


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
4 2021

Содержание

<i>ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ 30 ЛЕТ СПУСТЯ.....</i>	<i>5</i>
<i>ТЕРЕХОВ С.В. Сопутствующие явления при «размытом» фазовом переходе.....</i>	<i>8</i>
<i>ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ШЕЛЕСТ В.В. Некоторые особенности исчисления внешних дифференциальных форм в приложении к математическим и физическим задачам.....</i>	<i>25</i>
<i>ЛИХТЕНШТЕЙН И.Я., ШЕМЧЕНКО Е.И., ВАРЮХИН В.Н. Механизм формирования внутренней структуры в многослойных углеродных нанотрубках, полученных на DC-магнетроне.....</i>	<i>42</i>
<i>ГРИБАНОВ И.Ф., ГОЛОВЧАН А.В., КОВАЛЕВ О.Е., СИВАЧЕНКО А.П., МИТЮК В.И., МАШИРОВ А.В. Барические особенности магнитных фазовых превращений в сплаве $MnNi_{0.85}Co_{0.15}Ge_{1.05}$</i>	<i>48</i>
<i>МИХАЙЛОВ В.И., ТАРАСЕНКО Т.Н., КРАВЧЕНКО З.Ф., КОВАЛЕВ О.Е., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ДАВЫДЕЙКО Н.В., ЛЕГЕНЬКИЙ Ю.А. Магнитные и диэлектрические свойства композиционных мультиферроиков $(1-x)BiFeO_3-xScMnO_3$</i>	<i>60</i>

<i>ВЬЮНЕНКО Ю.Н., ХАЙМОВИЧ П.А.</i> Барокриодеформирование металлов: вчера, сегодня, завтра.....	70
<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ХАЧАТУРОВА Т.А.</i> Инкапсулирование углеродных хиральных нанотрубок нанопроводом Fe ₅	85
<i>ПАЛАДЯН Ю.А., РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А.</i> Распространение электромагнитного возбуждения в неидеальном 1D-фотонном кристалле	90
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., ЭФРОС Н.Б., КОРНЕЕВЕЦ А.С., ФЕДЮК Д.О., РЕШИДОВА И.Ю.</i> Оптимизация процедуры термообработки пленок La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ} разной толщины на подложках NdGaO ₃	101
<i>МАЛАШЕНКО В.В., ГЛАДКАЯ А.Д., МАЛАШЕНКО Т.И.</i> Особенности высокоскоростной деформации облученных металлов.....	108
<i>СОКОЛОВСКИЙ Я.С., ВАРЮХИН Д.В., ДОМАРЕВА А.С.</i> Особенности подготовки компонентов порошковой смеси для получения заготовок из карбидостали	114
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2021 ГОД</i>	119

Contents

<i>HIGH PRESSURE PHYSICS AND TECHNOLOGY 30 YEARS LATER</i>	5
<i>TEREKHOV S.V.</i> Phenomena associated with the diffuse phase transition	8
<i>CHERVINSKII D.A., SHELEST V.V.</i> Specific features of calculation of external differential forms applied to mathematical and physical problems.....	25
<i>LIECHTENSTEIN I.Ya., SCHEMCHENKO E.I., VARYUKHIN V.N.</i> Mechanism of formation of the internal structure in multi-walled carbon nanotubes produced by a DC-magnetron	42
<i>GRIBANOV I.F., GOLOVCHAN A.V., KOVALEV O.Ye., SIVACHENKO A.P., MITYUK V.I., MASHIROV A.V.</i> Specific baric features of magnetic phase transformations in the $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ alloy	48
<i>MIKHAYLOV V.I., TARASENKO T.N., KRAVCHENKO Z.F., KOVALEV O.E., BYRKHOVETSKII V.V., DAVYDEYKO N.V., LEGENKII Yu.A.</i> Magnetic and dielectric properties of the $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--ScMnO}_3$ composite multiferroics	60

<i>VYUNENKO Yu.N., KHAIMOVICH P.A.</i> Barocryodeformation of metals: yesterday, today, tomorrow	70
<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A., KHACHATUROVA T.A.</i> Incapsulation of carbon chiral nanotubes by the Fe ₅ nanowire.....	85
<i>PALADYAN Yu.A., RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A.</i> Propagation of electromagnetic excitation in an imperfect 1D-photon crystal.....	90
<i>NIKOLAENKO Yu.M., EFROS N.B., KORNYEVETS A.S., FEDYUK D.O., RESHIDOVA I.Yu.</i> Optimization of the thermal treatment procedure of the La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ} films of varied thickness on the NdGaO ₃ substrates....	101
<i>MALASHENKO V.V., GLADKAYA A.D., MALASHENKO T.I.</i> Specific features of high speed deformation of irradiated metals	108
<i>SOKOLOVSKII Ya.S., VARYUKHIN D.V., DOMAREVA A.S.</i> Specific features of preparation of the components of the powder blend for production the billets of carbidosteel	114
<i>AUTHOR'S INDEX 2021</i>	119

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ 30 ЛЕТ СПУСТЯ...



*Тридцать лет – это время свершений,
Тридцать лет – это возраст вершины...*
Ю. А. Кукин

Впервые научное издание «Физика и техника высоких давлений» (ФТВД) вышло в свет в виде республиканского межведомственного сборника в 1980 г. Издание было учреждено Донецким физико-техническим институтом совместно с Академией наук УССР и предполагало публикацию обзорных и оригинальных статей, содержащих результаты теоретических и экспериментальных исследований по всем разделам физики твёрдого тела, в которых применение высоких давлений углубляет представления о реальных физических процессах, происходящих в веществе.

В редколлегию первого выпуска входили: академики АН УССР А.А. Галкин (ответственный редактор), В.Г. Барьяхтар, Б.Г. Лазарев, И.Н. Францевич, члены-корреспонденты АН УССР Э.А. Завадский и Б.И. Береснев (заместители ответственного редактора), а также доктора и кандидаты наук Н.Б. Брандт, В.И. Зайцев, Е.С. Ицкевич, А.И. Колпашников, Ю.С. Коняев, Л.М. Максимов, Е.Г. Понятовский, В.З. Спусканюк, В.И. Уральский, Ю.Ф. Чёрный, ответственный секретарь А.П. Беловолова. Объединение в одном журнале физиков и специалистов по технике высоких давлений оказалось очень плодотворным. Это дало возможность, с одной стороны, усилить связь между учёными разных направлений, а с другой – отразить тенденцию развития не только фундаментальных направлений науки, но и их технических приложений.

В 1981 г. сборник ФТВД получил международный стандартный номер сериальных изданий – ISSN, и вплоть до 1991 г. ежегодно в свет выходило от 2 до 4 выпусков.

Быстрое развитие и становление института как крупнейшего в Донбассе академического научного учреждения, а также опыт, наработанный редколлегией за первое десятилетие, позволили сборнику ФТВД получить в январе 1991 г. статус научного журнала, выходящего с периодичностью 4 раза в год. Определилась тематическая направленность журнала – публикации обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений по следующим направлениям: фазовые переходы; физические свойства сильно сжатых твёрдых тел; упругие, пьезоэлектрические и пьезомагнитные свойства твёрдых тел; физика прочности и пластичности; аппаратура высокого давления; техника эксперимента; обработка материалов давлением; физическое материаловедение; ударные волны.

В 1991 г. в редколлегию научного журнала ФТВД входили: член-корреспондент Э.А. Завадский (главный редактор), академики А.А. Абрикосов, Н.В. Новиков, члены-корреспонденты Б.И. Береснев (заместитель главного редактора), Л.Т. Цымбал, доктора и кандидаты наук Г.Я. Акимов, М.А. Белоголовский, Н.Б. Брандт, В.А. Волошин, В.В. Кокорин, Т.Е. Константинова, Е.Г. Понятовский, В.М. Свистунов, И.А. Сибарова (заместитель главного редактора), В.Г. Сынков. В разные годы состав редколлегии колебался от 15 до 22 человек, однако всегда это были учёные с мировым именем и выдающиеся специалисты в своей области. С 1999 г. по настоящее время редколлегию журнала ФТВД возглавляет член-корреспондент В.Н. Варюхин.

Очень важную организационную роль при издании журнала сыграл профессионализм редакционной группы под руководством С.С. Фоминой, которая по настоящее время обеспечивает своевременную и качественную подготовку рукописей к печати.

Расширение и углубление тематики исследований института привело к тому, что в 1999 г. журнал вошёл в перечень научных специализированных изданий ВАК Украины по физико-математическим, а в 2000 г. – по техническим наукам. Начиная с 2002 г. он реферировался и индексировался реферативным журналом Chemical Abstracts, с 2005 г. вошёл в базы данных ВИНТИ Российской академии наук, с 2012 г. реферируется и входит в базу Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Экспериментальные работы в журнале широко представлены статьями по структуре и свойствам материалов под высоким давлением (Э.А. Завадский, В.И. Каменев, В.И. Вальков, В.П. Пашенко, А.Д. Прохоров). Значительная часть исследований посвящена обработке материалов высоким давлением (В.П. Буряк, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Г. Сынков, Т.Е. Константинова, Б.М. Эфрос), среди которых особое место занимают теоретические и экспериментальные работы по развитию метода гидроэкструзии и винтовой экструзии (Б.И. Береснев, В.И. Зайцев, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин). Из числа опубликованных теоретических исследований необходимо отметить статьи, в которых развиты методы расчета динамики решетки и упругих свойств металлов и кристаллов инертных газов под давлением (Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая), а также работы по влиянию давления на

сверхпроводимость (В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, М.А. Белоголовский). Немалый вклад в расширение тематики внесли статьи по свойствам пород и углей в условиях высоких горных давлений (А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков).

Многие годы журнал ФТВД выступал в качестве сборника материалов Международной конференции «Высокие давления» («High Pressure – HP»). Это существенно расширило географию его авторов и добавило ему популярности в широких научных кругах. Конференция, организуемая ДонФТИ, проходила раз в два года, вплоть до 2014 г., когда институт вступил в непростой период новейшей истории Донбасса. Тем не менее журнал продолжал выходить.

Следующей вехой в развитии журнала ФТВД стал 2017 г., когда издание прошло перерегистрацию в Донецкой Народной Республике и единственным его учредителем выступило Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина». При этом журнал сохранил свой номер ISSN 0868-5924, пролонгировал присутствие в РИНЦ и ВИНТИ. С 2018 г. он вошёл в перечень рецензируемых научных изданий ВАК при МОН ДНР по 3 группам специальностей: «физика», «машиностроение и машиноведение», «металлургия и материаловедение». Журнал продолжает издаваться в печатном виде, его свежие номера представлены в крупных и профильных библиотеках ДНР, ЛНР. Полнотекстовая электронная версия, начиная с 1991 г., доступна на интернет-странице издания на сайте института (www.donfti.ru).

Состав редакционной коллегии обновился: члены-корреспонденты В.Н. Варюхин (главный редактор, г. Донецк), А.М. Глезер (г. Москва), М.И. Карпов (г. Черноголовка), Р.Р. Мулюков (г. Уфа), В.В. Рубаник (г. Витебск), доктора и кандидаты наук В.Н. Бержанский (г. Симферополь), Р.З. Валиев (г. Уфа), В.И. Вальков (г. Донецк), А.В. Головчан (заместитель главного редактора, г. Донецк), Ю.Е. Калинин (г. Воронеж), К.В. Каменев (г. Эдинбург), Т.Е. Константинова (г. Донецк), Л.С. Метлов (г. Донецк), О.В. Прокофьева (ответственный секретарь, г. Донецк), Г.А. Салищев (г. Белгород), Г.П. Стариков (г. Донецк), С.В. Терехов (г. Донецк), В.В. Токий (г. Донецк), В.М. Юрченко (г. Донецк), А.В. Яковченко (г. Донецк).

Журнал с большим отрывом лидирует по цитированию (более 3 тыс. ссылок) среди изданий региона аналогичного профиля (по заявленным группам специальностей). По данным РИНЦ за 2020 г., как 2-, так и 5-летний импакт-факторы ФТВД растут из года в год и на сегодняшний день имеют самые высокие показатели за последние 10 лет.

С учётом новых научных достижений расширились тематические направления журнала, однако неизменными остались: достойный научный уровень публикаций, профессиональная работа редакции и открытое, доброжелательное отношение к авторам.

Редколлегия журнала ФТВД

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

С.В. Терехов

СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ «РАЗМЫТОМ» ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

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

Статья поступила в редакцию 1 октября 2021 года

При учете размерного эффекта исследовано влияние на фазообразование вкладов от приращений объемных, поверхностных и радиальных энергетических составляющих, а также работы аморфной матрицы по противодействию изменению размера зародыша. Показано, что радиальная энергетическая компонента и скрытая теплота фазового превращения пропорциональны лапласовскому давлению. Установлено, что росту закритических зародышей препятствует материнская фаза ввиду реализации эффекта Толмена. Проведен расчет и построены графики разности химических потенциалов элементов фаз и ее первой производной по радиусу кристаллита при различных сопутствующих явлениях. Эти зависимости демонстрируют разнообразие процесса возникновения новой фазы при «размытом» превращении аморфного сплава в кристаллит: от зарождения и роста образований частиц с малыми размерами до возникновения в сплаве объединений с различными значениями порогового радиуса. Проведен кинетический анализ процесса кристаллизации аморфного сплава при учете свободного объема, показано, что эволюция неупорядоченной среды определяется параметрами плотной упаковки и порядка. В квазихимическом подходе предложена логистическая модель, в которой для описания изменения параметра порядка со временем использовано нелинейное уравнение; установлены общие черты и различия модели с подходом Колмогорова.

Ключевые слова: кристаллизация, сферический зародыш, размерный эффект, адсорбционная оболочка, кинетические явления

Введение

Отличие наноструктурированных материалов от поликристаллов состоит, в частности, в строении межзеренных границ, толщина δ которых оценивается от 0.5 до 2–3 nm [1], а иногда и до 10 nm [2]. Измененное состояние пограничной области между сферическим зародышем и аморфной матрицей проявляется в:

- ее квазиаморфном или искаженном кристаллическом строении, что фиксируется на спектрах ядерного гамма-резонанса;
- большом количестве разнообразных дефектов (от вакансий до дисклинаций);
- образовании тройных стыков границ в области наноразмеров зерен;
- порождении дальнедействующих упругих полей.

Поэтому определение размеров и строения зародышевой и межзеренной переходных оболочек, а также их влияния на формирование центров кристаллизации и свойства растущих кристаллитов являются актуальной задачей теории неупорядоченных сред.

Рост зародыша сопровождается тем, что отношение толщины адсорбционной оболочки δ к радиусу $r(P, T, t)$ (P – давление, T – температура по шкале Кельвина, t – время) кристаллита становится значительно меньше единицы ($\delta/r \ll 1$). Внутренней частью системы кристаллит–адсорбционная оболочка (т.е. ее ядром) является наносфера с площадью поверхности s_1 и объемом ω_1 :

$$s_1 = 4\pi r^2, \quad \omega_1 = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (1)$$

при этом внешняя сфера слоя имеет геометрические размеры

$$s_2 = 4\pi(r + \delta)^2 \approx 4\pi r^2 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) = s_1 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right), \quad s_1 \approx s_2 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (2)$$

$$\omega_2 = \frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3 \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right) = \omega_1 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right), \quad \omega_1 \approx \omega_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right), \quad (3)$$

где учтено, что $(1+z)^m \Big|_{z \ll 1} \approx 1 + mz$. Таким образом, наличие адсорбционной области вокруг наносферы кристаллической фазы порождает размерный эффект Толмена [3]. Он изменяет термодинамические характеристики зародыша и его порогового размера, начиная с которого происходит устойчивый рост кристаллита. В этой связи возникает вопрос о реакции аморфной матрицы на процесс кристаллизации.

Перераспределение масс аморфного материала приводит к изменению давления, описываемому формулой Лапласа [4–6],

$$\gamma = \frac{1}{2}r\Delta P, \quad (4)$$

где γ – поверхностное натяжение, $\Delta P = P_1 - P_2$ – разность давлений в соприкасающихся фазах зародыш {1}–аморфная матрица {2}. Кроме того, увеличение размеров кристаллической фазы обедняет окружающее пространство компонентами, участвующими в формировании периодической решетки, и изменяет распределение частиц в аморфной матрице, т.е. влияет на физико-химический состав и энтропию фаз. Это, в свою очередь, может вызвать и создание благоприятных условий для зарождения новых кристаллитов, и разрушение уже сформировавшихся зародышей или их нейтральную реакцию по отношению к изменяющемуся энергетическому окружению. Поэтому кинетическая картина эволюции неупорядоченной среды важна так же, как и термодинамический анализ.

Универсальной движущей силой процесса кристаллизации является переохлаждение ($\Delta T = T_1 - T_2 \neq 0$) или пересыщение ($\Delta c \neq 0$, c – концентрация

вещества), на что указывал еще Гей-Люссак, который изучал кристаллизацию переохлажденной жидкости при механическом воздействии [7,8]. Поскольку рост кристаллита сопровождается выделением скрытой теплоты фазового перехода Δh , переохлаждение в окрестности зародыша изменяется совместно с энтропией $\Delta\sigma = \Delta h/T$ и свободной поверхностной энергией γ , которая по [9] связана со скрытой теплотой соотношением

$$\gamma = k_T \Delta h, \quad (5)$$

где k_T – коэффициент Тарнбалла, равный для металлов 0.45 (для неметаллов 0.32). Теплота превращения Δh для моновариантного равновесия определяет отношение бесконечно малых изменений давления и температуры по формуле Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta V}, \quad (6)$$

где ΔV – скачок объема при фазовом переходе [10].

Классическое термодинамическое описание процессов зарождения и роста кристаллитов опирается на конкуренцию между объемной и поверхностной энергиями Гиббса кристаллической и аморфной фаз (см., напр., [11–15]). Превалирование одной из них над другой приводит к росту зародышей и снижению количества образующихся центров кристаллизации, т.е. к уменьшению скорости появления наносфер с критическим размером. Рост кристаллитов происходит по линейному закону при полиморфном превращении (состав не изменяется) или в том случае, когда совместные процессы в обеих фазах приводят к равенству среднего состава кристаллической фазы составу материнской фазы (эвтектическое превращение) [16]. Темп роста зависит от способности частиц преодолевать энергетический барьер адсорбционного слоя со стороны неупорядоченной фазы. Обратный переход частиц с поверхности кристаллита в аморфную матрицу требует больших энергетических затрат, поэтому процесс кристаллизации можно считать необратимым. В случае первичной кристаллизации процесс роста контролируется объемной диффузией, ввиду чего размер зародышей увеличивается по параболическому закону. По мере увеличения размеров зародыша и ширины диффузионной зоны вокруг него скорость роста снижается. Отметим, что она всегда меньше скорости роста при полиморфном превращении.

С математической точки зрения кинетика образования устойчивых зародышей может описываться стационарным (или нестационарным) процессом Пуассона (марковским процессом) [17]. Проведенные в последние годы экспериментальные и теоретические исследования [18–22] продемонстрировали возможности реализации других механизмов: от изменения структуры дозародышей на уровне наноразмеров до кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские и немарковские процессы; возникновение иерархий из-за взаимодействия динамических и кинетических явлений [23]). Следует также отметить, что современные модели нанофизики и нанотехно-

логий учитывают концепцию зависимости физических свойств нанообъектов от их размера или других геометрических величин системы, в частности поверхностной энергии (например, наличие резкого [24] (пологого [25]) максимума на графике $\gamma(r)$ или его отсутствие [26–28]).

Цель данной работы – описание ряда явлений, возникающих в процессе кристаллизации аморфного сплава при наличии размерного эффекта.

1. Противодействие аморфной матрицы росту сферического зародыша

Представим аморфный сплав в виде двухфазной системы с объемной долей x_i каждой из фаз ($i = 1, 2$):

$$x_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\omega_i N_i}{V}, \quad (7)$$

где N_i – количество элементов фазы i , V – объем образца. Величины (7) связаны между собой соотношением (условие плотной упаковки):

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (8)$$

Для описания процесса образования структур с периодическим расположением атомов введем параметр порядка

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) можно записать, что

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (10)$$

т.е. величина (9) изменяется в пределах от -1 ($x_1 = 0$) до $+1$ ($x_1 = 1$).

