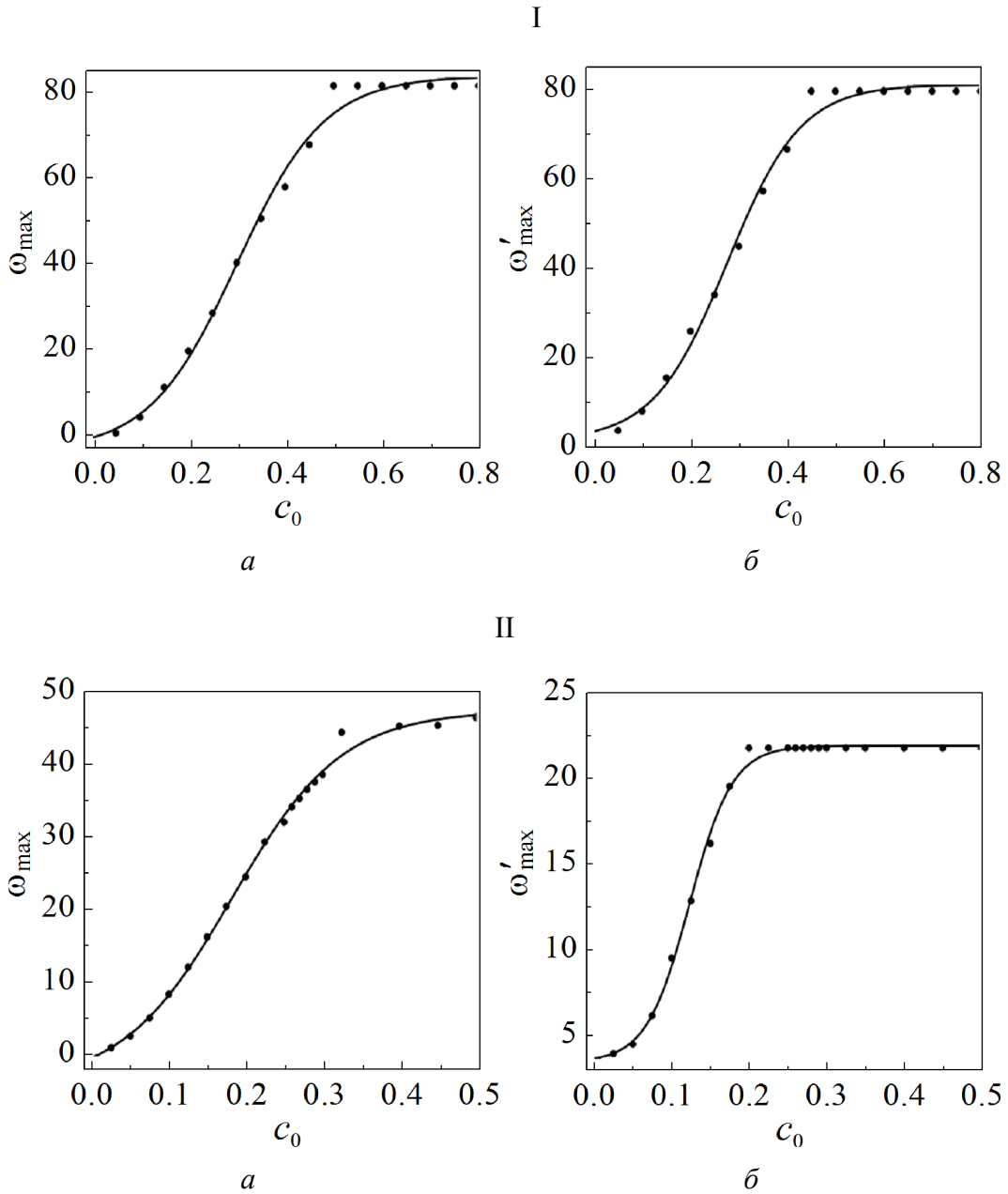


Рис. 1. Изменение частоты $\omega_{\max} \sim 1/\gamma_1$, соответствующей максимуму положительной площади S (а), и частоты ω'_{\max} , соответствующей максимуму отрицательной площади петли гистерезиса S' (б), с величиной начальной концентрации кислородных вакансий c_0 , значения которой показаны точками; взаимосвязь локального сопротивления ρ и концентрации вакансий кислорода c определяется линейной $\rho(c) = \alpha c$ (I) и нелинейной $\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c)$ (II) зависимостями. Сплошная линия соответствует аппроксимации функцией $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, где I: $a_1 \approx 42$, $a_2 \approx 5.5$, $a_3 \approx 0.3$, $a_4 \approx 40$ для положительной площади петли (а) и $a_1 \approx 40.8$, $a_2 \approx 6.6$, $a_3 \approx 0.28$, $a_4 \approx 40.7$ для отрицательной (б); II: $a_1 \approx 25$, $a_2 \approx 7$, $a_3 \approx 0.18$, $a_4 \approx 21$ для положительной площади петли (а) и $a_1 \approx 9$, $a_2 \approx 18$, $a_3 \approx 0.12$, $a_4 \approx 13$ для отрицательной (б)

При подходящем выборе параметра $\gamma_1 \sim 1/\omega$ из уравнения (4) могут быть получены пространственно-временные распределения концентрации вакансий кислорода в пленке лантан-кальциевого манганита для любой частоты подаваемого электрического сигнала. Этот параметр можно подобрать так, что площадь петли гистерезиса электрический ток (I)–напряжение (V) будет максимальна.

Действительно, ранее установлено [15], что частотные зависимости как положительной площади половинки петли гистерезиса $S(t) = \int_0^{T_0/2} I(t)(dV/dt)dt$ (обходится по часовой стрелке), так и отрицательной $S'(t) = \int_{T_0/2}^{T_0} I(t)(dV/dt)dt$

(обходится против часовой стрелки) включают в себя один максимум. Такое поведение характерно для исследуемого типа гетероструктур и наблюдается во всех составах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. Увеличение начальной концентрации вакансий кислорода приводит к заметному сдвигу максимума.

Покажем, как смещается максимум, которым обладают все составы $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, если в зависимости локального сопротивления от концентрации вакансий учитывается только линейное слагаемое: $\rho(c) = ac$.

Точка максимума, как это видно на рис. 1, I, смещается в сторону большей концентрации вакансий. Максимум, траектория движения которого показана сплошной линией, перемещается по закону $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, где a_1, a_2, a_3, a_4 – константы. Аппроксимацию зависимости частоты от концентрации проводили как для положительной, так и для отрицательной площадей петли гистерезиса.

Точки на обоих графиках получены при различных значениях концентрации кислорода в интервале от 0.05 до 0.8. Каждая точка показывает частоту, при которой площадь петли гистерезиса максимальна, для состава с заданной концентрацией вакансий c_0 .

С увеличением концентрации до $c_0 = 0.45$ наблюдается рост частоты, соответствующей максимуму, при дальнейшем повышении концентрации кислородных вакансий до $c_0 = 0.5$ продолжает смещаться лишь частота, соответствующая максимуму положительной площади. При больших концентрациях кривая выходит на насыщение.

На рис. 1, II видно, как осуществляется сдвиг максимума в сторону больших концентраций в случае нелинейной взаимосвязи локального сопротивления манганита и концентрации вакансий в нем. Проанализируем изменения, происходящие в результате увеличения исходной концентрации кислородных вакансий в пленке лантан-кальциевого манганита.

Анализ показывает, что здесь также имеет место смещение максимума, но с большей шириной области насыщения. С увеличением концентрации до $c_0 = 0.2$ наблюдается рост частоты, соответствующей максимуму, при даль-

нейшем повышении концентрации кислородных вакансий до $c_0 = 0.325$ продолжает смещаться лишь частота, соответствующая максимуму положительной площади. При больших концентрациях частота максимума перестает расти.

На рис. 1, II видно существование наименьшей концентрации вакансий, при которой прекращается изменение величины частоты, соответствующей максимуму на частотной зависимости площади петли гистерезиса. При этом частота максимума оказывается меньше. Здесь проявляется отличие от того случая, в котором локальное электрическое сопротивление зависит от концентрации вакансий линейно.

Далее на примере образцов с различными значениями концентрации кислородных вакансий c_0 увидим, как проникает волна концентрации в окрестности точки, в которой площадь петли максимальна.

Численный расчет с учетом нелинейной зависимости локального сопротивления лантан-кальциевого манганита ρ от концентрации вакансий кислорода c показал, что в окрестности той частоты электрического поля, при которой площадь петли максимальна ($\omega_{\max} = 1/\gamma_{\max}$), наблюдается существенное проникновение ударной волны концентрации кислородных вакансий в пленку манганита. Наибольшее проникновение достигается непосредственно в точке максимума. Так, у лантан-кальциевого манганита с начальным содержанием вакансий $c_0 = 0.1$ волна концентрации проходит сквозь всю толщину пленки d при $\gamma_{\max} = 0.128$, для состава с $c_0 = 0.2$ ее проникновение максимально в окрестности точки $\gamma_{\max} = 0.042$. В составах с $c_0 = 0.4$ и 0.45 полное проникновение ударной волны концентрации в пленку происходит в районе точек $\gamma_{\max} = 0.02255$ и 0.0225 соответственно.

В соединении с $c_0 = 0.5$ имеется значительное содержание вакансий, следствием чего является полное проникновение вакансий в пленку манганита в

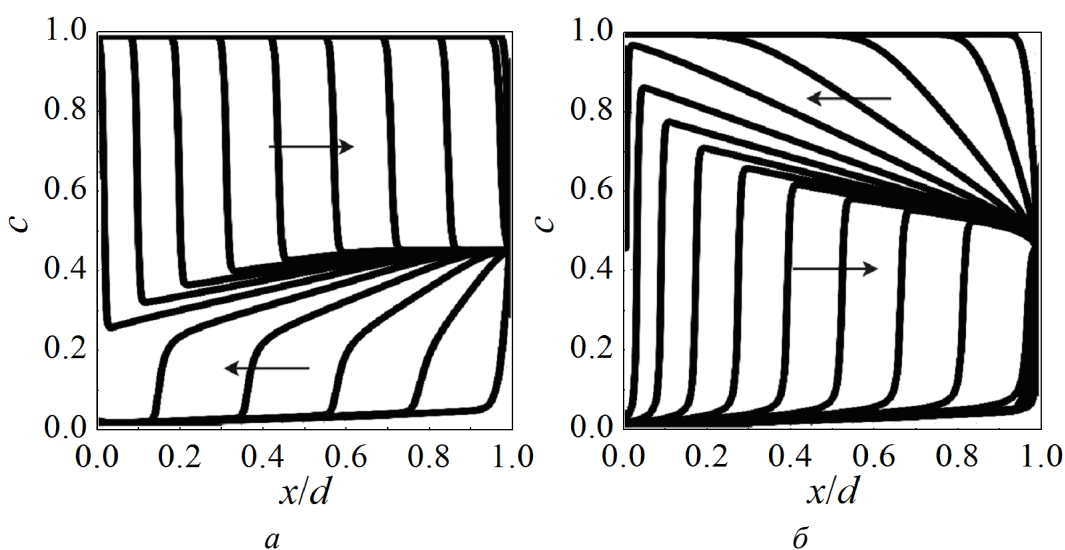


Рис. 2. Пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в течение первой (а) и второй (б) половины периода подаваемого сигнала для случая $c_0 = 0.45$, $\gamma_1 = 0.022$. Стрелки показывают направление движения волны

точке максимума $\gamma_{\max} = 0.022$. У состава с $c_0 = 0.5$ при $\gamma_1 = 0.015$ волна концентрации проникает на глубину $\lambda = 0.75d$. При этом величина площади положительной петли гистерезиса $S \sim 0.41$ гораздо меньше максимальной площади петли $S_{\max} \sim 0.52$. Такое уменьшение площади происходит исключительно за счет меньшей глубины проникновения волны.

В качестве примера на рис. 2 приведено пространственно-временное распределение кислородных вакансий в окрестности точки ω_{\max} , соответствующей максимальной положительной площади петли гистерезиса.

Графики демонстрируют проникновение вакансий в пленку манганита в окрестности точки максимума $\omega_{\max} = 1/\gamma_{\max}$. Первые полпериода волна концентрации вакансий движется от прозрачной границы ($x = d$), доходит до непрозрачной ($x = 0$) и возвращается обратно в виде ударной волны, вторые полпериода волна вакансий уходит от прозрачной границы, затем возвращается, но уже снова в форме ударной волны.

Заключение

Результаты настоящей работы можно сформулировать следующим образом.

Исследовано смещение частоты электрического поля, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, в область более высоких значений концентрации вакансий. Увеличение частоты, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, с ростом дефицита кислорода в пленке происходит по тангенциальному закону в случаях как линейной, так и нелинейной зависимости локального сопротивления манганита от концентрации в нем вакансий кислорода.

Существование наименьшей концентрации вакансий, при которой перестает изменяться величина частоты максимума, позволяет прогнозировать величину частоты электрического сигнала, соответствующей максимальной площади петли гистерезиса, для составов с начальной концентрацией вакансий в достаточно широком интервале значений.

Отличие от случая, в котором локальное электрическое сопротивление зависит от концентрации вакансий линейно, проявляется в том, что частота, соответствующая максимуму на частотной зависимости площади петли гистерезиса, в нелинейном случае меньше. Кроме того, наблюдается снижение (по сравнению с линейным случаем) той концентрации вакансий, при которой перестает изменяться величина исследуемой частоты. Таким образом, показана необходимость учета нелинейной зависимости локального сопротивления материала от дефицита кислорода в нем.

Уделено внимание также вопросу пространственного распределения вакансий вблизи точки максимума. Для образцов с различными значениями начальной концентрации кислородных вакансий выполнено моделирование пространственно-временного распределения концентрации кислородных вакансий в пленке манганита, соответствующего максимальной площади петли гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах металл–манганит–металл.

В окрестности точки максимума волна концентрации вакансий доходит до границы с металлом. Демонстрацией является представленное в работе пространственно-временное распределение концентрации кислородных вакансий в образце с большим содержанием вакансий.

Таким образом, в работе исследована взаимосвязь пространственно-временного распределения кислородных вакансий в пленке манганита и величины гистерезиса вольт-амперных характеристик в гетероструктурах на основе лантан-кальциевого манганита с различным содержанием кислорода.

В электронных устройствах важно контролировать величину гистерезиса и увеличивать различие между состояниями, когда память находится в состояниях 1 и 0. Полученное в работе смещение частоты максимальной площади петли гистерезиса с ростом концентрации вакансий в пленке манганита позволит определять требуемое содержание кислорода в образце, которое будет приводить к необходимой величине гистерезиса при заданной частоте электрического сигнала.

Результаты представленных расчетов могут быть использованы для оптимизации площади петли гистерезиса в электронных устройствах хранения информации.

1. S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, Bh.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu, Nano Lett. **10**, 1297 (2010).
2. Ch. Sung, H. Hwang, I.K. Yoo, J. Appl. Phys. **124**, 151903 (2018).
3. I. Dolzhikova, K. Salama, V. Kizheppatt, A. James, 18th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2018), Cork, Ireland (2018), pp. 420–425.
4. O. Krestinskaya, K.N. Salama, A.P. James, IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers **66**, 719 (2019).
5. Zh. Tang, R. Zhu, P. Lin, J. He, H. Wang, Q. Huang, Sh. Chang, Q. Ma, Neurocomputing **332**, 193 (2019).
6. J.K. Eshraghian, S.M. Kang, S. Baek, G. Orchard, H.H.Ch. Iu, W. Lei, Proceedings 2019 IEEE International Conference on Artificial Intelligence Circuits and Systems, AICAS 2019, IEEE, US (2019), pp. 267–271.
7. D.S. Shang, L.D. Chen, Q. Wang, W.Q. Zhang, Z.H. Wu, X.M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
8. R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang, Appl. Phys. Lett. **90**, 182118 (2007).
9. R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen, J. Appl. Phys. **107**, 063703 (2010).
10. X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).
11. И.В. Бойло, ФТВД **30**, № 1, 49 (2020).
12. S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg, Phys. Rev. **X6**, 011028 (2016).
13. M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Phys. Rev. **B81**, 115101 (2010).

14. L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor, Role of Point Defects on the Properties of Manganites, arXiv:cond-mat/0412606[cond-mat.mtrl-sci].
15. И.В. Бойло, ФТВД **29**, № 2, 87 (2019).

I.V. Boylo

EFFECT OF NONLINEARITY ON THE SHIFT OF THE MAXIMUM OF THE ELECTRIC CURRENT–VOLTAGE HYSTERESIS LOOP WITH INCREASING OXYGEN DEFICIENCY IN LANTHANUM-CALCIUM MANGANITE

The hysteresis of the current-voltage characteristics in metal–manganite–metal heterostructures is investigated. Based on the spatial-temporal distribution of the oxygen-vacancy concentration in the lanthanum-calcium manganite film, the relationship between the electric field frequency corresponding to the maximum of the hysteresis loop area and the initial concentration of oxygen vacancies is established. It is shown that the accounting of the nonlinear dependence of the local resistance of the manganite on the oxygen-vacancy concentration affects the magnitude of the frequency of the maximum area and the value of the vacancy concentration associated with the end of the maximum shifting.

Keywords: hysteresis loop, oxygen deficiency, nonlinearity, lanthanum-calcium manganite

Fig. 1. Frequency $\omega_{\max} \sim 1/\gamma_1$ corresponding to the maximum of the positive area S (a) and frequency ω'_{\max} corresponding to the maximum of the negative area of the hysteresis loop S' (\bar{o}) vs the magnitude of the initial concentration of oxygen vacancies c_0 , with the values indicated by points; relationship between the local resistance ρ and the oxygen-vacancy concentration c is determined by the linear $\rho(c) = \alpha c$ (I) and nonlinear $\rho(c) = \alpha_1 \tanh(\alpha_2 c)$ (II) dependences. The solid line is approximation given by the function $\omega_{\max}(c_0) = a_1 \tanh[a_2(c_0 - a_3)] + a_4$, where I: $a_1 \approx 42$, $a_2 \approx 5.5$, $a_3 \approx 0.3$, $a_4 \approx 40$ for the positive loop area (a) and $a_1 \approx 40.8$, $a_2 \approx 6.6$, $a_3 \approx 0.28$, $a_4 \approx 40.7$ for the negative loop area (\bar{o}); II: $a_1 \approx 25$, $a_2 \approx 7$, $a_3 \approx 0.18$, $a_4 \approx 21$ for the positive loop area (a) and $a_1 \approx 9$, $a_2 \approx 18$, $a_3 \approx 0.12$, $a_4 \approx 13$ for the negative loop area (\bar{o})

Fig. 2. Spatial-temporal distribution of the oxygen-vacancy concentration during the first (a) and the second (\bar{o}) half-period of the applied signal for the case of $c_0 = 0.45$, $\gamma_1 = 0.022$. The arrows indicate the direction of the wave movement

PACS: 43.00.00, 63.20.-e, 61.72.-y

В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Ю.А. Паладян

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ФОНОННОЙ 1D-СВЕРХРЕШЕТКЕ

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

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2020 года

Исследованы особенности распространения акустических возбуждений через не-совершенную 1D-сверхрешетку. В рамках приближения виртуального кристалла (ПВК) выполнено численное моделирование зависимости ширины нижней запрещенной акустической зоны и удельного угла вращения плоскости поляризации упругой волны неидеального (разупорядоченного как по составу, так и по толщине слоев) двухподрешеточного 1D-фононного кристалла от концентрации структурных дефектов.

Ключевые слова: акустические возбуждения, неидеальный 1D-фононный кристалл, акустически активная среда, приближение виртуального кристалла

Введение

Исследования распространения звука в веществе на макро- и микроскопическом уровнях, составляющие предмет физической акустики [1,2], занимают сегодня видное место при решении многих прикладных задач. Таких, например, как снижение уровня нежелательных звуков (борьба с шумом), поиск способов выделения полезных звуковых сигналов, решение проблемы акустического обнаружения объектов (эхолот). В связи с этим важное место занимает разработка и совершенствование акустической техники, способной измерять соответствующие физические свойства с помощью звука, и создание новых акустических метаматериалов, позволяющих контролировать распространение звуковых волн в среде. Совершенствование техники эксперимента, развитие теоретических представлений расширяют диапазон частот акустических возбуждений и делают акустические методы незаменимыми в исследованиях структуры твердых тел.

В настоящее время имеется значительное число работ [3–8], посвященных расчетам спектров электромагнитных и акустических возбуждений в сверхрешетках. Эти расчеты основываются на использовании метода Т-матрицы и решении системы уравнений для коэффициентов разложения соответствующих полей в ряд Фурье. При нахождении конкретных физических характеристик (например, коэффициентов прохождения электромагнитного излучения, зонного спектра) осуществить точный расчет в общем случае не

представляется возможным, поэтому используются приближенные методы. Так, в работе [9] показано, что вблизи зоны Бриллюэна можно приближенно представить в аналитической форме зависимость соответствующих частот от блоховского волнового вектора. Заметим, что реальные акустические сверхрешетки – это неидеальные системы [10–12].

Распространенным методом расчета нормальных мод в неупорядоченных сверхрешетках со случайным распределением структурных дефектов по всему объему является ПВК, которое заключается [13–15] в замене конфигурационно зависимых параметров гамильтониана задачи на конфигурационно усредненные их значения. При исследовании [7,8] электромагнитных возбуждений неидеальных одномерных (1D) систем, содержащих инородные (дефектные) слои, распределенные случайным образом в объеме сверхрешетки, авторы данной работы применили развитый для идеальных сверхрешеток подход [9], с помощью которого соответствующие оптические характеристики неидеальных сверхрешеток получены [7,8] с использованием именно ПВК. Ниже при изучении акустических возбуждений в слоистой системе применяется приближение жесткой связи, которое, очевидно, справедливо для малых колебаний и предполагает отсутствие «проскальзываний» между слоями.

Особый интерес представляют исследования влияния пространственной дисперсии на распространение акустических возбуждений в кристаллических структурах, которая обуславливает акустическую активность (аналогично оптической активности [16]) таких сред (например, нецентросимметричных).

Заметим, что задача о нахождении нормальных упругих волн, необходимых для расчета характеристик пространственно диспергирующих 1D-сверхрешеток, к настоящему времени не решена. Тем не менее очевидно, что при толщинах слоев многослойника, значительно больших характерных масштабов пространственной дисперсии, расчет соответствующих величин может быть выполнен приближенно, если рассматривать вклад каждого слоя в акустическую активность как независимый. Это означает, что для нахождения исследуемого в настоящей работе удельного угла вращения $\varphi(\omega)$ плоскости поляризации достаточно знания лишь слоевых удельных углов вращения $\varphi_{n\alpha}(\omega)$ (ω – частота акустического возбуждения, n – номер элементарной ячейки 1D-сверхрешетки, α – номер слоя в этой ячейке) и концентрации инородных слоев (при их наличии).

В представленной работе развитый авторами ранее подход в рамках идеологии [16] перенесен на аналогичные расчеты характеристик акустических возбуждений, распространяющихся в несовершенном 1D-фононном кристалле – системе плоскопараллельных слоев с анизотропными (в отличие от исследованных в [17] массивов изотропных слоев) примесными слоями, отличающимися упругими характеристиками. Полученное выражение для $\varphi(\omega)$ позволяет осуществлять численное моделирование концентрационной зависимости акустической активности сложных одномерных неидеальных систем.

Теоретическая модель

Упругие волны в неидеальных 1D-сверхрешетках. Рассмотрим подробнее акустические возбуждения в 1D-неоднородной вдоль оси z слоистой среде, полученной в результате случайной замены слоев идеальной сверхрешетки инородными однородными одноосными примесными слоями. При этом «ячейки» трансформированной «сверхрешетки» отличаются от соответствующих ячеек идеальной системы как по составу, так и по толщине. В данном случае в точном смысле понятия нет ячеек (поскольку нарушена трансляционная инвариантность), однако сохраняется взаимно однозначное соответствие между слоями идеальной и неидеальной систем. В рамках представленной модели соответствующие характеристики вещества – плотность $\rho(z)$ и упругие модули $\hat{\Lambda}(z)$ – можно представить, применяя θ -функцию:

$$\rho(z) = \sum_{n,\alpha} \rho_{n\alpha} \theta_{n\alpha}(z), \quad \hat{\Lambda}(z) = \sum_{n,\alpha} \hat{\Lambda}_{n\alpha} \theta_{n\alpha}(z). \quad (1)$$

В дальнейшем удобно использовать величину $\hat{B}(z) = \hat{\Lambda}(z)/\rho(z)$, которую можно записать аналогично (1) в следующей форме:

$$\hat{B}(z) = \sum_{n,\alpha} \hat{B}_{n\alpha} \theta_{n\alpha}(z), \quad \hat{B}_{n\alpha} \equiv \frac{\hat{\Lambda}_{n\alpha}}{\rho_{n\alpha}}, \quad (2)$$

где

$$\theta_{n\alpha}(z) = \theta \left[z - (n-1)d - \left(\sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj} - a_{n\alpha} \right) \right] - \theta \left[z - (n-1)d - \sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj} \right]. \quad (3)$$

Здесь $\rho_{n\alpha}$, $\hat{\Lambda}_{n\alpha}$ и $a_{n\alpha}$ – соответственно слоевые характеристики (плотность вещества и модули упругости) и толщина слоя, причем n – номер «ячейки», α – номер элемента «ячейки».

Простейшим приближением, позволяющим выявлять особенности и трансформацию спектра элементарных возбуждений, обусловленные наличием в исследуемой системе дефектных слоев, является ПВК. Это приближение дает возможность получить спектр акустических возбуждений в зависимости от концентрации дефектов в неидеальной 1D-сверхрешетке в результате конфигурационного усреднения соответствующих параметров гамильтониана задачи. Процедура усреднения «преобразует» исследуемую неидеальную систему в так называемый виртуальный кристалл, в котором восстановлена трансляционная симметрия.

В отличие от идеальной сверхрешетки в случае несовершенного 1D-фононного кристалла с варьируемыми составом и толщиной слоев тензор $\hat{B}_{n\alpha}$ и величина $a_{n\alpha}$ являются конфигурационно зависимыми. При использовании случайных величин $\eta_{n\alpha}^v$ они представимы в виде

$$\hat{B}_{n\alpha} = \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \hat{B}_{\alpha}^{v(\alpha)} \eta_{Cn\alpha}^{v(\alpha)}, \quad a_{n\alpha} = \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_{\alpha}^{\mu(\alpha)} \eta_{Tn\alpha}^{\mu(\alpha)}, \quad (4)$$

причем $\eta_{Cn\alpha}^v = 1$, если в узле $(n\alpha)$ 1D-кристалла находится слой $v(\alpha)$ -го сорта; $\eta_{Cn\alpha}^v = 0$ – в ином случае; $\eta_{Tn\alpha}^{\mu} = 1$, если в узле $(n\alpha)$ находится слой $\mu(\alpha)$ -й толщины; $\eta_{Tn\alpha}^{\mu} = 0$ – в ином случае. В дальнейшем полагаем, что эти факторы разупорядочения независимы друг от друга. После применения в соответствии с ПВК (аналогично квазичастичному подходу [14,16]) процедуры конфигурационного усреднения (обозначенной угловыми скобками) из (4) следует, что

$$\langle \hat{B}_{n\alpha} \rangle = \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \hat{B}_{\alpha}^{v(\alpha)} C_{C\alpha}^{v(\alpha)}, \quad \langle a_{n\alpha} \rangle = \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_{\alpha}^{\mu(\alpha)} C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}. \quad (5)$$

Здесь $C_{C\alpha}^v$, $C_{T\alpha}^{\mu}$ – концентрации примесного слоя v - и μ -го сортов соответственно по составу (нижний индекс C) или по толщине (нижний индекс T) в α -й подрешетке; $\sum_{v(\alpha)} C_{C\alpha}^{v(\alpha)} = 1$; $\sum_{\mu(\alpha)} C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} = 1$. Как и в случае неидеальной

сверхрешетки задача нахождения фоновых характеристик сводится к соответствующей задаче для «виртуального кристалла», слоевые характеристики которого характеризуются величинами $\hat{B}_{\alpha}^{v(\alpha)}$ с толщинами слоев $a_{\alpha} \left(\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \} \right)$ и периодом ячеек $d \left(\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \} \right)$ (фигурные скобки содержат совокупность переменных $C_{C\alpha}^v$, $C_{T\alpha}^{\mu}$ для различных значений v , μ). В указанном подходе соответствующие величины (спектр, ширина щели и т.д.) являются функциями концентрации инородных слоев $C_{C(T)\alpha}^{v(\alpha)}$.