В работе [29] было получено выражение для энергии упорядочения, определенной как частная производная по параметру порядка от средней объемной плотности энергии Гиббса:

$$\Delta g_\omega = \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta}, \quad (11)$$

где $\Delta g_\omega = \frac{1}{2} \left(\frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_2} \right)$, $g_i = \mu_i + \gamma_i s_i + v_i r_i$ – энергия Гиббса одного элемента

фазы i , μ_i – химический потенциал, γ_i – удельная поверхностная энергия, s_i – площадь границы, v_i – удельная линейная энергия для адсорбционной оболочки с радиусами $r_1 = r$ внутренней и $r_2 = r + \delta$ внешней границ соответственно.

Используя результаты работы [29] и формулы (1)–(3), выделим из выражения (11) энергетические затраты на построение кристаллической решетки и работу сил, которые нивелируют противодействие аморфной матрицы росту зародыша. Запишем объемную плотность энергии системы в виде

$$2\omega_1 \Delta g_\omega \approx \Delta g + g_2 \frac{3\delta}{r} = \Delta g_{\text{cr}} + \Delta g_{\text{am}}, \quad (12)$$

здесь $\Delta g = g_1 - g_2$, энергия на построение кристаллического зародыша

$$\Delta g_{cr} = \Delta \mu + s_1 \Delta \gamma + r \Delta v \quad (13)$$

(где $\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2$, $\Delta \gamma = \gamma_1 - \gamma_2$, $\Delta v = v_1 - v_2$), а компенсационная работа

$$\Delta g_{am} = g_2 \frac{3\delta}{r} = (3\mu_2 + s_1 \gamma_2 + 2rv_2) \frac{\delta}{r}. \quad (14)$$

Из второго равенства (14) (где $g_2 = \mu_2 + \gamma_2 s_2 + v_2 r_2$) следует, что

$$v_2 = \frac{3s_2 - s_1}{2r - 3r_2} \gamma_2. \quad (15)$$

Для монослоя Гиббса ($r_2 \approx r$, $s_2 \approx s_1$) с учетом (4) формула (15) принимает вид

$$v_2 = \frac{2s_2}{r} \gamma_2 = -s_2 \Delta P. \quad (16)$$

Таким образом, характеристику v можно интерпретировать как локальную силу, противодействующую изменению лапласова давления и обеспечивающую устойчивость сферической формы зародыша.

Используя соотношение Тарнбалла (5) и второе равенство (16), можно записать, что

$$\Delta h = \frac{r}{2k_T} \Delta P, \quad (17)$$

т.е. скрытая теплота фазового превращения связана с изменением давления Лапласа. Известно [30], что бесконечно малое изменение химического потенциала μ_i элемента фазы i можно представить равенством

$$d\mu_i = \omega_i dP - \sigma_i dT, \quad (18)$$

где σ_i – энтропия, $i = 1, 2$.

При достижении локального физико-химического равновесия ($d\mu_1 = d\mu_2$) разность между величинами (18) для зародыша {1} и материнской фазы {2} равна нулю, что приводит к соотношению вида (6):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \omega} = \frac{\Delta h}{T \Delta \omega} \quad (19)$$

($\Delta \omega = \omega_1 - \omega_2$). Подставив (17) в (19), с учетом уравнения Эренфеста (первое равенство в (20)) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi} = \frac{r}{2k_T T} \frac{\Delta P}{\Delta \omega}, \quad (20)$$

где $\Delta \alpha$ и $\Delta \chi$ – скачки коэффициентов соответственно теплового расширения и изотермической сжимаемости. Формула (20) показывает, что при температуре T в любой точке аморфного сплава вблизи кристаллита происходит теп-

ловое изменение давления в процессе фазообразования. Оно определяется приращениями лапласова давления ΔP и объема $\Delta \omega$ сферического зародыша с радиусом r . С учетом (3) и (4) можно записать, что удельная поверхностная энергия кристаллита

$$\gamma = k_T T \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi} \Delta \omega \approx -k_T T \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi} \frac{3\omega_1 \delta}{r} = -k_T T \frac{\Delta \alpha}{\Delta \chi} s_1 \delta. \quad (20a)$$

Совместное использование соотношений Тарнбалла и Эренфеста при получении соотношения (20a) подчеркивает факт «размытости» фазового превращения в процессе кристаллизации металлического стекла.

В уравнении (14) локальная сила сопротивления $f(r)$ росту зародыша от критического размера r_c до размера r ($\delta = r_2 - r = -\Delta r$):

$$\Delta g_{\text{am}} = \left(\frac{3\mu_2}{r} + 4\pi\gamma_2 r + 2v_2 \right) \delta = f(r)\delta = -f(r)\Delta r \Rightarrow \frac{3\mu_2}{r} + 4\pi\gamma_2 r + 2v_2 = f(r) \quad (21)$$

порождается потенциалом (при условии $\mu_2, \gamma_2, v_2 = \text{const}$):

$$\varphi(r) = 3\mu_2 \ln \left(\frac{r}{r_c} \right) + 2\pi\gamma_2 (r^2 - r_c^2) + 2v_2 (r - r_c). \quad (22)$$

Из (22) видно, что потенциал $\varphi(r)$ обращается в нуль при критическом размере зародыша r_c ($\varphi(r_c) = 0$). Если сила (21) принимает отрицательные значения, то повышается объемная плотность энергии системы (12), что вызывает разрушение зародышей с докритическими размерами. В противоположном случае происходит понижение объемной плотности энергии системы (12), что способствует росту кристаллитов с закритическими размерами. Для сферических зародышей с пороговым радиусом r_c сила (21) должна равняться нулю из-за равных вероятностей разрушения и роста такого кристаллита. Следовательно, размерный эффект является результатом формирования переходной области и противодействия изменениям геометрической формы кристаллита со стороны материнской фазы.

Вторая производная от потенциала (22):

$$\frac{d^2 \varphi(r)}{dr^2} = -\frac{3\mu_2}{r^2} + 4\pi\gamma_2. \quad (23)$$

Отсюда следует, что график функции (22) будет вогнутым при выполнении неравенства $\mu_2 < s_1\gamma_2/3 \approx s_2\gamma_2/3$ и выпуклым – при $\mu_2 > s_2\gamma_2/3$. Таким образом, связь между химическим потенциалом элемента аморфной матрицы и третьей частью работы по образованию внешней границы адсорбционной оболочки задает противодействие материнской фазы росту зародышей с радиусом меньше его порогового значения или способствует росту закритических кристаллитов.

2. Размерный эффект и пороговый радиус сферического зародыша

Из выражений (12)–(14) и (21) получим, что

$$q(r) = -\Delta\mu = -2\omega_1\Delta g_\omega + s_1\Delta\gamma + r\Delta v + f(r)\delta = q_3r^3 + q_2r^2 + q_1r + q_0 + \frac{q_{-1}}{r}, \quad (24)$$

где $q_3 = -8\pi\Delta g_\omega/3$, $q_2 = 4\pi\Delta\gamma$, $q_1 = \Delta v + 4\pi\gamma_2\delta$, $q_0 = 2v_2\delta$, $q_{-1} = 3\mu_2\delta$. Для нахождения критического радиуса сферического зародыша вычислим первую производную от (24) по переменной r . Считая постоянными величины Δg_ω , $\Delta\gamma$, Δv , μ_2 , γ_2 , v_2 , производную от (24) приравняем к нулю при $r = r_c$, получим

$$\left. \frac{dq(r)}{dr} \right|_{r=r_c} = 3q_3r_c^2 + 2q_2r_c + q_1 - \frac{q_{-1}}{r_c^2} = 0. \quad (25)$$

Перепишем (25) в виде

$$az^4 + bz^3 + cz^2 + d = 0, \quad (26)$$

где $z = r_c$, $a = 3q_3$, $b = 2q_2$, $c = q_1$, $d = -q_{-1}$. Отметим, что случай $d = 0$ ($\delta \approx 0$) отвечает представлению межфазной границы в виде монослоя Гиббса.

При $a \neq 0$ разделим (26) на этот коэффициент, получим приведенное уравнение четвертой степени

$$z^4 + Az^3 + Bz^2 + Cz + D = 0 \quad (27)$$

($A = b/a$, $B = c/a$, $C = 0$, $D = d/a$), которое можно решить методом Феррари [31]:

– находят любой из корней y_1 кубического уравнения

$$y^3 - By^2 + (AC - 4D)y - (A^2 - 4B)D - C^2 = 0, \quad (28)$$

например, методом Кардано [31];

– затем решить два квадратных уравнения:

$$z^2 + \frac{A}{2}z + \frac{y_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A^2}{4} - B + y_1\right)z^2 + \left(\frac{A}{2}y_1 - C\right)z + \frac{y_1^2}{4} - D} = 0, \quad (29)$$

в которых подкоренное выражение представляет собой полный квадрат. Корни этих уравнений являются корнями исходного уравнения четвертой степени.

Так как в (28) коэффициент $C = 0$, помимо монослоя Гиббса ($D = 0$) возможен еще один вид межфазной границы с конечной толщиной $\delta \neq 0$. В этом случае выполняется условие

$$A^2 - 4B = 0 \Rightarrow b^2 = 4ac \Rightarrow 2\pi(\Delta\gamma)^2 = -\Delta g_\omega(\Delta v + 4\pi\gamma_2\delta). \quad (30)$$

Для обоих типов границы уравнение (28) имеет тривиальный корень ($y_1 = 0$). При выполнении (30) уравнения (29) принимают вид

$$z^2 + Kz + L = 0, \quad (31)$$

здесь параметры $K = -\frac{\Delta\gamma}{2\Delta g_\omega}$ и $L = \pm \sqrt{-\frac{3\mu_2\delta}{8\pi\Delta g_\omega}}$. Следовательно, критический радиус сферического зародыша

$$r_{c(1,\dots,4)} = -\frac{K}{2} \mp \sqrt{\frac{K^2}{4} - L}. \quad (32)$$

В таблице приведены коэффициенты функции (24), которые использовались при построении ее графиков (рис. 1).

Таблица

Коэффициенты функции $q(r)$

Графики рис. 1	q_3	q_2	q_1	q_0	q_{-1}
<i>a</i>	-1.0	6.5	-0.5	0.0	0.0
<i>б</i>	-0.8	9.0	-20.0	0.0	0.0
<i>в</i>	-1.0	10.0	-10.0	0.01	1.5
<i>г</i>	-1.0	10.0	-10.0	0.01	-1.5
<i>д</i>	-1.0	$2\sqrt{q_1 q_3}$	-48.0	0.01	-30.0
<i>е</i>	-1.0	$2\sqrt{q_1 q_3}$	-60.0	0.01	-20.0

Рис. 1 демонстрирует разнообразие ситуаций, возникающих при фазообразовании в аморфном сплаве: от зарождения относительно устойчивых кристаллитов с малым критическим радиусом (от 0.5 nm до появления нескольких типов зародышей с пороговыми размерами (до 10 nm и более), что подтверждает оценки [1,2]. Кроме того, полученные графики указывают на возможность изменений термодинамических характеристик, в частности на появление полых или острых максимумов на графике удельной поверхностной энергии в зависимости от радиуса зародыша [24–28].

Графики, представленные на рис. 1:

– *a* – отображают классическое образование [14] наносферы зародыша с критическим радиусом $r_c \approx 4$ nm, который при бесконечно малом изменении своего размера может разрушиться (движение влево по оси абсцисс) или начать расти (движение вправо);

– *б* – указывают на появление в системе устойчивых кристаллитов с радиусом $r_{c(1)} \approx 1.5$ nm, для разрушения или роста (до $r_{c(2)} \approx 6.2$ nm) которых необходима энергетическая активация;

– *в* – соответствуют ситуации физико-химического равновесия ($q(r) = 0$) для зародышей с малым критическим радиусом $r_{c(1)} \approx 0.6$ nm;

– *г–е* – демонстрируют различные варианты неупорядоченных сред, в которых отсутствуют кристаллиты с малым размером (*г*), происходит формирование лабильных (*д*) или неустойчивых и активируемых (*е*) малых образований частиц с периодической структурой.

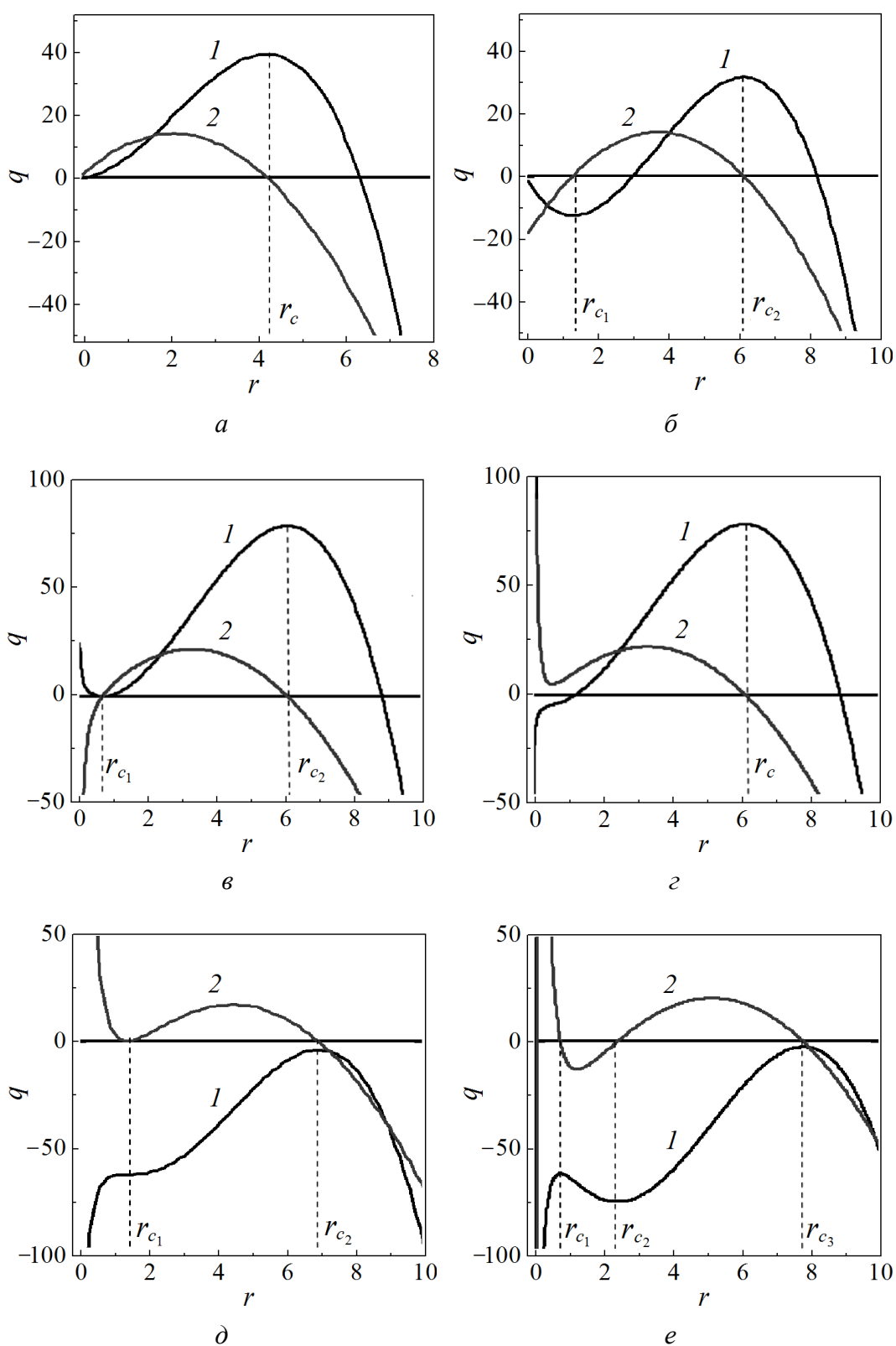


Рис. 1. Графики функции $q(r)$ (кривые 1) и ее первой производной (кривые 2) в зависимости от радиуса зародыша r

Следовательно, эффект Толмена [3], появляющийся в результате возникновения адсорбционной оболочки (переходного межфазного слоя) конечной толщины вокруг сферического зародыша, порождает множество различных вариантов кристаллизации аморфного сплава.

3. Влияние свободного объема на эволюцию аморфного сплава

Описание кристаллизации среды с отсутствием дальнего, но наличием ближнего порядков в расположении частиц является многофакторной и многопараметрической задачей. На этот процесс оказывают влияние: переохлаждение (пересыщение) перед фронтом кристаллизации; вязкость, теплопроводность, диффузия и другие необратимые явления; наличие в системе свободного объема; флуктуации физических величин; возникновение и подвижность разнообразных дефектов; образование вокруг зародыша кристаллической фазы адсорбционной оболочки конечной толщины; противодействие материнской фазы росту кристаллитов и т.д.

Превращение аморфной системы в структуру с периодическим расположением частиц является самоорганизующимся процессом, который протекает или «очень медленно», или «достаточно быстро». Такое поведение связано с временными зависимостями управляющих параметров, вытекающими из кинетического описания процесса. Поскольку фазовый переход неупорядоченной среды в кристаллическое состояние длится в течение определенного интервала времени (или температуры), он является «размытым».

Выясним влияние свободного объема на поведение объемных долей кристаллической {1} и аморфной {2} фаз. Представление аморфного сплава в виде трехфазной системы учитывает наличие «фазы пустоты», которая является объединением кавитонов [32]. В этом случае (8) записывается в виде

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1, \quad (33)$$

где объемная доля «газообразной» фазы по (7):

$$x_0 = \frac{V_0}{V} = \frac{\omega_0 N_0}{V}, \quad (34)$$

здесь V_0 – свободный объем, занятый N_0 кавитонами с объемом отдельного элемента ω_0 . Скорости изменения объемных долей фаз в силу выполнения (33) в каждый момент времени связаны между собой соотношением

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \frac{dx_0}{dt} = \dot{x}_1 + \dot{x}_2 + \dot{x}_0 = 0. \quad (35)$$

Очевидно, что на начальном этапе кристаллизации аморфного сплава кинетику процесса определяют объемные доли материнской фазы и свободного объема.

3.1. «Фаза пустоты» и модель кристаллизации Колмогорова (линейная кинетика)

В работе [33] пренебрежение «фазой пустоты» позволило представить процесс кристаллизации в виде псевдохимической реакции, кинетика которой в силу фазового перехода неупорядоченная среда \rightarrow кристаллит описывается уравнением

$$\frac{dx_1}{dt} = kx_2 \left(x_1 + x_2 = 1; \dot{x}_1 + \dot{x}_2 = 0; \frac{dx_2}{dt} = -kx_2 \right), \quad (36)$$

где k – кинетический коэффициент прямой реакции аморфная матрица \rightarrow зародыш кристаллической фазы. Если кинетический коэффициент изменяется с течением времени, то интегрирование (36) приводит к функциональной зависимости, полученной в модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) [34–38].

Скорости изменения объемных долей фаз связаны не только с процессом кристаллизации, но и с вытеснением из зародыша кавитонов. Это означает опосредованное участие «фазы пустоты» в формировании кристаллической фазы, что не учитывалось в модели Колмогорова [34], поэтому перепишем (36) в виде

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = k(1 - x_1), \\ \dot{x}_2 = kx_2. \end{cases} \quad (37)$$

С учетом равенств (35) и (37) скорость изменения объемной доли «фазы пустоты» задается выражением

$$\dot{x}_0 = -k(1 - x_1 - x_2) = -kx_0. \quad (38)$$

Введя параметры плотной упаковки

$$\varepsilon = x_1 + x_2 = 1 - x_0 \quad (39)$$

и порядка (управляющие параметры)

$$\xi = x_1 - x_2; \quad x_1 = \frac{\varepsilon + \xi}{2}, \quad x_2 = \frac{\varepsilon - \xi}{2}, \quad (40)$$

найдем сумму уравнений (37), а также разность между первым и вторым уравнениями, получим

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = k(1 - \varepsilon), \\ \dot{\xi} = k(1 - \xi). \end{cases} \quad (41)$$

Система уравнений (41) содержит уравнения, которые не связаны между собой, т.е. модель КДМА описывает случай независимого изменения параметров плотной упаковки и порядка с течением времени. Решение (41) имеет вид

$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-\int k dt), \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-\int k dt), \end{cases} \quad (42)$$

где C_p ($p = 1, 2$) – постоянные интегрирования. Пусть кинетический коэффициент k зависит от времени по закону

$$k = A(\alpha + 1)t^\alpha \quad (43)$$

с показателем степени $\alpha \geq 0$. Выберем начальные условия в виде

$$x_0(0) = 0.02, \quad x_1(0) = 0.00, \quad x_2(0) = 0.98, \quad (44)$$

получим (при вычислениях положим $A = 8 \cdot 10^{-4}$):

$$\varepsilon(0) = 0.98, \quad \xi(0) = -0.98. \quad (45)$$

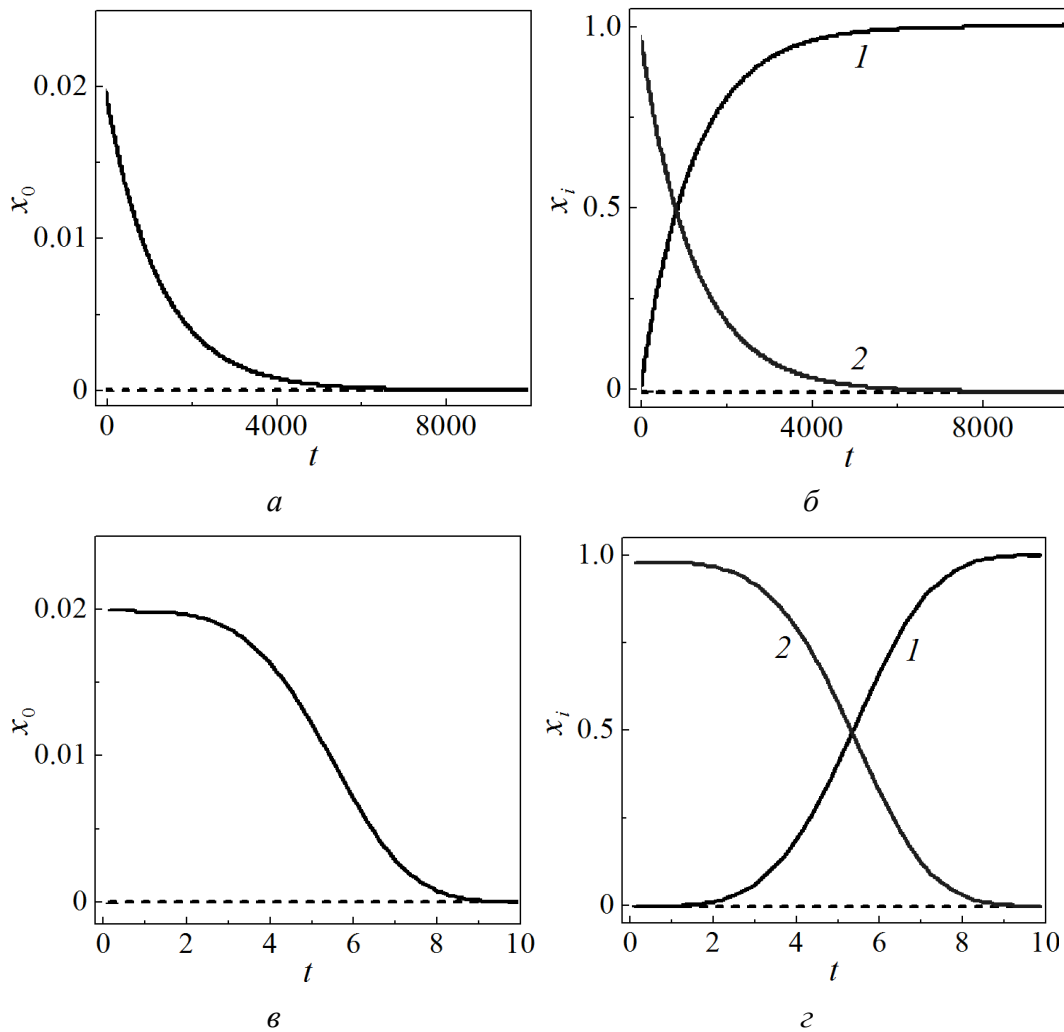


Рис. 2. Изменения объемных долей «фазы пустоты» ($a, в$), кристаллической (кривые 1) и аморфной (кривые 2) фаз ($б, г$) с течением времени: $a, б - \alpha = 0$; $в, г - \alpha = 3$

При этом константы интегрирования $C_1 = 0.02$, $C_2 = 1.98$. На рис. 2, a и $б$ показаны кинетические кривые при $\alpha = 0$ (кинетический коэффициент k постоянен, t -модель), а на рис. 2, $в$ и $г$ – при $\alpha = 3$ (t^4 -модель). Вычисления показывают, что при значениях степени α из интервала $[0; 1)$ кристаллизация

всего объема сплава описывается экспоненциальными кривыми, а возрастание α сдвигает время достижения полного фазового превращения в сторону уменьшения и повышает крутизну кинетических кривых. Дальнейшее увеличение показателя степени ($\alpha \geq 1$) приводит к возникновению процесса, описываемого логистическими кривыми (сигмоидами), при этом временной интервал фазового перехода материала в новое состояние значительно уменьшается. Отметим, что кривые такого вида возникают при описании временной зависимости скорости зарождения при нестационарном режиме кристаллизации [39]. Следовательно, значения коэффициентов A и α позволяют разделить процесс кристаллизации на «медленный» (рис. 2, а, б) и «быстрый» (рис. 2, в, г).

3.2. Логистическое изменение параметра порядка (нелинейная кинетика)

В общем случае нелинейную кинетику фазового превращения в неупорядоченной среде можно задать посредством системы дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих временную эволюцию управляющих параметров:

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = f_1(\varepsilon, \xi), \\ \dot{\xi} = f_2(\varepsilon, \xi). \end{cases} \quad (46)$$

Если правые части уравнений представляют собой произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одного аргумента

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = f_{11}(\varepsilon)f_{12}(\xi), \\ \dot{\xi} = f_{21}(\varepsilon)f_{22}(\xi), \end{cases} \quad (47)$$

то деление первого уравнения на второе позволяет разделить переменные и получить интегральную связь между параметрами

$$\int \frac{f_{21}(\varepsilon)}{f_{11}(\varepsilon)} d\varepsilon = \int \frac{f_{12}(\xi)}{f_{22}(\xi)} d\xi. \quad (48)$$

Предположим, что в переменных (39) и (40) кристаллизация описывается системой уравнений

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = k_1(1 - \varepsilon), \\ \dot{\xi} = -k_1(1 - \xi^2). \end{cases} \quad (49)$$

Тогда связь между параметрами имеет вид

$$-\int \frac{d\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \int \frac{d\xi}{1 - \xi^2}, \quad \ln(1 - \varepsilon) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right) + \ln C, \quad \varepsilon = 1 - C \sqrt{\frac{1 + \xi}{1 - \xi}}. \quad (50)$$

Решение (49) преобразуем системой равенств

$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-\int k_1 dt), \\ \xi = \text{th}(C_2 + \int k_1 dt), \end{cases} \quad (51)$$

где C_p ($p = 1, 2$) – постоянные интегрирования. Различающийся вид функциональных зависимостей для параметров плотной упаковки и порядка указывает на смешанный тип кинетики.

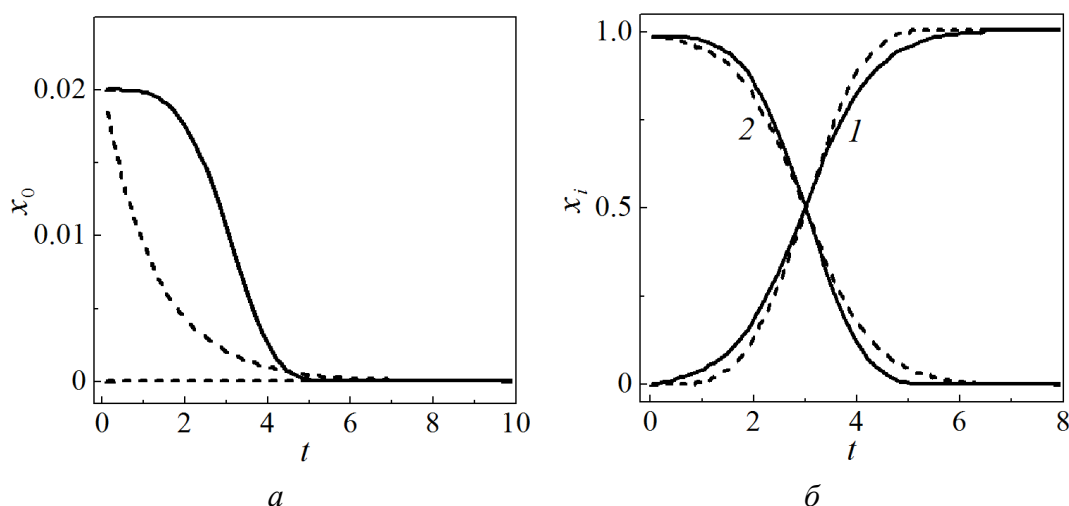


Рис. 3. Сравнение изменений с течением времени объемных долей в рамках линейной (—) и нелинейной (---) моделей: *a* – свободного объема; *б* – кристаллической (1) и аморфной (2) фаз

При использовании начальных условий (44) и (45) получаем константы интегрирования $C_1 = 0.02$, $C_2 = -2.3$. Для сравнения результатов расчета с рис. 2, *б* и *г* положим зависимость кинетического коэффициента от времени

$$k_1 = A_1(\alpha_1 + 1)t^{\alpha_1}, \quad (52)$$

где $A_1 = 0.76$; показатель степени $\alpha_1 = 0$ (рис. 3). Увеличение этого индекса приводит к тому, что в линейной t^n -модели пересечение кинетических кривых сдвигается в область больших значений объемных долей сосуществующих фаз, а в нелинейной – в сторону меньших значений. Это приводит к асимметрии кривых, описывающих скорости изменения объемных долей кристаллических и аморфных областей. Отметим, что выбор между моделью Колмогорова и логистической кинетикой можно осуществить при изучении временных зависимостей объемной доли «фазы пустоты» (рис. 3, *а*) или симметрии кривых, описывающих скорости изменения объемных долей сосуществующих фаз (рис. 3, *б*).

Заключение

Разнообразие явлений, сопровождающих кристаллизацию аморфного сплава, связано с протеканием большого числа процессов. В частности, рост

сферического зародыша и образование вокруг него адсорбционной оболочки конечной толщины порождают размерные эффекты, влияющие на свойства сосуществующих фаз. Геометрическая форма кристаллита формируется изменениями плотностей объемных, поверхностных, радиальных энергий и противодействием со стороны аморфной матрицы. Достижение областью с кристаллической фазой критического размера приводит при благоприятных условиях к ее дальнейшему росту с последующим превращением в зерно. При реализации «размытого» фазового перехода возможно зарождение кристаллитов с разными пороговыми размерами. Кинетика перестройки металлического стекла описывается в рамках квазихимического подхода моделями с двумя управляющими параметрами: плотной упаковки и порядка. Эти параметры позволяют построить кинетические кривые кристаллической и аморфной фаз, а также «фазы пустоты». Вид последней кривой, в частности, показывает, какая из теоретических моделей наиболее реально отображает ситуацию в том или ином аморфном сплаве при его кристаллизации.

1. *А.В. Рябов, К.Ю. Окишев*, Новые металлические материалы и способы их производства, Изд-во ЮУрГУ, Челябинск (2007).
2. *Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков*, Субмикрорекристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы, УрО РАН, Екатеринбург (2003).
3. *R.S. Tolman*, J. Chem. Phys. **17**, 333 (1949).
4. *В.Н. Захарченко*, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
5. *М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудникова*, Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2011).
6. *C.H.P. Lupis*, Chemical Thermodynamics of Materials, New York, North Holland (1983).
7. *J.L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. **87**, 225 (1813).
8. *J.L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. Phys. **11**, 296 (1819).
9. *D. Turnbull*, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).
10. *А.К. Федотов*, Физическое материаловедение. Ч.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах, Высшая школа, Минск (2012).
11. *Б. Чалмерс*, Теория затвердевания, Металлургия, Москва (1968).
12. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
13. *Х. Билони*, в кн.: Физическое материаловедение. Т. 2, Р. Кан. П. Хаазен (ред), Металлургия, Москва (1987), с. 178–275.
14. *A. Paul*, Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London (1990).
15. *I.V. Markov*, Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy, World Scientific Publishing Company, London (2003).
16. *Д.В. Матвеев*, Дис... канд. физ.-мат. наук, Черноголовка (2004).
17. *Б.И. Кидяров*, Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы, Наука, Новосибирск (1979).
18. *Б.И. Кидяров*, Конденсированные среды и межфазные границы **11**, 314 (2009).
19. *Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров*, Записки Российского минералогического общества **136**, Специальный выпуск, 66 (2007).
20. *А.Л. Шелетин, Л.А. Шелетин*, Прикл. физика, № 4, 5 (2005).
21. *В.И. Стафеев*, Прикл. физика, № 4, 31 (2005).
22. *Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева*, ЖФХ **83**, 733 (2009).

23. С.В. Терехов, ФТВД **26**, № 1–2, 106 (2016).
24. В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков, Материалы X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, КГТУ, Казань (2002), с. 267-271.
25. Т.В. Быков, А.К. Щекин, Коллоидный журнал **61**, 164 (1999).
26. Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.Н. Кульпин, Конденсированные среды и межфазные границы **9**, 250 (2007).
27. В.М. Юров, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко, Известия ВУЗов. Физика **54**, № 1/3, 335 (2011).
28. В.М. Юров, В.С. Портнов, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко, Успехи современного естествознания № 11, 55 (2011).
29. С.В. Терехов, ФТВД **31**, № 3, 5 (2021).
30. И.Р. Пригожин, Молекулярная теория растворов, Металлургия, Москва (1990).
31. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике (для научных работников и инженеров), Наука, Москва (1974).
32. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
33. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
34. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. **1**, 355 (1937).
35. W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. **135**, 416 (1939).
36. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
37. В.З. Бельский, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
38. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
39. Е.А. Гудилин, А.А. Елисеев, Процессы кристаллизации в химическом материаловедении, МГУ, Москва (2006).

S.V. Terekhov

PHENOMENA ASSOCIATED WITH THE DIFFUSE PHASE TRANSITION

Taking into account the size effect, the effect of the contributions from the increments of the bulk, surface and radial energy components on the phase formation is investigated, as well as the work of the amorphous matrix to counteract the change in the size of the nucleus. It is shown that the radial energy component and the latent heat of the phase transformation are proportional to the Laplace pressure. It has been found that the growth of supercritical nuclei is hindered by the parent phase due to the implementation of the Tolman effect. The calculation is carried out and the graphs of the difference in the chemical potentials of the elements of the phases and its first derivative with respect to the crystallite radius are plotted for various accompanying phenomena. The dependences demonstrate the diversity of the process of the emergence of a new phase during the diffuse transformation of an amorphous alloy into a crystallite: from the nucleation and growth of formations of particles of small sizes up to the appearance in the alloy of associations with different values of the threshold radius. Kinetic analysis of the crystallization process of an amorphous alloy is carried out with taking into account the free volume. It is shown that the evolution of a disordered medium is determined by the parameters of close packing and order. In the quasi-chemical approach, a logistic model is proposed, in which a nonlinear equation is used to describe the change in the order parameter over time. The common features and differences of the model with Kolmogorov's approach are established.

Keywords: crystallization, spherical nucleus, size effect, adsorption shell, kinetic phenomena

Fig. 1. Function $q(r)$ (curves 1) and its first derivative (curves 2) depending on the nucleus radius r

Fig. 2. Changes in the volume fractions of the «void phase» (a, ϑ), crystalline (curves 1) and amorphous (curves 2) phases ($\bar{\sigma}, z$) over time: $a, \bar{\sigma} - \alpha = 0$; $\vartheta, z - \alpha = 3$

Fig. 3. Comparison of changes over time in volume fractions in the framework of the linear (—) and nonlinear (---) models: a – free volume; $\bar{\sigma}$ – crystalline (1) and amorphous (2) phases

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

Д.А. Червинский, В.В. Шелест

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ В ПРИЛОЖЕНИИ К МАТЕМАТИЧЕСКИМ И ФИЗИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ

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

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2021 года

Рассмотрены ключевые положения исчисления внешних дифференциальных форм. Проведено сопоставление с традиционным векторным анализом. Продемонстрированы основные способы применения такой математической дисциплины в физике на примере термодинамики.

Ключевые слова: векторное исчисление, внешние дифференциальные формы, термодинамические коэффициенты

Введение

Стремление к единству концепций, объединяющих понятия векторного пространства, привело к введению, развитию и осознанию значения такой математической дисциплины, как исчисление внешних дифференциальных форм.

Известно, что внешние дифференциальные формы были использованы А. Пуанкаре в его методах изучения небесной механики и Э. Картаном в работах о непрерывных группах и системах Пфаффа в конце позапрошлого века [1–10]. Систематическое изучение этих форм было проведено Э. Картаном в его теории интегральных инвариантов [1]. Позже дифференциальные формы были включены в область алгебры, а в дальнейшем они стали широко и успешно использоваться в дифференциальной геометрии и математической физике [1–10].

Целью настоящей работы в основном является компиляция фундаментальных положений исчисления внешних дифференциальных форм. Продемонстрированы также и методологические аспекты применения данного математического аппарата в термодинамике. В частности, показаны эффективные методы определения соотношений между термодинамическими коэффициентами [11–18].

1. Основные понятия исчисления внешних дифференциальных форм

По определению, внешняя дифференциальная форма 0-й степени (т.е. при $p = 0$) – это любая бесконечно дифференцируемая функция $\omega^{(p)}(x) \equiv \omega^{(0)}(x) = f(x)$, аргументы которой $x = (x_1, \dots, x_n) \in R^n$. Внешняя диффе-

ренциальная форма 1-й степени (т.е. при $p = 1$), иначе называемая 1-формой или пфафовой формой, есть выражение

$$\omega^{(1)}(x, \tilde{dx}) = a_1 \tilde{dx}_1 + a_2 \tilde{dx}_2 + \dots + a_n \tilde{dx}_n, \quad (1.1)$$

которое может быть проинтегрировано по ориентированным кривым, и результат не зависит от параметризации кривой. Коэффициенты $a_i(x) = a_i(x_1, \dots, x_n)$ – это вещественные функции от соответствующих аргументов, которые чаще всего считаются принадлежащими классу C^∞ .

При замене переменных $x_i \rightarrow x'_i$ (где $x_i = x_i(x'_1, \dots, x'_n)$) внешний дифференциал координат будет иметь вид $\tilde{dx}_i = \sum_{h=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial x'_h} \tilde{dx}'_h$. Тогда 1-форма (1.1)

может быть записана как

$$\omega^{(1)} = \sum_{i=1}^n a_i \tilde{dx}_i = \sum_{i=1}^n a_i \sum_{h=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial x'_h} \tilde{dx}'_h = \sum_{h=1}^n a'_h \tilde{dx}'_h. \quad (1.2)$$

Таким образом, закон преобразования от коэффициентов a_i к a'_i задается уравнениями

$$a'_h = \sum_{i=1}^n \frac{\partial x_i}{\partial x'_h} a_i. \quad (1.3)$$

Простейшим примером 1-формы является внешний дифференциал функции $f = f(x_1, \dots, x_n)$:

$$\omega^{(1)} = \tilde{df} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \tilde{dx}_i \equiv \sum_{i=1}^n a_i \tilde{dx}_i. \quad (1.4)$$

Теперь определим внешние дифференциальные формы 2-й степени, или 2-формы. Для этого отметим, что выражения в двойных интегралах содержат «произведение» $dx_1 dx_2$, которое по правилам замены переменных $x_i \rightarrow x'_i$ имеет вид

$$dx_1 dx_2 = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(x'_1, x'_2)} dx'_1 dx'_2, \quad (1.5)$$

где коэффициент преобразования – это якобиан перехода

$$J = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(x'_1, x'_2)} = \frac{\partial x_1}{\partial x'_1} \frac{\partial x_2}{\partial x'_2} - \frac{\partial x_1}{\partial x'_2} \frac{\partial x_2}{\partial x'_1}. \quad (1.6)$$

В то же время так называемое «произведение» $dx_1 dx_2$, стоящее под знаком двойного интеграла, не равняется обычному произведению дифференциалов $dx_i = (\partial x_i / \partial x'_j) dx'_j$.

В свете же исчисления внешних дифференциальных форм при замене переменных в двойном интеграле мы имеем произведение иного рода, которое называется внешним произведением 1-форм и обозначается символом \wedge .