Акустически активные неидеальные 1D-кристаллические решетки.

Рассмотрим распространение линейно поляризованного акустического возбуждения вдоль слоевой акустической оси, перпендикулярной плоскостям слоев исследуемой неидеальной сверхрешетки. При этом полагаем, что в данной слоистой структуре все акустические оси параллельны друг другу. В соответствии с феноменологическим подходом [18–20] угол поворота плоскости поляризации акустической волны в неидеальной топологически упорядоченной 1D-сверхрешетке, состоящей из N элементарных ячеек, описывается следующим выражением:

$$\varphi(\omega) = \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \varphi_{n\alpha}(\omega) a_{n\alpha}. \quad (6)$$

где $a_{n\alpha}$ и $\varphi_{n\alpha}(\omega)$ – конфигурационно зависимые соответственно толщина α -го слоя n -й элементарной ячейки и удельный угол вращения плоскости поляризации акустической волны частоты ω ; σ – число слоев элементарной ячейки.

Полагаем, что количество ячеек N достаточно велико (чтобы можно было проводить конфигурационное усреднение). По аналогии с предыдущим раз-делом для конфигурационно зависимых величин $\varphi_{n\alpha}(\omega)$ и $a_{n\alpha}$ получаем сле-дующие выражения:

$$\varphi_{n\alpha}(\omega) = \sum_{\mu(\alpha)}^{r(\alpha)} \varphi_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) \eta_{Cn\alpha}^{\mu(\alpha)}, \quad a_{n\alpha} = \sum_{v(\alpha)}^{s(\alpha)} a_{\alpha}^{v(\alpha)} \eta_{Tn\alpha}^{v(\alpha)}. \quad (7)$$

После выполнения процедуры конфигурационного усреднения находим угол вращения плоскости поляризации упругой волны в неидеальной 1D-сверхрешетке:

$$\begin{aligned} \langle \varphi(\omega) \rangle = N \left[\sum_{\alpha=1}^{\sigma} \varphi_{\alpha}^{(1)}(\omega) a_{\alpha}^{(1)} + a_{\alpha}^{(1)} \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \Delta \varphi_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) C_{C\alpha}^{\mu(\alpha)} + \varphi_{\alpha}^{(1)} \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \Delta a_{\alpha}^{v(\alpha)} C_{T\alpha}^{v(\alpha)} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu(\alpha)=1}^{r(\alpha)} \sum_{v(\alpha)=1}^{s(\alpha)} \Delta \varphi_{\alpha}^{\mu(\alpha)}(\omega) \Delta a_{\alpha}^{v(\alpha)} C_{C\alpha}^{\mu(\alpha)} C_{T\alpha}^{v(\alpha)} \right], \quad (8) \end{aligned}$$

где $\Delta \varphi_{\alpha}^{\mu(\alpha)} = \varphi_{\alpha}^{\mu(\alpha)} - \varphi_{\alpha}^{(1)}$; $\Delta a_{\alpha}^{v(\alpha)} = a_{\alpha}^{v(\alpha)} - a_{\alpha}^{(1)}$; $C_{C\alpha}^{\mu(\alpha)}$, $C_{T\alpha}^{v(\alpha)}$ – концентрации слоев-дефектов, отличных от слоев базового вещества соответственно по составу и толщине. Первое слагаемое в (8) соответствует углу вращения плоскости поляризации акустической волны идеальной 1D-сверхрешетки, составленной из слоев (1)-го сорта (это вещество полагаем базовым). Второе слагаемое обусловлено разупорядочением сверхрешетки по составу – оно обращается в нуль при отсутствии вариации состава. Третье слагаемое от-ражает разупорядочение по толщине (при его отсутствии это слагаемое об-ращается в нуль). Последнее слагаемое обусловлено одновременным разупорядочением сверхрешетки и по составу, и по толщине слоев. Отсутствие хотя бы одного из разупорядочений приводит к обращению в нуль четверто-го слагаемого (8). Каждое из четырех слагаемых (8) имеет смысл угла вра-щения, приходящегося на одну элементарную ячейку. Эти углы, в отличие от удельного угла $\varphi_{n\alpha}^{\mu(\alpha),v(\alpha)}$ (который измеряется в градусах на единицу длины) имеют размерность «градус».

2. Результаты и их обсуждение

Зависимость величины запрещенной зоны исследуемой сверхрешетки от концентрации примесных слоев. Рассмотрим распространение упругой монохроматической волны с блоховским вектором $\mathbf{K} = (0, 0, K)$ в полученном в результате конфигурационного усреднения 1D-фононном «виртуальном кристалле» – идеальной системе с периодом решетки d . Таким образом, $\rho(z) = \rho(z + d)$, $a_{n\alpha} \equiv a_{\alpha}$, $\rho_{n\alpha} \equiv \rho_{\alpha}$ (аналогичные равенства выполняются и относительно тензора $\hat{\Lambda}$). После несложных вычислений получим следую-

щую систему уравнений для фурье-амплитуд $U_K^m(g)$ поля упругих смещений [18]:

$$\omega^2 U_K^i(g) = \sum_{g'} \left[B_{izzm}(g-g')(K+g')^2 - iA_{izm}(g-g')(K+g') \right] U_K^m(g'), \quad (9)$$

где $g = \frac{2\pi}{d}p$ ($p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) – векторы соответствующей обратной решетки. Легко показать, что для случая 1D-сверхрешетки с характеристиками слоев, удовлетворяющими (9), тензор $A_{izm}(g)$ обращается в нуль. Фурье-образ тензора \hat{B} , который получен с использованием выражения (9), имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{B}(p) = & -\frac{i}{2\pi p} \sum_{\alpha, \nu(\alpha)} \hat{B}_\alpha^{\nu(\alpha)} C_{C\alpha}^{\nu(\alpha)} \left\{ \exp \left[i \frac{2\pi}{d \left(\{C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}\} \right)} p \sum_{j=1}^{\alpha} a_j \left(\{C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}\} \right) \right] - \right. \\ & \left. - \exp \left[i \frac{2\pi}{d \left(\{C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}\} \right)} p \left(\sum_{j=1}^{\alpha} a_j \left(\{C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}\} \right) - a_\alpha \left(\{C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)}\} \right) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

При наличии примесных одноосных слоев при выборе \mathbf{K} вдоль оси симметрии $\mathbf{K} = (0, 0, K)$ отличны от нуля следующие компоненты тензора $\hat{B}(p)$ [19]: $B_{zzzz}(p)$, $B_{xzzx}(p) = B_{yzzp}(p)$. В этом случае происходит продольно-поперечное расщепление фононного возбуждения, и система уравнений (10) распадается на две независимые подсистемы. Первая, которая содержит лишь величины B_{zzzz} , описывает распространение продольных звуковых возбуждений, а вторая, в которой фигурирует лишь $B_{xzzx} = B_{yzzp}$, описывает поперечные возбуждения. Очевидно, что такое расщепление оказалось возможным, благодаря выбору геометрии задачи.

Законы дисперсии соответствующих акустических возбуждений определяются бесконечной системой уравнений, которая в общем случае (для произвольных K) решается с помощью приближенных численных методов (аналогично нахождению экситон-поляритонных возбуждений в диэлектрических сверхрешетках [3]). Тем не менее, как будет показано ниже, для значений волнового вектора K , близких к границе зоны Бриллюэна ($\left| K - \frac{2\pi}{d} \right| \approx K$), зависимость $\omega = \omega(K)$ можно записать в аналитической форме. Действительно, из (6) видно, что в этом случае наибольшими являются величины $U_K^i(g)$ для g с $p = 0, -1$ при выполнении условия $\omega^2 \approx K^2 B_{\parallel, \perp}^{(0)}$ (аналогично (6.1.23) в [7]). Здесь $B_{\parallel, \perp}^{(0)} \equiv B_{zzzz, xzzx}(p=0)$, $B_{\parallel, \perp}^{(-1)} \equiv B_{zzzz, xzzx}(p=-1)$ – фурье-коэффициенты [19]. Оставляя в системе (9) только слагаемые, соответствующие резонансу указанных плоских волн, $p = 0, -1$, получаем следующий закон дисперсии акустических возбуждений:

$$\omega_{\pm, \parallel, \perp}^2 \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right) = K^2 \left[B_{\parallel, \perp}^{(0)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right) \pm B_{\parallel, \perp}^{(-1)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right) \right]. \quad (11)$$

При изучении особенностей распространения акустических возбуждений важной для физических приложений величиной является ширина запрещенной зоны $\Delta\omega = |\omega_+ - \omega_-|$. Корни уравнения (11) ω_+ , ω_- определяют границы спектральной полосы: при частотах $\omega_-(K) < \omega < \omega_+(K)$ корни комплексные (запрещенная зона), при этом акустические волны – затухающие (брэгговское отражение), область частот $\omega < \omega_-$, $\omega > \omega_+$ соответствует распространяющимся волнам. В исследуемом случае согласно (11) ширина нижней запрещенной зоны

$$\frac{\Delta\omega \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right)}{\omega} = \left| \sqrt{1 + \left| B_{\parallel, \perp}^{(-1)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right) \right| / B_{\parallel, \perp}^{(0)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right)} - \sqrt{1 - \left| B_{\parallel, \perp}^{(-1)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right) \right| / B_{\parallel, \perp}^{(0)} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right)} \right|. \quad (12)$$

Величины $B_{\parallel, \perp}^{0, -1} \left(\left\{ C_{C\alpha}^{v(\alpha)} \right\}, \left\{ C_{T\alpha}^{\mu(\alpha)} \right\} \right)$, зависящие от концентрации инородных (по отношению к идеальной сверхрешетке) слоев, определяются количеством подрешеток и такими характеристиками материала, как коэффициенты Ламэ λ , μ (для однородных систем), плотность ρ вещества и коэффициенты упругости (для одноосной подсистемы). Поэтому концентрационное поведение запрещенной зоны $\Delta\omega$ может быть весьма разнообразным в зависимости от соответствующих параметров задачи.

Численное моделирование выполним для конкретного случая системы, в которой варьируется лишь вторая подрешетка как по составу, так и по толщине. Причем в данном двухподрешеточном 1D-фононном кристалле первая подрешетка – слои дюралюминия (с модулем Юнга $E_1 = 70$ ГПа, коэффициентом Пуассона $\sigma_1 = 0.31$ и плотностью $\rho_1 = 2800$ кг/м³), вторая подрешетка – слои целлулоида ($E_2^{(1)} = 1.9$ ГПа, $\sigma_2^{(1)} = 0.39$, $\rho_2^{(1)} = 1400$ кг/м³). В качестве примесных по составу вторая подрешетка содержит одноосные слои α -кварца с концентрацией C_C . Поскольку эта подрешетка варьируется также и по толщине, усредненный период исследуемого 1D-фононного кристалла имеет вид

$$d(C_T) = a_1 \left[1 + \frac{a_2^{(1)}}{a_1} + \left(\frac{a_2^{(2)}}{a_1} - \frac{a_2^{(1)}}{a_1} \right) C_T \right], \quad (13)$$

где a_1 – толщина слоев первой подрешетки, $a_2^{(1)}$ – толщина слоев второй подрешетки идеальной сверхрешетки, $a_2^{(2)}$ – толщина примесных слоев второй подрешетки с концентрацией C_T .

Подробный расчет на основе соотношения (10) приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned}
 B_{\parallel,\perp}^{(0)} &= \frac{a_1}{d(C_T)} \left[B_{(\parallel,\perp)1} - B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} - \left(B_{(\parallel,\perp)2}^{(2)} - B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} \right) C_C^{(2)} \right], \\
 B_{\parallel,\perp}^{(-1)} &= \frac{1}{\pi} \left\{ B_{(\parallel,\perp)1} + \left[B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} + \left(B_{(\parallel,\perp)2}^{(2)} - B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} \right) C_C^{(2)} \right]^2 - \right. \\
 &\quad \left. - 2B_{(\parallel,\perp)1} \left[B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} + \left(B_{(\parallel,\perp)2}^{(2)} - B_{(\parallel,\perp)2}^{(1)} \right) C_C^{(2)} \right] \right\}^{1/2} \sin \frac{\pi a_1}{d(C_T)}.
 \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь согласно [19] $B_{(\parallel)1} = \frac{E_1(1-\sigma_1)}{\rho_1(1+\sigma_1)(1-2\sigma_1)}$, $B_{(\perp)1} = \frac{E_1}{2\rho_1(1+\sigma_1)}$,
 $B_{(\parallel)2}^{(1)} = \frac{E_2^{(1)}(1-\sigma_2^{(1)})}{\rho_2^{(1)}(1+\sigma_2^{(1)})(1-2\sigma_2^{(1)})}$, $B_{(\perp)2}^{(1)} = \frac{E_2^{(1)}}{2\rho_2^{(1)}(1+\sigma_2^{(1)})}$, а для одноосных примес-
 ных слоев в соответствие с (5) $B_{(\parallel)2}^{(2)} \equiv B_{(zzzz)2}^{(2)} = \frac{\Lambda_{(zzzz)2}^{(2)}}{\rho_2^{(2)}}$, $B_{(\perp)2}^{(2)} \equiv B_{(xzzx)2}^{(2)} = \frac{\Lambda_{(xzzx)2}^{(2)}}{\rho_2^{(2)}}$.

Рассмотрим особенности зависимости приведенной ширины щели $\Delta\omega/\omega$ исследуемой сверхрешетки от концентрации примесных слоев при вариации их по составу и по толщине во второй подрешетке. В этом случае зависимость $\Delta\omega(C_C, C_T)/\omega$ представлена на рис. 1. Анализ поведения поверхностей $\Delta\omega(C_C, C_T)/\omega$ показывает, что при конкретных параметрах задачи и величинах концентрации примесных слоев значения $\Delta\omega$ существенно различны.

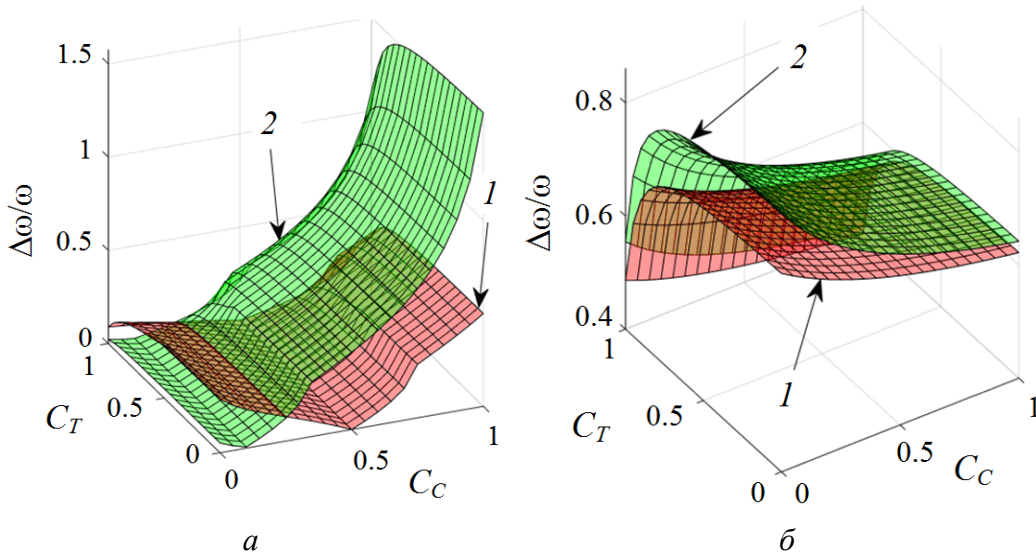


Рис. 1. Зависимость величины приведенной запрещенной зоны $\Delta\omega/\omega$ исследуемой сверхрешетки от концентрации примесных слоев при вариации их по составу C_C и по толщине C_T : *a* – при $a_2^{(1)}/a_1 = 5$, $a_2^{(2)}/a_1 = 0.1$; *б* – при $a_2^{(1)}/a_1 = 10$, $a_2^{(2)}/a_1 = 0.5$; поверхности 1 и 2 соответствуют продольной и поперечной модам

Для определенных C_C , C_T значения ширины щели $\Delta\omega$ велики, т.е. многослойная система является акустически слабопроницаемой, а для других значений концентрации структурных дефектов величина $\Delta\omega$ (в рамках используемой модели) мала. Причем она обращается в нуль лишь при определенном значении C_C и произвольных C_T , следовательно, акустические возбуждения определенной частоты проходят беспрепятственно через многослойники с соответствующими характеристиками материала.

Моделирование концентрационной зависимости удельного угла вращения неидеального 1D-многослойника. На основе приведенной выше теории рассмотрим конкретную модельную двухподрешеточную систему, состоящую из слоев парателлурита – первая подрешетка и слоев α -кварца – вторая подрешетка, которая варьируется как по составу (с замещением на слои парателлурита, концентрация такого рода дефектов C_C), так и по толщине (концентрация таких дефектов C_T). Полагаем, что в идеальном случае толщина слоев обеих подрешеток одинаковая. Учтем также, что удельное вращение плоскости поляризации упругой волны $\varphi_1^{(1)} = \varphi_2^{(2)}$ в направлении акустической оси в слоях парателлурита составляет 913 deg/cm при 30 МГц, что более чем в 8000 раз превышает ту же величину в слоях α -кварца в направлении оси [21,22], благодаря более сильной анизотропии упругих свойств и меньшей скорости упругих волн в кристалле парателлурита [21] по сравнению с кварцем. Отсюда следует, что в выражении (8) $\Delta\varphi_1^{(1)} = 0$, $\Delta\varphi_2^{(1)} = 0$, $\Delta\varphi_2^{(2)} = \varphi_2^{(2)} - \varphi_2^{(1)} \simeq \varphi_2^{(2)}$. В результате несложных расчетов получена концентрационная зависимость угла вращения плоскости поляризации упругой волны в исследуемой неидеальной 1D-сверхрешетке:

$$\Phi(\omega, C_C, C_T) \equiv \langle \varphi(\omega) \rangle / N a_1^{(1)} = \varphi_1^{(1)}(\omega) \left[1 + C_C + C_C C_T \left(a_2^{(2)} / a_1^{(1)} - a_2^{(1)} / a_1^{(1)} \right) \right]. \quad (15)$$

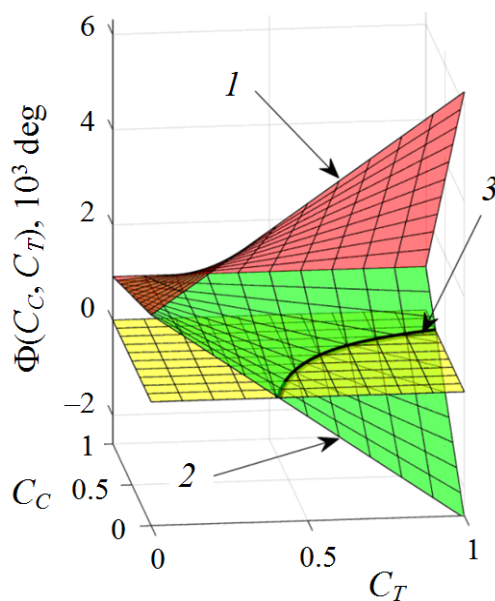


Рис. 2. Концентрационная зависимость угла вращения плоскости поляризации $\Phi(C_C, C_T)$ упругой волны в неидеальной 1D-сверхрешетке: 1 – $a_2^{(2)} / a_1^{(1)} - a_2^{(1)} / a_1^{(1)} > 0$; 2 – $a_2^{(2)} / a_1^{(1)} - a_2^{(1)} / a_1^{(1)} < 0$; 3 – линия нулей функции $\Phi(C_C, C_T)$

На рис. 2 представлены соответствующие поверхности $\Phi(C_C, C_T)$ при конкретных значениях параметров: $a_2^{(1)}/a_1^{(1)} = 5$, $a_2^{(2)}/a_1^{(1)} = 0.1$.

Нули функции концентрационной зависимости. Представляет интерес исследование нулей концентрационной функции $\Phi(C_C, C_T)$, т.е. получение условия отсутствия акустической активности исследуемой фоновой структуры. В общем случае (8) такое исследование сложно. Рассмотрим представленный в предыдущем разделе вариант двухподрешеточной сверхрешетки, в которой разупорядочена (и по составу, и по толщине) только вторая подрешетка. Из соотношения (15) следует, что $\Phi(C_C, C_T) = 0$ на кривой, лежащей в концентрационной плоскости (C_C, C_T) . Очевидно, физический смысл имеют лишь области (C_C, C_T) , ограниченные плоскостью квадрата: $(C_C, C_T) \in (0, 1)$. Линия нулей $\Phi(C_C, C_T) = 0$ попадает в указанный квадрат (рис. 3) при значениях параметров $a_2^{(2)}/a_1^{(1)}$, $a_2^{(1)}/a_1^{(1)}$, удовлетворяющих соотношению $1 > C_T > 2a_1^{(1)}/(a_2^{(1)} - a_2^{(2)})$.

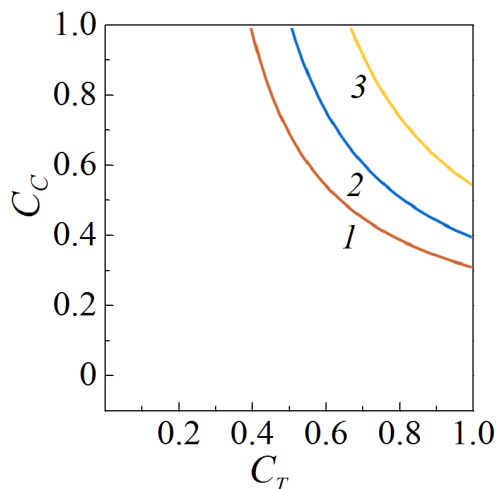


Рис. 3. Нули функции $\Phi(C_C, C_T)$ концентрационной зависимости акустической волны в неидеальной 1D-фоновой структуре. При этом $a_2^{(1)}/a_1^{(1)} = 5$, а отношение $a_2^{(2)}/a_1^{(1)}$ принимает значения 0.1 (для случая 1), 1 (2), 2 (3)

Из выполненных выше расчетов следует, что при определенных значениях толщины слоев изучаемой фоновой структуры величина угла вращения плоскости поляризации $\Phi(C_C, C_T)$ упругой волны не только обращается в нуль (т.е. структура перестает быть акустически активной), но и становится отрицательной (т.е. направление вращения плоскости поляризации меняется на противоположное, см. рис. 2).

Заключение

В работе проведено исследование зависимости ширины запрещенной зоны $\Delta\omega$ и угла вращения $\Phi(\omega)$ плоскости поляризации упругой волны в неидеальной 1D-сверхрешетке от концентрации структурных дефектов при вариации слоев системы по составу и толщине. Показано, что концентрационное поведение этих величин зависит от конкретных параметров сверхрешетки, поляризации акустических волн, а также от отношения величин

$a_2^{(2)} / a_1^{(1)}$, $a_2^{(1)} / a_1^{(1)}$, которые определяют и условие отсутствия акустической активности исследуемой сверхрешетки. Отметим, что на одной и той же частоте звуковой волны для одной и той же сверхрешетки не обязательно найдутся такие значения концентраций C_C , C_T , при которых поперечная и/или продольная моды удовлетворяют условию $\Delta\omega = 0$. Как показано на рис. 1, это условие выполняется лишь для определенной области значений C_C .

Выполненное в работе исследование зависимости ширины нижайшей запрещенной акустической зоны и угла вращения плоскости поляризации упругой волны неидеальных 1D-сверхрешеток от концентрации примесных слоев может оказаться полезным при конструировании акустических композитных материалов, используемых при различных режимах эксплуатации.

1. Л.М. Бреховских, Волны в слоистых средах, Наука, Москва (1973).
2. S. Zhang, C. Xia, N. Fang, Phys. Rev. Lett. **106**, 024301 (2011).
3. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, Princeton University Press (2008).
4. В.Ф. Шабанов, С.Я. Ветров, А.В. Шабанов, Оптика реальных фотонных кристаллов, СО РАН, Новосибирск (2005).
5. А.М. Косевич, Письма в ЖЭТФ **74**, 633 (2001).
6. J.B. Pendry, Jensen Li, New J. Phys. **10**, 115032 (2008).
7. V. Rumyantsev, S. Fedorov, E. Shtaerman, Superlattices Microstruct. **47**, 29 (2010).
8. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, in: Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications. Chapter 8, W.L. Dahl (ed.), Nova Science Publishers, Inc., NY (2011).
9. А. Яриу, П. Юх, Оптические волны в кристаллах, Мир, Москва (1987).
10. Feng-Ming Li, Yue-Sheng Wang, Int. J. Solids Struct. **42**, 6457 (2005).
11. A.-Li Chen, Yue-Sheng Wang, Physica. **B392**, 369 (2007).
12. Zhi-Zhong Yan, Chuanzeng Zhang, Yue-Sheng Wang, Wave Motion **47**, 409 (2010).
13. R.H. Parmenter, Phys. Rev. **97**, 587 (1955).
14. Дж. Займан, Модели беспорядка, Мир, Москва (1982).
15. T.G. Dargan, R.B. Capaz, Koiler Belita, Braz. J. Phys. **27/A**, 299 (1997).
16. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Оптика и спектроскопия **110**, 799 (2011).
17. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, К.В. Гуменник, Акустический журнал **60**, 327 (2014).
18. А.М. Косевич, Физическая механика реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1981).
19. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллофизики, Наука, Москва (1975).
20. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, Мир, Москва (1967).
21. А.Ф. Крячко, А.Р. Бестугин, О.В. Шакин, Системы синхронизации, формирования и обработки сигналов № 4, 12 (2017).
22. A.S. Pine, J. Acoust. Soc. Am. **49**, 1026 (1971).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, Yu.A. Paladyan

STUDY OF ACOUSTIC EXCITATIONS IN A NON-IDEAL PHONON 1D-SUPERLATTICE

The specific features of propagation of acoustic excitations through an imperfect 1D-superlattice are studied. Within the frameworks of virtual crystal approximation прибли-

жения (VCA), structural defect concentration dependence of the width of the lowest forbidden acoustic zone an specific angle of rotation of the polarization plane of an elastic wave of a non-ideal (disordered both in the composition and the layer thickness) two-sublattice 1D-phonon crystal is modeled.

Keywords: acoustic excitations, non-ideal 1D-phonon crystal, active acoustic medium, virtual crystal approximation

Fig. 1. Concentration dependence of reduced forbidden zone of the studied superlattice $\Delta\omega/\omega$ when the doping layers differ in composition C_C and in thickness C_T : a – at $a_2^{(1)}/a_1 = 5$, $a_2^{(2)}/a_1 = 0.1$; b – at $a_2^{(1)}/a_1 = 10$, $a_2^{(2)}/a_1 = 0.5$; surfaces 1 and 2 are related to the longitudinal and transversal modes, respectively

Fig. 2. Concentration dependence of the rotation angle of the polarization plane $\Phi(C_C, C_T)$ for an elastic wave in a non-ideal 1D-superlattice: 1 – $a_2^{(2)}/a_1^{(1)} - a_2^{(1)}/a_1^{(1)} > 0$; 2 – $a_2^{(2)}/a_1^{(1)} - a_2^{(1)}/a_1^{(1)} < 0$; 3 – zero line of function $\Phi(C_C, C_T)$

Fig. 3. Zeroes of $\Phi(C_C, C_T)$ concentration dependence of an acoustic wave in a non-ideal 1D-phonon structure. Here $a_2^{(1)}/a_1^{(1)} = 5$, ratio $a_2^{(2)}/a_1^{(1)}$ is equal to 0.1 (case 1), 1 (2), 2 (3)

PACS: 72.20.-i, 72.10.-d, 07.35.+k, 72.80.-r

Л.А. Сайпулаева¹, А.В. Тебеньков², М.М. Гаджиалиев¹,
Т.Н. Эфендиева¹, Н.В. Мельникова², А.Н. Бабушкин²,
А.И. Риль³, С.Ф. Маренкин^{3,4}, В.С. Захвалинский⁵

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ CdAs_2

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

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

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

⁵Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

Статья поступила в редакцию 3 декабря 2020 года

Приведены результаты барических исследований электросопротивления в диарсениде кадмия. В диапазоне давлений от 16 до 50 GPa диарсенид кадмия испытывает два структурных изменения, которые полностью обратимы и воспроизводятся при последующих циклах приложения давлений.