Основным свойством внешнего произведения является его антикоммутативность. В частности, для 2-форм имеем

$$\begin{aligned}\tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 &= -\tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_1, \\ \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_i &= 0, \quad i = 1, 2.\end{aligned}\quad (1.7)$$

Таким образом, в соответствии с классическими методами внешнего дифференциального исчисления мы автоматически получаем формулу, подобную (1.5), имеющую вид

$$\tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(x'_1, x'_2)} \tilde{dx}'_1 \wedge \tilde{dx}'_2. \quad (1.8)$$

С геометрической точки зрения внешнее произведение $\tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2$ обозначает элементарную ориентированную площадку на плоскости (x_1, x_2) .

Обобщая 2-формы на большее число аргументов (т.е. на пространство R^n), их можно определить как выражения, которые имеют смысл под знаком двойного интеграла:

$$\omega^{(2)} = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_j. \quad (1.9)$$

Такие 2-формы интегрируются по ориентированному двумерному многообразию.

Антисимметричные ($a_{ij} = -a_{ji}$) коэффициенты $a_{ij}(x) = a_{ij}(x_1, \dots, x_n)$, как и в случае 1-форм, – это вещественные функции, которые чаще всего считаются принадлежащими классу C^∞ .

При замене переменных по формуле (1.5) приходим к закону преобразования

$$\omega^{(2)} = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_j = \sum_{h,k=1}^n a'_{hk} \tilde{dx}'_h \wedge \tilde{dx}'_k, \quad (1.10)$$

где новые коэффициенты выражаются через старые по формуле

$$a'_{hk} = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} J \left(\frac{x_i, x_j}{x'_h, x'_k} \right). \quad (1.11)$$

Одним из способов образования 2-форм является внешнее умножение двух 1-форм. Другой способ – внешнее дифференцирование 1-форм (см. далее). Например, пусть заданы 1-формы $\omega^{(1)} = \sum_i a_i \tilde{dx}_i$, $\varphi^{(1)} = \sum_j b_j \tilde{dx}_j$. Тогда

$$\omega^{(2)} \equiv \omega^{(1)} \wedge \varphi^{(1)} = \sum_{i,j=1}^n a_i b_j \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_j = \sum_{i \neq j} \begin{vmatrix} a_i & a_j \\ b_i & b_j \end{vmatrix} \tilde{dx}_i \wedge \tilde{dx}_j. \quad (1.12)$$

2-формы как произведение двух 1-форм называют разложимыми. Заметим, что не все 2-формы являются разложимыми.

Перейдем к обобщению. Внешние дифференциальные формы степени p есть не что иное, как знакопеременная полилинейная форма, определенная на внешних дифференциалах

$$\omega^{(p)}(x, \tilde{dx}) = \sum_{i_1, \dots, i_p} a_{i_1, \dots, i_p}(x) \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p}. \quad (1.13)$$

Здесь введены обозначения $x = (x_1, \dots, x_n) \in R^n$ и $\tilde{dx} = (\tilde{dx}_1, \dots, \tilde{dx}_n)$. Такие формы имеют смысл под знаком интеграла по p -мерным многообразиям в R^n . Коэффициенты $a_{i_1, \dots, i_p}(x)$ являются компонентами антисимметричного тензора p -го ранга.

Внешним произведением p -формы и q -формы является $(p+q)$ -форма

$$\omega^{(p+q)} \equiv \omega^{(p)} \wedge \omega^{(q)} = \sum_{i,j} a_{i_1, \dots, i_p} b_{j_1, \dots, j_q} \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p} \wedge \tilde{dx}_{j_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{j_q}, \quad (1.14)$$

которая обладает свойством

$$\omega^{(p)} \wedge \omega^{(q)} = (-1)^{pq} \omega^{(q)} \wedge \omega^{(p)}. \quad (1.15)$$

2. Внешнее дифференцирование

Внешний дифференциал p -формы (1.13) определяется как $(p+1)$ -форма

$$\tilde{d}\omega^{(p)} = \sum_{i_1, \dots, i_p} \tilde{d}a_{i_1, \dots, i_p} \wedge \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p} = \sum_{h, i_1, \dots, i_p} \frac{\partial a_{i_1, \dots, i_p}}{\partial x_h} \tilde{dx}_h \wedge \tilde{dx}_{i_1} \wedge \dots \wedge \tilde{dx}_{i_p}. \quad (2.1)$$

В качестве простейших примеров рассмотрим следующие. Поскольку любая функция $f(x)$ является 0-формой, ее внешний дифференциал – это 1-форма, совпадающая по виду с обычным дифференциалом:

$$\tilde{d}\omega^{(0)} \equiv \tilde{d}f = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \tilde{dx}_i. \quad (2.2)$$

При вычислении внешних дифференциалов форм высших степеней проявляются некоторые особенности:

$$\tilde{d}\omega^{(1)} = \tilde{d}\left(\sum_{i=1}^n a_i \tilde{dx}_i\right) = \sum_{i=1}^n \tilde{d}a_i \wedge \tilde{dx}_i = \sum_{i,h=1}^n \frac{\partial a_i}{\partial x_h} \tilde{dx}_h \wedge \tilde{dx}_i = \sum_{i < h} \left(\frac{\partial a_i}{\partial x_h} - \frac{\partial a_h}{\partial x_i}\right) \tilde{dx}_h \wedge \tilde{dx}_i. \quad (2.3)$$

Отметим основные свойства внешнего дифференцирования. Так, выполняется соотношение

$$\tilde{d}(\omega^{(p)} \wedge \omega^{(q)}) = \tilde{d}\omega^{(p)} \wedge \omega^{(q)} + (-1)^p \omega^{(p)} \wedge \tilde{d}\omega^{(q)}. \quad (2.4)$$

Для любой p -формы повторное внешнее дифференцирование дает нуль:

$$\tilde{d}(\tilde{d}\omega^{(p)}) \equiv \tilde{d}^2\omega^{(p)} = 0. \quad (2.5)$$

3. Сопоставление внешнего дифференциального исчисления с традиционным векторным анализом в трехмерном евклидовом пространстве

Будем придерживаться математических положений, изложенных в [5–8]. Рассмотрим евклидово трехмерное пространство R^3 со стандартным ортонормированным базисом $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$, т.е. таким, что $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$.

В этой связи вектор определяется как

$$\mathbf{A} \equiv (a_1, a_2, a_3) = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + a_3 \mathbf{e}_3. \quad (3.1)$$

В частности, векторный дифференциальный оператор ∇ (набла) имеет вид

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right) = \mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \mathbf{e}_3 \frac{\partial}{\partial x_3}. \quad (3.2)$$

В таком пространстве векторное произведение может быть выражено как

$$\begin{aligned} [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] &= \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_2 & A_3 \\ B_2 & B_3 \end{vmatrix} \mathbf{e}_1 + \begin{vmatrix} A_3 & A_1 \\ B_3 & B_1 \end{vmatrix} \mathbf{e}_2 + \begin{vmatrix} A_1 & A_2 \\ B_1 & B_2 \end{vmatrix} \mathbf{e}_3 = \\ &= (A_2 B_3 - A_3 B_2) \mathbf{e}_1 + (A_3 B_1 - A_1 B_3) \mathbf{e}_2 + (A_1 B_2 - A_2 B_1) \mathbf{e}_3 \equiv \\ &\equiv A_{23} \mathbf{e}_1 + A_{31} \mathbf{e}_2 + A_{12} \mathbf{e}_3. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Операции дифференцирования (в том числе с применением оператора ∇) определяются как

$$\text{grad}(f) \equiv \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x_1} \mathbf{e}_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \mathbf{e}_2 + \frac{\partial f}{\partial x_3} \mathbf{e}_3, \quad (3.4)$$

$$\text{div}(\mathbf{A}) \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3}, \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \text{rot}(\mathbf{A}) \equiv \nabla \times \mathbf{A} &= \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \mathbf{e}_1 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \mathbf{e}_2 + \\ &+ \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \mathbf{e}_3 \equiv a_{23} \mathbf{e}_1 + a_{31} \mathbf{e}_2 + a_{12} \mathbf{e}_3. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Каждая 1-форма вида

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3 \quad (3.7)$$

определяет поле векторов (3.1).

Каждая 2-форма вида

$$\omega^{(2)} = a_{12} \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 + a_{23} \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_{31} \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 \quad (3.8)$$

определяет поле антисимметричных (т.е. таких, что $a_{ij} = -a_{ji}$) тензоров 2-го ранга, или (по аналогии с векторным произведением) поле аксиальных векторов

$$\mathbf{k} = a_{23}\mathbf{e}_1 + a_{31}\mathbf{e}_2 + a_{12}\mathbf{e}_3. \quad (3.9)$$

Аксиальный, или осевой, вектор – величина, преобразующаяся как обычный (полярный) вектор при вращениях в евклидовом или псевдоевклидовом пространстве и (в отличие от обычного полярного вектора) не меняющая знак при отражении координатных осей.

Рассмотрим следующие дифференциальные формы:

$$\omega^{(0)} = f, \quad (3.10)$$

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3, \quad (3.11)$$

$$\varphi^{(1)} = b_1 \tilde{d}x_1 + b_2 \tilde{d}x_2 + b_3 \tilde{d}x_3, \quad (3.12)$$

$$\omega^{(2)} = c_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + c_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + c_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2, \quad (3.13)$$

$$\omega^{(3)} = a \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \quad (3.14)$$

Пусть символ Ψ обозначает оператор, который переводит каждую из вышеуказанных внешних дифференциальных форм в элемент соответствующего векторного пространства:

$$\Psi(\omega^{(1)}) = \mathbf{A}, \quad (3.15)$$

$$\Psi(\omega^{(2)}) = \mathbf{C}, \quad (3.16)$$

$$\Psi(\omega^{(3)}) = a. \quad (3.17)$$

Тогда в традиционных терминах векторного анализа можно записать:

$$\Psi(\omega^{(1)} \wedge \varphi^{(1)}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B}, \quad (3.18)$$

$$\Psi(\omega^{(1)} \wedge \omega^{(2)}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}. \quad (3.19)$$

В соответствии с правилами исчисления внешних дифференциальных форм имеем

$$\Psi(\tilde{d}f) \equiv \Psi(\tilde{d}\omega^{(0)}) = \Psi(\omega^{(1)}) = \text{grad}(f) = \mathbf{A}, \quad (3.20)$$

$$\Psi(\tilde{d}\omega^{(1)}) = \Psi(\omega^{(2)}) = \text{rot}(\mathbf{A}), \quad (3.21)$$

$$\Psi(\tilde{d}\omega^{(2)}) = \Psi(\omega^{(3)}) = \text{div}(\mathbf{A}), \quad (3.22)$$

т.е.

$$a = \text{div}(\mathbf{A}), \quad (3.23)$$

$$\mathbf{C} = \text{rot}(\mathbf{A}). \quad (3.24)$$

Применяя вышеуказанные соотношения, можно установить следующие соответствия между тождествами стандартного векторного исчисления и исчисления внешних дифференциальных форм:

$$\tilde{d}(\tilde{d}f) = 0 \rightarrow \text{rot}(\text{grad}(f)) \equiv \nabla \times (\nabla f) = 0, \quad (3.25)$$

$$\tilde{d}(\tilde{d}\omega^{(1)}) = 0 \rightarrow \text{div}(\text{rot}(\mathbf{A})) \equiv \nabla \cdot [\nabla \times \mathbf{A}] = 0, \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(fg) &= f\tilde{d}g + g\tilde{d}f \rightarrow \text{grad}(fg) \equiv \nabla(fg) = \\ &= g \cdot \text{grad}(f) + f \cdot \text{grad}(g) \equiv g\nabla f + f\nabla g, \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(f\omega^{(1)}) &= \tilde{d}f \wedge \omega^{(1)} + f\tilde{d}\omega^{(1)} \rightarrow \text{rot}(f\mathbf{A}) \equiv \nabla \times (f\mathbf{A}) = \\ &= (\text{grad}(f)) \times \mathbf{A} + f \cdot \text{rot}(\mathbf{A}) \equiv (\nabla f) \times \mathbf{A} + f\nabla \times \mathbf{A}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(f\omega^{(2)}) &= \tilde{d}f \wedge \omega^{(2)} + f\tilde{d}\omega^{(2)} \rightarrow \text{div}(f\mathbf{C}) \equiv \nabla \cdot (f\mathbf{C}) = \\ &= f \cdot \text{div}(\mathbf{C}) + \mathbf{C} \cdot \text{grad}(f) \equiv f(\nabla \cdot \mathbf{C}) + \mathbf{C} \cdot \nabla f. \end{aligned} \quad (3.29)$$

4. Обобщенная формула Стокса

Основной интегральной формулой исчисления внешних дифференциальных форм является обобщенная формула Стокса [6–10]:

$$\int_{\partial V_p} \omega^{(p-1)} = \int_{V_p} \tilde{d}\omega^{(p-1)} \equiv \int_{V_p} \varphi^{(p)}. \quad (4.1)$$

Здесь $\omega^{(p-1)}$ – это $(p-1)$ -форма, заданная на p -мерном ориентированном многообразии V_p в R^n ; ∂V_p – граница V_p с соответствующей ориентацией; $\varphi^{(p)}$ – форма степени p .

Рассмотрим теперь частные примеры применения формулы (4.1).

Если $p = 1$, то мы имеем обобщенную формулу Ньютона–Лейбница:

$$\int_{V_1} \tilde{d}f = \int_{\partial V_1} f'(x) \tilde{d}x = f(B) - f(A), \quad (4.2)$$

которая при $n = 1$ обращается в стандартную

$$\int_{[a,b]} \tilde{d}f = \int_a^b f'(x_1) \tilde{d}x_1 = f(b) - f(a). \quad (4.3)$$

Пусть теперь $p = 2$. Тогда

$$\omega^{(1)} = \sum_{i=1}^n a_i \tilde{d}x_i, \quad (4.4)$$

и согласно (4.1) будем иметь

$$\int_{\partial V_2} \sum_{i=1}^n a_i \tilde{d}x_i = \int_{V_2} \sum_{i=1}^n \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \int_{V_2} \sum_{i < k} \left(\frac{\partial a_i}{\partial x_k} - \frac{\partial a_k}{\partial x_i} \right) \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_k. \quad (4.5)$$

Если $n = 2$, то V_2 – это область, ограниченная замкнутой простой гладкой кривой ∂V_2 . В этом случае $\omega^{(1)} = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2$, а

$$\varphi^{(2)} \equiv \tilde{d}\omega^{(1)} = \sum_{i=1}^2 \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (4.6)$$

Тогда формула (4.1) принимает вид

$$\int_{\partial V_2} (a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2) = \int_{V_2} \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2, \quad (4.7)$$

что представляет собой классическую формулу Грина.

Пусть теперь $n = 3$. В таком случае V_2 – это гладкая ориентированная поверхность в R^3 с границей ∂V_2 , являющейся гладкой ориентированной кривой с направлением обхода, соответствующим ориентации поверхности. Тогда, учитывая, что

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3, \quad (4.8)$$

соответствующая 2-форма будет иметь вид

$$\begin{aligned} \varphi^{(2)} \equiv \tilde{d}\omega^{(1)} &= \sum_{i=1}^3 \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = \\ &= \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 + \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1. \end{aligned} \quad (4.9)$$

В силу этого из (4.1) следует стандартная формула Стокса:

$$\begin{aligned} \int_{\partial V_2} (a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3) &= \int_{V_2} \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 + \\ &+ \int_{V_2} \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \int_{V_2} \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Если $p = n$, то

$$\omega^{(p-1)} = \sum_{k=1}^n a_k \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_{k-1} \wedge \tilde{d}x_{k+1} \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n, \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}\omega^{(p-1)} &= \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial a_k}{\partial x_i} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_{k-1} \wedge \tilde{d}x_{k+1} \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n = \\ &= \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \frac{\partial a_k}{\partial x_k} \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n. \end{aligned} \quad (4.12)$$

В частности, при $n = 3$ имеем

$$\omega^{(3)} = a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2, \quad (4.13)$$

$$\tilde{d}\omega^{(3)} = \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3, \quad (4.14)$$

что в соответствии с (4.1) приводит к формуле Остроградского–Гаусса (см. также ниже).

Рассмотрим случай $p = 3$, $n = 3$. В этом варианте V_3 – это замкнутая область в R^3 , ограниченная гладкой поверхностью ∂V_3 . Тогда

$$\omega^{(2)} = a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (4.15)$$

Соответственно 3-форма

$$\begin{aligned} \varphi^{(3)} \equiv \tilde{d}\omega^{(2)} &= \tilde{d}a_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \tilde{d}a_2 \wedge \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + \\ &+ \tilde{d}a_3 \wedge \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 = \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Следовательно, согласно (4.1) имеет место равенство, называемое теоремой Остроградского–Гаусса:

$$\begin{aligned} \int_{\partial V_3} (a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2) &= \\ = \int_{V_3} \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \end{aligned} \quad (4.17)$$

5. Применение исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике

В работах [11–18] даны примеры вывода соотношений между термодинамическими коэффициентами. С математической точки зрения такая процедура связана с переходом от одних переменных к другим. В этом контексте продемонстрирована связь методологии внешних дифференциальных форм с методом якобианов.

Наиболее эффективна работа с внешними дифференциальными формами как альтернатива методу якобианов [16–18].

Как в физике, так и в математике часто ставится задача перехода от одних переменных к другим, традиционно решаемая при помощи якобианов. В исчислении внешних дифференциальных форм переход от одних переменных (u, v) к другим (x, y) записывается как

$$\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = J \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y. \quad (5.1)$$

Предлагается формально переписать указанное соотношение в виде дроби, выражающей коэффициент J (якобиан) в виде

$$J \equiv \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (5.2)$$

По сути дела используется другая форма записи якобиана. В развернутом виде формула (5.2) записывается как

$$J = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y =$$

$$= \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} - \frac{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}x}{\tilde{d}y \wedge \tilde{d}x} \cdot \frac{\tilde{d}v \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}. \quad (5.3)$$

Связь, отражающая обратный переход, будет иметь вид

$$J^{-1} \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y}{\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v}. \quad (5.4)$$

Очевидно, что $J \cdot J^{-1} = 1$.

На основе (5.1)–(5.4) в работах [16–18] продемонстрирована простота получения соотношений между термодинамическими величинами. Для этого удобно пользоваться калибровочным соотношением, переписанным с использованием 2-форм в виде

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = 1. \quad (5.5)$$

По сути, (5.5) – это соотношение для термодинамических величин (T, S, P, V) . Оно очень легко доказывается с помощью (5.1). Пусть в левой части (5.1) стоит 2-форма $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$. Тогда, используя разложение 1-форм по внешним дифференциалам независимых переменных (P, V) и выполняя вычисления с учетом правил исчисления внешних дифференциальных форм, будем иметь тождество, из которого делается вывод о равенстве якобиана единице.

Формализм исчисления внешних дифференциальных форм допускает, как и методология якобианов, использование условных единиц, т.е. дробей, в числителе и знаменателе которых стоят одинаковые 2-формы (таких 2-форм может быть шесть: $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T$, $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$, $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}S$, $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T$, $\tilde{d}V \wedge \tilde{d}S$, $\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T$). При этом существует особая условная единица, выражающая калибровочное соотношение (5.5): $(\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S) / (\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V) = 1$. Заметим, что последнее равенство не выполняется для некоторых веществ в экстремальных условиях (например, при замерзании воды).

Если использовать условную единицу $\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T / \tilde{d}P \wedge \tilde{d}T = 1$, то, умножая ее на калибровочное соотношение (5.5), получаем равенство

$$\frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = 1. \quad (5.6)$$

Преобразуем его следующим образом:

$$1 = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} = \frac{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V} = - \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}V \wedge \tilde{d}P) / (\tilde{d}T \wedge \tilde{d}P)} =$$

$$= - \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{1}{(\partial V / \partial T)_P} = - \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{1}{V \alpha_P} =$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T)/(\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T)} \cdot \frac{1}{V\alpha_P} = \\
 &= -\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \left(-\frac{V}{K_T}\right) \cdot \frac{1}{V\alpha_P} = -\frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \frac{1}{K_T\alpha_P}. \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

Данное соотношение есть не что иное, как перефразированное соотношение Грюнайзена [15,17,18], поскольку согласно [18] параметр Грюнайзена определяется как $\gamma_G = -1/(T\alpha_S)$. При этом доказательство этого соотношения можно провести указанным выше способом, исходя из определения параметра Грюнайзена для изотропной среды $\gamma_G = V(\partial P/\partial U)_V$ (где U – внутренняя энергия).

Если же исходить из (5.3), то мы получим несколько иное соотношение:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P} - \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} - \frac{1}{(\partial V/\partial T)_P} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} = \\
 &= \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}P} - \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{1}{P\beta_V} \cdot \frac{C_P}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_P} - \frac{1}{(V\alpha_P)^2} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{C_P}{PTV\beta_V\alpha_P} - \frac{1}{(V\alpha_P)^2} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{C_P}{PTV\beta_V\alpha_P} - \frac{1}{(V\alpha_P)^2} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot \frac{V}{K_T}. \quad (5.8)
 \end{aligned}$$

Если вспомнить [16–18], что $C_P/C_V = K_S/K_T$ и $P\beta_V = \alpha_P K_T$, то будем иметь

$$1 = \frac{C_P}{TV\alpha_P^2} \left(\frac{1}{K_T} - \frac{1}{K_S} \right). \quad (5.9)$$

Рассмотрим нетривиальное отношение 2-форм $(\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T)/(\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V)$ и преобразуем его двумя способами. Вначале, используя формулу (5.3), получим

$$\begin{aligned}
 \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}S} - \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} = \\
 &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}S} + \frac{K_S}{V} \cdot \frac{T}{C_V} =
 \end{aligned}$$

$$= -1 \cdot \frac{1}{(V\alpha_S)^2} + \frac{K_S}{V} \cdot \frac{T}{C_V}. \quad (5.10)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \\ &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} = -\frac{1}{V^2\alpha_P\alpha_S}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Последний результат также можно получить с использованием тривиальной условной единицы:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 &= \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} = \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} = \\ &= \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot 1 = \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} = \\ &= \frac{1}{V\alpha_P} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}S}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} = \frac{1}{V\alpha_P} \cdot 1 \cdot \left(-\frac{1}{V\alpha_S} \right) = -\frac{1}{V^2\alpha_P\alpha_S}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Таким образом, приравнявая правые части вышеуказанных соотношений, будем иметь

$$\frac{1}{(V\alpha_S)^2} - \frac{K_S}{V} \cdot \frac{T}{C_V} = \frac{1}{V^2\alpha_P\alpha_S}. \quad (5.13)$$

Это равенство с учетом соотношения $K_S\alpha_S = P\beta_S$ [18] можно переписать в виде

$$\frac{\alpha_S - \alpha_P}{\alpha_S} = \frac{\alpha_P\beta_S PVT}{C_V}. \quad (5.14)$$

Следуя [18], определяем связь

$$\begin{aligned} C_P &= T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} = T \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}P}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\ &= T \left(\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} - \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \right) \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} = \\ &= T \left(\frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} - \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}T\Lambda\tilde{d}P} \right) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}P\Lambda\tilde{d}T} \right] = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}T}{\tilde{d}V\Lambda\tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V}{\tilde{d}S\Lambda\tilde{d}V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}V \wedge \tilde{d}T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \\
 &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \\
 &= T \left(\frac{C_V}{T} - \frac{1}{V\alpha_S} \cdot \frac{C_V}{T} \cdot V\alpha_P \right) = C_V \left(1 - \frac{\alpha_P}{\alpha_S} \right). \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

Таким образом, выражение (5.15) соответствует ранее полученному [18] определению изобарической теплоемкости:

$$C_P = TVP\alpha_P\beta_S. \quad (5.16)$$

Замечания. Отметим некоторые особенности элементов векторного исчисления. По определению, полярный вектор – это истинный вектор, а аксиальный вектор (или псевдовектор) – это трехмерный антисимметричный тензор 2-го ранга. Поскольку у такого тензора всего три существенных компоненты, его называют «как бы вектором». В самом деле, его компоненты при повороте координатных осей изменяются так же, как и компоненты обычного (полярного) вектора. Разница между ними проявляется при зеркальном отражении. При такой операции компоненты аксиального вектора, параллельные плоскости отражения, меняют знак, а перпендикулярные – нет. Для полярного же вектора ситуация обратная. Геометрический образ полярного вектора – это направленный отрезок, в то время как образ аксиального вектора – ориентированная площадка.

Напомним вышеприведенные интегральные теоремы стандартного векторного анализа [10,19]. Теорема Стокса связывает поток ротации векторного поля $\mathbf{V} = (V_x(x, y, z), V_y(x, y, z), V_z(x, y, z))$ через поверхность Σ с циркуляцией данного поля по границе данной поверхности (замкнутой кривой) L :

$$\int_{\Sigma} \text{rot}(\mathbf{V}) \cdot d\mathbf{S} = \oint_L \mathbf{V} \cdot d\mathbf{r}.$$

В декартовых координатах, когда $d\mathbf{r} = (dx, dy, dz)$, $d\mathbf{S} = (dS_x, dS_y, dS_z) = (dydz, dzdx, dxdy)$, $\text{rot}(\mathbf{V}) = \left(\frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) \mathbf{e}_1 + \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) \mathbf{e}_2 + \left(\frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) \mathbf{e}_3$, данная формула приобретает вид

$$\begin{aligned}
 &\iint_{\Sigma} \left[\left(\frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) dydz + \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) dxdz + \left(\frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) dxdy \right] = \\
 &= \oint_L (V_x dx + V_y dy + V_z dz).
 \end{aligned}$$

Для плоской поверхности, ограниченной контуром L , когда векторное поле имеет вид $\mathbf{V} = (V_x(x, y), V_y(x, y))$, формула Стокса переходит в формулу Грина:

$$\iint_{\Sigma} \left(\frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) dx dy = \oint_L (V_x dx + V_y dy).$$

Альтернативные формулировки вышеприведенных соотношений гласят: для формулы Стокса –

$$\iint_{\Sigma} [\mathbf{n} \cdot \text{rot}(\mathbf{V})] d\sigma = \oint_L (\mathbf{V} \cdot \mathbf{t}) dl,$$

для формулы Грина –

$$\iint_{\Sigma} [\mathbf{e}_3 \cdot \text{rot}(\mathbf{V})] dS_{xy} = \oint_L (\mathbf{V} \cdot \mathbf{t}) dl.$$

Здесь использованы следующие обозначения: $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\cos X, \cos Y, \cos Z)$ – вектор, характеризующий единичное поле нормали к поверхности; $d\sigma$ – элемент поверхности; $\mathbf{t} = (t_x, t_y, t_z) = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ – единичный вектор касательной в точках границы L поверхности Σ , направление которого согласовано с направлением обхода L . При этом, очевидно, $dx = \cos \alpha \cdot dl$, $dy = \cos \beta \cdot dl$, $dz = \cos \gamma \cdot dl$.

Теорема Остроградского–Гаусса гласит, что дивергенция векторного поля в объеме v равна потоку такого поля через поверхность, ограничивающую этот объем:

$$\iiint_v \text{div}(\mathbf{V}) dv = \iint_{\Sigma} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{V}) d\sigma = \iint_{\Sigma} \mathbf{V} \cdot d\mathbf{S}.$$

Здесь $dv = dx dy dz$ – элемент объема области v ; $d\sigma$ – элемент поверхности Σ , ограничивающей объем v . В декартовых координатах имеем

$$\iiint_v \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) dx dy dz = \iint_{\Sigma} (V_x dy dz + V_y dz dx + V_z dx dy).$$

Докажем использованное в работе равенство $\gamma_G = -1/(T\alpha_S)$, определяющее параметр Грюнайзена нетрадиционным образом:

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot 1 = \\ &= V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} = V \frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}U \wedge \tilde{d}V} = \\ &= -\frac{V}{T} \cdot \frac{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T}{\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V} = -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{(\tilde{d}S \wedge \tilde{d}V)/(\tilde{d}S \wedge \tilde{d}T)} = -\frac{V}{T} \cdot \frac{1}{V\alpha_S} = -\frac{1}{T\alpha_S}. \end{aligned}$$

В работе использовалось так называемое калибровочное соотношение

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

играющее фундаментальную роль в термодинамике. Оно получается из внешних дифференциалов термодинамических потенциалов, являющихся

1-формами, путем их повторного внешнего дифференцирования [11–13]. В математическом смысле такое калибровочное соотношение отражает факт равенства единице якобиана перехода от одних переменных к другим. Чтобы доказать это, рассмотрим, например, развернутые внешние дифференциалы 0-форм $P = P(T, S)$ и $V = V(T, S)$: $\tilde{d}P = (\partial P / \partial T)_S \tilde{d}T + (\partial P / \partial S)_T \tilde{d}S$, $\tilde{d}V = (\partial V / \partial T)_S \tilde{d}T + (\partial V / \partial S)_T \tilde{d}S$. Подставив их в левую часть калибровочного соотношения, будем иметь

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \tilde{d}S \right] \wedge \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \tilde{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \tilde{d}S \right] = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S.$$

Выполнив внешнее умножение этих 1-форм и произведя некоторые алгебраические действия с учетом правил исчисления внешних дифференциальных форм [4,6,8,10,11–14], приходим к следующему равенству:

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \right] \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S.$$

Сокращая левую и правую части последнего равенства на 2-форму $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S$, приходим к выводу, что

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

В терминах внешнего дифференциального исчисления данное соотношение формально может быть представлено в виде

$$\frac{\tilde{d}P \wedge \tilde{d}V}{\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S} = 1.$$

По сути, левая часть последнего равенства представляет собой другую форму якобиана, которая может быть использована наравне с традиционной (см. работы авторов [16–18]) для доказательства термодинамических связей. В частности,

$$\begin{aligned} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \tilde{d}S + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \right] \wedge \tilde{d}S = 0 + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \tilde{d}S = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \tilde{d}V \wedge \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \tilde{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}P \right] = 0 + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \tilde{d}V \wedge \tilde{d}P = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}S + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \tilde{d}P \right] \wedge \tilde{d}P = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}S \wedge \tilde{d}P + 0 = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \tilde{d}P \wedge \tilde{d}S. \end{aligned}$$

Из этого равенства автоматически следует тождество

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -1.$$

Выводы

В работе дан сжатый обзор основополагающих принципов исчисления внешних дифференциальных форм. Проведено сравнение упомянутой дисциплины с традиционным векторным исчислением. Показано, в частности, что данный метод является альтернативным методу якобианов. Продемонстрированы некоторые применения внешних дифференциальных форм в физике на примере термодинамики.

1. Э. Картан, Интегральные инварианты, Гостехиздат, Москва-Ленинград (1940).
2. Э. Картан, Риманова геометрия в ортогональном репере, Изд-во МГУ, Москва (1960).
3. А. Картан, Дифференциальное исчисление. Дифференциальные формы, Мир, Москва (1971).
4. Б. Шутц, Геометрические методы математической физики, Мир, Москва (1984).
5. С.П. Фиников, Метод внешних форм Картана в дифференциальной геометрии, Гостехиздат, Ленинград (1948).
6. Н.В. Ефимов, Введение в теорию внешних дифференциальных форм, Наука, Москва (1977).
7. В.И. Арнольд, Математические методы классической механики, Наука, Москва (1989).
8. Л. Сантало, Интегральная геометрия и геометрические вероятности, Наука, Москва (1983).
9. С. Стернберг, Лекции по дифференциальной геометрии, Мир, Москва (1970).
10. В.А. Ильин, Э.Г. Позняк, Основы математического анализа. Часть 2, Наука, Москва (1973).
11. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
12. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, № 4, 83 (2018).
13. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 1, 5 (2019).
14. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **29**, № 3, 47 (2019).
15. В.В. Шелест, А.В. Христов, ФТВД, **29**, № 4, 73 (2019).
16. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 3, 33 (2020).
17. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **30**, № 4, 18 (2020).
18. Д.А. Червинский, А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 2, 12 (2021).
19. И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев, Справочник по математике, Гостехиздат, Москва (1953).

D.A. Chervinskii, V.V. Shelest

SPECIFIC FEATURES OF CALCULATION OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORMS APPLIED TO MATHEMATICAL AND PHYSICAL PROBLEMS

The fundamental theses of calculation of external differential forms are considered. The comparison with traditional vector calculation has been carried out. Basic methods of application of a mathematical procedure of this kind to physics by the example of thermodynamics have been demonstrated.

Keywords: vector calculation, external differential forms, thermodynamic coefficients

PACS: 61.46.Fg, 61.46.Np, 61.48.De, 81.07.De

И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.Н. Варюхин

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ НА DC-МАГНЕТРОНЕ

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

Статья поступила в редакцию 31 августа 2021 года

Исследованы особенности роста и строения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в пленках $CN_x:Eu_yO_z$, полученных методом DC-магнетронного распыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота. Обнаружено, что внутреннее строение нанотрубок соответствует каталитическому механизму роста с предварительным засеиванием поверхности подложки металлическими частицами. Предполагается, что возникновение данного механизма обусловлено образованием на начальном этапе глобул аморфного углерода, выступающих в роли катализатора роста МУНТ.

Ключевые слова: многослойная углеродная нанотрубка, механизм роста, редкоземельные металлы, оксид европия, азот, нитрид углерода, DC-магнетрон, наноструктурная пленка, катализатор

Введение

Многолетние теоретические и экспериментальные исследования в области синтеза материалов для создания различных оптических приборов и их элементов в основном были сосредоточены на исследовании структуры и свойств кристаллических и стеклообразных матриц, легированных ионами редкоземельных металлов (РЗМ) [1,2]. Целью таких исследований было получение максимальной яркости люминесценции ионов РЗМ, для чего требовалось создать необходимое лигандное окружение ионов, чтобы активировать люминесценцию и минимизировать процессы безызлучательной релаксации энергии возбуждения.

Дальнейшее развитие технологий и возросшие требования к характеристикам оптических приборов вызвали потребность в поиске новых материалов, которые могли бы усилить или сочетать прежние свойства с новыми. Внимание исследователей привлекли размерные эффекты в твердых телах, т.е. такие, когда свойства материала стали определяться не только собственными свойствами химических элементов его составляющих, но и свойствами, зависящими от размерности элементов структуры материала. Комбинация малых размеров элементов структуры матриц и наличие легирующих примесей (люминесцентных центров, ионов РЗМ) обеспечивают высокую

эффективность и стабильность люминесценции таких материалов по сравнению с органическими люминофорами, что способствует расширению потенциальных областей их применения.

При получении этих материалов решаются параллельно, как минимум, две задачи – формирование наноструктуры в матрице и легирование матрицы ионами РЗМ без разрушения наноструктуры. Учитывая сказанное, удобно применить такой метод синтеза, который позволяет сформировать готовый люминесцирующий центр и внедрить его в наноструктурную матрицу. Этим требованиям отвечает метод ионно-плазменного распыления твердотельной углеродной мишени с помощью DC-магнетрона, особенностью которого является кластерное распыление. Благодаря процессам самоорганизации формируются наноструктурные углеродные пленки, состоящие из массивов углеродных нанотрубок, т.е. наноструктурная матрица [3–7].

Для формирования готовых люминесцентных центров легировать такие пленки удобнее в виде не чистого металла, а оксида РЗМ. В процессе распыления мишени в результате протекающих химических реакций восстановления углеродом мишени легирующей примеси – оксида РЗМ, формируются готовые центры люминесценции в виде ионов РЗМ с оптимальным лигандным окружением, состоящим из ионов кислорода. При этом формирующаяся наноструктура пленок не разрушается [6,7].

Материал и методика эксперимента

Наноструктурные пленки $CN_x:Eu_yO_z$ выращивали на модернизированной вакуумной установке ВУП-5М с помощью DC-магнетрона методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота. Применяли планарный DC-магнетрон с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошка Eu_2O_3 . Трехвалентный оксид европия специальным образом отжигали в вакууме с целью удаления абсорбированной из атмосферы воды. В качестве подложек использовали покровные стекла, которые проходили двухступенчатую очистку поверхности [3].

Пленки выращивали в 100%-ной атмосфере азота на протяжении одного часа при токе DC-магнетрона 47–48 мА и напряжении разряда 235–247 В. Давление в рабочей камере поддерживали на уровне 160–170 мТорр. Температура нагрева подложки составила 225°C [4,5]. Полученные пленки изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено ПЭМ-изображение полученных пленок $CN_x:Eu_yO_z$, на поверхности которых отчетливо видны МУНТ диаметром 65–75 нм. При диаметре внутренней полости 13–19 нм толщина стенок составляет 25–30 нм. Нанотрубки закрыты, т.е. имеют на своем конце полусферическую «шапоч-

ку», размер которой может превышать внешний диаметр трубки и достигать до 80 nm [4].

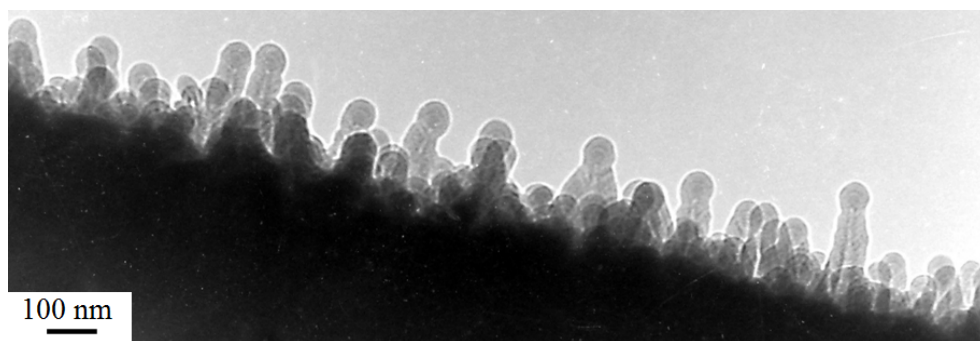


Рис. 1. Многослойные углеродные нанотрубки в пленках $CN_x:Eu_yO_z$

Примечательно, что данные МУНТ обладают бамбукообразной структурой (рис. 2,*а*), что является характерной особенностью нанотрубок, выращенных каталитическим методом в азотсодержащей атмосфере [9,10]. Искривленные стенки МУНТ указывают на большое количество топологических дефектов, возникающих при встраивании атомов азота в углеродную сетку [11–13].

На кончиках трубок едва различимы сферические образования (рис. 2,*а*), напоминающие частицы металла-катализатора, образующиеся в процессе вершинного механизма роста МУНТ [14]. Однако в отличие от МУНТ, выращенных стандартным методом химического осаждения из газовой фазы

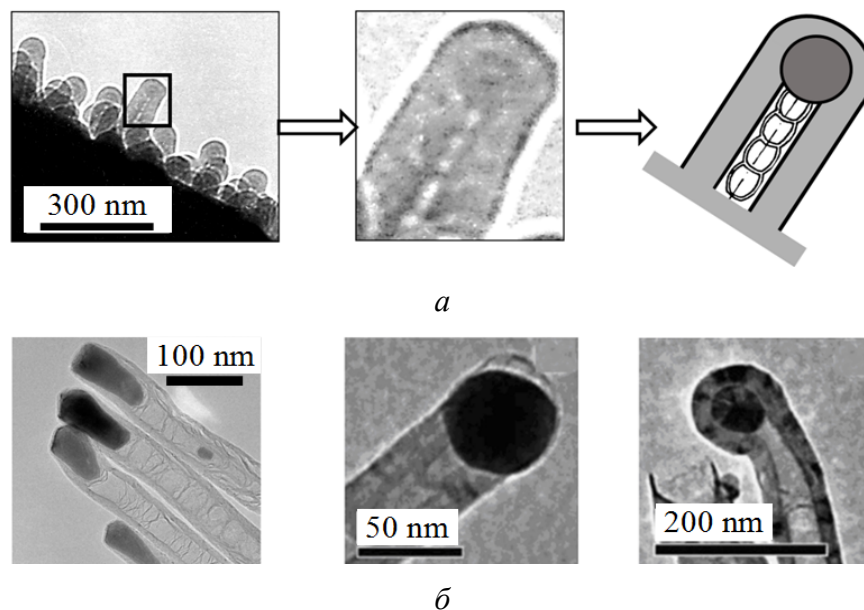


Рис. 2. Структуры N-МУНТ, полученных методом магнетронного сораспыления углеродной мишени с примесью в виде порошка Eu_2O_3 (*а*), а также каталитическим ХОГФ-методом [14] (*б*)

(ХОГФ, рис. 2,б), предполагаемая частица катализатора на ПЭМ-изображении (рис. 2,а) имеет существенно меньшую контрастность относительно стенок нанотрубки. Это указывает на то, что частица мало отличается по химическому составу от окружающего материала и с высокой вероятностью состоит из аморфного углерода.