Ключевые слова: высокие давления, электросопротивление, фазовые переходы, монокристаллы, полупроводник

Введение

Между кадмием и мышьяком возможно образование четырех соединений Cd_3As_2 , CdAs_2 , CdAs и CdAs_4 . Первые два образуются при обычных давлениях. Фаза CdAs существует при высоких давлениях. Наиболее ранние работы по исследованию системы кадмий–мышьяк приведены в [1]. Методом дифференциального термического анализа был установлен фазовый переход для CdAs_2 при $P \sim 6$ GPa. В работах [2,3] давление перехода определено как центр петли гистерезиса между прямым и обратным переходами и составило 5.5 GPa. Максимальное давление, прикладываемое к образцу, в указанных работах не превышало 9 GPa. Осталась невыясненной структура новой фазы высокого давления, известно лишь, что это переход полупроводник–полупроводник и что он полностью обратим при снятии давления.

В данной статье представлены результаты исследования сопротивления в n -CdAs₂ в условиях влияния высокого давления до 50 GPa.

Методика исследования электросопротивления

Монокристаллы диарсенида кадмия были получены методом направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена [4].

Электросопротивление образца измеряли при высоком давлении по следующей схеме. Прикладывали постоянное напряжение на контактах ячейки высокого давления, в которую был помещен образец. После того, как стабилизировалось значение тока, протекающего через ячейку, оценивали величину электрического сопротивления (при атмосферном давлении). Далее повышали давление от $P \sim 16$ GPa до максимального $P \sim 50$ GPa. При каждом значении увеличивающейся нагрузки образец выдерживали некоторое время перед тем, как провести измерение, дожидаясь стабилизации тока. Затем при последующем постепенном снижении давления до исходного также проводили оценку электросопротивления. Давления до 50 GPa создавали в камерах высокого давления (КВД) с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД. Принцип создания давлений до 50 GPa, технические характеристики и градуировка КВД описаны в деталях в работах [5–7].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Барическая зависимость электросопротивления диарсенида кадмия в полулогарифмических координатах представлена на рисунке. На графике показаны два полных цикла повышения и снижения давления для одного и того же образца. Циклирование давления необходимо для отслеживания обратимости наблюдаемых изменений, так как почти всегда присутствует некоторый гистерезис между значениями электросопротивления при увеличении и уменьшении давления. Гистерезис обусловлен изменением толщины образца во время нагрузки в результате компактизации порошка частичного экструдирования из зоны контакта наковален. Второй и последующие циклы имеют намного меньшую (по сравнению с первым циклом) по ширине петлю гистерезиса и не изменяются с ростом количества циклов.

Для большинства полупроводников, если не происходят фазовые переходы, должна наблюдаться почти линейная зависимость логарифма сопротивления от прикладываемой нагрузки [8]. Подобное можно наблюдать и в случае CdAs₂ (см. рисунок).

На графике для первого цикла повышения давления с некоторым приближением можно выделить три участка, где наблюдаются монотонные за-

висимости, близкие к линейной, с границами P , GPa: 16–28, 30–38 и 42–50. Кривая, соответствующая снижению давления, также разбивается на три линейных участка, но уже с другими границами P , GPa: 16–22, 22–38 и 38–50. Подобный гистерезис по давлению наблюдается во многих соединениях и связан, вероятно, с существованием метастабильных состояний при декомпрессии. Ветвь повторного нагружения качественно повторяет график первого цикла нагружения, за исключением небольшого смещения давлений разделения на линейные участки.

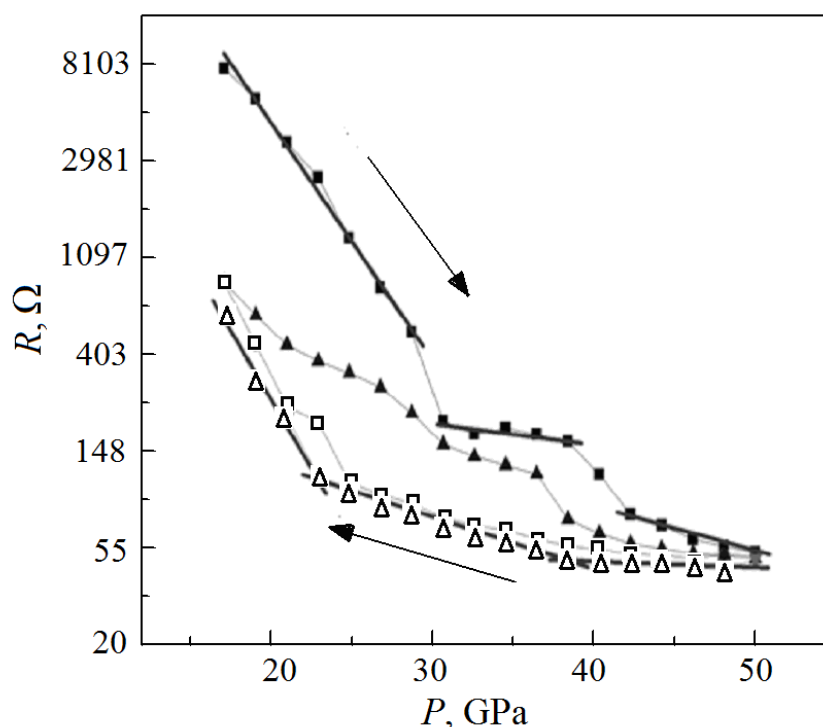


Рис. Барическая зависимость электросопротивления CdAs_2 и ее линейная аппроксимация: ■, □ и ▲, △ – соответственно 1-й и 2-й циклы повышения (зачерненные значки) и понижения (незачерненные) давления

В диапазоне $P = 16\text{--}50$ GPa диарсенид кадмия испытывает два структурных изменения, которые полностью обратимы и воспроизводятся при последующих циклах приложения давлений. О природе и характере данных изменений пока говорить сложно, поскольку нет возможности отличить структурные изменения от, например, перестройки электронных конфигураций атомов. С ростом давления электросопротивление CdAs_2 уменьшается на три порядка, и соединение переходит в состояние с высокой проводимостью, вызванное или малой шириной запрещенной зоны, или появлением большого числа донорных уровней в запрещенной зоне и увеличением количества носителей заряда. Значения ширины запрещенной зоны и энергии

активации донорного уровня в CdAs_2 составили соответственно 1 и 0.02 eV. Изучение нелегированных образцов $n\text{-CdAs}_2$ показало, что в запрещенной зоне имеются один мелкий донорный уровень с энергией $\varepsilon_{1c} \leq 0.02$ eV и два глубоких с $\varepsilon_{2c} = 0.26$ eV, $\varepsilon_{3c} = 0.42$ eV (индекс c означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости).

Предварительные данные еще не позволяют говорить о металлизации, так как сопротивление образца при $P = 50$ GPa остается выше сопротивления короткозамкнутых наковален.

Выводы

Представленные зависимости свидетельствуют о том, что в диапазоне давлений от 16 до 50 GPa в диарсениде кадмия происходят два структурных изменения, которые полностью обратимы и воспроизводятся при последующих циклах приложения давлений. Природу и характер этих изменений пока рано обсуждать. Электросопротивление CdAs_2 с ростом давления уменьшается на три порядка, и соединение переходит в состояние с высокой проводимостью.

1. J.B. Clark, K.-J. Range, Zeitschrift für Naturforschung **B30**, 688 (1975).
2. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, С.Ф. Маренкин, А.Н. Бабушкин, Физика и техника полупроводников **43**, 730 (2009).
3. А.Ю. Моллаев, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский, Инженерная физика № 2, 6 (2005).
4. С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов, Неорганические материалы **33**, 1439 (1997).
5. 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).
6. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
7. A.N. Babushkin, High Press. Res. **6**, 349 (1992).
8. К. Зеегер, Физика полупроводников, Мир, Москва (1977).

L.A. Saypulaeva, A.V. Teben'kov, M.M. Gadjialiev,
T.N. Efendieva, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin,
A.I. Ril, S.F. Marenkin, V.S. Zakhvalinskii

BARIC DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL RESISTANCE OF CdAs_2

The results of the baric studies for electrical resistance in cadmium diarsenide are presented. In the pressure range from 16 to 50 GPa, cadmium diarsenide undergoes by two completely reversible structural changes, which are reproduced during the subsequent cycles of the pressure treatment.

Keywords: high pressures, electrical resistance, phase transitions, single crystals, semiconductor

Fig. Baric dependence of the electrical resistance of CdAs_2 and its linear approximation:
■, □ and ▲, △ are the 1st and 2nd cycles of increasing (blackened) and lowering (open) pressure, respectively

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

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

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ИТТРИЕМ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ θ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 8 октября 2020 года

Представлены результаты исследования влияния легирования диоксидом циркония ZrO_2 , стабилизированным оксидом иттрия (3 mol% Y_2O_3) ($Z3Y$), на структуру и свойства керамики на основе $\theta-Al_2O_3$. Изучены фазовый состав порошков и структура керамики системы Al_2O_3-Z3Y в зависимости от количества легирующей примеси $Z3Y$. Исследованы три серии керамических образцов, изготовленных при температурах 1450, 1500 и 1550 °С. Определен режим получения плотной корундовой керамики на основе нанопорошков $\theta-Al_2O_3$, соответствующий температуре спекания 1550 °С с выдержкой в течение 2 h. Установлено, что физико-механические свойства керамики $Al_2O_3 + Z3Y$ имеют немонотонный характер и зависят от концентрации стабилизированного диоксида циркония. Максимальные значения физико-механических характеристик достигаются при концентрации легирующего элемента 10 wt%.

Ключевые слова: θ -оксид алюминия, диоксид циркония, нанопорошки, керамика, физико-механические свойства, структура, фазовый состав

Введение

В последние годы керамика занимает ведущее место среди материалов, используемых во многих областях техники, промышленности и медицины. Из всех керамических материалов наиболее широкое распространение получила керамика на основе оксидов алюминия. Она активно применяется в строительстве и промышленности в качестве теплоизоляционных материалов, которые устойчивы к действию коррозионных сред и не выделяют вредных веществ в процессе эксплуатации [1]. В машиностроении корундовая керамика используется для создания огнеупорных и термостойких деталей машин, а в медицине – в качестве материала для создания зубных имплантатов [2].

Благодаря таким физико-механическим свойствам корундовой керамики, как высокая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность и химическая стойкость, обусловлено широкое применение данного материала. Для керамики на основе α -оксида алюминия характерна

высокая температура спекания, которая для чистого корунда составляет 1700–1800°C, а в присутствии эвтектических добавок – 1550–1650°C [3,4]. Высокие температуры спекания и полиморфизм (существует восемь метастабильных модификаций оксида алюминия) являются определенной научно-технологической проблемой, инициирующей постоянный интерес к вопросам оптимизации технологии получения алюминиевых керамик при одновременном повышении уровня их физико-механических свойств.

Полиморфизм алюмооксидной системы заключается в существовании двух стабильных состояний (кристаллических $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), между которыми находится ряд промежуточных метастабильных фаз, образующихся в процессе термической эволюции алюмооксидной системы (рис. 1).

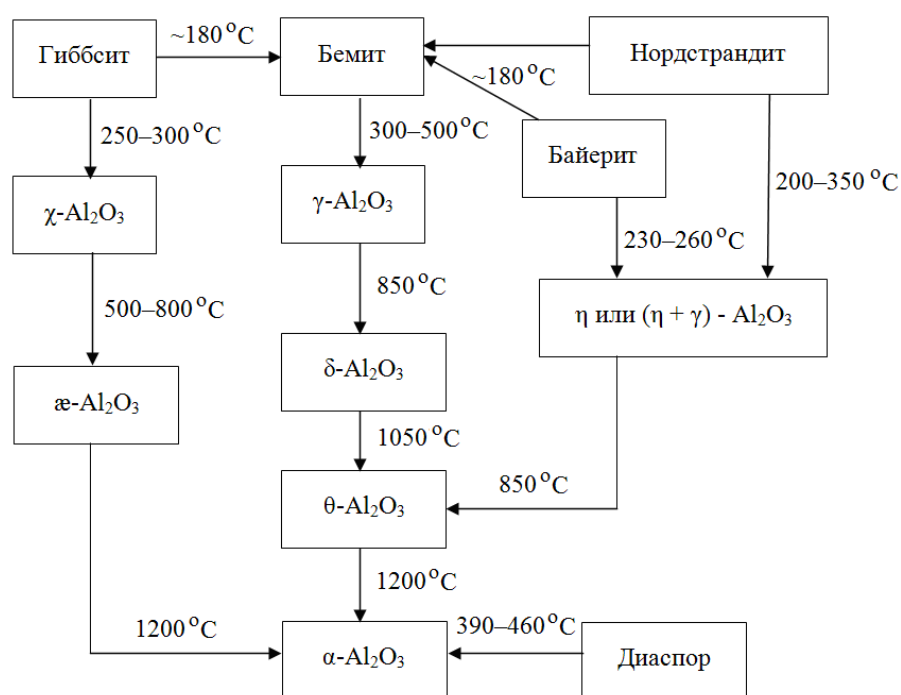


Рис. 1. Схема фазовых превращений в алюмооксидной системе [4]

Имеется несколько точек зрения на природу метастабильных модификаций, так как этот вопрос остается важным в проблеме низкотемпературного полиморфизма. Ряд авторов [5,6] считают, что первопричиной образования метастабильных фаз является наличие примесных ионов в структуре материала (OH^{1-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.), удаление которых при термической обработке «дестабилизирует» метастабильное состояние.

Наряду с этим в работах [7–10] было выдвинуто предположение о влиянии размера частиц на процесс зарождения и существования метастабильных фаз. Полная энергия кристаллов в случае малых частиц меньше, чем у более крупных частиц в стабильном состоянии. В пользу данного предположения говорят факты получения метастабильных фаз при дроблении крупных порошковых материалов, а также их существование в тонких плен-

ках [6]. Но некоторые исследователи считают, что теория поверхностной энергии не может в полной мере объяснить образование метастабильных фаз, и выдвинули предположение о роли в механизме их зарождения микро-доменов и мартенситного перехода [11].

Крайне важную роль в качестве структурообразующего фактора играет структурная вода. Большие размеры кристаллов гидроксида алюминия объясняются наличием в его структуре воды в виде координационно-связанных гидроксогрупп ОН. В связи с этим представляет интерес оценка величины областей когерентного рассеяния в разных алюмооксидных фазах. Размеры частиц d_{CSR} в этих областях приведены в таблице.

Таблица

Размеры частиц d_{CSR} в областях когерентного рассеяния в различных фазах Al_2O_3

Фазы Al_2O_3	d_{CSR} , nm
$Al(OH)_3$	23
$\gamma-Al_2O_3$	8
$\theta-Al_2O_3$	12
$\alpha-Al_2O_3$	55

Термическая обработка вызывает гидроксilaцию $Al(OH)_3$, уменьшение размеров кристаллов и образование промежуточных метастабильных фаз оксида алюминия [12].

Учитывая приведенные данные, можно заключить, что одним из способов повышения конкурентоспособности корундовой керамики может служить использование в качестве исходного сырья метастабильного $\theta-Al_2O_3$, легированного стабилизированным диоксидом циркония. Модификация $\theta-Al_2O_3$ как сырье для получения корундовой керамики мало изучена ввиду ее метастабильного состояния, низкой плотности и большой пористости [13] в сравнении с термодинамически стабильной модификацией $\alpha-Al_2O_3$ [14].

Следует отметить тот факт, что $\theta-Al_2O_3$ обладает повышенной реакционной способностью по сравнению со стабильными фазами, чем объясняется особое внимание к изучению метастабильных модификаций Al_2O_3 . В связи с этим твердые растворы на основе Z3Y ввиду более низкой температуры спекания [15,16] и более высокой плотности представляют интерес в качестве легирующей добавки для Al_2O_3 -систем. Экспериментальные результаты авторского коллектива, полученные в исследованиях композитных материалов с использованием циркониевого твердого раствора системы Z3Y [17], дают основания полагать, что добавка Z3Y в $\theta-Al_2O_3$ позволит снизить температуру спекания корундовой керамики, повысить ее плотность и другие физико-механические свойства.

Цель настоящей работы – изучение структурообразования и свойств керамики на основе метастабильной модификации $\theta-Al_2O_3$, легированного стабилизированным диоксидом циркония Z3Y.

1. Материалы и методы исследования

Порошки для исследования были получены методом совместного химического осаждения из раствора солей хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлористого циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и азотнокислого иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ при комнатной температуре. Данный метод позволяет достигать большей степени дисперсности и гомогенности нанопорошковой системы в сравнении с механическим смешиванием [18]. Прокаливание порошков проводили на воздухе при температурах 1000, 1200 и 1300°C с выдержкой в течение 2 h. Порошки имели состав Al_2O_3 (различных модификаций) + $n\text{Z3Y}$, где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$.

Порошки компактировали в стальных пресс-формах методом одноосного прессования при давлении 20 МПа, затем компакты подвергали обработке высоким (400 МПа) гидростатическим давлением и спекали на воздухе при температурах 1450, 1500, 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Полученные керамические образцы имели вид балок с размерами $4 \times 4 \times 40 \text{ mm}$.

Исследование фазового состава порошков и керамик осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с представлением результатов в оцифрованном виде. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AXIS ANG 220. Твердость по Виккерсу измеряли на установке ТП-7Р-1 с нагрузкой от 5 до 20 kgf с шагом в 2.5 kgf в 3-кратной повторности. Прочность изучали методом 4-точечного изгиба в 3-кратной повторности на установке промышленного производства T-Series Materials Testing Machine H50K-T (Tinius Olsen). Исследование структуры поверхности проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV.

2. Результаты и их обсуждение

Порошки. Для определения фазового состава порошковых смесей исследовали системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Z3Y}$, содержащие минимальную (1%) и максимальную (15%) добавки Z3Y. Порошки подвергали отжигу на воздухе при температуре 1000°C с выдержкой в течение 2 h. Дифрактограммы порошков составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 15\%$) приведены на рис. 2. Методом РСА установлено, что порошковые смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$), отожженные при температуре 1000°C, имеют трехфазную структуру: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагональный (Т) ZrO_2 .

Наличие кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и моноклинной $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз оксида алюминия объясняется тем, что при термической обработке $\text{Al}(\text{OH})_3$, который представляет собой смесь байерита $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и нордстрандита $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, происходит перекристаллизация кристаллической решетки через два промежуточных состояния:

1) в интервале 180–250°C из $\text{Al}(\text{OH})_3$ удаляется 0.5 молекулы H_2O и частично образуется бемит, а при полной дегидратации (300–500°C) – низкотемпературный кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При дальнейшем повышении температуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и т.д.;

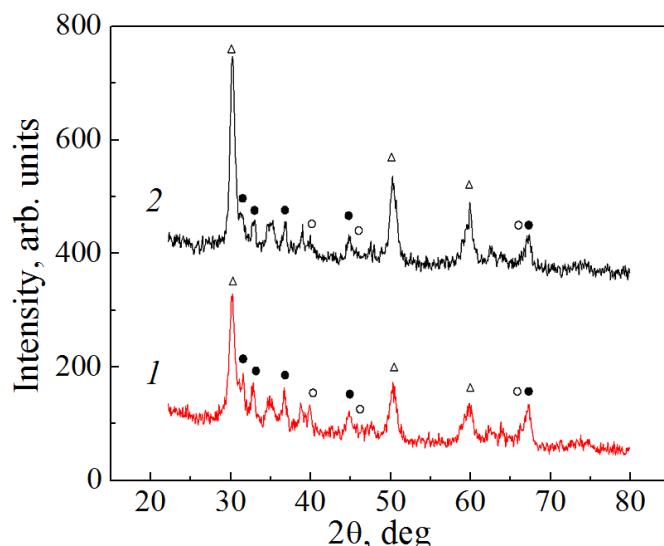


Рис. 2. Дифрактограммы порошковых смесей $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ZrO}_2$ (кривая 1) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ZrO}_2$ (кривая 2), отожженных при 1000°C ; \circ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, \bullet – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Δ – ZrO_2 (Т)

2) в интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$ из $\text{Al}(\text{OH})_3$ удаляется 1.5 молекулы H_2O и образуются η -фаза Al_2O_3 и 1 молекула H_2O , а при полной дегидратации – моноклинный $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

Поскольку соотношение ионных радиусов ($\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ и $\text{Zr}^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$) составляет $\sim 69\%$, наличие тетрагонального диоксида циркония как свободной фазы даже при его минимальном (1%) количестве указывает на отсутствие образования раствора замещения в системе Al_2O_3 и ZrO_2 и фиксирует образование порошка указанного композиционного состава. Присутствие 1% ZrO_2 объясняется сильной рассеивающей способностью диоксида циркония.

Для определения температуры фазового перехода исследовали порошки составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), отожженные при температурах 1200 и 1300°C . Дифрактограммы порошковых смесей составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 0, 5\%$) приведены на рис. 3. Как видно, в порошках без добавки ZrO_2 фазовый переход в стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) осуществился при 1200°C (кривая 1), в то время как с добавкой 5% ZrO_2 при этой же температуре такой переход не произошел, и порошок остался 3-фазным (кривая 2). В этом порошке фазовый переход обнаружен при 1300°C (кривая 3). Подобная картина наблюдается во всех порошках составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$, где $n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$.

Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что добавление диоксида циркония в порошки оксида алюминия задерживает процесс фазовых превращений и повышает температуру перехода метастабильного оксида алюминия в стабильное состояние $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: для систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$) фазовый переход соответствует температуре 1300°C , а для $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{ZrO}_2$ – температуре 1200°C .

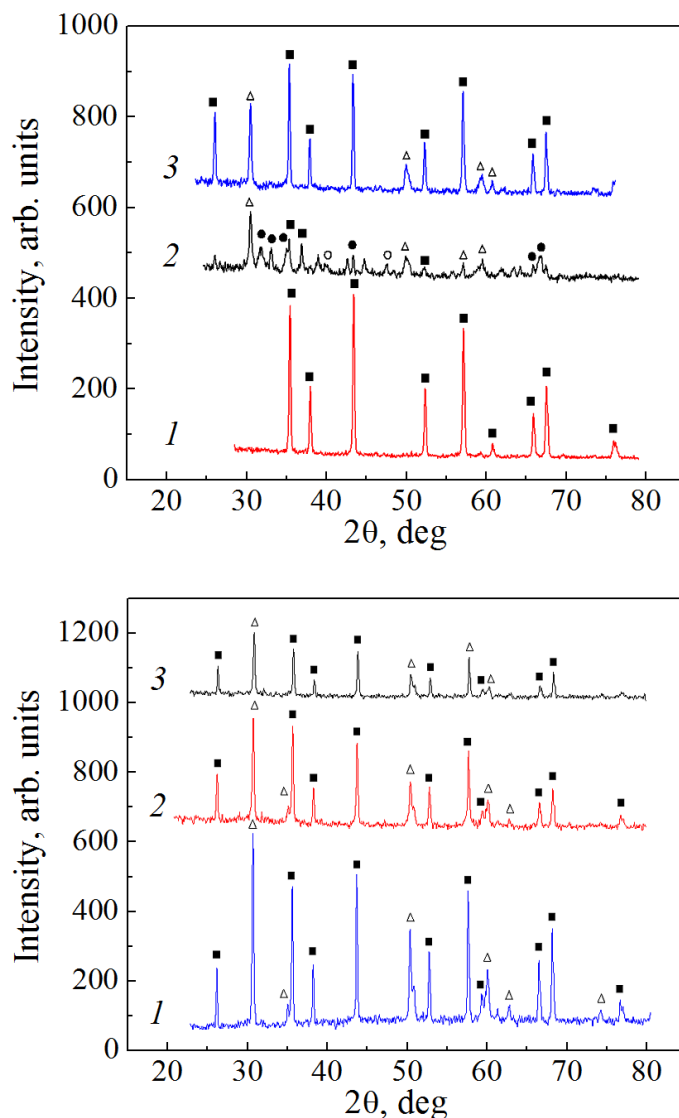


Рис. 3. Дифрактограммы порошковых смесей: 1 – Al_2O_3 + 0% Z3Y (1200°C), 2 – Al_2O_3 + 5% Z3Y (1200°C), 3 – Al_2O_3 + 5% Z3Y (1300°C); ■ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ○ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ● – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, △ – Z3Y (T)

Рис. 4. Дифрактограммы керамических материалов состава Al_2O_3 + 10% Z3Y, спеченных при разных температурах, °C: 1 – 1550, 2 – 1500, 3 – 1450; ■ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, △ – Z3Y (T)

Керамика. Образцы системы Al_2O_3 + $n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 5, 10, 15$ wt%) были изготовлены при температурах 1450, 1500 и 1550°C на основе трехфазных порошков указанных составов, отожженных на воздухе при 1000°C. Полученный материал представляет собой двухфазную композитную керамику, включающую матрицу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наполнитель Z3Y.

На рис. 4 приведены дифрактограммы керамики состава Al_2O_3 + 10% Z3Y, спеченной при указанных температурах, которые отражают типовые особенности керамик системы Al_2O_3 + $n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 5, 10, 15$ wt%).

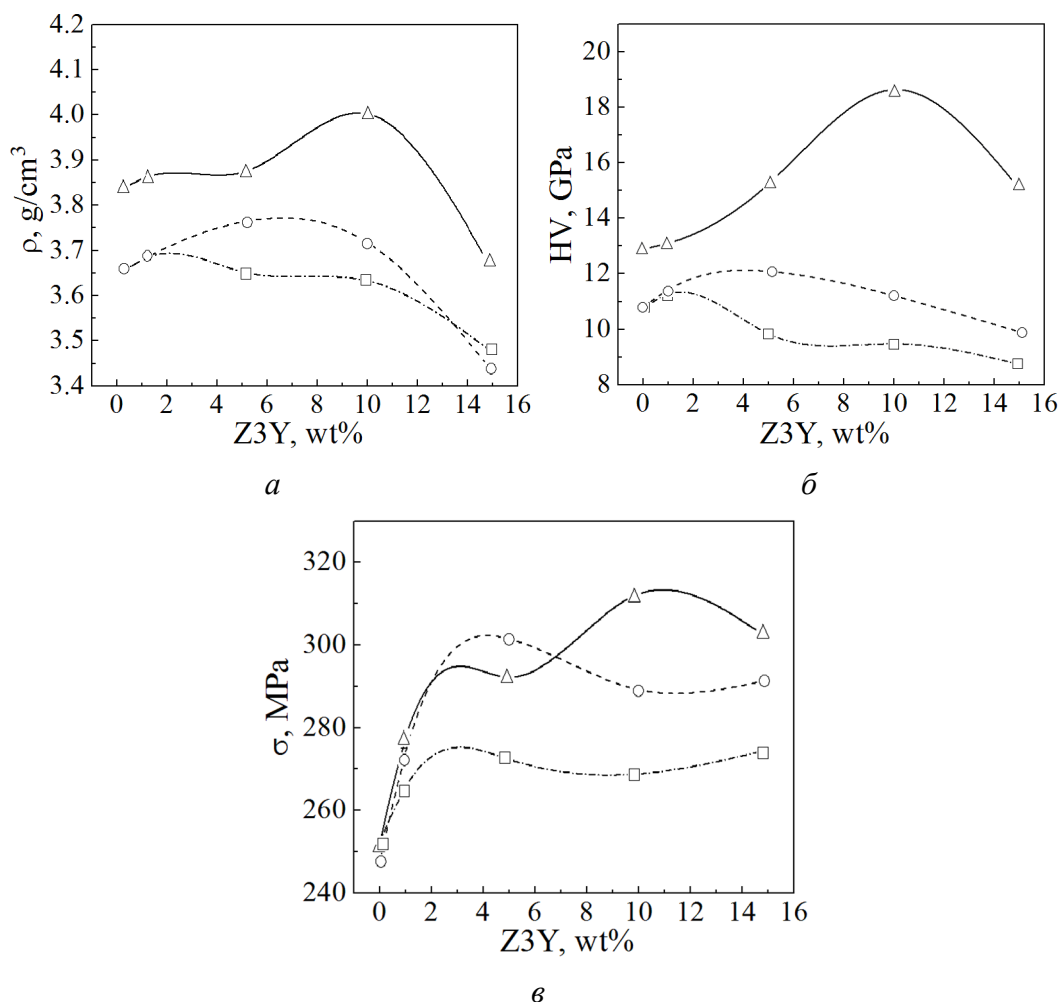


Рис. 5. Зависимости от концентрации диоксида циркония плотности (а), твердости (б) и прочности (в) алюмоциркониевой керамики, полученной при разных температурах спекания, °С: □ – 1450, ○ – 1500, △ – 1550

Физико-механические свойства композитной керамики изменяются в зависимости от концентрации ZrO₂ и температуры спекания. Влияние разных концентраций диоксида циркония при разных температурах спекания на плотность исследуемой керамики показано на рис. 5,а. Максимальное значение (4.04 g/cm³) плотности спеченной керамики было достигнуто при концентрации диоксида циркония 10% и температуре спекания 1550°C (2 h), что составляет 96.3% от теоретической плотности (4.19 g/cm³) алюмоциркониевого композита.