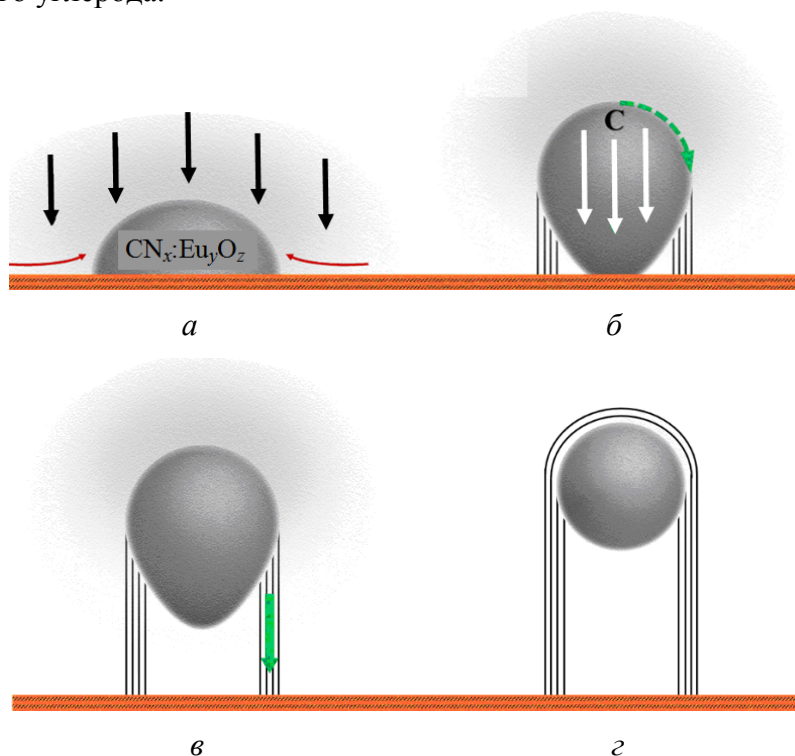


Рис. 3. Механизм роста углеродных нанотрубок в пленках $\text{CN}_x:\text{Eu}_y\text{O}_z$: а – формирование аморфной глобулы, б – диффузия углерода, в – вершинный механизм роста, г – формирование «шапочки»

Согласно наиболее разработанной модели рост углеродных нанотрубок происходит по механизму пар–жидкость–кристалл, который предполагает конденсацию углеродных паров на частице катализатора с образованием пересыщенного раствора и последующей кристаллизацией излишков углерода, выделяемых в виде графеновых плоскостей, формирующих стенки нанотрубки [15]. Поскольку в нашем случае подложка не содержит каталитических частиц, полагаем, что на начальном этапе на ее поверхности происходит формирование отдельно стоящих аморфных углеродных глобул – зародышей МУНТ (рис. 3,а). При незначительной адгезии зародыша с поверхностью подложки дальнейший рост нанотрубок (рис. 3,б,в) будет соответствовать вершинному механизму, подробно описанному в работах [16–18]. Поступающие из плазмы на протяжении всего процесса роста радикалы оксида европия с большой долей вероятности будут оседать на наружной поверхности трубки, а также встраиваться в каталитическую глобулу. На завершающем этапе (после выключения разряда, рис. 3,г) в результате остывания капля катализатора уменьшается, принимая сферическую форму, а выделяю-

щиеся при этом излишки углерода формируют вокруг нее так называемую «шапочку».

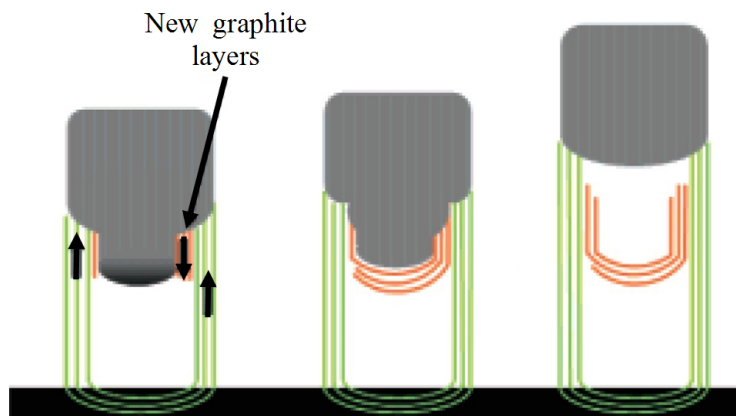


Рис. 4. Схема образования перемычек в МУНТ [19]

Известно, что основную роль в образовании бамбукообразной структуры играет механизм приповерхностной диффузии углерода через каплю-катализатор с последующим выделением его излишков на свободных поверхностях [8,19]. Можно полагать, что в процессе роста глобула постоянно покрыта небольшой углеродной «шубой», объем которой постепенно нарастает во внутренней области трубки. Это приводит к увеличению площади контакта внутренней поверхности капли с внутренней стенкой трубки. В результате дальнейшего движения капли происходят ее удлинение и, как следствие, увеличение разности капиллярных давлений между ее внешней и внутренней частями. При достижении некоторого критического значения капля скачком возвращается в исходную форму, оставляя за собой «след» в виде перемычки (рис. 4) [19].

Выводы

Многослойные углеродные нанотрубки, полученные методом магнетронного сораспыления углеродной мишени с добавкой Eu_2O_3 , имеют строение, аналогичное МУНТ, полученным стандартным ХОГФ-методом с предварительным засеиванием подложки частицами металла-катализатора.

На начальном этапе формирования пленки имеет место образование аморфных глобул, которые играют роль катализатора роста МУНТ. Дальнейший рост соответствует модели вершинного механизма образования МУНТ.

Механизм приповерхностной диффузии, а также взаимодействие между каплей-катализатором и стенками нанотрубки приводят к образованию поперечных перемычек в полном канале МУНТ.

1. А.К. Пржевальский, Н.В. Никоноров, Конденсированные лазерные среды: Учебное пособие, СПбГУ ИТМО, СПб (2009).
2. D.L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).

3. E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev, J. nanosci. with adv. technol. **1**, 1 (2015).
4. И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.А. Глазунова, ФТВД **30**, № 2, 81 (2020).
5. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко, В.Н. Варюхин, ЖТФ **90**, 319 (2020).
6. Е.И. Шемченко, В.И. Кириченко, А.Н. Гангало, ФТВД **27**, № 2, 27 (2017).
7. Е.И. Шемченко, И.Я. Лихтенштейн, ФТВД **29**, № 2, 63 (2019).
8. J.P. Tessonnier, D.S. Su, ChemSusChem **4**, 824 (2011).
9. M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita, Carbon **132**, 104 (2018).
10. C.P. Ewels, M. Glerup, J. Nanosci. Nanotech. **5**, 1345 (2005).
11. T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C.W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wagberg, Carbon **50**, 3535 (2012).
12. R. Czerw, M. Terrones, J.C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D.L. Carroll, Nano Lett. **1**, 457 (2001).
13. H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Desilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.S. Lussier, Carbon **48**, 1498 (2010).
14. C.P. Deck, K. Vecchio, Carbon **43**, 2608 (2005).
15. M. Kumar, A. Yoshinori, Nanotechnol. Percept. **6**, 7 (2010).
16. Y. Saito, Carbon **33**, 979 (1995).
17. A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi, Carbon **46**, 1331 (2008).
18. В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, Неорган. материалы **47**, 168 (2011).
19. M. Lin, J.P.Y. Tan, C. Boothroyd, K.P. Loh, E.S. Tok, Y.L. Foo, Nano Lett. **7**, 2234 (2007).

I.Ya. Liechtenstein, E.I. Shemchenko, V.N. Varyukhin

MECHANISM OF FORMATION OF THE INTERNAL STRUCTURE IN MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES PRODUCED BY A DC-MAGNETRON

The specific features of growth and structure of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) are studied in the $CN_x:Eu_yO_z$ films produced by the method of DC-magnetron sputtering of a combined carbon-metal oxide target in nitrogen atmosphere. It has been found that the internal structure of nanotubes corresponds to the catalytic mechanism of growth with preceding inoculation of the substrate surface by metal particles. It is supposed that the emergence of the described mechanism is determined by formation of the globules of amorphous carbon at the initial stage that play the role of a catalyst of the MWCNT growth.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, growth mechanism, rare-earth metals, europium oxide, nitrogen, carbon nitride, DC-magnetron, nanostructure film, catalyst

Fig. 1. Multi-walled carbon nanotubes in the $CN_x:Eu_yO_z$ films

Fig. 2. N-MWCNT structures produced by magnetron co-sputtering of a carbon target doped by Eu_2O_3 powder (a) and by catalytic CVD [14] (b)

Fig. 3. Mechanism of growth of carbon nanotubes in the $CN_x:Eu_yO_z$ films: a – formation of an amorphous globule, b – carbon diffusion, c – tip-growth mechanism, d – formation of the «cap»

Fig. 4. Scheme of formation of necks in MWCNT [19]

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg

И.Ф. Грибанов¹, А.В. Головчан¹, О.Е. Ковалев¹,
А.П. Сиваченко¹, В.И. Митюк², А.В. Маширов³

БАРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$

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

²Научно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси, Минск

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

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2021 года

Проведены исследования магнитных, структурных и магнитокалорических свойств сплавов системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ в расширенном (по сравнению с литературными данными [1]) диапазоне концентраций кобальта до $x = 0.15$. Установлена возможность дальнейшего понижения температуры магнитоструктурного перехода между ферромагнитным (FM) состоянием с кристаллической структурой типа Ni_2In и антиферромагнитным (AFM) состоянием со структурой типа TiNiSi . Именно с этим переходом связан большой обратный магнитокалорический эффект, представляющий практический интерес для использования в магнитных криокулерах. Выявлено сохранение тенденции к уменьшению указанного магнитокалорического эффекта с ростом x , вызванному, вероятно, «размытием» интересующего нас магнитоструктурного фазового перехода под действием «химического» давления. Изучено влияние внешнего давления на магнитные фазовые превращения в рассматриваемых сплавах. Обнаружено, что область реализации магнитоструктурного перехода $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$ сильно ограничена в фазовом пространстве температура–давление–концентрация из-за слабой устойчивости AFM-фазы по отношению к сжатию кристаллической решетки.

Ключевые слова: магнитный, структурный и магнитоструктурный фазовые переходы, термическая предыстория, внешнее и «химическое» давление, прямой и обратный магнитокалорические эффекты

Введение

Сплавы системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ относятся к «зеленым» магнитокалорическим материалам, в которых при определенных условиях реализуются магнитоструктурные переходы порядок–порядок, сопровождаемые гигантским магнитокалорическим эффектом [1]. Другая особенность указанных сплавов – существование в некотором диапазоне концентраций кобальта двух магнитных фазовых превращений, последовательно реализуемых при охлаждении: изоструктурного перехода из парамагнитного (PM) в FM-со-

стояние и далее из FM- в AFM-состояние (см. [1] и ссылки в ней). Низкотемпературное превращение является фазовым переходом 1-го рода и сопровождается резким скачком намагниченности, а также изменением структуры от высокотемпературной гексагональной типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$) до низкотемпературной орторомбической типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$). Именно с этим переходом связан большой обратный магнитокалорический эффект, представляющий интерес для практики ввиду постоянно расширяющейся сферы применения криогенных систем в промышленности, на транспорте, в медицине и т.д.

В настоящей работе исследована возможность понижения температуры магнитоструктурного перехода FM(Ni_2In)–AFM(TiNiSi) в сплавах $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ (в сравнении с [1]) путем расширения диапазона концентраций кобальта до $x = 0.15$. Определено также влияние давления на магнитные фазовые превращения в рассматриваемых сплавах. Ниже представлены результаты для сплава с концентрацией $x = 0.15$, соответствующей нашему краю диапазона концентрации кобальта.

1. Материал и методика эксперимента

Поликристаллические образцы системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ ($0.05 < x \leq 0.15$) были приготовлены путем плавления исходных элементов Mn, Ni, Co, Ge, взятых в соответствующих пропорциях, в дуговой печи в атмосфере аргона высокой чистоты. Процесс плавления повторяли несколько раз при тщательном контроле тока и времени плавления для минимизации потери веса конечных продуктов. Затем полученные слитки помещали в откаченные кварцевые ампулы, проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 800°C в течение 100 h и медленно охлаждали с печью. Гомогенизированные слитки делили на две части, одну из которых снова помещали в откаченные кварцевые ампулы, нагревали до 800°C и после выдержки в течение нескольких часов закаляли путем быстрого погружения ампул в воду и их разрушения. Пары образцов одного состава с разной термической предысторией использовали для сравнительных исследований.

Измерение температурных зависимостей намагниченности в магнитных полях до 10 kOe при разных давлениях проводили с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали с подвешенным к концу маятника немагнитным контейнером высокого давления. Для идентификации наблюдаемых магнитоупорядоченных состояний снимали кривые намагничивания при фиксированных температурах в диапазоне 77–400 K.

Кристаллическую структуру, параметры кристаллической решетки и фазовый состав исследуемых образцов определяли методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-1,5 с использованием CuK_α -излучения.

Химический состав образцов контролировался методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа с помо-

щью прибора JSM-6490 LV (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

2. Результаты и их обсуждение

Магнитные характеристики исследуемого сплава показаны на рис. 1. Как видим, по мере понижения температуры имеют место два магнитных фазовых перехода указанного выше типа, а именно: изоструктурный $\text{PM}(\text{Ni}_2\text{In})$ – $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ и магнитоструктурный $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ – $\text{AFM}(\text{TiNiSi})$ (рис. 1,а). Идентификацию кристаллических и магнитных состояний проводили с помощью рентгеноструктурных исследований и измерения кривых намагничивания при разных температурах. Аналогичная последовательность магнитных фазовых превращений наблюдалась в работе [1] для $0.05 < x < 0.11$. На рис. 1,б кривые намагничивания четко выявляют FM- и AFM-фазы. Следует отметить, что реальную магнитную структуру низкотемпературной метамгнитной фазы не исследовали, поэтому ее обозначение как антиферромагнитной условно. Скорее всего, здесь имеет место вариант спиральной магнитной структуры, наблюдаемой в сплавах на основе стехиометрического соединения MnNiGe [2,3]. Магнитоструктурный переход является фазовым переходом 1-го рода, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на температурных зависимостях намагниченности, снятых при охлаждении и нагревании образцов (рис. 1,а). С другой стороны, практически безгистерезисное изоструктурное превращение $\text{PM}(\text{Ni}_2\text{In})$ – $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ близко к типичному фазовому переходу 2-го рода. Температуры обоих переходов для исследуемого сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ хорошо ложатся на продолжение соответствующих линий на концентрационной фазовой T - x -диаграмме, приведенной в [1] (см. рис. 3,а).

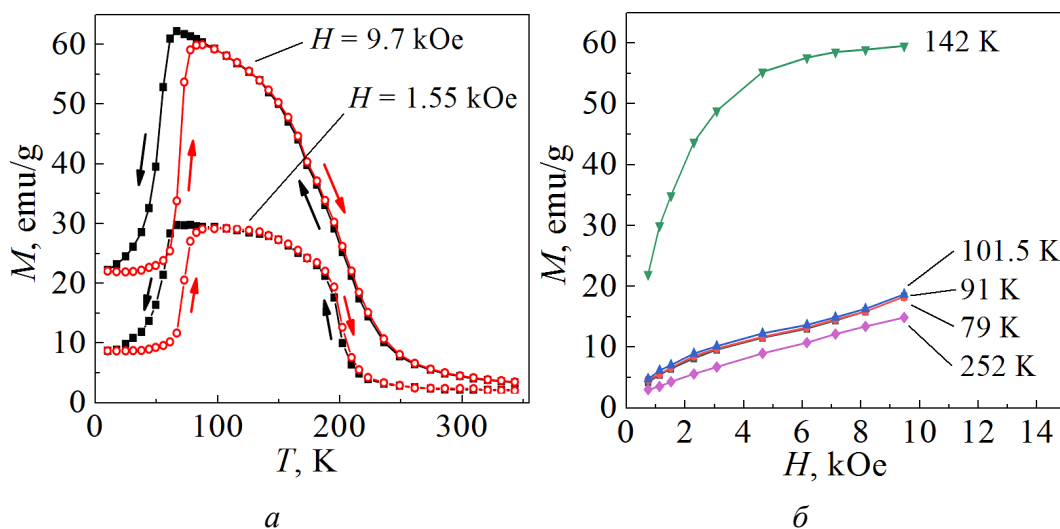


Рис. 1. Магнитные характеристики сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$, закаленного в воду от температуры гомогенизирующего отжига 800°C : а – температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях, б – кривые намагничивания при разных температурах

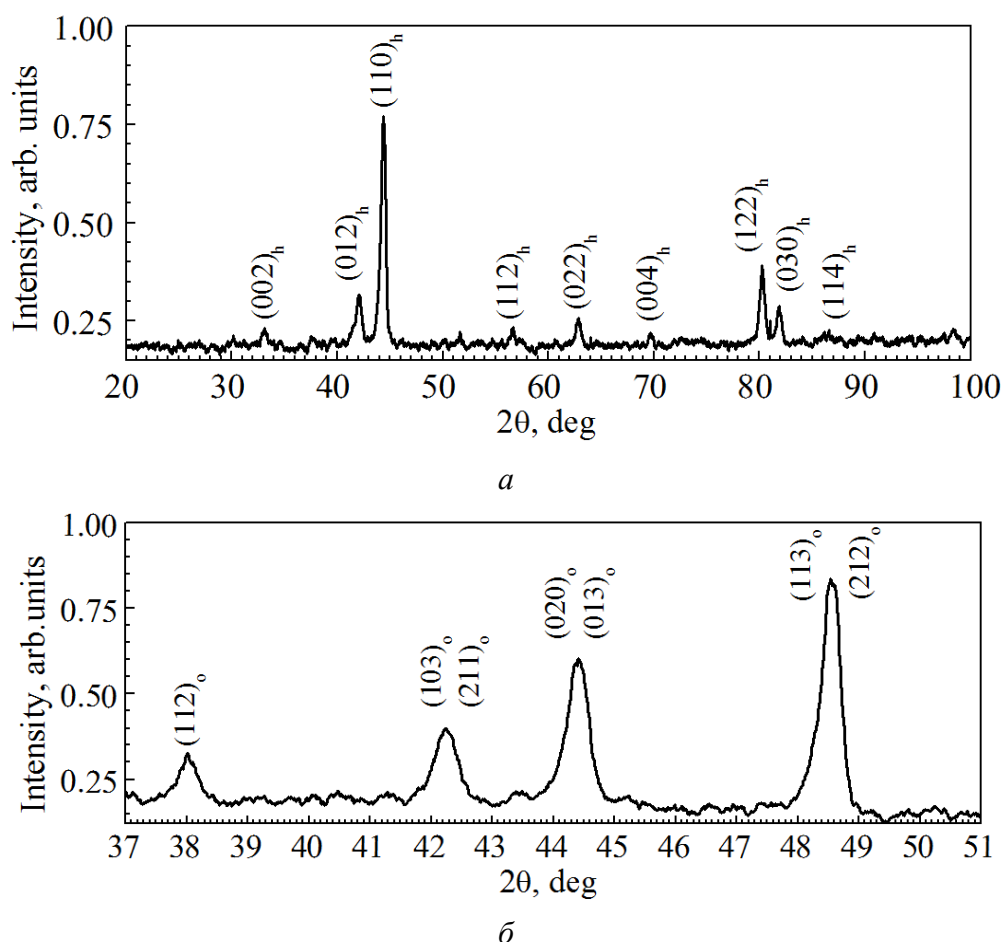


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$, закаленного от температуры гомогенизирующего отжига: *a* – съемка при комнатной температуре, *б* – то же при $T = 100$ К. Индекс «о» указывает на принадлежность пика к орторомбической фазе, а индекс «h» – к гексагональной

Порошковый рентгеноструктурный анализ сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ подтверждает наличие гексагональной структуры типа Ni_2In при комнатной и более низких температурах вплоть до начала магнитоструктурного превращения (рис. 2, *a*). При температурах ниже температуры этого превращения идентифицируется орторомбическая структура типа TiNiSi (рис. 2, *б*). Изменение кристаллической структуры сопровождается довольно резким скачком намагниченности ввиду смены типа магнитного упорядочения FM–AFM, что приводит к сопутствующему проявлению больших физических эффектов (в частности, гигантского магнитокалорического эффекта), представляющих интерес для практики. Подобное поведение имеет также место для сплавов системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ при $0.05 < x < 0.11$ [1]. Измерение параметров кристаллической решетки исследуемого образца с $x = 0.15$ при комнатной температуре показало дальнейшее (в сравнении с $0 < x < 0.11$) уменьшение этих параметров с ростом концентрации кобальта (рис. 3, *б*). Та-

кое поведение обусловлено меньшим ионным радиусом Co в сравнении с радиусом ионов Ni, что приводит к сжатию кристаллической решетки при выбранном легировании сплава $\text{MnNiGe}_{1.05}$.