Для сравнения была изготовлена керамика на основе двухфазного порошка α -Al₂O₃ + n ZrO₂ ($n = 0, 1, 5, 10, 15$ wt%), отожженного при температуре 1300°C в течение 2 h. Спекание проходило при температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Плотность керамики изменялась в диапазоне от 2.05 до 2.84 g/cm³, а пористость – в диапазоне от 35 до 50%, что свидетельствует о преимуществе использования метастабильных фаз оксида алюминия для получения плотной корундовой керамики при температурах спекания 1450–1550°C.

Результаты исследования твердости керамических образцов приведены на рис. 5,б. Как видно, в зависимости от концентрации Z3Y и температуры спекания твердость HV керамики изменяется в диапазоне от 8 до 19.5 GPa. Максимальная ее величина соответствует концентрации Z3Y 10% и температуре спекания 1550°C.

Влияние концентрации диоксида циркония и температуры спекания на прочность исследуемой керамики показано на рис. 5,в. Представленные кривые свидетельствуют, что максимального значения (315 МПа) достигают образцы, легированные 10 и 15% Z3Y и спеченные при 1550°C, а также легированные 5% Z3Y и спеченные при 1500°C. С увеличением концентрации диоксида циркония до 5% происходит значительный рост прочности керамических образцов, а при дальнейшем повышении содержания Z3Y она значительно не изменяется.

Микроструктура полученной керамики. На рис. 6 приведены изображения микроструктуры поверхности образцов составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 10, 15\%$), полученных на воздухе при температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Данные СЭМ иллюстрируют наличие диоксида циркония на границах зерен оксида алюминия. Вероятно, на этапе спекания керамики по границам зерен оксида алюминия происходит распределение диоксида циркония, что приводит к образованию композитной матрицы с его включениями в межзеренном пространстве (рис. 6,а).

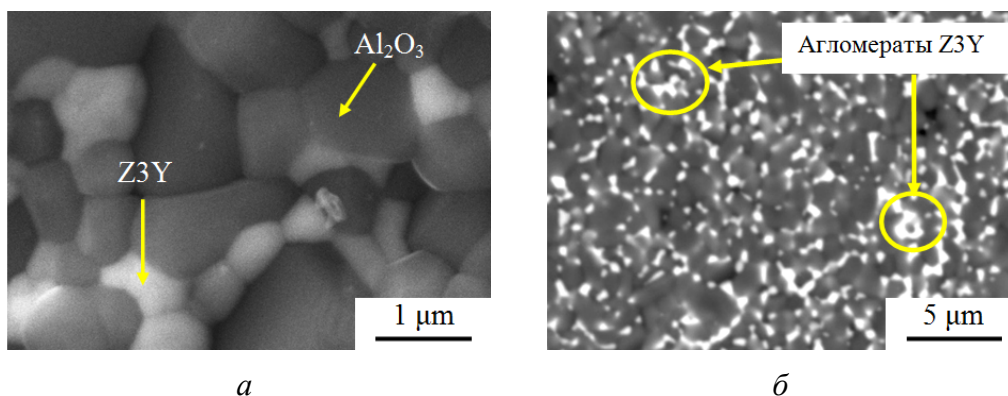


Рис. 6. Структура поверхности керамических образцов, спеченных при температуре 1550°C: а – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Z3Y}$, б – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{Z3Y}$

Исходя из поведения физико-механических характеристик исследуемых керамик (см. рис. 5), можно предположить, что при малых количествах добавки легирующего элемента Z3Y ($n = 1\text{--}5\%$) он равномерно заполняет межзеренное пространство, образуя демпфирующую прослойку, наличие которой способствует повышению устойчивости композитной керамики к механическим воздействиям, росту плотности и уменьшению пористости. При концентрации диоксида циркония $n \geq 10\%$ происходит его агломерация (размер агломератов до 1.5 μm), что приводит к снижению степени спекаемости керамики.

Заполняя межзеренное пространство, диоксид циркония препятствует росту зерен оксида алюминия, о чем свидетельствует их эффективный размер d_{eff} . Для $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{ Z3Y}$ $d_{\text{eff}} = 3.5\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$, при увеличении количества диоксида циркония до 5% $d_{\text{eff}} = 0.8\text{--}2 \text{ }\mu\text{m}$, а при концентрации ZrO_2 $n = 10\%$ $d_{\text{eff}} = 1\text{--}1.8 \text{ }\mu\text{m}$. При повышении концентрации диоксида циркония до 15% эффективный размер зерен Al_2O_3 не уменьшается и составляет $0.8\text{--}1.6 \text{ }\mu\text{m}$.

Таким образом, в алюмооксидной керамике $d_{\text{eff}} = 3.5\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$, а при добавлении легирующего элемента в виде диоксида циркония величина d_{eff} уменьшается в два раза. В это же время эффективный размер зерен диоксида циркония увеличивается с ростом его концентрации в алюмооксидной матрице. В керамике состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ средний размер зерен диоксида циркония составляет $0.2\text{--}0.3 \text{ }\mu\text{m}$, а при его концентрации $n = 10\%$ d_{eff} увеличивается до $0.5\text{--}0.75 \text{ }\mu\text{m}$ (рис. 6,а).

Приведенные данные говорят о том, что при добавлении в алюмооксидную керамику до 10% диоксида циркония снижется разнотернистость керамического композитного материала, зерна диоксида циркония равномерно распределяются по границам зерен оксида алюминия и, как следствие, улучшаются его физико-механические свойства.

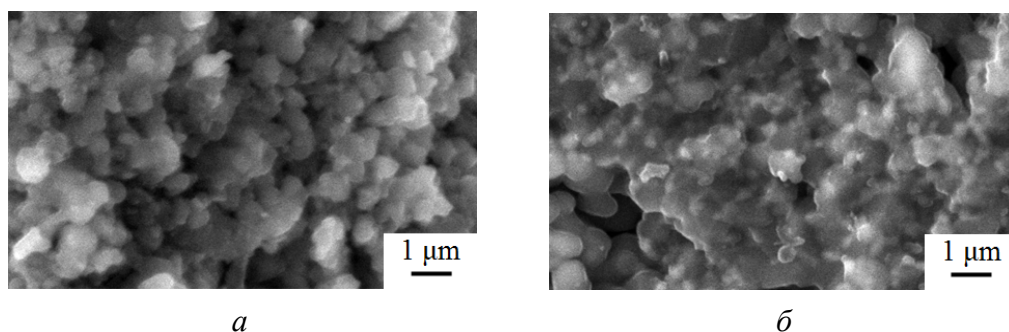


Рис. 7. Структура поверхности излома керамики составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Z3Y}$ (б), спеченной при температуре 1550°C

В алюмоциркониевой керамике, легированной 15% Z3Y, наблюдается ухудшение физико-механических характеристик. На рис. 6,б представлена структура поверхности керамики составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ Z3Y}$. При такой концентрации легирующего элемента происходит образование агломератов, которые заполняют межзеренное пространство, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемой керамики.

Важной характеристикой керамики является структура излома. Как видно из рис. 7, излом алюмоциркониевой керамики состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 5, 10\%$) имеет интеркристаллитный характер и не изменяется при повышении концентрации Z3Y. Отмечается уплотнение структуры алюмоциркониевой керамики, что сопровождается повышением ее физико-механических свойств.

Для изучения влияния температуры спекания на структуру композитной керамики исследовали образцы, содержащие 5% Z3Y (рис. 8).

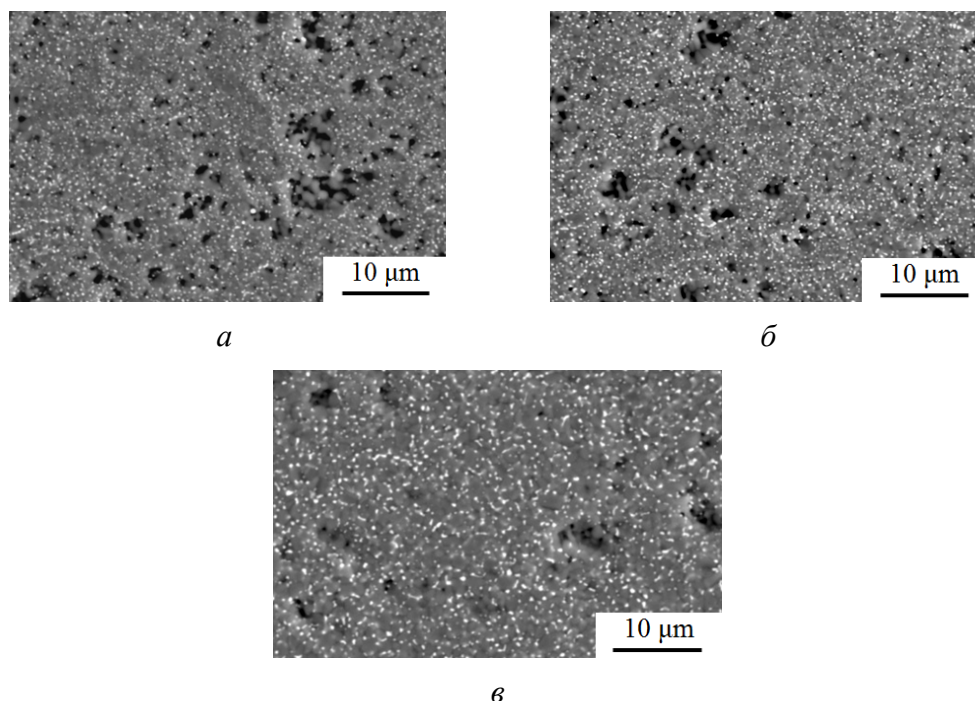


Рис. 8. Структура поверхности образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ в зависимости от температуры спекания, °C: *а* – 1450, *б* – 1500, *в* – 1550

При температуре спекания, равной 1450°C, наблюдается большое количество поверхностных пор разного размера и формы (рис. 8,*а*). Плотность керамики, полученной при 1500°C, $\rho = 3.68 \text{ g/cm}^3$ (рис. 8,*б*). При повышении температуры спекания до 1550°C наблюдаются значительное уменьшение количества поверхностных пор и увеличение плотности керамики ρ до 3.90 g/cm^3 (рис. 8,*в*).

Выводы

1. Методом совместного химического осаждения получен композитный порошок составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$, где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$.
2. Установлено, что максимальные величины физико-механических характеристик ($\rho = 4.04 \text{ g/cm}^3$, $\text{HV} = 19.5 \text{ GPa}$, $\sigma = 315 \text{ MPa}$) достигаются в керамике на основе порошка из метастабильного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, отожженного при 1000°C, спеченного при температуре 1550°C в течение 2 h и легированного 10 wt% ZrO₂. При этом зависимости ρ , HV и σ носят немонотонный характер.
3. Зафиксирован факт задержки фазового перехода в порошках из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии ZrO₂.
4. Изучена структура поверхности и вид излома композитной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$. Излом композитной алюмоциркониевой керамики имеет интеркристаллитный характер и не изменяется при повышении концентрации ZrO₂.
5. Методом СЭМ показано равномерное распределение зерен ZrO₂ по границам зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образование большого количества агломератов при 15% ZrO₂, вызывающих ухудшение механических характеристик алюмоциркониевой керамики.

1. И.А. Рыбьев, Строительное материаловедение, Высшая школа, Москва (2004).
2. M.M.S. Wahsh, R.M. Khattab, M. Awaad, Materials & Design **41**, 31 (2012).
3. В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов и др., в кн.: Керамика из высокоогнеупорных окислов, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский (ред.), Металлургия, Москва (1997).
4. И.Л. Кнунянц, Химическая энциклопедия. Т. 1, Советская энциклопедия, Москва (1988).
5. N.T. Mc Devitt, D.L. Braun, J. Am. Ceram. Soc. **47**, 622 (1964).
6. J.E. Bailey, P.M. Bills, D.A. Lewis, Trans. J. Br. Ceram. Soc. **74**, 25 (1975).
7. R.C. Garvie, J. Phys. Chem. **69**, 1238 (1965).
8. Ю.М. Полежаев, Жур. Физ. Хим. **41**, 2958 (1976).
9. В.П. Чалый, Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства), Наукова думка, Киев (1972).
10. R. Naumann, K. Koekuke, Thermochim. Acta **64**, 15 (1983).
11. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, J. Am. Ceram. Soc. **57**, 97 (1971).
12. Г.Д. Чукин, Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций, Типография Паладин, ООО «Принта», Москва (2010).
13. И.А. Троицкий, В.А. Железнов, Металлургия алюминия, Металлургия, Москва (1984).
14. Пат. RU2626004C1 Российская Федерация, МПК⁷ В 01 J 37/08, В 01 J 21/04, В 82 В 3/00, С 01 F 7/02. Способ получения оксида алюминия, Г.А. Зенковец, А.А. Шутитов, Д.А. Яценко, С.В. Цибуля; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – № 2016132023/08; заявл. 03.08.2016; опубл. 21.07.2017.
15. Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, ФТВД **27**, № 2, 118 (2017).
16. С.В. Матренин, А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, Е.В. Золотарева, Известия ТПУ **317**, № 3, 24 (2010).
17. Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, И.К. Носолев, Г.К. Волкова, Сборник научных материалов Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова № 17 (2019), с. 97–98.
18. I. Danilenko, S. Prokhorenko, T. Konstantinova, L. Ahkozov, V. Burkhovetski, V. Glazunova, World Journal of Engineering **11**, 9 (2014).

A.V. Maletsky, T.Ye. Konstantinova, D.R. Belichko,
G.K. Volkova, V.V. Burkhovetskii, I.I. Brukhanova, G.N. Golovan'

EFFECT OF DOPING BY YTTRIUM-STABILIZED ZIRCONIA ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF THE CERAMICS BASED ON θ -ALUMINA

The results of the study of the effect of doping by zirconium dioxide (ZrO_2) stabilized by three molar percent of yttrium oxide (3 mol% Y_2O_3) (Z3Y) on the structure and the properties of ceramics based on θ -alumina ($\theta-Al_2O_3$) are presented. The phase composition of the powders and the structure of the Al_2O_3 –Z3Y ceramics system have been studied with respect to the amount of the dopant Z3Y. Three series of ceramic samples produced at temperatures of 1450, 1500, and 1550°C have been tested. The mode of obtaining dense

corundum ceramics based on the θ - Al_2O_3 nanopowders is derived that implies sintering at the temperature of 1550°C with holding for 2 h. It has been found that the physical and mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Z3Y}$ ceramics are non-monotonic and depending on the concentration of stabilized zirconia. The maximum values of the physical and mechanical characteristics are achieved at the doping element concentration of 10 wt%.

Keywords: θ -alumina, zirconium dioxide, nanopowders, ceramics, physical and mechanical properties, structure, phase composition

Fig. 1. Scheme of phase transformations in an alumina system [4]

Fig. 2. Diffractograms of powder blends $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ Z3Y}$ (curve 1) and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ Z3Y}$ (curve 2) annealed at 1000°C ; $\circ - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet - \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Delta - \text{Z3Y (T)}$

Fig. 3. Diffractograms of powder blends: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{ Z3Y}$ (1200°C), 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ (1200°C), 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ (1300°C); $\blacksquare - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\circ - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\bullet - \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Delta - \text{Z3Y (T)}$

Fig. 4. Diffractograms of ceramic materials $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Z3Y}$ sintered at varied temperature, $^\circ\text{C}$: 1 – 1550 , 2 – 1500 , 3 – 1450 ; $\blacksquare - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Delta - \text{Z3Y (T)}$

Fig. 5. Zirconia concentration dependences of density (a), hardness ($\bar{\sigma}$) and strength (σ) of alumina-zirconia ceramics produced at varied sintering temperature, $^\circ\text{C}$: $\square - 1450$, $\circ - 1500$, $\Delta - 1550$

Fig. 6. Surface structure of ceramic samples sintered at the temperature of 1550°C : $a - \text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Z3Y}$, $\bar{\sigma} - \text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ Z3Y}$

Fig. 7. Fracture surface structure of ceramic samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Z3Y}$ ($\bar{\sigma}$) sintered at the temperature of 1550°C

Fig. 8. Surface structure of the samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Z3Y}$ with respect to the sintering temperature, $^\circ\text{C}$: $a - 1450$, $\bar{\sigma} - 1500$, $\sigma - 1550$

PACS: 73.50.-h, 66.30.-h

Ю.М. Николаенко

ДИАГНОСТИКА КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ КИСЛОРОДНОГО
СОДЕРЖАНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$
РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ НА ПОДЛОЖКАХ NdGaO_3

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

Статья поступила в редакцию 12 января 2021 года

Рассмотрены особенности применения косвенного метода [1] для диагностики кислородного содержания (КС) в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) разной толщины. Показано, что метод обеспечивает достаточно высокое разрешение изменений КС в пленках толщиной $25 < d < 300$ нм, осуществляемых в рамках процедуры пошаговой термообработки пленочных структур. Метод позволил установить ряд особенностей кислородного транспорта, вызванных действием механического стресса вследствие рассогласования кристаллических параметров материалов пленки и подложки. Это относится к сильной зависимости коэффициента диффузии по толщине эпитаксиальных пленок и к эффекту «стабилизации» $\text{КС} \approx 3$ в пленках толщиной 25–75 нм во время их термообработки в газовой среде с избыточным парциальным давлением кислорода. Обсуждаются практическая польза метода и ограничения для его применения.

Ключевые слова: легированные манганиты, эпитаксиальные пленки, проводимость, кислородный индекс, метод оценки кислородного индекса в пленках

Известно, что легированные манганиты допускают варьирование КС по отношению к стехиометрическому составу в достаточно широких пределах в сторону как недостатка, так и избытка кислорода. При этом изменение КС рассматривается в качестве важного инструмента управления электрическими и магнитными характеристиками уже готовых образцов, в том числе в виде эпитаксиальных пленок, для которых существует целый ряд актуальных прикладных аспектов.

Основная проблема, связанная с развитием методов управления характеристиками пленок за счет варьирования КС, заключается в отсутствии прямых методов количественного контроля величины кислородного индекса. В частности, оценка КС с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490LV, дает слишком низкую точность. Из косвенных методов достаточно высокое разрешение обеспечивает метод, основанный на взаимозависимости КС с температурой двойного фазового перехода T_C – магнитного и перехода

металл–диэлектрик. При фиксированном уровне легирования материала LSMO-пленки ($x = 0.3$) метод позволил подробно характеризовать вариацию КС величиной кислородного индекса δ в пределах 0–0.072 [1].

Первоначально этот метод был разработан для монокристаллов [2], а затем адаптирован авторами работы [1] для контроля КС в пленке толщиной 100 nm. Модификация метода заключалась во введении количественной поправки, учитывающей заниженные на несколько процентов значения T_C в пленках по сравнению с монокристаллами. Калибровка диаграммы T_C – z ($z = x - 2\delta$) осуществлялась по абсолютному максимуму T_C , который достигался путем многоступенчатой процедуры термообработки пленочной структуры в кислородсодержащей газовой среде. В результате была получена последовательная картина изменения гальваномагнитных характеристик кислород-дефицитной пленки в зависимости от КС, а также установлен новый эффект, заключающийся в сильной зависимости коэффициента диффузии кислорода по толщине пленки [1].

Возникает вопрос, каким образом можно использовать данный метод оценки КС применительно к пленкам меньшей и большей толщины, а также в пленках с другим уровнем легирования. В случае кислородного дефицита пленок метод хорошо работает на уровне больше–меньше, но для количественной оценки величины δ требуется калибровка.

Дело в том, что абсолютный максимум T_C при $\delta = 0$ достигается в монокристаллах при $x = 0.33$ – 0.34 [3]. В работе [1] была изучена LSMO-пленка с $x = 0.3$, а максимум T_C достигался при небольшом избытке КС ($\delta \approx -0.017$). Эффект небольшого избытка КС известен как эффект «самодопирования», он приводит к повышению концентрации носителей заряда (дырок) и к росту T_C . Но избыток КС связан с образованием катион-дефицитных ячеек (грубых кристаллических дефектов). По этой причине зависимость $T_C(z)$ в случае избыточного КС становится немонотонной. После некоторого избытка КС величина T_C начинает снижаться, что хорошо фиксируется в эксперименте и является индикатором избыточного состояния. Поэтому для калибровки метода применительно к пленке заданной толщины, как и работе [1], можно использовать максимально достижимое значение T_C , которое в эксперименте выясняется путем вариации состава и КС.

Судя по литературным данным, максимальное значение T_C может зависеть от вида подложки. Наиболее актуальными для получения высококачественных эпитаксиальных пленок являются монокристаллические подложки на основе SrTiO_3 , NdGaO_3 и LaAlO_3 . Они характеризуются относительно малым рассогласованием кристаллических параметров, но вызывают механически напряженное состояние материала пленки.

Влияние механических напряжений, в том числе на температуру фазового перехода T_C в таких объектах, в течение длительного времени периодически изучалось в целом ряде работ. Но легированные манганиты представляют

собой многофакторные сильно коррелированные системы, сложные как для экспериментальных исследований, так и для количественного описания. По этой причине часть вопросов остается до конца невыясненными.

Известно, что и «растягивающие», и «сжимающие» плоскостные механические искажения всегда приводят к снижению T_C [4–8]. Известно также, что механические напряжения по толщине пленки распределены неравномерно. Они присутствуют на достаточно больших (до 300 nm) расстояниях от подложки, при этом наиболее значительные изменения наблюдаются в непосредственной близости от интерфейса пленка–подложка (рис. 1).

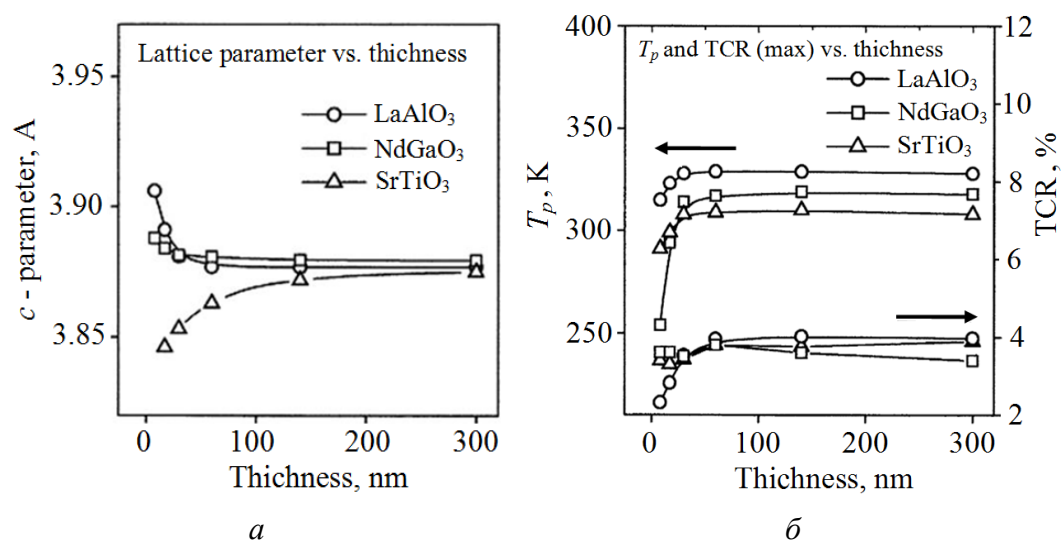


Рис. 1. Изменения кристаллического c -параметра (а), температуры фазового перехода металл–диэлектрик T_p^* и максимального значения температурного коэффициента сопротивления TCR (б) в зависимости от толщины d LSMO-пленок ($x = 0.3$), выращенных на трех видах подложек (рисунок из работы [8])

На рис. 1,а показана зависимость от толщины пленок кристаллического c -параметра LSMO-пленок ($x = 0.3$), выращенных на трех видах подложек. Соответствующие значения T_C пленок, которые демонстрируют влияние механического стресса в пленках разной толщины, приведены на рис. 1,б.

В тонких пленках толщиной $d < 30$ nm величина T_C достаточно резко убывает с уменьшением толщины, подобно поведению c -параметра на рис. 1,а. То есть наблюдается явная связь между изменением T_C и плоскостными ис-

* Отметим, что в работе [8] символом T_p обозначена температура перехода металл–диэлектрик, которую авторы отличают от T_C – температуры перехода между ферро-(ФМ) и парамагнитным (ПМ) состояниями пленки. В достаточно совершенных объектах (монокристаллах и эпитаксиальных пленках) значения T_p и T_C практически совпадают [2], по этой причине T_C часто называют температурой двойного фазового перехода.

кажениями элементарной ячейки материала пленок с уменьшением их толщины вплоть до 10 nm.

Пленки меньшей толщины следует рассматривать отдельно ввиду эффектов, связанных именно с малой толщиной. Иными словами, это еще не двумерные, но уже и не трехмерные объекты. Часть результатов ранних исследований тонких пленок собрана в работе [4]. Один из обсуждаемых эффектов в тонких пленках — это наличие «мертвого слоя» в окрестности интерфейса пленка–подложка, который является немагнитным и/или непроводящим. По данным работы [9], экспериментальные оценки минимальной толщины «мертвого слоя» для LSMO-пленки на NGO- и LAO-подложках составляют примерно 3 и 5 nm соответственно. Необходимо отметить, что и в отсутствие механического стресса на поверхности кристалла авторы [10] теоретически объясняют наличие тонкого немагнитного и непроводящего слоя размером в несколько постоянных кристаллической решетки, который образуется в результате ослабления обменного взаимодействия на границе кристалла (см. также [11]). Следовательно, область толщин меньше 5 или (с запасом) 10 nm нужно считать отдельной областью для рассмотрения. В интервале $d = 10\text{--}30$ nm механические напряжения и соответственно T_C в LSMO-пленках изменяются резко и нелинейно, ввиду чего для оценки КС необходима трехмерная номограмма или набор двумерных для каждой толщины пленки.

Для пленок толщиной 30–300 nm ситуация тоже не очень простая. Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что в этой области величины и кристаллического c -параметра, и температуры фазового перехода T_C от толщины пленок зависят слабо, но заметно отличаются от соответствующих показателей для пленок, выращенных на разных подложках. Учитывая этот факт, можно предположить, что для оценки КС рассматриваемым методом в диаграмму $T_C\text{--}z$ для пленок толщиной $d > 30$ nm необходимо вносить количественные поправки, соответствующие виду подложки. В принципе, тот факт, что максимально достижимое значение $T_C(z)$ в LSMO-пленках зависит от вида подложки, отмечается в ряде работ. Но для выяснения значения T_C необходимо убедиться в том, что при заданном уровне легирования $\delta = 0$. В результате данные в отношении пленок на актуальных подложках количественно не совпадают, причем не совпадает даже последовательность вида подложек с максимальным значением T_C (см., напр., данные работ [7,8]). Причина таких различий связана с непростым выбором условий для термообработки, предназначенной для устранения кислородного дефицита в материале уже готовых пленок или для создания условий, обеспечивающих КС = 3 в процессе их выращивания.

Наш опыт заключается в следующем. При использовании магнетронного метода [12] полученные пленки характеризуются кислородным дефицитом, который затем устраняется путем термообработки пленки в кислородсодержащей газовой среде. Поиск оптимальных условий для термообработки пле-

нок показал ряд особенностей, которые не позволяют решить вопрос «прямолинейно». Во-первых, необходимо иметь в виду тот факт, что теория [13], не учитывающая механические напряжения в пленке, дает неверные параметры и закономерности, характеризующие равновесное состояние материала пленки в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Во-вторых, необходимо учитывать наличие сильной зависимости коэффициента диффузии атомарного кислорода по толщине пленки. Дело в том, что если термообработка осуществляется при избыточном парциальном давлении кислорода (например, на воздухе или в атмосфере чистого кислорода), то в объеме пленки снижается концентрация вакансий кислорода, а в приповерхностном слое при достаточно высокой температуре формируется область с избыточным КС. Последнее характеризуется наличием катион-дефицитных ячеек, процесс образования которых может быть необратимым. Поэтому обеспечить однородное распределение кислорода по толщине пленки путем ограничения времени термообработки невозможно.

Наконец, в-третьих, следует учитывать структурные особенности пленок относительно большой толщины. Дело в том, что в рамках применяемых технологий с ростом толщины образуется рельеф на поверхности пленки и, как следствие, в относительно толстых пленках возникают дополнительные кристаллические дефекты [4]. Авторы характеризуют свои пленки как наиболее качественные с ограниченной толщиной до 50–140 nm (см., напр., [1,7,8]).

В этой связи в качестве полезного примера необходимо обсудить результаты исследований кислородного транспорта в LSMO-пленках ($x = 0.2$) разной толщины на подложках NdGaO_3 при нескольких фиксированных температурах на воздухе [14]. На рис. 2 представлена зависимость параметра $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ от толщины пленок. Оптимальным значением δ_{opt} называем величину кислородного индекса, при котором достигается максимум T_C в процессе многократной пошаговой термообработки пленки при нескольких фиксированных температурах на воздухе. После достижения максимума величина T_C начинает уменьшаться.

По толщине пленок на рис. 2 можно выделить три области с разным поведением $T_C(d)$. Наиболее «благополучным» является интервал толщин пленок $d = 25\text{--}75$ nm, где максимум T_C достигается при $z \approx 0.2$ ($\delta \approx 0$). При меньших толщинах пленки 12.6 и 6.3 nm в этой области метод, по-видимому, дает ошибочные значения z , соответствующие кислородному дефициту. Наконец, при толщинах $d = 150.7$ и 303.7 nm получаем кислородизбыточное состояние в материале пленки. Последний факт как раз можно связать с дефектной структурой относительно толстых пленок, в которых механические напряжения ослаблены, а высокие значения z (и T_C) вызваны эффектом «самодопирования». В дефектной (более «рыхлой») структуре легче образуется кислородизбыточное состояние.

Пленки толщиной 25–75 nm характеризуются механически напряженной и наиболее совершенной кристаллической структурой. В этих условиях, не

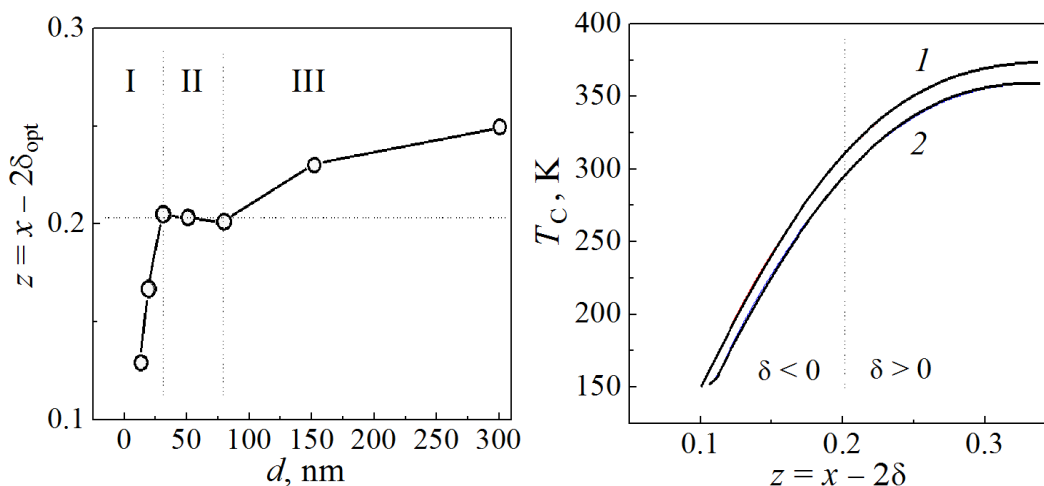


Рис. 2. Вариация параметра z в зависимости от толщины пленок [14]

Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода от параметра $z = x - 2\delta$ для монокристаллов (кривая 1) и для пленок (кривая 2)

смотря на избыточное парциальное давление кислорода в газовой среде, при не очень высокой (873–973 К) температуре термообработки избыточный кислород не встраивается в приповерхностный слой пленки. Фактически это означает, что состояние материала пленки с $\delta \approx 0$ при наличии относительно невысоких механических напряжений является наиболее энергетически устойчивым, а для образования избыточного КС важен температурный фактор.

Расчет значений z проводили в соответствии с диаграммой T_C – z из работы [1]. Как видно на рис. 3, кривая 1 для монокристаллов соответствует соотношению $T_C(z) = T_0(z_{\text{max}} - z)^n$, где $T_{\text{max}} = 375$ К, $T_0 = 6300$ К, $z_{\text{max}} = 0.334$, $n = 2.3$.

Кривая 2 для пленок получена путем смещения кривой 1 по шкале температур вниз на 15 К. В результате временная зависимость изменения z в ходе термообработки пленки толщиной 75 нм имеет вид, представленный на рис. 4. Здесь форма кривых 1 и 2 из-за нелинейности зависимостей (см. рис. 3) изменяется слабо, в основном происходит смещение кривой 2 по шкале z . Максимальное значение z на кривой 1 (как отмечено выше) правдоподобное – соответствует КС, близкому к стехиометрическому составу, в отличие от максимального значения z на кривой 2, соответствующего кислород-дефицитному состоянию, что неверно.

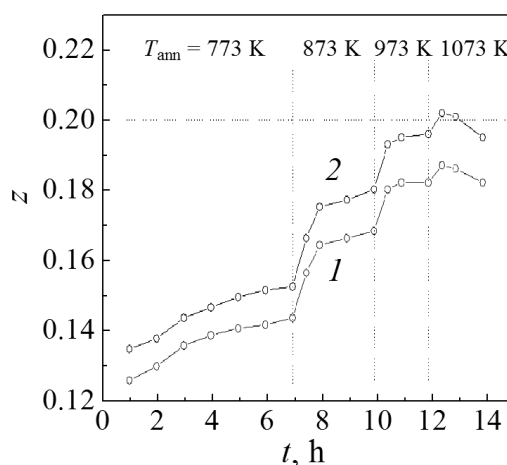


Рис. 4. Временная зависимость изменения параметра z в ходе термообработки пленки толщиной 75 нм при нескольких фиксированных температурах T_{ann} на воздухе

Действительно, последовательное снижение z (и T_C) на двух последних шагах термообработки связано именно с избыточным КС.

Следует иметь в виду тот факт, что уменьшение величины T_C в тонких пленках и в объемных монокристаллах может быть вызвано наличием химических и структурных несовершенств. В частности, 20%-ный избыток Mn приводит к существенному понижению T_C [15]. Но это вопросы, решаемые технологически. А наличие механических напряжений в пленках приводит к необычным эффектам, существование которых трудно предусмотреть заранее, однако необходимо учитывать при решении практических задач.

В заключение следует отметить, что косвенный метод, предложенный автором в работе [1], представляет собой практически важный инструмент для количественной оценки КС и исследования транспортных характеристик атомарного кислорода в эпитаксиальных LSMO-пленках толщиной $d = 30\text{--}300\text{ nm}$ при различных условиях термообработки (различных температуре и парциальном давлении кислорода в газовой среде).

Несмотря на то, что пока нет независимой калибровки кривой 2 на рис. 3 с учетом вида подложки, факт «стабилизации» КС ≈ 3 в пленках толщиной 25–75 nm можно рассматривать как свидетельство в пользу адекватности количественной оценки КС рассматриваемым методом. Иными словами, оснований для уточнения поправки к кривой 2 на рис. 3 в настоящее время нет.

Наиболее интересными в прикладном отношении являются LSMO-пленки с температурой фазового перехода, близкой к «комнатной» и выше нее ($T_C = 290\text{--}360\text{ K}$), что соответствует уровню легирования $x = 0.19\text{--}0.33$. В этом случае с повышением температуры реализуется фазовый переход из ФМ- в ПМ-состояние, а при $T = T_C$ наблюдается температурный минимум проводимости (максимум электрического сопротивления).

Физически ФМ-состояние соединения LSMO и величина T_C связаны с энергией двойного обменного взаимодействия, которая, в свою очередь, зависит от концентрации ионов Mn^{+4} (от параметра $z = x - 2\delta$), а также от длины и угла связи атомных цепочек $\text{Mn}^{+3}\text{--O--Mn}^{+4}$. При уменьшении содержания Sr от $x = 0.33$ до $x = 0.175$ кристаллическая структура этого соединения характеризуется плавным изменением линейных размеров ромбоэдрической элементарной ячейки и углов наклона осей. При $x < 0.175$ элементарная ячейка преобразуется в орторомбическую. По причине уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) понижается проводимость, и в соответствии с критерием Мотта фазовый переход характеризуется как переход между ФМ- и ПМ-состояниями диэлектрика. Тем не менее на температурной зависимости сопротивления наблюдается максимум, соответствующий T_C вплоть до $T = 150\text{ K}$ ($x \approx 0.1$) [2,3], что отражено на рис. 3. Для LSMO-пленок с составом $x = 0.2$ состояние с $z = 0.1$ соответствует $\delta = -0.05$.

Таким образом, если не претендовать на высокую точность оценки КС в данной области, метод позволяет контролировать последовательность изменения КС в рамках процедуры термообработки пленки. Это позволяет ре-

шать практически полезные задачи, например при заданной температуре термообработки экспериментально устанавливать величину парциального давления кислорода в газовой среде, соответствующую равновесному КС пленки.

1. 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).
2. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
4. A.-M. Haghir-Gosnet, J.-P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
5. A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori, J. Appl. Phys. **83**, 1588 (1998).
6. T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, Phys. Rev. **B64**, 224418 (2001).
7. G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhik, I.V. Borisenko, A.A. Klimov, Yu.A. Ignatov, V.V. Demidov, S.A. Nikitov, JETP **108**, 48 (2009).
8. A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateu, Thin Solid Films **413**, 32 (2002).
9. J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, C.B. Eom, Appl. Phys. Lett. **74**, 3017 (1999).
10. J.W. Freeland, K.E. Gray, L. Ozyuzer, P. Berghuis, E. Badica, J. Kavich, H. Zheng, J.F. Mitchell, Nat. Mater. **4**, 62 (2005).
11. Ю.М. Николаенко, М.А. Белоголовский, Ю.В. Медведев, Н.И. Мезин, А.Е. Пузур, Ю.Ф. Ревенко, В.М. Свистунов, Н.Ю. Старостюк, ФТВД **16**, № 2, 63 (2006).
12. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).
13. Keikichi Nakamura, Mingxiang Xu, M. Kläser, G. Linker, J. Solid State Chem. **156**, 143 (2001).
14. Ю.М. Николаенко, Н.Б.Эфрос, А.С. Корнеевец, Материалы V Международной научной конференции «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» (Донецк, 17–18 ноября 2020 г.), С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2020), т. 1, ч. 2, с. 111–113.
15. V.D. Okunev, R. Szymczak, M. Baran, H. Szymczak, P. Gierłowski, Phys. Rev. **B74**, 014404 (2006).

Yu.M. Nikolaenko

INDIRECT DIAGNOSTICS OF OXYGEN CONTENT IN EPITAXIAL FILMS OF $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ OF VARIED THICKNESS ON THE NdGaO_3 SUBSTRATES

The specific features of an indirect method of diagnostics of oxygen content (OC) in the films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) of varied thickness are analyzed. It is shown that the method provides sufficiently high resolution of OC variations realized within the frameworks of step-by-step thermal treatment of film structures in the films of thickness $25 < d < 300$ nm. The method allows registration of a number of features of oxygen transport generated by mechanical stress due to misfit of crystal parameters of the film and the substrate. The effect is exhibits in strong film thickness dependence of the diffusion coefficient and in «stabilization» of $\text{OC} \approx 3$ in the films 25–75 nm thick in the course of thermal treatment in gas environment with an excess partial pressure of oxygen. The practical efficiency of the method and limitations for the application are discussed.

Keywords: doped manganites, epitaxial films, conductivity, oxygen index, diffusion transport of oxygen, method of estimation of oxygen index in films

Fig. 1. Changes in crystal c -parameter (a), temperature of metal-dielectric phase transition T_p^* and the maximum temperature coefficient of resistance TCR (δ) with respect to the thickness of LSMO-films d ($x = 0.3$). The films have been grown on three types of substrate (the figure is borrowed from [8])

Fig. 2. Film thickness dependence of z parameter [14]

Fig. 3. Temperature of phase transition with respect to parameter $z = x - 2\delta$ in single crystals (curve 1) and in films (curve 2)

Fig. 4. Time dependence of parameter z in the course of thermal treatment of the film of 75 nm thickness at fixed temperatures T_{ann} in air

PACS: 81.40.Lm, 81.40.-z

С.В. Мирошниченко

ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ПРИ РЕВЕРСИВНОМ ВЫДАВЛИВАНИИ. ЧАСТЬ II. АНАЛИЗ РЕСУРСА ПЛАСТИЧНОСТИ. СРАВНЕНИЕ ДВУХ КОНСТРУКТИВНЫХ ВАРИАНТОВ ИСПОЛНЕНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 11 января 2021 года

На основе результатов численного моделирования проведено сравнение двух конструктивных вариантов получения градиентной архитектуры по признаку деформируемости металла. Выполнена оценка степени использования ресурса пластичности в опасных точках сечения заготовок с применением тензорного критерия Дея. Выбор критерия основан на результатах анализа истории деформирования.

Ключевые слова: реверсивное выдавливание, деформируемость металла, показатель напряженного состояния, интенсивность деформации, предельная деформация, пути деформирования, критерий деформируемости, ресурс пластичности

Как было показано ранее [1], присущая процессу реверсивного выдавливания неравномерность напряженно-деформируемого состояния наряду с возможностью бесконечно наращивать суммарное значение интенсивности деформации многоциклового обработкой являются предпосылкой исчерпания ресурса пластичности металла после определенного числа проходов и, как следствие, зарождения в нем микродефектов. Прерывание процесса по этой причине наиболее вероятно на этапах реверсирования из-за падения уровня гидростатического давления в зоне локализации максимальных деформаций (рис. 1).

Поэтому условия формирования в материале мультимасштабной градиентной структуры при выборе рациональной технологической схемы процесса [2] должны быть дополнены критерием, характеризующим деформируемость материала и определяющим уровень резерва пластичности, достаточный для проведения очередной операции без риска разрушения заготовки.

В решении данной задачи использовали современную феноменологическую теорию деформируемости [3–6], согласно которой интенсивность накопления повреждений определяют историей деформирования, представленной траекториями движения материальных частиц в пространстве двух показателей напряженного состояния, а предельное состояние материала задают диаграммой пластичности, построенной в тех же координатах. Интенсивность накопленных деформаций в момент разрушения определяют как предельную деформацию:

$$e_p = \int_0^{t_p} \dot{\varepsilon}_{\text{eff}} dt,$$

где $\dot{\varepsilon}_{\text{eff}}$ – интенсивность скорости деформации, t_p – время деформирования до разрушения.

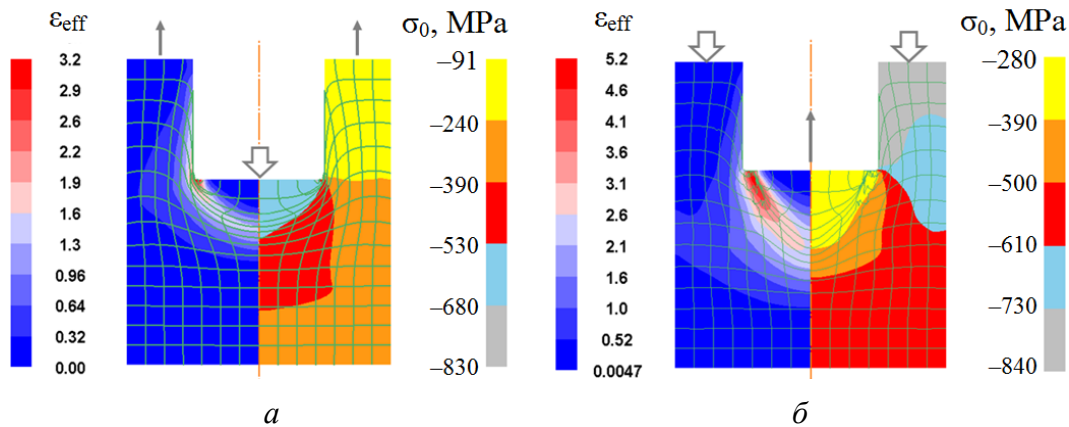


Рис. 1. Поля интенсивности деформаций ε_{eff} и гидростатических давлений σ_0 на стадии установившегося течения этапов выдавливания (а) и реверсирования (б) в первом цикле обработки

В практике оценки деформируемости металла в условиях многоэтапной обработки чаще всего используют критерий Деля–Огородникова, учитывающий влияние различных инвариантов тензора напряжения и нелинейность накопления повреждений [7,8] или тензорный критерий Деля, учитывающий направленность характера повреждений [5,9,10]. При выборе критерия применяют подходы, основанные на оценке показателей траектории деформирования. К таковым относят параметры $\frac{d\eta}{d\varepsilon_{\text{eff}}}$, $\frac{d\mu_{\sigma}}{d\varepsilon_{\text{eff}}}$ (где η – пока-

затель жесткости напряженного состояния), характеризующие скорость накопления повреждений или их залечивания в зависимости от знака производной, и кривизну путей деформирования, определяемую величиной

$$k = \sqrt{\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon_{\text{eff}}^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2\mu_{\sigma}}{d\varepsilon_{\text{eff}}^2}\right)^2} \quad [11,12].$$

Согласно предложенным подходам изменения данных параметров в пределах $\frac{d\eta}{d\varepsilon_{\text{eff}}} > 2$, $\frac{d^2\eta}{d\varepsilon_{\text{eff}}^2} \geq 3$ ($0.08 \leq k \leq 0.2$), а

также знаков $\frac{d\eta}{d\varepsilon_{\text{eff}}}$ и $\frac{d\mu_{\sigma}}{d\varepsilon_{\text{eff}}}$ являются условиями использования критерия

Огородникова

$$\psi = \int_0^{\varepsilon_{\text{eff}}} n \frac{\varepsilon_{\text{eff}}^{n-1}}{e_p(\eta, \eta_k)^n} d\varepsilon_{\text{eff}},$$

в котором скорость накопления и залечивания повреждений входит в виде функций [8]:

$$n = 1 + 0.2 \operatorname{arctg} \left(\frac{d\eta}{de_{\text{eff}}} + \frac{d\eta_k}{de_{\text{eff}}} \right)$$

или в формулировке Сивака [6]:

$$n = 1 + a \frac{d\eta}{de_{\text{eff}}} - b \frac{d\mu_{\sigma}}{de_{\text{eff}}}.$$

Здесь η_k ($k = 1, 2$) – показатель напряженного состояния: η_1 – параметр Надаи–Лоде, η_2 – показатель напряженного состояния, учитывающий влияние третьего инварианта тензора напряжений на пластичность; a , b – экспериментальные коэффициенты.

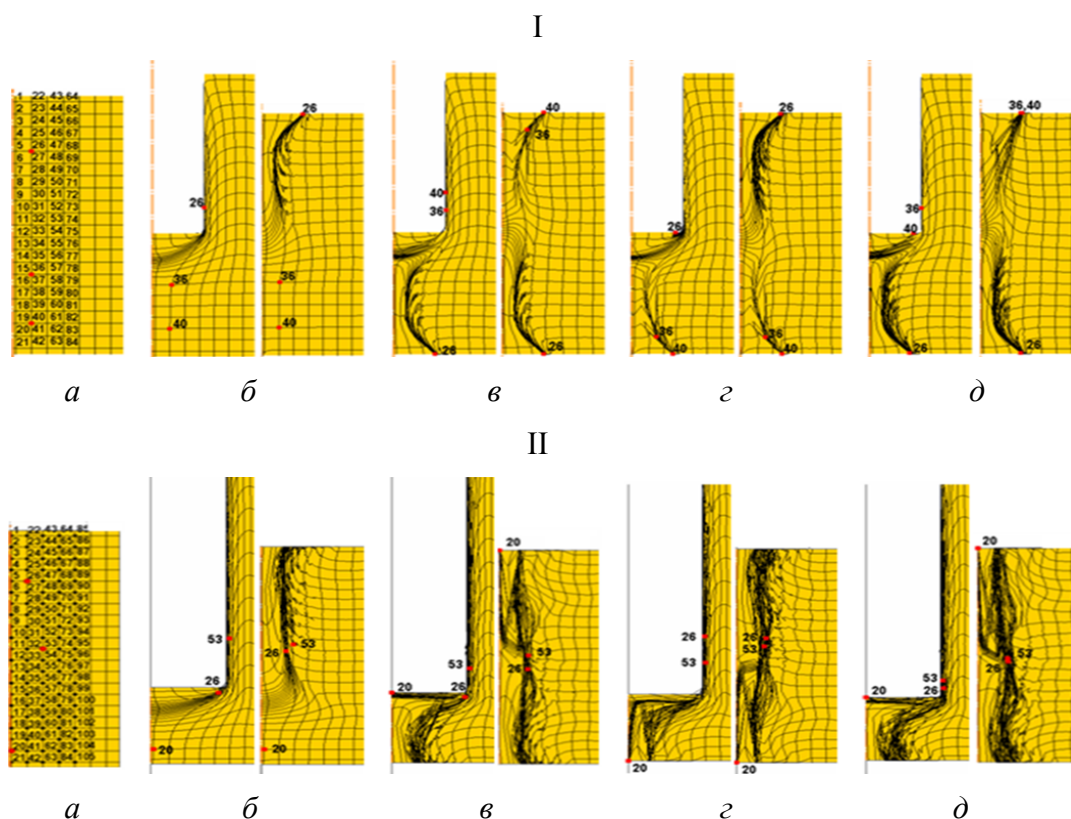


Рис. 2. Положение контрольных точек в сечении заготовки: *a* – исходное положение, *б–д* – на последнем шаге этапов деформирования по вариантам соответственно I, II

Для условий деформации с траекториями большой кривизны ($k > 0.2$) с более широким диапазоном значений производных использованный ресурс пластичности обычно оценивают тензорным критерием Дея [9]:

$$\Psi = \sqrt{\Psi_{ij} \Psi_{ij}},$$

компоненты которого определяют как

$$\Psi_{ij} = \int_0^{\varepsilon_{\text{eff}}} F(\varepsilon_{\text{eff}}, \eta_k) \beta_{ij} d\varepsilon_{\text{eff}}.$$

Здесь $F(\varepsilon_{\text{eff}}, \eta_k)$ – функция характеристик материала; β_{ij} – направляющий тензор приращений деформаций с компонентами:

$$\beta_{ij} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{d\varepsilon_{ij}}{d\varepsilon_{\text{eff}}}.$$

Характер изменения напряженного состояния заготовки устанавливали по результатам численного моделирования с использованием программного комплекса DEFORM-2D на восьми этапах с чередованием операций формирования стакана выдавливанием с обратным истечением металла и возвращением заготовки к исходной форме.

Исследовали два варианта (I, II) конструктивного исполнения процесса, отвечающих критериям формирования в материале двухкомпонентной архитектуры [2]. В них параметры заготовки и инструмента соответствуют вариантам № 8 и № 9 из плана численного эксперимента [2]. Так, варианту I соответствуют соотношения $H/D = 1.5$, $\Delta h/H = 0.5$, $d/D = 0.5$, варианту II – $H/D = 1.5$, $\Delta h/H = 2.3$, $d/D = 0.7$ (H , D , d , Δh – параметры, характеризующие соответственно высоту и диаметр заготовки, диаметр формируемой в заготовке полости и ход внутреннего пуансона).

При постановке задачи механические свойства модельного материала заданы кривой упрочнения, учитывающей эффект Баушингера [13], и предельной поверхностью, аппроксимация которой представлена в виде [14]:

$$e_p(\eta, \mu_\sigma) = \frac{1.3 \exp(-0.3254\eta)}{1 - 0.621\mu_\sigma + 0.2584\mu_\sigma^2}.$$

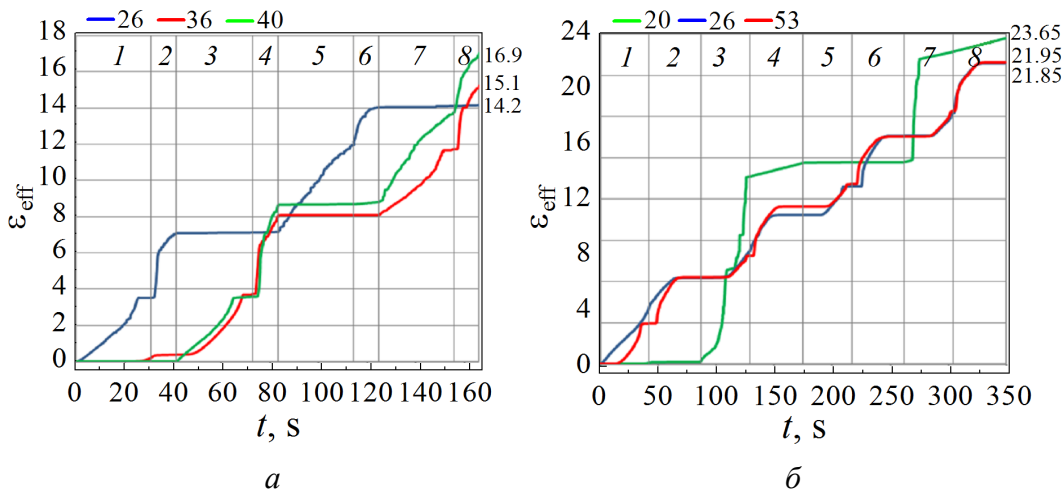


Рис. 3. Нарастание интенсивности деформации ε_{eff} в опасных точках при деформировании по вариантам I (a) и II (б); 1–8 – этапы деформирования

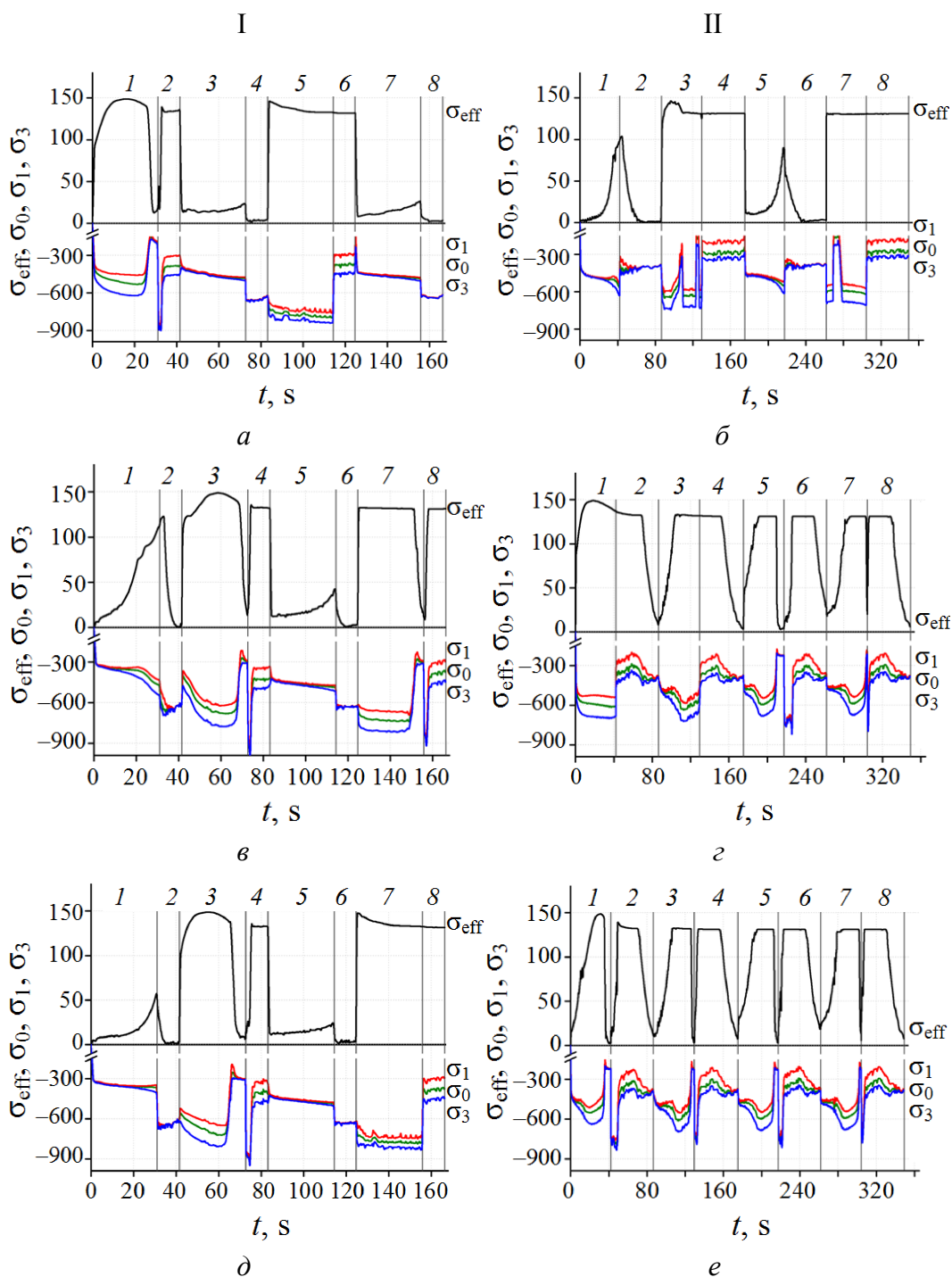


Рис. 4. Графики изменения максимальной σ_1 и минимальной σ_3 компонент тензора напряжений, среднего σ_0 и эквивалентного σ_{eff} напряжений в трассируемых точках: 26 (*a*), 36 (*в*), 40 (*д*) для варианта I и 20 (*б*), 26 (*г*), 53 (*е*) для варианта II; 1–8 – этапы деформирования

Для расчетов использовали значения параметров напряженно-деформированного состояния в контрольных точках, расставленных в узлах координатной сетки в области локализации максимальных деформаций (рис. 2,*a*).