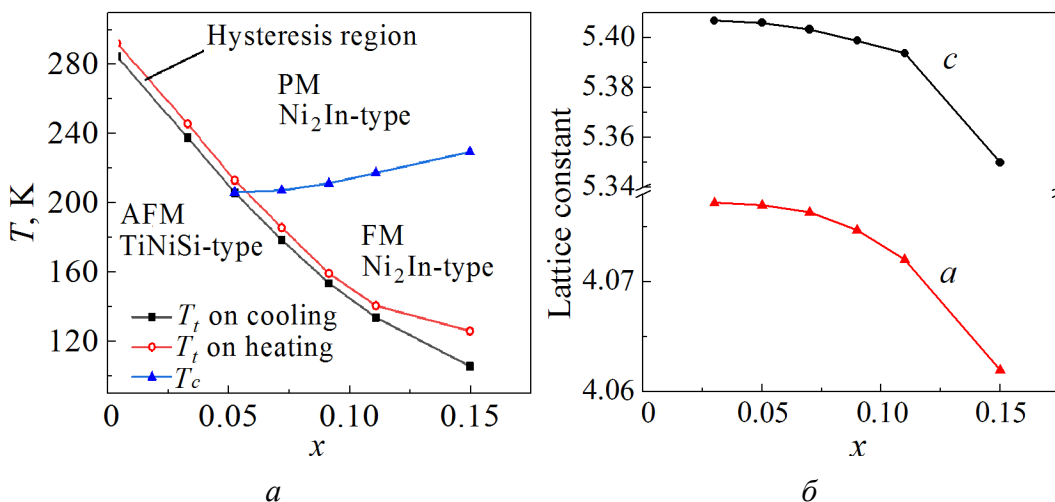


Рис. 3. Зависимость магнитоструктурных характеристик сплавов системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ от концентрации x легирующего элемента: a – магнитная фазовая диаграмма в координатах температура–концентрация Co; b – концентрационная зависимость параметров a и c гексагональной кристаллической решетки при комнатной температуре. Исследуемые сплавы закалены в воду от температуры гомогенизирующего отжига 800°C . Данные для $0 < x \leq 0.11$ взяты из работы [1]

Очевидно, что существование тех или иных типов магнитного упорядочения обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий между магнитоактивными атомами, подверженных существенному влиянию внешних факторов, таких как температура, давление, легирование, методика приготовления образцов и др. *Ab initio* анализ возможных механизмов, ответственных за возникновение различных магнитных структур, был ранее выполнен для сплавов на базе стехиометрического соединения MnNiGe [4]. Этот анализ проводили, исходя из известных экспериментальных фактов, согласно которым в основном состоянии в кристаллографически изоструктурных MnNiGe и MnCoGe (кристаллическая структура типа TiNiSi , пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$) реализуются разные магнитные структуры, а именно: двойная спираль a -типа и FM-структура соответственно. Были рассчитаны зависимости энергии указанной двойной спирали от величины ее волнового вектора для MnNiGe и MnCoGe , причем каждый из таких расчетов проводили для двух наборов параметров орторомбической решетки, экспериментально определенных для MnNiGe и MnCoGe при $T = 4.2$ K.

Установлено, что при соответствии параметров решетки, выбранных для расчета характеристик того или иного соединения, их экспериментальным значениям зависимость энергии спиральной структуры от величины волнового вектора имеет минимум при величине волнового вектора, отличной от

нуля для MnNiGe и равной нулю для MnCoGe, что и наблюдается экспериментально. Если же указанные параметры решетки поменять местами (т.е. расчет соответствующих характеристик MnNiGe проводить с использованием параметров решетки MnCoGe, и наоборот), то результаты изменяются на прямо противоположные. Теперь рассчитанная энергия имеет минимум для величины волнового вектора, отличной от нуля для MnCoGe и равной нулю для MnNiGe [4].

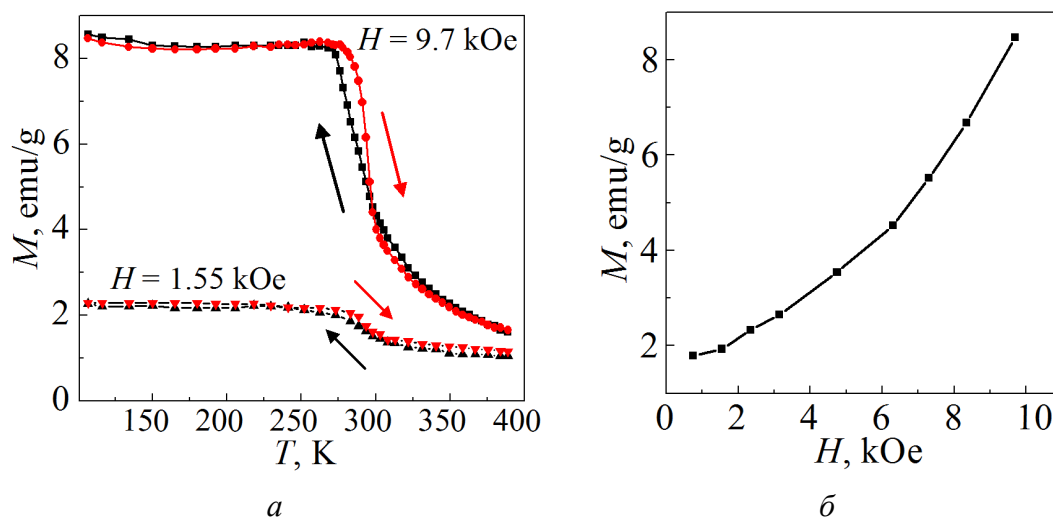


Рис. 4. Магнитные характеристики сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$, медленно охлажденного от температуры гомогенизирующего отжига 800°C : *а* – температурные зависимости намагниченности в разных магнитных полях, *б* – кривая намагничивания при $T = 100\text{ K}$

Таким образом, реализация того или иного магнитоупорядоченного состояния в рассматриваемом случае связана в основном с изменением параметров кристаллической структуры. Простое сжатие решетки MnNiGe до уровня MnCoGe подавляет гелимагнитное упорядочение и стабилизирует ФМ-состояние, что соответствует экспериментальным данным. Увеличение параметров решетки MnCoGe до уровня MnNiGe производит обратное действие. Следовательно, основной причиной наблюдаемого экспериментально возникновения ФМ-состояния при определенном замещении катионов или анионов в MnNiGe можно считать сжатие решетки под действием «химического» давления. То же относится и к воздействию на образцы реального внешнего давления.

В случае сплавов на основе нестехиометрического $\text{MnNiGe}_{1.05}$, исследуемых в настоящей работе, в формировании различных магнитных состояний участвует дополнительный фактор, связанный с образованием вакансий в металлической подрешетке, которые вызывают дополнительное сжатие кристаллической решетки и перераспределение атомов в ней (наличие вакансий становится явным, если записать формулу нестехиометрического основного

сплава в виде $\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.95}\text{Ge}$) [1,5]. Как видно из рис. 3,а, наличие вакансий в подрешетке переходных металлов нелегированного нестехиометрического сплава $\text{MnNiGe}_{1.05}$ приводит к совмещению магнитного и структурного переходов (разделенных по температуре в стехиометрическом сплаве MnNiGe) до единого магнитоструктурного превращения $\text{PM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$. Соответствующие данные для стехиометрического сплава MnNiGe , синтезированного по методике, близкой к использованной в [1], представлены в [6,7].

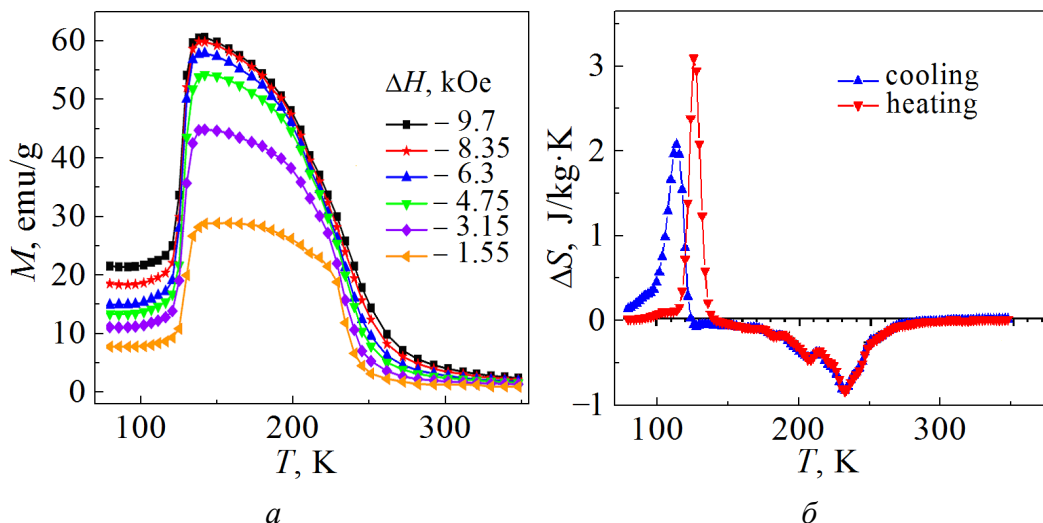


Рис. 5. Определение магнитокалорических характеристик сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$: а – серия температурных зависимостей намагниченности, снятых в разных магнитных полях при нагревании образца (аналогичная серия получена и при его охлаждении); б – температурные зависимости скачков энтропии при изотермическом намагничивании образца в магнитном поле $\Delta H = 0\text{--}9.7$ kOe в области магнитных фазовых превращений $\text{PM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ и $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$ (соответственно прямой и обратный магнитокалорические эффекты). Образец закален в воду от температуры гомогенизирующего отжига

Необходимо отметить еще один фактор, существенно влияющий на интересующие нас физические свойства исследуемых сплавов, а именно термическую предысторию образцов, формируемую в процессе их синтеза при быстром или медленном охлаждении после гомогенизирующего отжига. Влияние этого фактора демонстрирует сравнение магнитных характеристик образцов, закаленных в воду и медленно охлажденных от температуры гомогенизирующего отжига 800°C (рис. 1 и 4). Как видно, для формирования промежуточной $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ -фазы, низкотемпературного магнитоструктурного перехода $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$ и соответственно большого магнитокалорического эффекта критически важным является быстрое охлаждение образца путем его закалки в воду от температуры отжига, что, очевидно, «замораживает» высокотемпературное распределение атомов в кристалле. В медленно охлажденном сплаве $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ наблюдается единствен-

ный переход из парамагнитного в «мягкомодовое» метамгнитное состояние вблизи комнатной температуры (рис. 4).

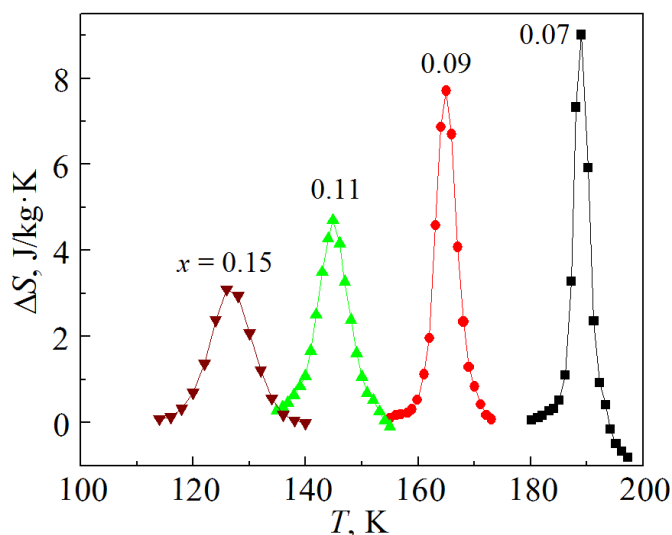


Рис. 6. Температурные зависимости скачков энтропии в процессе изотермического намагничивания закаленных сплавов системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ ($\Delta H = 0\text{--}10$ kOe) вблизи магнитоструктурного перехода $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$. Данные для $0.07 \leq x \leq 0.11$ взяты из работы [1]

Оценка величины магнитокалорического эффекта в сплаве $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ представлена на рис. 5,б. Температурный ход скачка энтропии при изотермическом намагничивании образца в окрестности магнитоструктурного фазового перехода $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})\text{--AFM}(\text{TiNiSi})$ определяли стандартным образом с использованием соотношения Максвелла, причем серию изотермических кривых намагничивания получали при соответствующей обработке серии температурных зависимостей намагниченности, снятых в разных магнитных полях (рис. 5,а). Поведение максимума указанного скачка энтропии при изменении уровня легирования в сплавах $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ представлено на рис. 6.

Как видно из рис. 5 и 6, тенденция к уменьшению величины обратного магнитокалорического эффекта с ростом концентрации кобальта сохраняется. Это может быть связано со сжатием кристаллической решетки при замещении атомов Ni атомами Co (см. рис. 3,б), сопровождающемся ухудшением функциональных характеристик перехода $\text{FM}\text{--AFM}$, в частности его размытием. Такую версию подтверждает исследование влияния внешнего давления на магнитное поведение сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$, результаты которого представлены на рис. 7 и 8.

Величины давлений, указанные на графиках (рис. 7), соответствуют температурам переходов $\text{PM}\text{--FM}$ и $\text{FM}\text{--AFM}$. Они различаются из-за разницы температурных коэффициентов расширения материала корпуса контейнера высокого давления и среды, передающей давление. Как видно из рис. 7, давление ~ 0.8 kbar полностью подавляет AFM -фазу и стабилизирует FM -со-

стояние, которое остается устойчивым и при температурах ниже 77 К. Результирующая фазовая P - T -диаграмма показана на рис. 8. Аналогичного магнитного поведения (а именно подавления AFM-фазы) можно ожидать и при дальнейшем увеличении концентрации кобальта в сплавах системы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$.

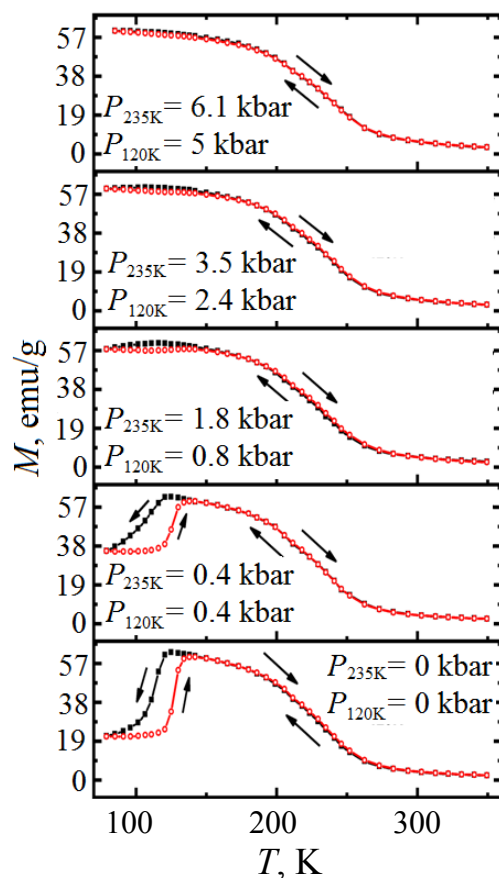


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности закаленного сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ в магнитном поле 9.7 кОе при разных давлениях

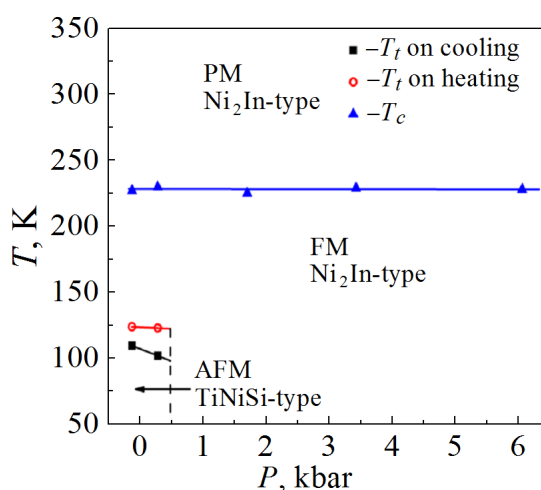


Рис. 8. Фазовая P - T -диаграмма закаленного сплава $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$. При $P > 0.6$ kbar кристаллическая структура сплава остается, скорее всего, гексагональной во всем исследованном температурном диапазоне, включая $T < 77$ К

Таким образом видно, что область реализации обратного магнитокалорического эффекта сильно ограничена в фазовом P – T – x -пространстве. Это делает проблематичным оптимизацию функциональных характеристик исследуемых сплавов для низкотемпературных приложений. Подобная оптимизация требует дополнительного изучения по крайней мере двух отмеченных выше критических явлений в магнитном поведении сплавов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$, связанных с необходимостью сохранения при комнатной температуре высокотемпературного распределения атомов в кристаллической решетке и со слабой устойчивостью AFM-фазы по отношению к сжатию этой решетки.

Заключение

В результате проведенных исследований установлена возможность дальнейшего (в сравнении с имеющимися литературными данными) понижения температуры магнитоструктурного перехода $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ – $\text{AFM}(\text{TiNiSi})$ в сплавах $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ с ростом концентрации кобальта до $x = 0.15$ (наш край диапазона концентраций). Именно с этим переходом связан большой обратный магнитокалорический эффект, представляющий интерес для практики. Выявлено сохранение тенденции к уменьшению величины этого эффекта с ростом x , обнаруженной в [1].

Изучено также влияние давления на магнитные фазовые превращения в рассматриваемых сплавах. Обнаружено, что область реализации интересующего нас магнитоструктурного перехода сильно ограничена в фазовом пространстве температура–давление–концентрация из-за слабой устойчивости AFM-фазы по отношению к сжатию кристаллической решетки. Это ставит под вопрос возможность оптимизации служебных характеристик рассматриваемых сплавов. Решение данной проблемы требует дальнейшего изучения по крайней мере двух выявленных критических феноменов, связанных с необходимостью сохранения высокотемпературного распределения атомов в кристалле и повышением устойчивости AFM-состояния при сжатии решетки под действием «химического» или реального давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского и Российского фондов фундаментальных исследований в рамках научных проектов соответственно № T20P-204 и № 20-58-00059.

1. C. Zhang, D. Wang, Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, Y. Du, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 205003 (2010).
2. H. Fjellvåg, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 291 (1985).
3. A. Szytula, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Alloys Compd. **726**, 978 (2017).
4. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФТВД **23**, № 3, 23 (2013).
5. C.L. Zhang, D.H. Wang, Q.Q. Cao, Z.D. Han, H.C. Xuan, Y.W. Du, Appl. Phys. Lett. **93** 122505 (2008).

6. S. Anzai, K. Ozawa, Phys. Rev. **B18**, 2173 (1978).
7. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Л.Д. Клищенко, В.В. Коледов, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, ФТВД **28**, № 3, 13 (2018).

*I.F. Gribanov, A.V. Golovchan, O.Ye. Kovalev,
A.P. Sivachenko, V.I. Mityuk, A.V. Mashirov*

SPECIFIC BARIC FEATURES OF MAGNETIC PHASE TRANSFORMATIONS IN THE $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ ALLOY

Magnetic, structural and magnetocaloric properties of the alloys of the $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ system are studied within the extended range of cobalt concentration up to $x = 0.15$, as compared to the available data [1]. A possibility is found to reduce the temperature of the magnetostructural transition between the ferromagnetic state (FM) with the crystal structure of the Ni_2In type and the antiferromagnetic state (AFM) with the TiNiSi structure. It is the transition, that is related to high reverse magnetocaloric effect being of special interest for the use in magnetic cryocoolers. The retained tendency to reduction of the mentioned magnetocaloric effect is found as x rises, that is probably generated by «blurring» of the studied magnetostructural phase transition under «chemical» pressure. The effect of the external pressure on the magnetic phase transitions in the tested alloys is analyzed. It is found that the area of realization of the magnetostructural transition $\text{FM}(\text{Ni}_2\text{In})$ – $\text{AFM}(\text{TiNiSi})$ is strongly limited in the phase space of temperature–pressure–concentration because of weak stability of the AFM-phase with respect to the compression of the lattice.