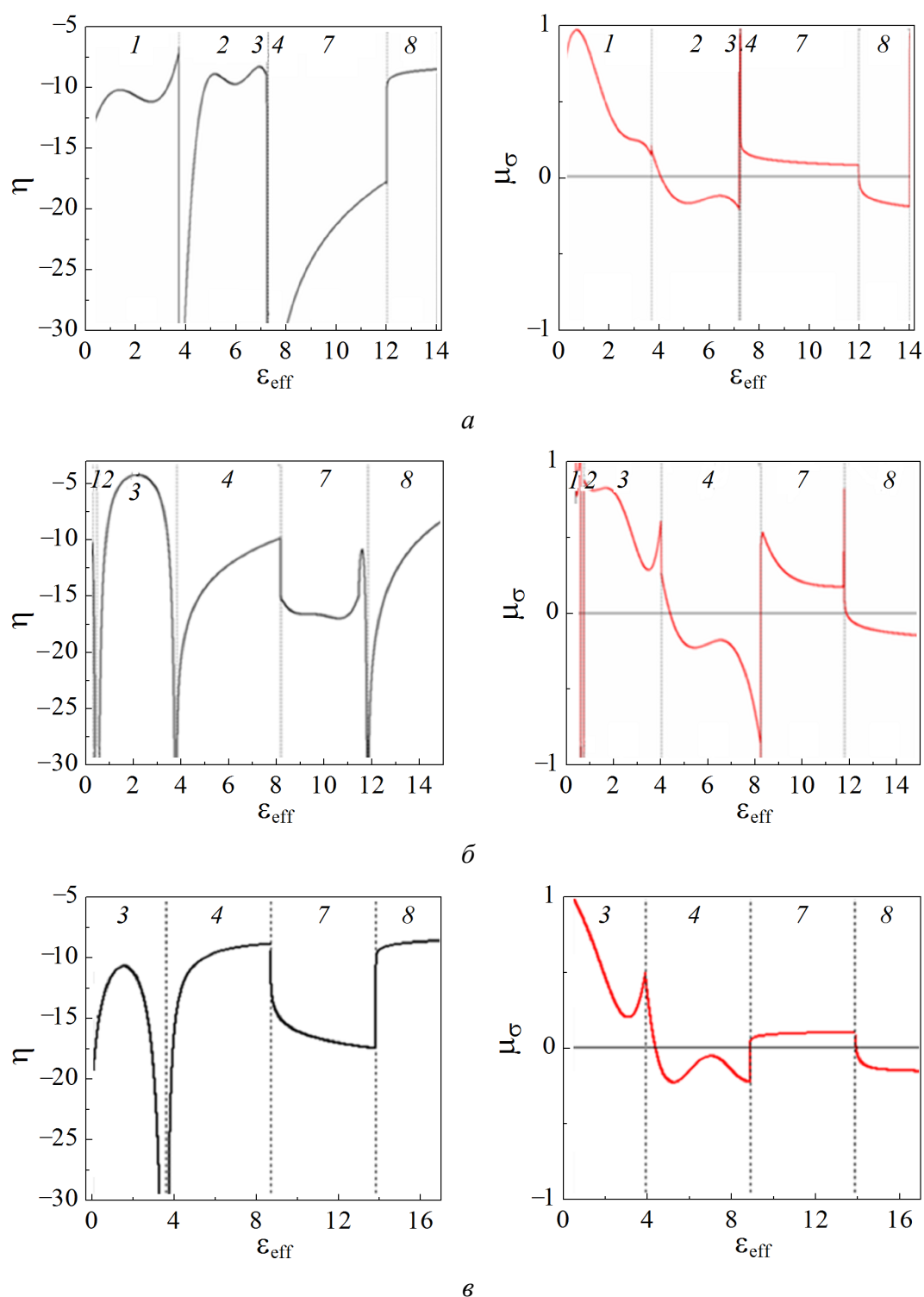


Рис. 5. Пути деформирования $\eta(\epsilon_{\text{eff}})$ и $\mu_{\sigma}(\epsilon_{\text{eff}})$ опасных точек 26 (а), 36 (б), 40 (в); 1–8 – этапы реверсивного выдавливания по варианту I

Из массива данных, рассчитанных для каждого текущего шага, по значениям суммарных деформаций и показателей напряженного состояния выделены области материала, принимаемые для исследования как потенциально

опасные с точки зрения разрушения. Таковыми являются отмеченные красным цветом материальные частицы 26, 36, 40 при нагружении по варианту I и 20, 26, 53 – по варианту II.

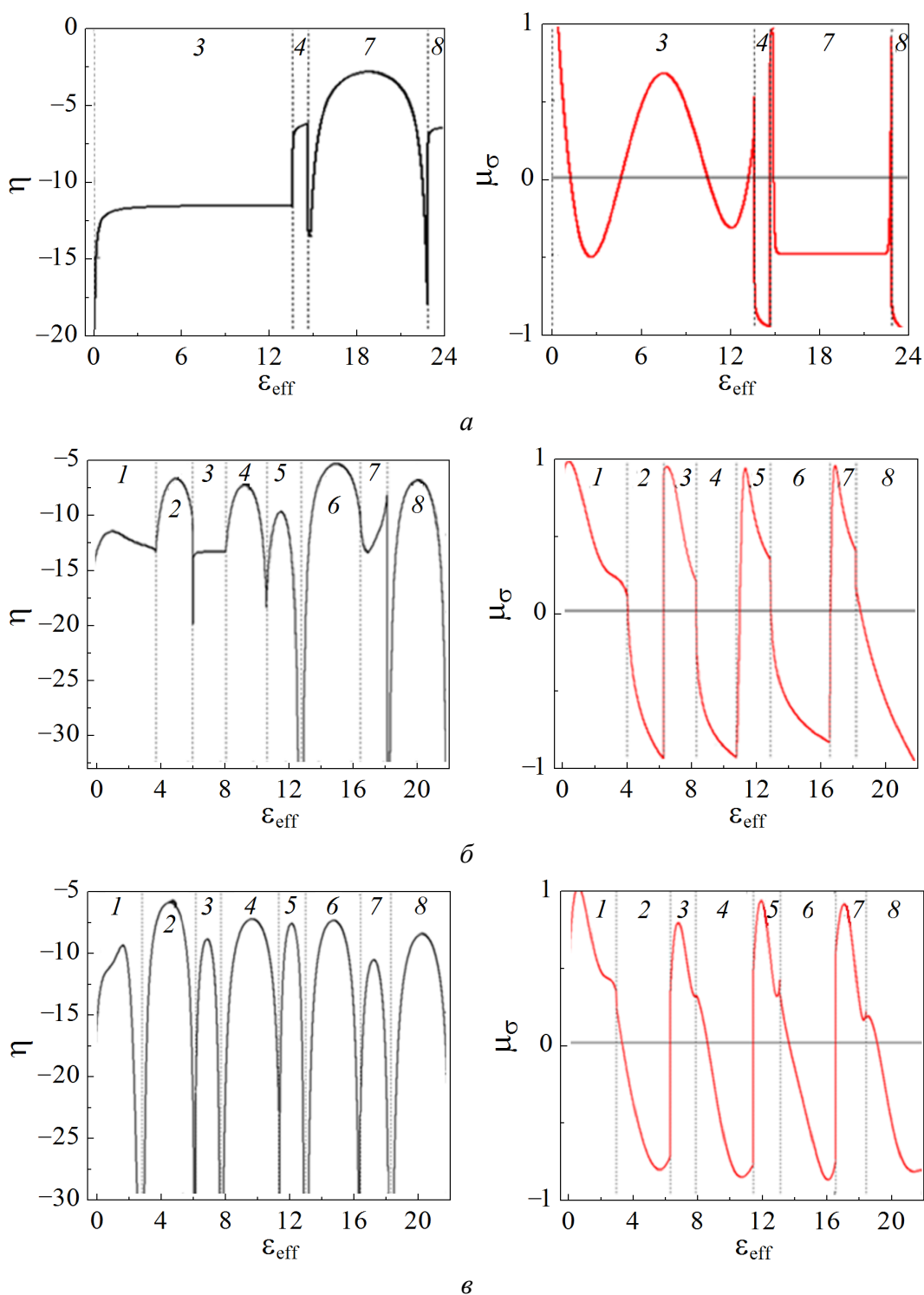


Рис. 6. Пути деформирования $\eta(\epsilon_{\text{eff}})$ и $\mu_{\sigma}(\epsilon_{\text{eff}})$ опасных точек 20 (а), 26 (б), 53 (в) на этапах реверсивного выдавливания по варианту II; 1–8 – этапы деформирования

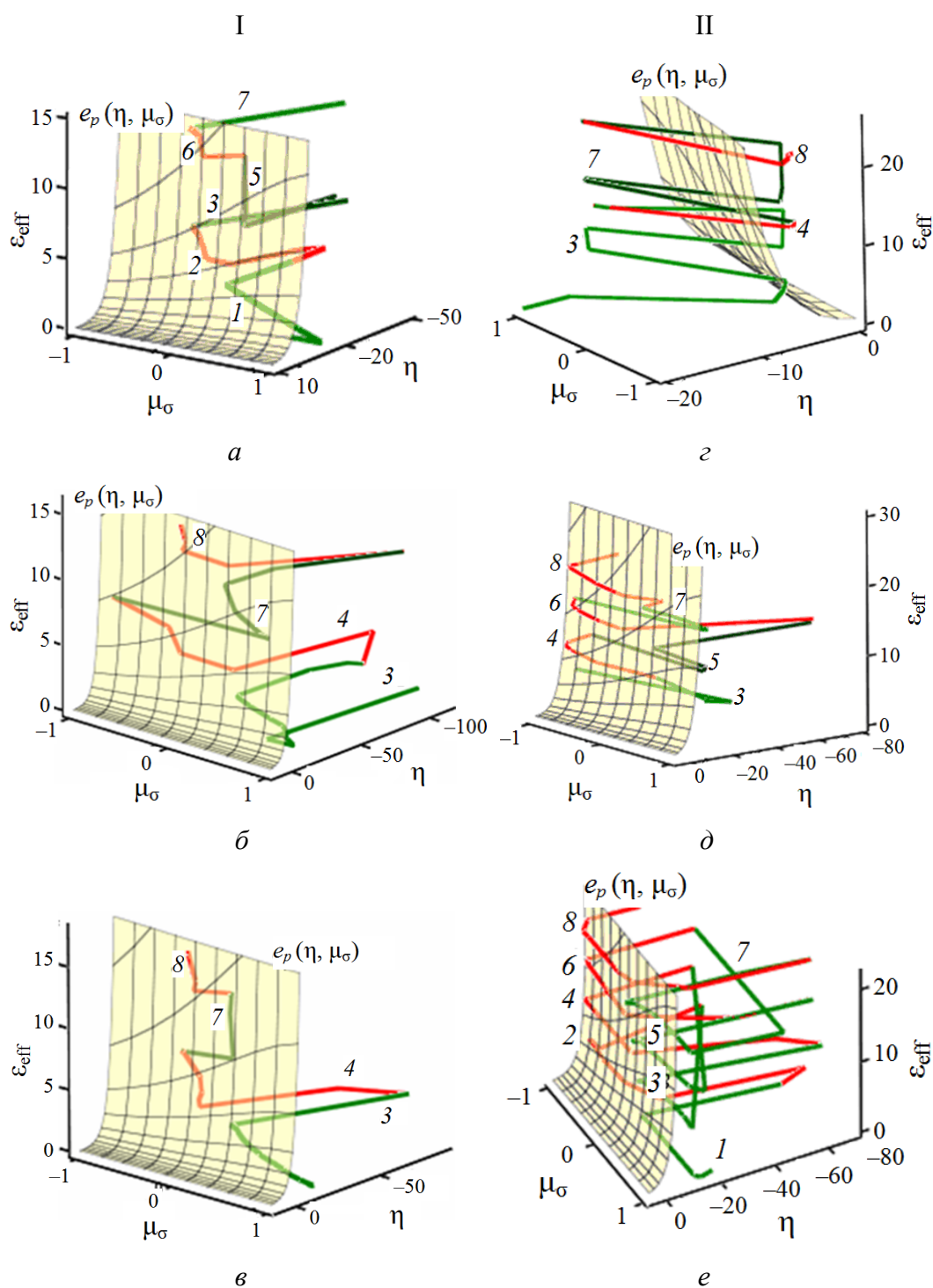


Рис. 7. Поверхность предельной пластичности сплава АД1 $e_p(\eta, \mu_\sigma)$ и траектории деформирования $\epsilon_{\text{eff}}(\eta, \mu_\sigma)$ точек 26 (а), 36 (б), 40 (в) (вариант I) и точек 20 (з), 26 (д), 53 (е) (вариант II); 1–8 – этапы деформирования

Наращивание по циклам обработки интенсивности деформации ϵ_{eff} в отмеченных точках деформируемого металла по вариантам конструктивного исполнения представлено на рис. 3.

На рис. 4 показано пошаговое изменение компонент главных напряжений σ_1 , σ_3 , гидростатической компоненты σ_0 и интенсивности напряжений σ_{eff} , используемых в расчете показателей напряженного состояния η и μ_σ :

$$\eta = \frac{3\sigma_0}{\sigma_{\text{eff}}}, \quad \mu_\sigma = \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3}.$$

Приведенные результаты расчета интенсивности деформаций и напряжений использованы для построения путей деформирования: $\eta(\epsilon_{\text{eff}})$ и $\mu_\sigma(\epsilon_{\text{eff}})$ (рис. 5, 6). Как видно из рис. 5, деформирование частиц, обозначенных точками 26, 36, 40, осуществляется в мягких условиях нагружения ($\eta < -8$, $\mu_\sigma > 0$) на стадии выдавливания металла в кольцевую полость (этапы 1, 3, 7), а смена направления путей деформирования на этапах реверсирования (2, 4, 8) смещает данные точки в относительно жесткую зону ($\eta > -8$, $\mu_\sigma < 0$). Ввиду стремительного роста интенсивности деформации до значений $\epsilon_{\text{eff}} > 7$ опасность достижения предельного состояния возникает уже во втором цикле обработки (рис. 5, в).

Анализ характера путей деформирования опасных точек металла, обрабатываемого по варианту II (рис. 6), указывает на неблагоприятные условия их деформирования на этапах реверсирования каждого цикла (2, 4, 6, 8). Это объясняется тем, что показатели схемы напряженного состояния попадают в области значений $\eta > -8$, $\mu_\sigma < -0.5$ при уровне интенсивности деформаций, превышающем 6 единиц после первого цикла деформирования и 11 единиц – после второго (рис. 6, б).

На рис. 7 представлены траектории деформирования $\epsilon_{\text{eff}} = f(\eta, \mu_\sigma)$, построенные для двух конструктивных вариантов реверсивного выдавливания. Как видно, деформирование частиц материала, нагружаемого по варианту I (а–в), проходит в области мягких схем нагружения и не достигает критического уровня деформаций. В случае выполнения варианта II превышение предельной пластичности металла отмечено в точках 20 (з), 26 (д) на этапе реверсирования второго цикла, а в точке 53 (е) – на этапе реверсирования первого цикла.

Исходя из того, что обработка материала реверсивным выдавливанием проходит в условиях сложного немонотонного нагружения, а геометрия путей деформирования характеризуется большой кривизной с диапазоном значений скорости накопления повреждений, существенно превышающим установленные пределы, значение использованного ресурса пластичности рассчитывали по критерию Деля с уточненным видом функций $F(\epsilon_{\text{eff}}, \eta_k)$ и $\beta_{ij}(\epsilon_{\text{eff}})$, выраженных через параметр Надаи–Лоде [4,15]. Таким образом, компоненты тензора повреждений на каждом этапе находили по формулам

$$\psi_1 = \int_0^{\epsilon_{\text{eff}}} \left(1 - a + 2a \frac{\epsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)} \right) \beta_1 \frac{d\epsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)},$$

$$\psi_2 = \int_0^{\epsilon_{\text{eff}}} \left(1 - a + 2a \frac{\epsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)} \right) \beta_2 \frac{d\epsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)},$$

$$\psi_3 = \int_0^{e_{\text{eff}}} \left(1 - a + 2a \frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)} \right) \beta_3 \frac{d\varepsilon_{\text{eff}}}{e_p(\eta, \mu_\sigma)}.$$

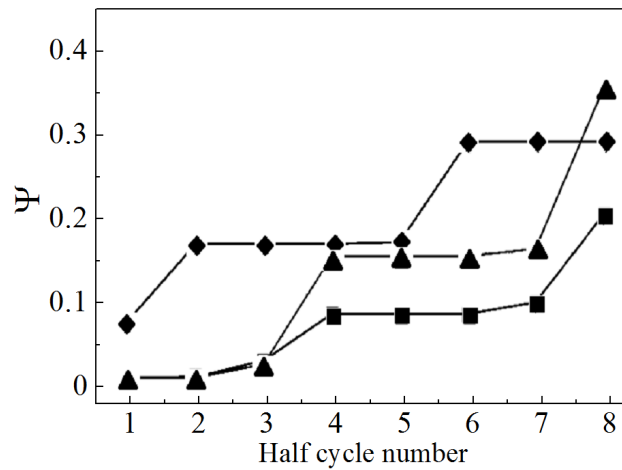
Для сплава АД1 коэффициент $a = 0.2$ [16].

Главные компоненты направляющего тензора β_{ij} определяли как:

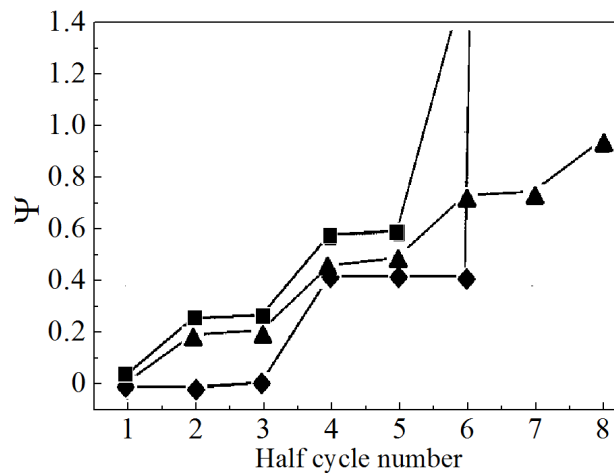
$$\beta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\mu_\sigma - 3}{\sqrt{\mu_\sigma^2 + 3}}, \quad \beta_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{2\mu_\sigma}{\sqrt{\mu_\sigma^2 + 3}}, \quad \beta_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\mu_\sigma + 3}{\sqrt{\mu_\sigma^2 + 3}}.$$

Степень использованного ресурса пластичности этапа находили по формуле

$$\psi = \sqrt{\psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2}.$$



a



б

Рис. 8. Степень истощения ресурса пластичности по этапам реверсивного выдавливания для двух вариантов деформирования: а – I (◆ – точка 26, ■ – 36, ▲ – 40), б – II (◆ – точка 20, ■ – 26, ▲ – 53)

Итоговую величину степени использования запаса пластичности рассчитывали суммированием этапных значений. Результаты поэтапного расчета приведены на рис. 8. Как видим, при реверсивном выдавливании по варианту I сохраняется достаточный запас пластичности, так как наибольшая величина использованного ресурса пластичности материала в точке 40 ($\Psi_{40} = 0.35$) меньше величины допустимого предельного значения. При деформировании по варианту II ресурс пластичности материала полностью исчерпан на третьем цикле обработки.

Выводы

Проведена оценка деформируемости заготовки в условиях реверсивного выдавливания на примере двух вариантов реализации процесса, направленного на формирование в заготовке мультимасштабной градиентной структуры. Выполнен расчет степени истощения ресурса пластичности с применением тензорного критерия Деля, учитывающего немонотонность процесса. Выбор критерия основан на результатах анализа истории деформирования.

Установлено, что при использовании первого варианта материал, проходящий восемь этапов деформирования, характеризуется значительным запасом ресурса пластичности, что объясняется мягкой схемой напряженного состояния. Во втором варианте деформирования ресурс пластичности исчерпывается полностью на этапе реверсирования третьего цикла обработки при величине накопленной деформации 5 единиц.

1. С.В. Мирошниченко, ФТВД **29**, № 3, 31 (2019).
2. С.В. Мирошниченко, ФТВД **28**, № 2, 20 (2018).
3. В.Л. Колмогоров, Напряжения, деформации, разрушение, Металлургия, Москва (1970).
4. Г.Д. Дель, Технологическая механика, Машиностроение, Москва (1978).
5. В.А. Огородников, Оценка деформируемости металлов при обработке давлением, Вища школа, Киев (1983).
6. И.О. Сивак, Е.И. Коцюбивская, Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні і металургії: зб. наук. пр., ДДМА, Краматорськ (2007), с. 73–76.
7. Г.Д. Дель, В.А. Огородников, В.Г. Нахайчук, Изв. ВУЗов, Машиностроение № 4. 19 (1975).
8. И.О. Сивак, В.А. Огородников, Р.И. Сивак, А.Я. Мысловский, Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в машинобудуванні та металургії: темат. зб. наук. пр., ДДМА, Краматорськ (2000), с. 29–33.
9. Г.Д. Дель, в сб: Физика и техника высоких давлений, Наукова думка, Киев (1983), вып. 11, с. 28–32.
10. Р.И. Сивак, В.А. Огородников, И.О. Сивак, Вісник НТУУ «КПІ». Серія машинобудування **3**, № 78, 97 (2016).
11. В.А. Огородников, А.В. Грушко, А.В. Гуцалюк, Вісник машинобудування та транспорту № 1, 67 (2015).
12. V.A. Ogorodnikov, I.A. Dereven'ko, R.I. Sivak, Mater. Sci. **54**, 326 (2018).

13. С.В. Мирошниченко, ФТВД **27**, № 3, 1 (2017).
14. В.А. Огородников, Н.В. Бабак, Е.И. Сивак, Захист металургійних машин від поломок: Міжвуз. темат. зб. наук. пр., ПДТУ, Маріуполь (2002), № 6, с. 56–60.
15. Р.И. Сивак, Е.И. Коцюбівська, Наукові праці ВНТУ № 1, 1 (2011).
16. Р.І. Сивак, К.І. Коцюбівська, С.І. Сухоруков, Вісник машинобудування та транспорту № 2(4), 101 (2016).

S.V. Miroshnichenko

METAL DEFORMABILITY UNDER REVERSAL EXTRUSION. PART II. ANALYSIS OF METAL PLASTICITY RESOURCE. COMPARISON OF TWO DESIGN OPTIONS

Based on the results of numerous simulations, two design options for obtaining a gradient architecture with respect to the deformability of the metal are compared. The estimate of the degree of the resource of plasticity at the dangerous points of the billet section is carried with using Del tensor criterion. The choice of the criterion is based on the results of the analysis of the deformation history

Keywords: reversal extrusion, deformability of metal, parameter of stressed state, effective strain, ultimate strain, deformation paths, deformation trajectories, plasticity resource

Fig. 1. The fields of effective strain ε_{eff} (on the left) and hydrostatic stresses σ_0 (on the right) in the steady flow at the stage of extrusion (*a*) and reversing (*b*) of the first cycle

Fig. 2. Position of the control points in the cross-section of the billet: *a* – initial position, *b*–*d* – at the last step of the deformation stages according to options I, II

Fig. 3. Increase in the intensity of deformations ε_{eff} at the dangerous points during deformation according to options I (*a*) and II (*b*); *1*–*8* – deformation stages

Fig. 4. Changes in the maximum component of the stress tensor σ_1 and the minimum one σ_3 , mean stress σ_0 , effective stress σ_{eff} at the traced points: 26 (*a*), 36 (*b*), 40 (*c*) according to options I и 20 (*d*), 26 (*e*), 53 (*f*) according to options II; *1*–*8* – deformation stages

Fig. 5. Deformation paths $\eta(\varepsilon_{\text{eff}})$ and $\mu_{\sigma}(\varepsilon_{\text{eff}})$ of dangerous points 26 (*a*), 36 (*b*), 40 (*c*) during stages of reversal extrusion according to variant I; *1*–*8* – deformation stages

Fig. 6. Deformation paths $\eta(\varepsilon_{\text{eff}})$ and $\mu_{\sigma}(\varepsilon_{\text{eff}})$ of dangerous points 20 (*a*), 26 (*b*), 53 (*c*) during stages of reversal extrusion according to variant II; *1*–*8* – deformation stages

Fig. 7. Surface of ultimate strain of the AD1 aluminum alloy and deformation trajectories of points 26 (*a*), 36 (*b*), 40 (*c*) (variant I) and 20 (*d*), 26 (*e*), 53 (*f*) (variant II); *1*–*8* – deformation stages

Fig. 8. Rate of plasticity resource during stages of reverse extrusion for two variants of deformation: *a* – I (♦ – point 26, ■ – 36, ▲ – 40), *b* – II (♦ – point 20, ■ – 26, ▲ – 53)

PACS: 81.05.Kf, 81.20.Ny, 44.05.+e

С.Г. Рассолов, Т.А. Хачатурова

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ СЛИТКОВ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

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

Статья поступила в редакцию 27 января 2021 года

Представлены результаты сравнительного анализа режима охлаждения расплава в изложницах, имеющих форму пластины и цилиндра, в условиях, когда толщина пластины и радиус прутка меньше других размеров слитка. Установлено, что при равенстве эффективных скоростей охлаждения диаметр цилиндрического образца $2r_0$ будет превышать толщину пластинчатого слитка l приблизительно в 1.53 раза. Полученное соотношение является математическим обоснованием экспериментально установленного факта, что критический (максимальный) диаметр аморфных слитков цилиндрической формы заметно больше критической толщины пластин сплава того же химического состава.

Ключевые слова: скорость охлаждения, объемные металлические стекла, уравнение теплопроводности, регулярный режим охлаждения, критический размер

Введение

Открытые в 60-х гг. XX в. металлические стекла (металлические сплавы с аморфной структурой, которые получают закалкой из жидкого состояния) благодаря уникальным комплексам физико-химических свойств, обусловленных неупорядоченным характером атомной структуры этих сплавов, в начале 2000-х гг. стали составной частью современной промышленной инфраструктуры [1]. Однако до настоящего времени около 80% металлических стекол, производимых в мире, используются в качестве функциональных материалов (преимущественно магнитно-мягких). При этом чрезвычайно высокий уровень прочностных свойств, присущий аморфным сплавам [2,3], на промышленном уровне остается нереализованным. Главными причинами сложившейся ситуации являются:

- 1) относительно низкая склонность металлических расплавов к аморфизации, что ограничивает геометрические параметры образцов с аморфной структурой, важные для использования в качестве конструкционных материалов;
- 2) высокая себестоимость аморфных сплавов, большинство из которых изготавливается из чистых элементов в защитной атмосфере с использованием специального оборудования;

3) низкий уровень макроскопической пластичности металлических стекол, обусловленный специфическим механизмом деформации.

Важным этапом на пути решения перечисленных проблем явилась разработка металлических сплавов с высокой склонностью к аморфизации, которые возможно получать в аморфном состоянии в форме слитков диаметром в несколько сантиметров с использованием традиционных литейных методов [4]. Из широкого круга объемных металлических стекол (ОМС) наибольший практический интерес представляют синтезированные в 1995 г. сплавы на основе железа [5], которые в литературе получили название «аморфные стали» [6]. Главными достоинствами ОМС на основе железа являются чрезвычайно высокая (более 4000 МПа) механическая прочность [7–9] в сочетании с высокой коррозионной стойкостью [10], а недостатком – весьма существенная чувствительность критических размеров образцов к чистоте исходных материалов и условиям получения [7]. Использование чугунов и ферросплавов [11,12] для синтеза аморфных сталей позволяет значительно снизить их стоимость. В то же время наличие центров гетерогенного зарождения в расплавах из промышленного сырья снижает их склонность к аморфизации и требует разработки модифицированных подходов к выбору легирующих элементов, которые обеспечат получение объемных слитков сантиметрового масштаба с аморфной структурой [13].

Дополнительным фактором дальнейшего снижения стоимости аморфных сталей является разработка эффективных технологий и режимов литья, в частности литья на воздухе [14–16]. Как правило, слитки аморфных сталей изготавливают в форме цилиндрических прутков или пластин путем эжекции расплава в медные изложницы соответствующей формы. Важным требованием для эффективного охлаждения и получения слитков с качественной поверхностью является обеспечение плотного термического контакта между расплавом и поверхностью изложницы, который достигается за счет создания существенной разницы давлений путем литья во всасывающий кокиль [17] или эжекции расплава под высоким (до 1 МПа) избыточным давлением [18]. При этом скорость охлаждения слитков оказывается заметно выше, чем в случае традиционного литья деталей аналогичной формы [19]. Эксперименты также свидетельствуют, что скорость охлаждения расплава зависит и от формы изложницы. В частности, как показано в работе [20], критическая (максимальная) толщина отливки с аморфной структурой сплава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$, полученной в клинообразной изложнице, составляла 3.3 mm, в то время как критический диаметр стержня этого сплава, полученного в работе [9], был заметно выше (9 mm).

Учитывая, что эксперименты со сплавом $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ проводились в различных лабораториях, а склонность расплавов к стеклообразованию существенно зависит от химического состава, в настоящей работе была поставлена цель проанализировать влияние формы полости металлической изложницы на скорость охлаждения. Предметом анализа были сравнитель-

ные оценки эффективности охлаждения пластин и стержней, поскольку именно в таких формах получают подавляющее число образцов ОМС.

Теоретический анализ условий охлаждения слитков разной формы

Процесс формирования структуры слитков различной геометрии в процессе затвердевания металлических сплавов тесно связан с решением соответствующих задач охлаждения (теплопроводности) расплавов. Ответ на вопрос о выборе оптимальной геометрии слитка лежит в плоскости сравнения эффективных скоростей охлаждения образцов различной формы. В настоящей работе проведен сравнительный анализ условий охлаждения пластины и цилиндрического прутка расплава при приближенных условиях, когда толщина пластины и радиус прутка меньше других размеров образца.

На рис. 1,а схематически представлено распределение начальных температур расплава U_0 , температуры холодильника (стенок кокиля) U_1 , которую для упрощения дальнейшего анализа будем считать неизменной в процессе заковки, и пример распределения температуры расплава $U(x,t)$ в пластине толщиной l в момент времени t . Подобным образом на рис. 1,б приведены начальные и краевые условия задачи теплопроводности для образца, имеющего форму прутка или цилиндра соответствующего радиуса r_0 .

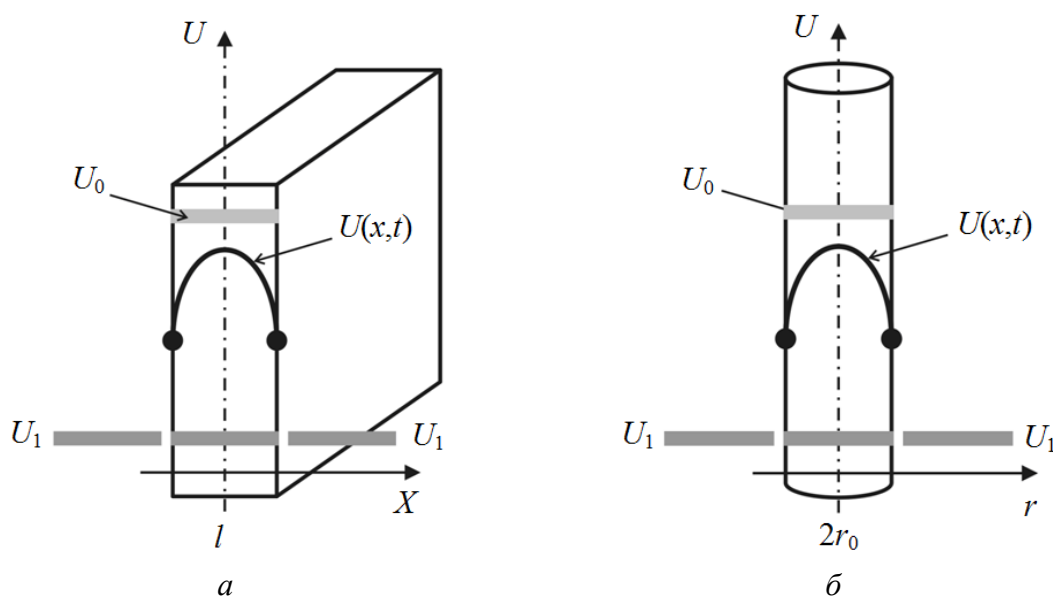


Рис. 1. Краевые и начальные условия задачи охлаждения слитка в форме пластины (а) и цилиндра (б)

Для слитков в форме пластин в случае изотропного материала и при условии отсутствия внутренних источников тепла (процессов кристаллизации расплава, например) краевая задача записывается следующим образом [25]:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad x \in (0, l), \quad t > 0, \quad (1)$$

где $a = \sqrt{\frac{k}{c\rho}}$ – коэффициент температуропроводности, который зависит от удельной теплоемкости материала c , коэффициента теплопроводности расплава k и его средней плотности ρ . Краевые условия (задание теплового режима на границах слитка) и начальное распределение температуры по отливке будут иметь вид

$$u|_{x=0} = u|_{x=l} = u_1 = \text{const}, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$u|_{t=0} = u_0 = \text{const}, \quad x \in (0; l), \quad (3)$$

где U_1 и U_0 – температуры стенок соответственно кокиля и расплава.

В случае цилиндрической геометрии образца краевая задача для изотропного и однородного материала при отсутствии внутренних источников тепловыделения имеет несколько иной вид: вместо второй производной по координате в уравнении возникнет радиальная часть оператора Лапласа

$$a^2 \Delta_r u(r, t) = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad r \in (0, r_0), \quad t > 0 \quad (4)$$

со следующими краевыми и начальными условиями:

$$u|_{x^2+y^2=r_0^2} = u_1 = \text{const}, \quad t > 0 \quad (5)$$

и

$$u|_{t=0} = u_0 = \text{const}, \quad r \in (0; r_0). \quad (6)$$

Изменения температурных полей по сечению слитка со временем задаются в зависимости от геометрии образцов уравнениями в виде бесконечных функциональных рядов, которые быстро сходятся. Для пластины это решение имеет вид

$$u(x, t) = u_1 + (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1 - (-1)^n) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} t\right) \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right), \quad (7)$$

а для цилиндрического образца –

$$u(r, t) = u_1 + 2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0}\right)}{\mu_m^0 J_1(\mu_m^0)} \exp\left(-\frac{(\mu_m^0)^2 a^2}{(r_0)^2} t\right), \quad (8)$$

где μ_m^0 – m -й корень трансцендентного уравнения $J_0(\mu_m^0) = 0$; $J_0(r)$ и $J_1(r)$ – функции Бесселя соответственно нулевого и первого порядков. Уравнения (7) и (8) позволяют непосредственно определить скорость охлаждения слитков различной геометрии в любой момент времени и во всех частях пластины или прутка.

Непосредственное дифференцирование выражений (7) и (8) дает следующие уравнения для скоростей охлаждения образцов соответственно:

– пластинчатых:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(1 - (-1)^n \right) \left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} \right) \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} t \right) \sin \left(\frac{\pi n}{l} x \right), \quad (9)$$

– цилиндрических:

$$\frac{\partial u(r,t)}{\partial t} = -2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0} \right) \left(\mu_m^0 \right)^2 a^2}{\mu_m^0 J_1 \left(\mu_m^0 \right) \left(r_0 \right)^2} \exp \left(-\frac{\left(\mu_m^0 \right)^2 a^2}{\left(r_0 \right)^2} t \right). \quad (10)$$

Для дальнейшего анализа термических режимов охлаждения образцов различной геометрии сделаем следующие предположения: во-первых, будем рассматривать достаточно большие времена процесса формирования слитков (так называемый регулярный режим охлаждения [21]), когда в уравнениях (7)–(10) достаточно оставить первые слагаемые быстроходящихся функциональных рядов; во-вторых, в качестве параметра, характеризующего режим охлаждения, выберем точку на средней оси образцов: $x = l/2$ для пластины, $r = 0$ для цилиндра. Подставив эти значения в уравнения (9) и (10) и отбросив все слагаемые, кроме первых, получим следующее уравнение:

$$\frac{2\pi}{l^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 a^2}{l^2} t \right) = \frac{1}{\left(r_0 \right)^2 \left[J_1 \left(\mu_1^0 \right) \right]^2} \exp \left(-\frac{\left(\mu_1^0 \right)^2 a^2}{\left(r_0 \right)^2} t \right). \quad (11)$$

Для равенства скоростей охлаждения в любой момент времени в выражении (11) должны выполняться соотношения

$$\frac{2\pi}{l^2} \approx \frac{1}{\left(r_0 \right)^2 \left[J_1 \left(\mu_1^0 \right) \right]^2}, \quad \frac{\pi^2}{l^2} = \frac{\left(\mu_1^0 \right)^2}{\left(r_0 \right)^2}. \quad (12)$$

Учитывая, что $\mu_1^0 \approx 2.4$ и $J_1 \left(\mu_1^0 \right) \approx 0.52$ [21], получим следующее значение соотношения эффективной толщины пластины и эффективного радиуса прутка:

$$r_0 \approx 0.765l. \quad (13)$$

Для интерпретации полученного результата с использованием уравнений (7) и (8), а также (9) и (10) были рассчитаны изменения температуры со временем (кривые охлаждения) соответственно пластины и цилиндра одинаковой толщины 3.3 mm (рис. 2,а), а также зависимости скорости охлаждения таких образцов от температуры (рис. 2,б). В качестве модельного материала

для расчетов был взят склонный к объемной аморфизации сплав номинального состава $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ [7,20]. Необходимые в расчетах теплофизические параметры для этого сплава были взяты из работы [20], в которой, как упоминалось выше, было экспериментально установлено значение критической толщины отливки в изложнице типа «клин», равное 3.3 mm.

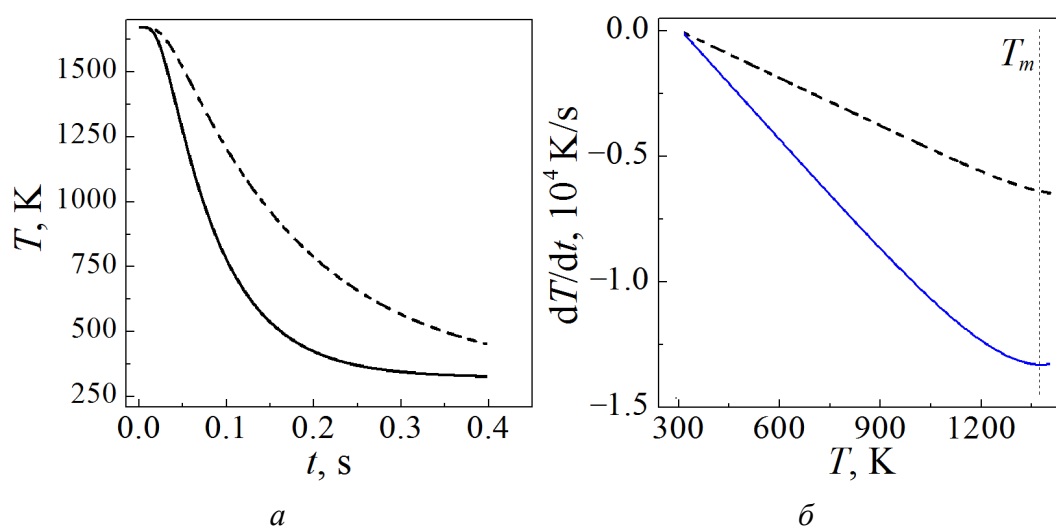


Рис. 2. Зависимости температуры от времени (а) и эффективной скорости охлаждения от температуры (б) центральной части слитков различной геометрии: — — пластина толщиной 3.3 mm, --- — пруток диаметром 3.3 mm

Кривые охлаждения, были рассчитаны для начальной температуры расплава 1673 K, которая почти на 300 K выше температуры плавления ($T_m = 1372 \text{ K}$) и на 120 K выше температуры ликвидуса этого сплава ($T_l = 1553 \text{ K}$) [20]. Как видно из рис. 2,а, температура расплава в центре изложницы цилиндрической формы в процессе охлаждения ниже, чем в изложнице прямоугольной формы. Так, наиболее важная с точки зрения подавления кристаллизации температура плавления в цилиндре достигается через 0.045 s, в то время как в пластине – через 0.075 s. Более наглядно отличия условий охлаждения слитков различной формы видны на кривых зависимости скорости охлаждения от температуры (рис. 2,б). В частности, скорость охлаждения слитка цилиндрической формы при температуре плавления 13630 K/s более чем в два раза выше скорости охлаждения пластины (6520 K/s).

Следует отметить, что значения скорости охлаждения пластины толщиной 3.3 mm, рассчитанные в рамках использованной в работе приближенной модели, существенно (более чем на порядок величины) превышают экспериментально измеренные в клиновидной изложнице [20]. Основная причина отмеченных различий заключается в том, что в модели не учитывается термическое сопротивление границы раздела расплав–изложница (коэффициент теплоотдачи), величина которого согласно оценкам [20] лежит в пределах 1400–2500 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Значение этого параметра (характеризующего качество

термического контакта и зависящего от материала и рельефа поверхности изложницы и химического состава расплава) существенно влияет на величину скорости охлаждения, но не на результаты сравнительного расчетного анализа.

Выводы

Путем решения краевой задачи теплопроводности показано, что в условиях равенства эффективных скоростей охлаждения диаметр цилиндрического образца $2r_0$ будет превышать толщину слитка пластинчатой формы l в среднем в 1.53 раза. Полученный результат является математическим обобщением экспериментально установленного факта.

1. H. Warlimont, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 61 (2001).
2. Д. Раскин, С.Х. Смит, в кн.: Аморфные металлические сплавы, Металлургия, Москва (1987), с. 375.
3. M.F. Ashby, A.L. Greer, Scr. Mater. **54**, 321 (2006).
4. A. Inoue, Acta Mater. **48**, 279 (2000).
5. A. Inoue, Y. Shinohara, J.S. Gook, Mater. Trans., JIM **36**, 1427 (1995).
6. V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, V.M. Keppens, R. Taylor, G. Petculescu, Appl. Phys. Lett. **83**, 1131 (2003).
7. Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter, Phys. Rev. Lett. **92**, 245503 (2004).
8. J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, G. Wang, Appl. Phys. Lett. **86**, 151907 (2005).
9. V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, J. Mater. Res. **19**, 1320 (2004).
10. B. Shen, A. Inoue, C. Chang, Appl. Phys. Lett. **85**, 4911 (2004).
11. X.M. Wang, A. Inoue, Mater. Trans., JIM **40**, 634 (1999).
12. M. Shapaaan, J. Lendvai, L.K. Varga, J. Non-Cryst. Sol. **330**, 150 (2003).
13. H.X. Li, K.B. Kim, S. Yi, Scr. Mater. **56**, 1035 (2007).
14. Y.H. Zhao, C.Y. Luo, X.K. Xi, Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, Intermetallics **14**, 1107 (2006).
15. C.Y. Luo, Y.H. Zhao, X.K. Xi, G. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, S.Z. Kou, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 185 (2006).
16. J. Pan, Q. Chen, N. Li, L. Liu, J. Alloys Compd. **463**, 246 (2008).
17. N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue, J. Non-Cryst. Sol. **353**, 3615 (2007).
18. Sh.-Sh. Wu, B. Shen, A. Inoue, Intermetallics **12**, 1261 (2004).
19. V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, J. Mater. Res. **19**, 3046 (2004).
20. K. Hildal, N. Sekido, J.H. Perepezko, Intermetallics **14**, 898 (2006).
21. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1966).

S.G. Rassolov, T.A. Khachaturova

COMPARATIVE ANALYSIS OF COOLING CONDITIONS OF THE INGOTS OF DIFFERENT SHAPE OF GLASS FORMING ALLOYS

The results of the comparative analysis of melt cooling conditions in plate and rod-shaped molds are presented for the cases when the plate thickness and the rod diameter are smaller than other dimensions of the ingots. It has been established that the diameter of the cylindrical sample, $2r_0$, exceeds the thickness of lamellar ingot l approximately by

1.53 times at the equal effective cooling rates. The obtained relation is the mathematical justification for the experimental fact that the critical (maximum) diameter of amorphous cylindrical ingots is appreciably higher than the critical thickness of plates of an alloy of the same chemical composition.

Keywords: cooling rate, bulk metallic glasses, heat transfer equation, regular cooling mode, critical size

Fig. 1. Boundary and initial conditions of the cooling of ingots of plate-like (*a*) and cylindrical (*b*) shape

Fig. 2. Temporal dependences of the temperature (*a*) and the temperature dependences of the effective cooling rate (*b*) of the central parts of the ingots of different shape: plate 3.3 mm thick (solid line), rod 3.3 mm in diameter (dashed line)

PACS: 89.20.Bb

Е.А. Руденко, В.Е. Гончаров, Ю.И. Юрченко, С.В. Закарлюка

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОКАТКИ ТОЛСТЫХ ЛИСТОВ С НЕОБРЕЗНЫМИ КРОМКАМИ

Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 16 декабря 2020 года

Разработан способ прокатки листов с катаной кромкой на толстолистовом стане. Реализация способа позволит расширить диапазон толщин листов с обжатыми кромками, производимых на толстолистовых станах.

Ключевые слова: расход металла, обрезь, катаная кромка, моделирование, вертикальные валки, горизонтальные валки, форма раската, способ прокатки, проглаживание

Введение

Прокатка толстых листов характеризуется наибольшим расходом металла на тонну годного. Расходный коэффициент для листов из легированных сталей достигает 1.25, а в среднем по сортаменту составляет 1.16–1.18. Металл в основном перерасходуется на боковую и торцевую обрезь, величина которой определяется отклонением формы листовых раскатов в плане от прямоугольной. Уменьшение расхода металла при прокатке толстых листов является актуальной и экономической важной проблемой.

Существующие передовые технологии производства толстолиствого проката основаны на многократных обжатиях раската в клетки с вертикальными валками после поперечной прокатки в клетки с горизонтальными валками, а также на профилировании широких и узких граней сляба и раската путем переменного обжатия в горизонтальной и вертикальной черновых клетях толстолиствого стана [1–3].

Боковую обрезь уменьшают за счет снижения выпуклости листов по ширине и средней разноширинности в партии листов при их производстве с необрезными (обжатыми) кромками по всей длине. Кроме того, такой способ позволяет получать готовый лист без закатов и внутренних напряжений на узких гранях [2].

Применение известных технологий прокатки листов с обжатыми кромками эффективно только при производстве листов толщиной более 20 мм. Ограничение их минимальной толщины при прокатке по продольно-поперечной схеме обусловлено непараллельностью боковых кромок (продольной выпуклостью по ширине) и, как следствие, потерей раскатом устойчивости от поперечного изгиба при обжатии в вертикальных валках [4].

Ряд известных технологий прокатки листов с обжатыми кромками позволяют достигать толщины менее 20–25 mm. Однако эти технологии имеют недостатки, в частности требуют дополнительных проходов в вертикальных и горизонтальных валках с дополнительными кантовками, а также дополнительного оборудования для прижатия раската к роликам рольганга [5].

Цель настоящего исследования – разработка нового способа прокатки толстых листов с обжатыми кромками, позволяющего уменьшить их толщину до минимально возможных значений.

Результаты исследования

Суть способа заключается в предварительном обеспечении параллельности боковых кромок раската в первых черновых обжатиях сляба в вертикальных и горизонтальных валках.

Исследование выполняли методом физического моделирования на лабораторном стане. В качестве моделирующего материала использовали свинец. Лабораторные станы были оснащены вертикальными и горизонтальными валками диаметром 50 mm и соответствовали натурным значениям 1500 mm толстолистого стана с масштабом 1:30. Провели три серии опытов.

1-я серия опытов. Моделировали процесс прокатки слябов толщиной 240 mm, шириной 1500 mm и длиной 1800, 2700 и 3600 mm по поперечной схеме прокатки в горизонтальных валках универсальной реверсивной черновой клетки толстолистого стана. Размеры моделирующих образцов составили, mm: толщина – 8, ширина – 50, длина 60, 90 и 120. Исследовали изменение формы торцов скантованного на 90° сляба при поперечной прокатке (разбивке ширины) в горизонтальных валках черновой клетки. Поперечную прокатку образцов выполняли с суммарной вытяжкой $\lambda_{\Sigma} = 2$ за 2, 4 и 6 проходов до толщины 4 mm. При этом обжатия по проходам составили, mm: 2, 1 и 0.6–0.7.

В качестве исследуемого параметра приняли среднюю стрелу выпуклости переднего и заднего торцов раската при поперечной прокатке исходного, прямоугольного в плане сляба δf_{conv} , а в качестве независимых переменных – суммарную вытяжку при поперечной прокатке λ_{Σ} , дробные вытяжки по проходам (число проходов N), а также соотношение длины к толщине сляба L/H .

2-я серия опытов. Моделировали прокатку слябов в калиброванных вертикальных валках с переменным обжатием ширины по длине и последующим проглаживанием на начальную толщину в горизонтальных валках. Исследовали влияние обжатия в вертикальных валках и ширины сляба на увеличение ширины в контрольных сечениях (вынужденное уширение) после проглаживания раската в горизонтальных валках на исходную толщину. Переменное обжатие в вертикальных валках моделировали путем прокатки клиновидных образцов в ящичных калибрах.

Для этого изготовили 3 образца с шириной, увеличивающейся по длине на 5–6 mm. Через каждые 10–15 mm длины на образцы в местах измерения ширины нанесли поперечные линии. Размеры образцов следующие, mm: толщина – 8, длина – 80, ширина – 43–49, 56–61 и 63–68.

В качестве исследуемого параметра приняли вогнутость ширины боковой кромки профилированного и проглаженного сляба δf_{conc} , а в качестве независимых переменных приняли обжатие ширины сляба ΔB посередине его длины и ширину сляба B .

3-я серия опытов. Моделировали изменение формы торцов сляба при поперечной прокатке спрофилированного по ширине по вогнутой параболе и проглаженного сляба в горизонтальных валках. Использовали образцы первой серии опытов. Дополнительно ширину по их длине спрофилировали по вогнутой параболе со стрелой $\delta f_{\text{conc}} = 1 \text{ mm}$ на каждой стороне образца. Прокатку выполнили аналогично первому опыту, с суммарной вытяжкой $\lambda_{\Sigma} = 2$ за 4 прохода с обжатием 1 mm в каждом проходе. В качестве исследуемого параметра приняли стрелу выпуклости $+\delta f_{\text{avg}}$ или вогнутости $-\delta f_{\text{avg}}$ торцов раската при поперечной прокатке спрофилированного и проглаженного сляба, а в качестве независимых переменных – суммарную вытяжку при поперечной прокатке λ_{Σ} и дробность вытяжки по проходам (число проходов N).

На рис. 1 представлены результаты исследований влияния основных переменных процесса на параметр выпуклости торцевых граней при разбивке ширины δf_{conv} . Как видно из рисунка, с ростом длины образцов L и числа проходов N выпуклость боковых граней при разбивке ширины δf_{conv} уменьшается, а с увеличением вытяжки λ – возрастает.

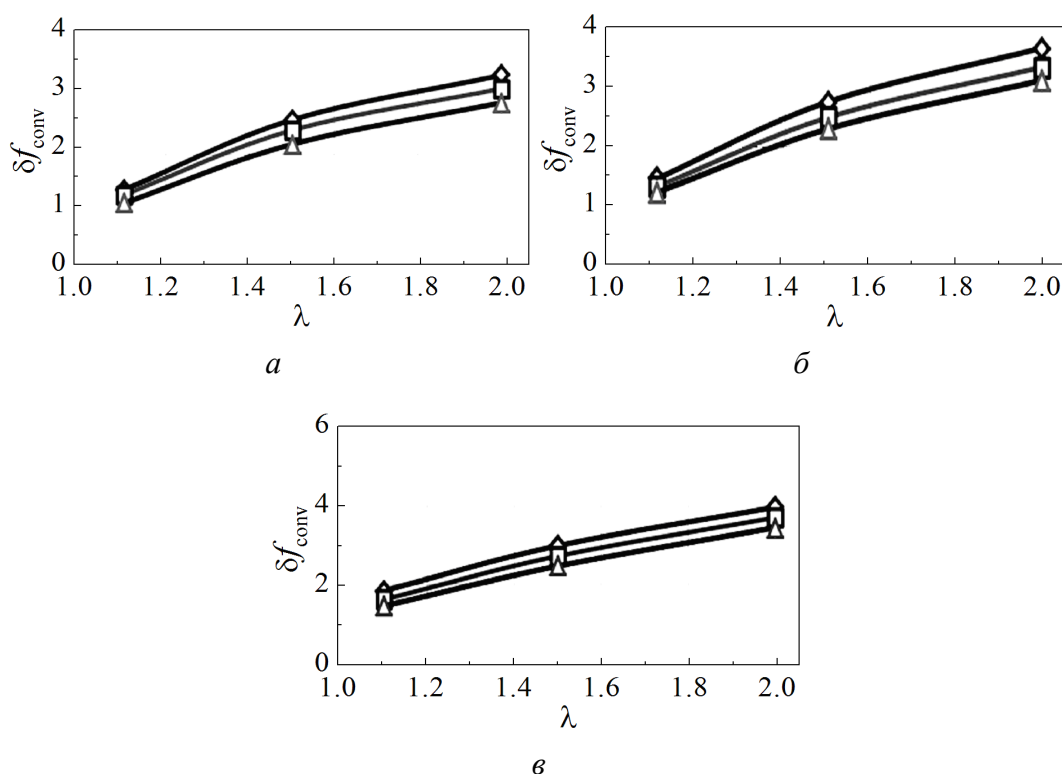


Рис. 1. Влияние длины образцов L (\diamond – 60 mm, \square – 90, \triangle – 120), вытяжки λ и количества проходов (a – $N = 2$, b – 4, v – 6) при разбивке ширины на выпуклость торцов δf_{conv}

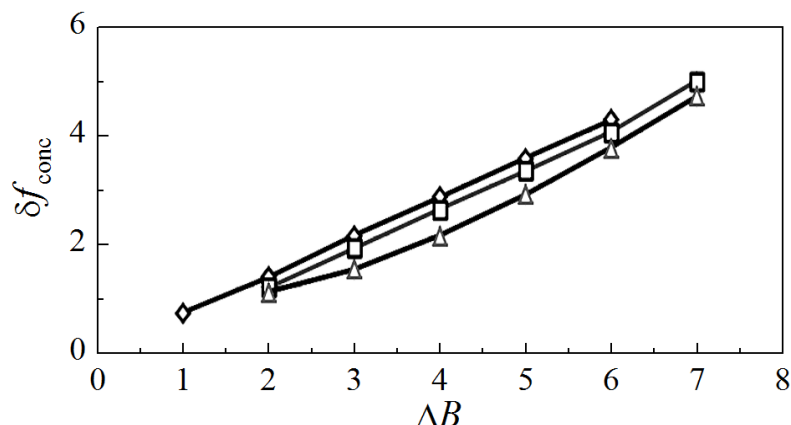


Рис. 2. Влияние обжатия по ширине ΔB и ширины B на вогнутость боковых граней раската δf_{conc} : \diamond – $B = 44-49$, \square – $56-62$, \triangle – $63-68$

Влияние основных переменных на параметр вогнутости боковых граней раската δf_{conc} показано на рис. 2, из которого следует, что при одном и том же значении обжатия по ширине ΔB величина δf_{conc} возрастает с уменьшением ширины B .

На рис. 3 представлено влияние переменных на изменение стрелы вогнутости торцов сляба f_{avg} при поперечной прокатке спрофилированного и проглаженного сляба в горизонтальных валках.

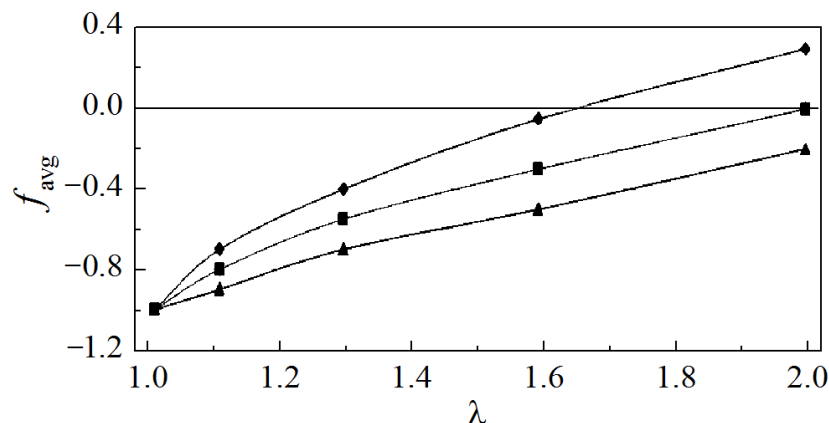


Рис. 3. Изменение формы торцов спрофилированного и проглаженного сляба при поперечной прокатке в горизонтальных валках: \diamond – $L = 60$ mm, \blacksquare – 90 , \blacktriangle – 120

Анализ результатов проведенного исследования показал, что необходимая вогнутость торцов спрофилированного и проглаженного сляба в 2–3.5 раза меньше выпуклости торцов раската при поперечной прокатке с аналогичным режимом обжатий исходного, прямоугольного в плане сляба. Установлено, что в каждом проходе продольное течение металла по ширине очага деформации определяется разными причинами в зависимости от последовательности входа металла в очаг деформации: по краям металл удлиняется в

зависимости от значения обжатия и вытяжки, а на участке посередине ширины – по закону наименьшего сопротивления. Следовательно, в процессе выравнивания торца раската продольная вытяжка металла посередине ширины компенсирует не только профильную вогнутость, но и суммарное по проходам удлинение краев участка торца сляба.

Исходя из сказанного выше предложено условие, связывающее компенсирующую вогнутость и суммарную вытяжку в поперечных проходах, а также значение выпуклости торца раската при прокатке исходного прямоугольного сляба:

$$\delta f_{\text{conc}}(1 + \lambda) = \delta f_{\text{conv}}. \quad (1)$$

Данную зависимость можно применять в системе автоматического управления формой раската в плане. Для этого необходимо установить профилирующее обжатие сляба в вертикальных валках.

Для определения параметра $\delta f_{\text{conv}}/L$ получили регрессионную модель

$$\delta f_{\text{conv}}/L = 0.0347 - 0.0038(L/H) + 0.0009N + 0.0233\lambda. \quad (2)$$

Ошибка аппроксимации $\varepsilon = 3.35\%$, коэффициент множественной корреляции $R = 0.995$.

Для определения параметра $\delta f_{\text{conc}}/B$ получили регрессионную модель

$$\delta f_{\text{conc}}/B = 0.0044 - 0.0023(B/H) + 0.791(\Delta B/B). \quad (3)$$

Ошибка аппроксимации $\varepsilon = 3.8\%$, коэффициент множественной корреляции $R = 0.996$.

Таким образом, результаты адекватны, ошибка аппроксимации составила $\varepsilon = 3.3\text{--}3.8\%$, коэффициент множественной корреляции – $R = 0.995\text{--}0.996$.

Выполненные исследования позволили разработать способ производства толстых листов с обжатыми кромками. Он основан на принципе предварительной подготовки параллельных боковых кромок раската на стадии черновой прокатки в вертикальных и горизонтальных валках, а также последующей чистовой прокатки в универсальной клети готовых листов с обжатием кромок во всех проходах. Способ включает три стадии (рис. 4).

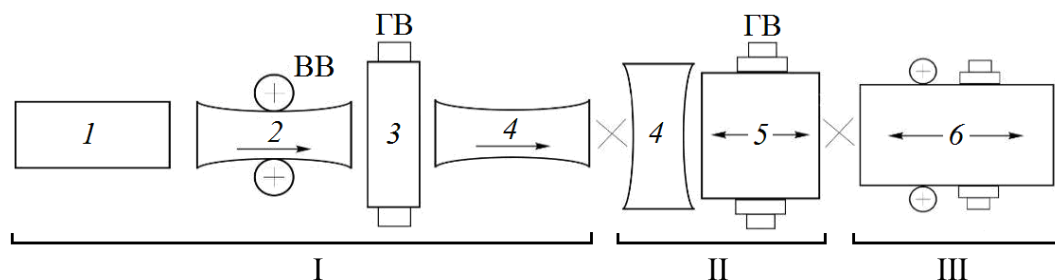


Рис. 4. Схема прокатки толстых листов с обжатыми кромками: I–III – стадии; 1 – сляб, 2 – профилирование узких граней в ВВ, 3 – проглаживание в ГВ, 4 – кантовка раската на 90°, 5 – поперечная прокатка в ГВ, 6 – прокатка в ВВ–ГВ до заданной толщины

I. Профилирование боковых сторон исходного, прямоугольного в плане сляба путем переменного обжатия в вертикальных валках (ВВ) по вогнутому параболическому закону, проглаживание сляба по толщине в горизонтальных валках (ГВ) и кантовка на 90° .

II. Поперечная прокатка сляба (разбивка ширины) до заданной ширины с последующей кантовкой сляба на 90° .

III. Прокатка раската в продольном направлении в системе ВВ–ГВ в реверсивном режиме с проглаживающими обжатиями в ВВ и заданным режимом обжатий в ГВ до толщины готового листа.

Поперечная прокатка слябов с вогнутой шириной при определенных значениях суммарной вытяжки и частных вытяжек (числа проходов) позволяет получать ровные торцы раската.

С целью упрощения расчетов параметров формообразования и удобства применения в системах регулирования получили зависимость для определения максимального обжатия ширины сляба посередине его длины при профилировании ΔB . Используя уравнение (2), приравняли значения выпуклости торцов при разбивке ширины к значениям вогнутости ширины сляба после его обжатия в вертикальных и проглаживания в горизонтальных валках.

Для этого величины δf_{conc} и δf_{conv} выразили следующим образом:

$$\delta f_{\text{conc}} = 0.0044B - 0.0023B(B/H) + 0.791B(\Delta B/B), \quad (4)$$

$$\delta f_{\text{conv}} = 0.0347L - 0.0038L(L/H) + 0.0009LN + 0.0233L\lambda. \quad (5)$$

Полученные выражения (4) и (5) подставили в условие (1):

$$\begin{aligned} & [0.0044B - 0.0023B(B/H) + 0.791B(\Delta B/B)](1+\lambda) = \\ & = 0.0347L - 0.0038L(L/H) + 0.0009LN + 0.0233L\lambda. \end{aligned} \quad (6)$$

После преобразований (6) получили выражение для расчета обжатия ширины сляба посередине его длины ΔB :

$$\begin{aligned} \Delta B = & [0.0439L - 0.0048L(L/H) + 0.00114LN + 0.0259\lambda L - 0.00556B + \\ & + 0.0029(B/H) + 0.00556B\lambda - 0.0029\lambda(B/H)]/(1+\lambda). \end{aligned} \quad (7)$$

Использование зависимости (7) в системе управления формой раската в плане позволит расширить диапазон толщины листов, производимых с катаной кромкой.

Выводы

Получена зависимость для определения профилирующего обжатия сляба в вертикальных валках на основе известного механизма выравнивания вогнутых торцов раската, связывающего компенсирующую вогнутость, суммарную вытяжку в поперечных проходах и значение выпуклости торцов при прокатке исходного прямоугольного сляба.

Предложен способ прокатки толстых листов, позволяющий производить готовые листы с обжатыми кромками во всем диапазоне толщин сортамента толстолистого стана. Данный способ отличается использованием продольного проглаживания спрофилированного в вертикальных валках сляба перед кантовкой на 90° .

1. Пат. 2019324 Россия, МКИ В 21 В 1/38. Способ прокатки толстых листов с обжатыми кромками, Н.Ш. Орджоникидзе, А.Н. Рыбкин, Е.А. Руденко и др.; заявитель и патентообладатель Волгоградский металлургический завод «Красный Октябрь». – № 5034739; заявл. 03.03.92; опубл. 15.09.94, Бюл. № 17.
2. И.П. Шабалов, З.К. Шафигин, А.Н. Муратов, Ресурсосберегающие технологии производства толстолистого проката с повышенными потребительскими свойствами, Металлургиздат, Москва (2007).
3. Е.А. Руденко, О.М. Юрьев, Л.А. Забира, Металл и литье Украины № 12, 26 (2006).
4. Ф.Е. Долженков, Ю.В. Коновалов, В.Г. Носов и др., Повышение качества толстых листов, Металлургия, Москва (1984).
5. Е.А. Артамонова, Производство толстых листов высокого качества, Институт «Черметинформация», Москва (1987) (Обзорная информация) Серия: Прокатное производство. Вып. 3, с. 10–13.

E.A. Rudenko, V.E. Goncharov, Y.I. Yurchenko, S.V. Zakarlyuka

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR ROLLING OF THICK SHEETS WITH MILL EDGES

A method for rolling of thick sheets with mill edges at a thick-sheeted rolling mill has been developed. Being realized, the method is able to provide a wider range of the thickness of sheets with mill edges that are produced at thick-sheeted rolling mills.

Keywords: metal consumption, cuttings, rolled duty, model technique, edging roll, horizontal roll, roll technology, planishing

Fig. 1. Effect of sample length L (\diamond – 60 mm, \square – 90, \triangle – 120), stretching λ and the number of width breakdown passes N ($a - N = 2$, $b - 4$, $c - 6$) at the ends bulge δf_{conv}

Fig. 2. The effect of width reduction ΔB and the width B on the concavity on the side faces of the roll δf_{conc} : $\diamond - B = 44-49$, $\square - 56-62$, $\triangle - 63-68$

Fig. 3. Change in the shape of the ends of a profiled slab and an ironed one during transverse rolling in horizontal rolls: $\blacklozenge - L = 60$ mm, $\blacksquare - 90$, $\blacktriangle - 120$

Fig. 4. Rolling scheme for thick sheets with swaged edges: I–III – stages; 1 – slab, 2 – profiling of narrow edges in vertical rolls, 3 – ironing in horizontal rolls, 4 – tilting of the roll at 90° , 5 – transverse rolling in horizontal rolls, 6 – rolling in vertical rolls–horizontal rolls to a given thickness

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

Н.В. Таряник¹, Д.В. Варюхин¹, Д.О. Федюк¹, Н.С. Шеставин²

СВЕРХПРОВОДНИКОВАЯ МАГНИТНАЯ СИСТЕМА С БОЛЬШОЙ УГЛОВОЙ АПЕРТУРОЙ В РАДИАЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 12 марта 2021 года

Описана сверхпроводниковая магнитная система (СМС), состоящая из 4 пар катушек Гельмгольца с общим центром и осью симметрии. Внутренняя пара системы включена встречно остальным трем парам катушек. СМС создает магнитное поле с индукцией 3 Т, неоднородностью менее 3% на длине 50 мм и обеспечивает свободный доступ в рабочую зону в радиальном направлении с угловой апертурой 60°.

Ключевые слова: сверхпроводниковая магнитная система, система катушек Гельмгольца, угловая апертура, неоднородность магнитного поля, корректирующие катушки, аксиальная и радиальная силы

При проведении многих исследований требуется доступ в центральную рабочую область СМС в радиальном направлении. Так, при изучении взаимодействия и рассеяния нейтронов на магнитоактивных материалах возникает необходимость в создании установки, позволяющей наблюдать рассеяние нейтронов на образцах, которые находятся в сильном однородном магнитном поле с вектором индукции, перпендикулярным направлению пучка нейтронов. Иными словами, магнитная система должна иметь в радиальном направлении свободный доступ к изучаемому образцу с заданным углом раскрытия (угловой апертурой). Аналогичные требования к магнитной системе предъявляются и при проведении оптических исследований.

Задачей разработки было создание СМС, удовлетворяющей следующим требованиям:

- индукция магнитного поля в центре – 2–3 Т;
- неоднородность магнитного поля в радиальном направлении на образце длиной 50 мм – не более 5%;
- угловая апертура доступа в центральную область в радиальном направлении – не менее 60°;
- габаритные размеры СМС при горизонтальном расположении оси симметрии не должны превышать диаметр цилиндрической гелиевой емкости криостата величиной 300 мм.

Изучение возможных геометрических решений поставленной задачи показало, что на первый взгляд в качестве такой магнитной системы может быть использована система катушек Гельмгольца, имеющая в радиальном направлении кольцевой свободный зазор – поперечную щель, которая также служит для повышения однородности магнитного поля [1,2]. Расчеты показали, что при диаметре цилиндрической гелиевой емкости криостата величиной 300 mm и угловой апертуре 60° в радиальном направлении зазор между катушками системы Гельмгольца составляет не менее 100 mm, неоднородность магнитного поля на длине 50 mm в радиальном направлении – 12%, вес СМС – не менее 24 kg.

Одним из решений повышения однородности магнитного поля такой магнитной системы является уменьшение зазора между катушками хотя бы во внутренней ее части (рис. 1). Трапецевидное сечение обмотки позволяет создавать более сильное магнитное поле, однако его однородность существенно не улучшается. Кроме того, недостатком также является сложность в изготовлении обмоток с таким сечением.

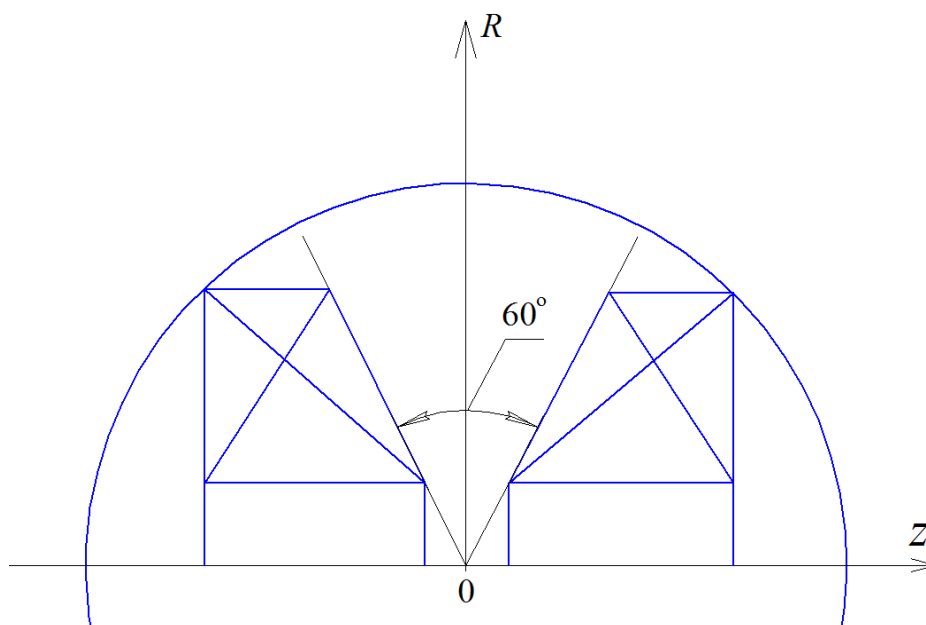


Рис. 1. Схема магнитной системы с трапецевидными катушками

Нами предложена новая конструкция магнитной системы, состоящая из 4 пар катушек Гельмгольца с прямоугольным сечением обмоток, имеющих общие центр и ось симметрии (рис. 2). В качестве корректирующего элемента для повышения однородности магнитного поля используется пара внутренних катушек, которые по току включены встречно остальным трем парам катушек [3,4]. Геометрические размеры катушек и механические усилия в них приведены в таблице.

Таблица

№ пары катушек	Диаметр		Длина		Суммарная сила в поле 3Т, Н	
	mm					
	внутренний	наружный	поперечной щели	пары катушек	радиальная $F_{R_{sum}}$	аксиальная $F_{Z_{sum}}$
1	20	50	44	86	−412.8	−77.0
2	53	97	68	154	2996.0	302.7
3	100	140	92	174	2117.2	69.7
4	143	190	120	190	225.5	−615.0

На рис. 3 представлено распределение магнитного поля вдоль оси симметрии каждой пары катушек, а также их суммарное распределение поля как со встречным включением тока в 1-й паре катушек, так и при согласном включении. Из хода кривой 5 видно, что при встречном включении 1-й пары катушек по отношению к остальным парам неоднородность поля вдоль оси на длине 10 mm составляет 0.23%, а на 30 mm – 2.5%. Расчетная неоднородность поля в радиальном направлении на длине 50 mm составляет 2.62%, что обеспечивает выход магнитной системы на заданные параметры с учетом возможных неточностей изготовления обмотки.

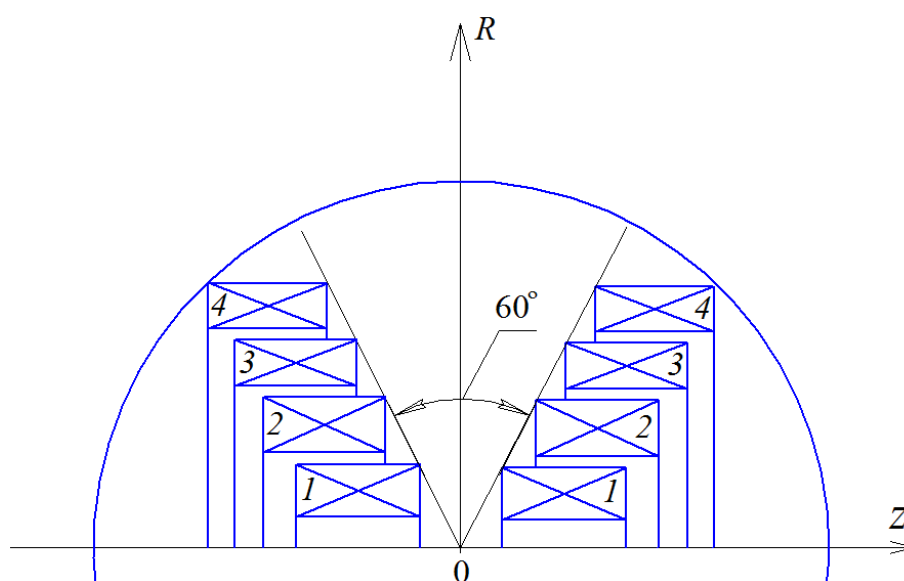


Рис. 2. Схема магнитной системы, состоящей из 4 пар катушек: 1 – корректирующая катушка с обратным током, 2–4 – основные катушки

При согласном включении всех пар катушек СМС абсолютная величина магнитного поля увеличивается, а его однородность, наоборот, ухудшается на порядок.

При использовании сверхпроводникового провода из сплава НТ-50 диаметром 0.5 mm с реальной плотностью намотки 330 turn/cm^2 и токе в обмотке 70 А индукция магнитного поля в центре магнитной системы составляет 3 Т.

Включение тока в 1-й паре катушек встречно току остальных трех пар катушек приводит к увеличению индукции магнитного поля в обмотке. Расчеты распределения магнитного поля показали, что максимальное значение отношения величины индукции в данной точке обмотки к величине индукции в центре СМС составило 2.45, что при индукции поля в центре системы 3 Т соответствует максимальному значению поля в обмотке 7.4 Т, которое имеет место во 2-й паре катушек в нижних слоях обмотки. Минимальное значение индукции поля наблюдается в 4-й паре катушек.

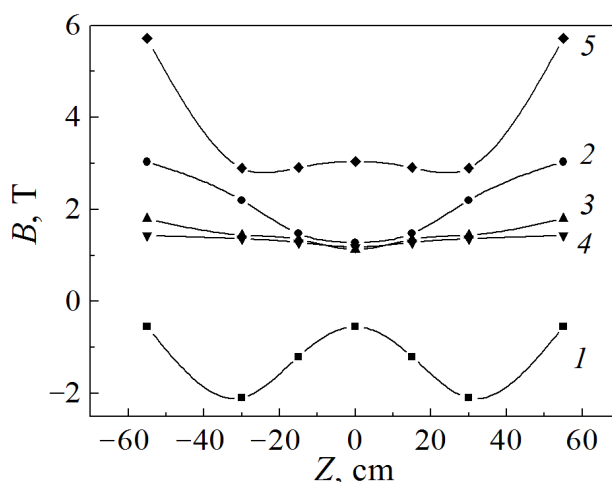


Рис. 3. Распределение магнитных полей вдоль оси Z магнитной системы, создаваемых 1–4-й парами катушек (кривые 1–4); 5 – суммарное поле

Выполнены расчеты механических усилий в обмотке СМС. Аксиальная составляющая индукции магнитного поля вызывает радиальные силы F_R , действующие на условные витки обмотки с током. Максимальное значение радиальной силы, приложенной к виткам 1-го слоя 2-й пары катушек, $F_{R_{\max}} = 35.5 \text{ Н}$. Просуммировав силы, действующие на ряды ячеек, получим распределение сил F_R , приведенных к $F_{R_{\max}}$, действующих на основание каркаса 1-й пары катушек и на бандаж остальных пар катушек (рис. 4,а).

Радиальная составляющая индукции магнитного поля создает аксиальные силы, которые стремятся сместить витки с током в осевом направлении СМС. Максимальное значение аксиальной силы $F_{Z_{\max}} = 30.7 \text{ Н}$, и она действует на последние витки 1-го слоя 4-й пары катушек. Распределение при-

веденных к $F_{Z_{\max}}$ сил F_Z , действующих на боковые стенки каркасов катушек, показано на рис. 4,б. Значения суммарных аксиальных $F_{Z_{\text{sum}}}$ и радиальных $F_{R_{\text{sum}}}$ сил, действующих на пары катушек, приведены в таблице.

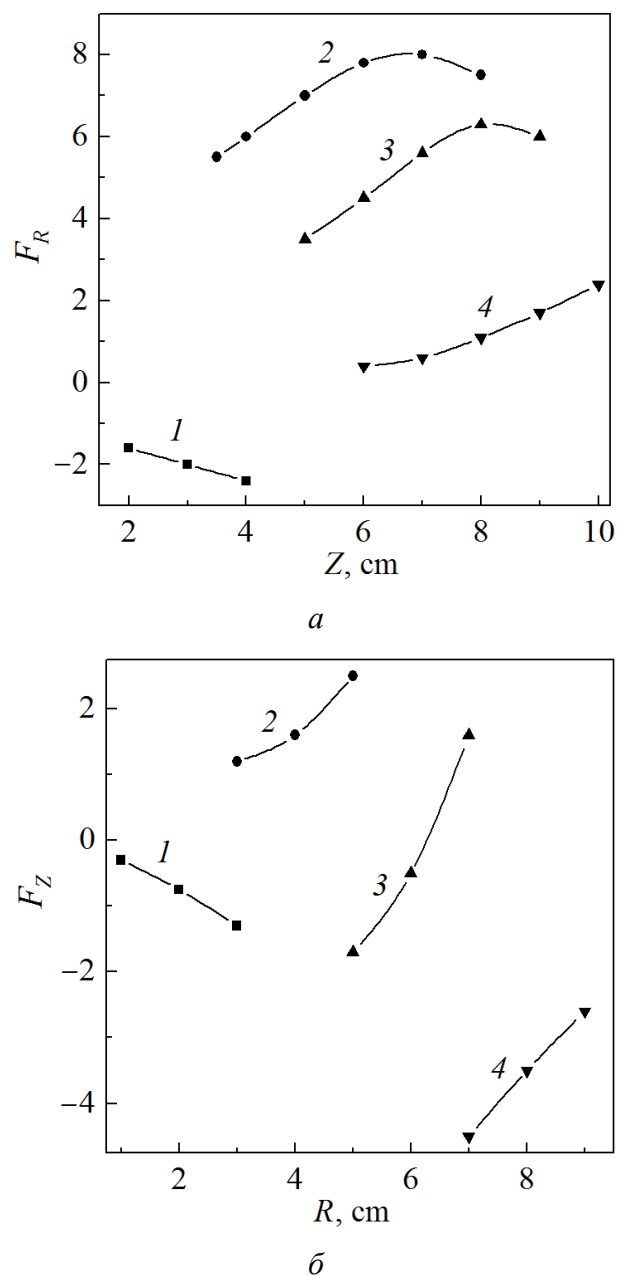


Рис. 4. Силы, действующие на 1–4-ю пары катушек: а – радиальные, б – аксиальные

В результате расчета распределения магнитного поля и механических сил решено большинство конструктивных вопросов сложной сверхпроводниковой магнитной системы, состоящей из 4 пар катушек Гельмгольца и обеспечивающей угловую апертуру в радиальном направлении величиной 60° .

Выводы

1. Проведены исследования возможных геометрических решений магнитной системы, обеспечивающей свободный доступ в ее центральную зону в радиальном направлении с угловой апертурой 60° . Оптимальной конструкцией является СМС, которая состоит из 4 пар катушек Гельмгольца с общим центром и осью симметрии. При этом внутренняя пара включена встречно остальным трем парам катушек.

2. Магнитная система позволяет создавать магнитное поле с индукцией 3 Т при однородности в радиальном направлении 2.62% на длине 50 мм и в осевом направлении – 0.23% на длине 10 мм.

1. Д.Б. Монгомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
2. Г.А. Штамбергер, Устройство для создания слабых постоянных магнитных полей, Наука, Новосибирск (1972).
3. В.И. Зонзов, В.И. Курочкин, Н.С. Шеставин, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика № 2 (23), 42 (1983).
4. Н.С. Шеставин, В.И. Зонзов, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика № 2 (23), 48 (1983).

N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, D.O. Fedyuk, N.S. Shestavin

SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEM WITH HIGH ANGULAR APERTURE IN RADIAL AXIS

A superconducting magnetic system (SMS) is described that is composed by four pairs of Helmholtz coils with the common center and symmetry axis. The internal pair of the system is connected opposite to the rest of coils. SMS forms magnetic field characterized by induction of 3 T, non-uniformity less of 3% at the length of 50 mm and provides free access to the operation zone in radial axis with the angular aperture of 60° .

Keywords: superconducting magnetic system, system of Helmholtz coils, angular aperture, non-uniformity of magnetic field, correcting coils, axial and radial forces

Fig. 1. Scheme of a magnetic system with trapezium-shaped coils

Fig. 2. Scheme of a magnetic system composed by 4 pairs of coils: 1 – correcting coil with reverse current, 2–4 – basic coils

Fig. 3. Magnetic field distribution along Z – axis of the magnetic system formed by the 1–4-th pairs of coils (curves 1–4); 5 – total field

Fig. 4. Forces applied to the 1–4-th pair of coils: a – radial, b – axial

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

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

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

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

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

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

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

E-mail: ftvd_donetsk@mail.ru

Комплектность рукописи

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

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка желательно выносить в подрисуночную подпись.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Все перечисленные требования распространяются и на оформление рукописи **краткого сообщения**, объем которого не должен превышать 3 с.

Обращаем внимание авторов на то, что журнал ФТВД включен в систему Российского индекса научного цитирования.

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donfti.ru/main/ftvd-journal/>

Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
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 11.03.2021 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.15. Уч.-изд. л. 10.5. Тираж 100 экз. Зак. № 215. Цена свободная.