Keywords: magnetic, structural and magnetostructural phase transitions, thermal prehistory, external and «chemical» pressure, direct and revers magnetocaloric effects

Fig. 1. Magnetic characteristics of the $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ alloy water-quenched from the temperature of homogenizing annealing 800°C : a – temperature dependences of magnetization in varied magnetic field, b – magnetization curves at varied temperature

Fig. 2. X-ray diffractograms of the $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ alloy quenched from the temperature of the homogenizing annealing: a – at room temperature, b – at $T = 100$ K. Indices «o» and «h» mark the peaks related to the orthorhombic phase and the hexagonal one, respectively

Fig. 3. Dependence of the magnetostructural characteristics of the alloys of the $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ system on the doping element concentration x : a – magnetic phase diagram in coordinates of temperature–Co concentration; b – concentration dependence of a and c parameters of hexagonal lattice at room temperature. The tested alloys are water-quenched from the temperature of homogenizing annealing 800°C . The data for $0 < x \leq 0.11$ are reported in [1]

Fig. 4. Magnetic characteristics of $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$ slowly cooled from the temperature of homogenizing annealing 800°C : a – temperature dependences of magnetization in varied magnetic field, b – magnetization curve at $T = 100$ K

Fig. 5. Magnetocaloric characteristics of the $\text{MnNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ge}_{1.05}$: a – a series of temperature dependences of magnetization registered in varied magnetic field under heating of the sample. An analogous series is registered under the sample cooling; b – tempera-

ture dependences of entropy jumps under isothermal magnetization in magnetic field of $\Delta H = 0\text{--}9.7$ kOe in the area of magnetic phase transitions PM(Ni₂In)–FM(Ni₂In) и FM(Ni₂In)–AFM(TiNiSi) (direct and reverse magnetocaloric effects, respectively). The sample is water-quenched from the temperature of homogenizing annealing

Fig. 6. Temperature dependences of entropy jumps in the course of isothermal magnetization of the quenched alloys of MnNi_{1-x}Co_xGe_{1.05} ($\Delta H = 0\text{--}10$ kOe) in the vicinity of the magnetostructural transition FM(Ni₂In)–AFM(TiNiSi). The data for $0.07 \leq x \leq 0.11$ are reported in [1]

Fig. 7. Temperature dependences of magnetization of the quenched MnNi_{0.85}Co_{0.15}Ge_{1.05} in magnetic field of 9.7 kOe under varied pressure

Fig. 8. Phase P – T -diagram of the quenched MnNi_{0.85}Co_{0.15}Ge_{1.05}. At $P > 0.6$ kbar, the crystal structure of the alloy highly likely remains hexagonal within the whole tested temperature range, including $T < 77$ K

PACS: 75.85.+t, 75.78.-n, 77.22.-d

В.И. Михайлов¹, Т.Н. Тарасенко¹, З.Ф. Кравченко¹,
О.Е. Ковалев¹, В.В. Бурховецкий¹, Н.В. Давыдейко¹, Ю.А. Легенький²

МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 23 августа 2021 года

Изучены магнитные свойства системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$). Установлено наличие в этих керамических мультиферроиках ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в отличие от «чистого» BiFeO_3 . Выявлен максимум на концентрационной зависимости намагниченности $M(x)$ во внешнем поле $H = 2.5 \text{ kOe}$, что обусловлено сосуществованием двух ферромагнитных фаз с разными по величине намагниченностями насыщения и перераспределением объемов этих фаз с ростом концентрации марганца. Максимальное значение намагниченности наблюдалось в составе $0.85\text{BiFeO}_3-0.15\text{ScMnO}_3$. Измеренная на частоте 1 kHz диэлектрическая проницаемость ϵ_x растет от 41 до 97 при изменении x от 0.1 до 0.25, а затем убывает до ~ 17 с увеличением x до 0.4.

Ключевые слова: мультиферроики $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$, петли магнитного гистерезиса, ферромагнитные фазы, намагниченность, сосуществование магнитных фаз, диэлектрические параметры

Введение

В последнее время системы твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 [1] привлекают огромное внимание не только с научной точки зрения, но и в аспекте их практического использования в различных многофункциональных устройствах.

Соединения со структурой перовскита BiFeO_3 (BFO) и ScMnO_3 (ScMO) являются мультиферроиками 1-го типа со следующими значениями температур сегнетоэлектрического T_{FE} и магнитного T_{N} упорядочений: ~ 1100 и 643 K для BFO [1]; > 700 и $\sim 129 \text{ K}$ для ScMO [2]. В этих мультиферроиках сегнетоэлектричество проявляется при более высоких температурах, чем магнетизм. Связь между магнетизмом и сегнетоэлектричеством в этих материалах довольно слабая.

Известно, что BFO имеет ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пространственная группа $R3c$) и антиферромагнитную структуру G -ти-

па, которая деформируется взаимодействием Дзялошинского–Мория [3], действующим в плоскости (111) с образованием пространственно-модулированной спиральной спиновой структуры с периодом $\lambda \approx 62$ nm. Так как это взаимодействие существенно зависит от углов поворота кислородных октаэдров, магнитные свойства BFO тесно связаны с локальной структурой октаэдра FeO_6 .

Редкоземельные манганиты RMnO_3 (где R – редкоземельный элемент Y или Sc) – одни из широко исследуемых сложных оксидов [2,4]. Несмотря на огромное число публикаций, многие экспериментальные факты о существовании в этих манганитах фазового расслоения, о возможности образования в них неоднородных магнитных, зарядовых и орбитальных состояний были не до конца поняты. В работе [5] показано, что отличным инструментом для получения информации о локальной структуре различных микро- или макрофаз, присутствующих одновременно во многих манганитах, является спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектры манганитов могут быть расшифрованы как комбинация двух видов спектров, соответствующих двум структурным конфигурациям октаэдров MnO_6 , независимо от усредненной структуры, полученной методами рентгеновской дифракции. Возможны две структурные конфигурации октаэдров MnO_6 : 1) правильные, но наклонные октаэдры (ромбоэдрическая структура $R3c$); 2) октаэдры с кооперативными или динамическими ян-теллеровскими искажениями, которые соответствуют орторомбической пространственной группе $Pbnm$.

Нами исследованы системы композиционных мультиферроиков, где в качестве вторых компонентов к BFO использованы ионы манганита ScMnO_3 . Структурные изменения в системе $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{YMnO}_3$ ($(1-x)\text{BFO}-x\text{YMO}$), подобной исследуемой в данной работе, достаточно подробно описаны в [6,7], а магнитные и диэлектрические свойства этих твердых растворов – в [7,8].

Ионные радиусы А-катионов в структуре перовскита ABO_3 рассматриваемой системы композиционных мультиферроиков сильно отличаются. В системе Шеннона [9] для 6-кратной координации величины ионных радиусов А-катионов r составляют, Å: 1.03 – для Bi^{3+} ; 0.90 – для Y^{3+} ; 0.745 – для Sc^{3+} . В то же время ионные радиусы В-катионов практически равны: $r \text{Fe}^{3+} = r \text{Mn}^{3+} = 0.645$ Å. Таким образом, ожидается, что значительные искажения ромбоэдрической кристаллической структуры $R3c$, характерной для BFO, при замещении ионов Bi^{3+} ионами Y^{3+} или Sc^{3+} будут происходить в А-подрешетке.

В соединениях RMnO_3 магнитные взаимодействия между ионами марганца представляют собой сверхобменные взаимодействия через связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Для ScMnO_3 расстояния $\text{Mn}-\text{O}$ короче, что, в свою очередь, обуславливает более сильные обменные взаимодействия. Этим объясняется тот факт, что ScMnO_3 упорядочивается при более высокой температуре ($T_N \approx 129$ K), чем YMnO_3 ($T_N \approx 70$ K). В упорядоченной области ScMnO_3 наблюдается присутствие слабого ферромагнетизма типа Дзялошинского–Мория [3], происхож-

дение которого связано с антисимметричной частью анизотропного сверхобменного взаимодействия [2].

В работе [6] показано, что для $(1-x)\text{BFO}-x\text{YMO}$ при малых замещениях Bi^{3+} на Y^{3+} и Fe^{3+} на Mn^{3+} ($x \leq 0.1$) сохраняется ромбоэдрическая структура перовскита $R3c$, при увеличении замещения до $x = 0.3$ появляется орторомбическая фаза $Pbnm$, а при $x = 0.4$ – моноклинная фаза $C2$.

Авторами [7] установлено, что в синтезированных наноразмерных образцах $(1-x)\text{BFO}-x\text{YMO}$ в диапазоне замещений $0.1 \leq x \leq 0.2$ сосуществуют фазы $R3c$ и $Pbnm$. Ион Y^{3+} со значительно меньшим ионным радиусом, чем у иона Bi^{3+} , сильно дестабилизирует фазу $R3c$, что снижает фактор толерантности и увеличивает угол наклона октаэдров. Когда искажения достигают верхнего предела ромбоэдрической структуры и она становится неустойчивой, понижение симметрии вызывает переход к орторомбической фазе $Pbnm$. Ионный радиус Sc^{3+} еще меньше, чем у Y^{3+} . Поэтому в $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ искажения кристаллической структуры должны быть еще больше. Возникновение остаточной намагниченности с включением ScMO_3 в BFO было обнаружено при комнатной температуре и объяснено на основе коллапса пространственно-модулированной спиновой циклоиды [10].

Магнитные свойства $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ определяются взаимодействием ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} . При равенстве их ионных радиусов (в системе Шеннона [9]) ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше, чем ион Fe^{3+} , и в то же время он является ян-теллеровским (ЯТ) ионом. Четыре $3d$ -электрона иона Mn^{3+} должны приводить к ЯТ-искажению окружающего его кислородного октаэдра [11]. В этой работе методами исследования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей и дифференциального термического анализа показано, что в BFO замещение ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} приводит к сжатию связи $\text{Bi}-\text{O}$ и ЯТ-искажению октаэдров $(\text{Fe/Mn})\text{O}_6$. Таким образом, сопоставляя результаты работ [7 и 11], можно сделать вывод о том, что роли катионов Sc^{3+} (или ионов редких земель R^{3+}) и Mn^{3+} в смещении иона Bi^{3+} противоположны: при замещении в А-подрешетке иона Bi^{3+} ионами R^{3+} связь $(\text{Bi/R})-\text{O}$ растягивается, а при замещении в В-подрешетке иона Fe^{3+} ионами Mn^{3+} – сжимается.

В наноразмерных мультиферроиках [7] $(1-x)\text{BFO}-x\text{YMO}$ состав с $x = 0.15$ содержит 61.77% фазы $R3c$ и 38.23% фазы $Pbnm$, а состав с $x = 0.2$ – соответственно 52.42 и 47.58%. Таким образом, с ростом x происходит перераспределение объемов V сосуществующих фаз: $V(R3c)$ уменьшается, а $V(Pbnm)$ увеличивается.

В работе [11] показано, что при малых замещениях ионов железа Fe^{3+} ионами марганца Mn^{3+} в BFO наблюдается рост намагниченности насыщения. Максимального значения $M(x)$ достигает при $x = 0.03$. При дальнейшем увеличении x происходит спад $M(x)$ до уровня BFO . В то же время исследования локальной структуры $\text{Bi}(\text{Fe-Mn})\text{O}_3$ свидетельствуют о сосуществовании двух кристаллографических фаз $R3c$ и $Pbnm$ в диапазоне замещений $0.03 < x < 0.2$.

Цель работы – изучение влияния одновременного замещения ионов Bi^{3+} ионами Sc^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} на магнитные и диэлектрические свойства образцов мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$.

Синтез образцов и методики эксперимента

Образцы керамик состава $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) были получены по нитратной технологии. Исходными веществами служили нитраты висмута, железа, марганца и скандия. Стехиометрическое количество растворенных в воде нитратов подвергали выпариванию до сухих солей. Полученный продукт для разложения нитратов нагревали при температуре $200\text{--}600^\circ\text{C}$. После перетирки из этого продукта были спрессованы по 4 таблетки диаметром 8 и толщиной $d = 1.5\text{ mm}$ для каждого значения x . Таблетки подвергали отжигу при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 10 min на воздухе. Образцы, отожженные при других условиях, не обладали ферромагнитными свойствами.

Приготовление образцов для диэлектрических измерений заключалось в шлифовке таблеток диаметром 8 mm до дисков толщиной $d = 1 \pm 0.002\text{ mm}$ (толщину и плоскопараллельность поверхностей контролировали микрометром). Торцы дисков покрывали серебряной краской.

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли рентгенографическим методом на дифрактометре DRON-1,5 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония).

Запись петель перемангничивания осуществляли с помощью вибрационного магнитометра LDJ-9500 в магнитных полях до $H = \pm 2.5\text{ kOe}$. Измерения производили по одной схеме для системы комбинированных мультиферроиков $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ при $T = 300\text{ K}$.

Диэлектрические свойства образцов изучали в конденсаторной ячейке с обкладками в виде дисков диаметром 8 mm с помощью измерителя LCR E7-8 (частота 1 kHz) [8,10].

Результаты эксперимента и обсуждение

Полученные дифрактограммы (рис. 1) свидетельствуют о наличии двух кристаллографических фаз в составах, содержащих Sc. Рентгенодифракционные измерения образцов мультиферроиков $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ выявили, что в них, помимо ромбоэдрической фазы $R3c$, наблюдается наличие орторомбической $Pbnm$. При $x \leq 0.1$ структура образца незначительно отличается от исходной ромбоэдрической. С дальнейшим ростом степени замещения ($x > 0.15$) наряду с рефлексами структуры $R3c$ появляются рефлекс структуры $Pbnm$. Два пика высокой интенсивности (104) и (110) при $2\theta = 32^\circ$, характерные для $R3c$, постепенно сливаются в один интенсивный пик. К тому же сверхрешеточный пик (006) при 39° исчезает с ростом степени замещения. А в образце $0.8\text{BFO}-0.2\text{ScMO}$ структура $Pbnm$ уже преобладает.

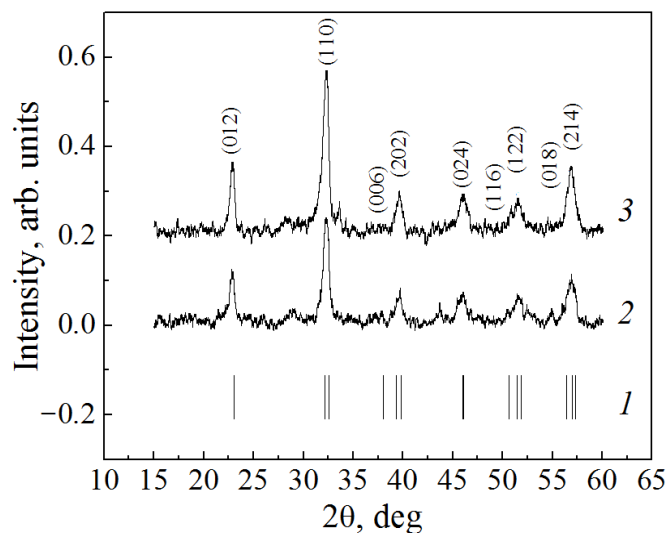


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов системы $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ для концентраций x : 1 – 0 («чистый» BFO), 2 – 0.15, 3 – 0.20; $T = 300\text{ K}$

Аналогичная ситуация наблюдалась и в соединении $(1-x)\text{BFO}-x\text{YMO}$ [7]. Таким образом, с ростом степени замещения x происходит перераспределение объемов V сосуществующих фаз: $V(R3c)$ уменьшается, а $V(Pbnm)$ увеличивается.

На рис. 2 представлены результаты изучения морфологии поверхности излома образцов $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ ($x = 0.15$ и 0.2) методом сканирующей электронной микроскопии. Выявлено, что средний размер гранул $\approx 350\text{ nm}$ при $x = 0.15$ и $\approx 478\text{ nm}$ – при $x = 0.2$. В случае $x = 0.15$ наблюдаются агрегаты частиц $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$.

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при $T = 300\text{ K}$ для керамических образцов твердых растворов ($0.1 \leq x \leq 0.4$) приведены на рис. 3. Характер петель перемagnetивания свидетельствует о том, что эти твердые растворы при комнатной температуре проявляют ферромагнитные свойства

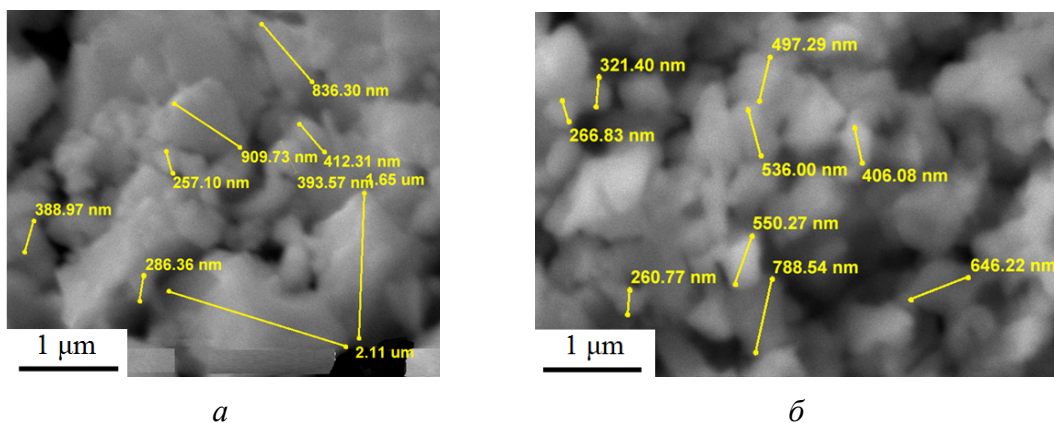


Рис. 2. Морфология поверхности излома образцов $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ для различных концентраций x : а – 0.15, б – 0.20; $T = 300\text{ K}$

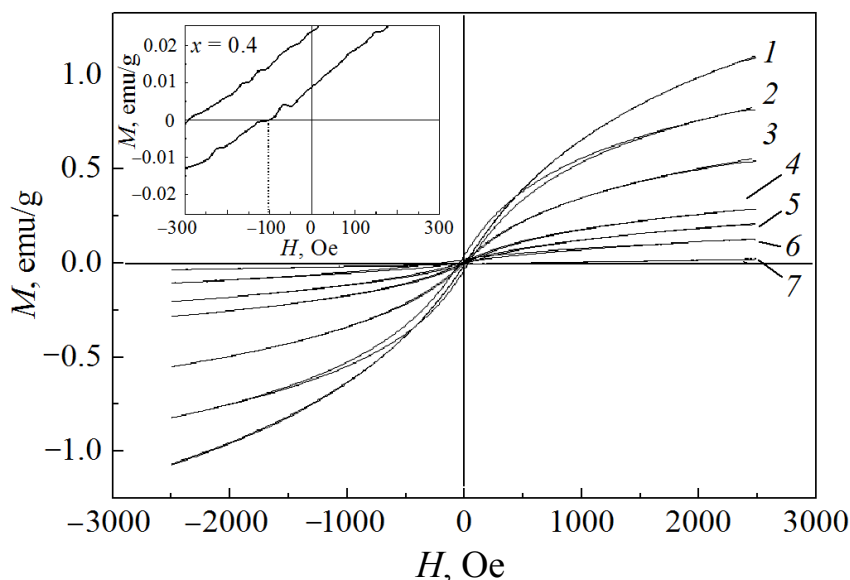


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса для твердых растворов системы $(1-x)$ BFO– x ScMO при $T = 300$ К и различных концентрациях x : 1 – 0.15, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.35, 6 – 0.4, 7 – 0.1. На вставке – зависимость $M(H)$ для $x = 0.4$ вблизи $H = 0$

в отличие от «чистого» BFO. Наибольшая ширина петли гистерезиса в данной системе твердых растворов наблюдается для состава с $x = 0.4$. По ширине петель магнитного гистерезиса можно сделать вывод, что составы $(1-x)$ BFO– x ScMO – ферромагнетики, чувствительные к слабому магнитному полю. Величина коэрцитивной силы H_c для $(1-x)$ BFO– x ScMO изменяется в пределах от ~ 7.5 Ое ($x = 0.25$) до 96 Ое ($x = 0.4$) (рис. 4,а). Несимметричность петель магнитного гистерезиса относительно $H = 0$ свидетельствует о том, что в системе композиционных мультиферроиков $(1-x)$ BiFeO₃– x ScMnO₃, кроме ферромагнитной, присутствует и антиферромагнитная фаза.

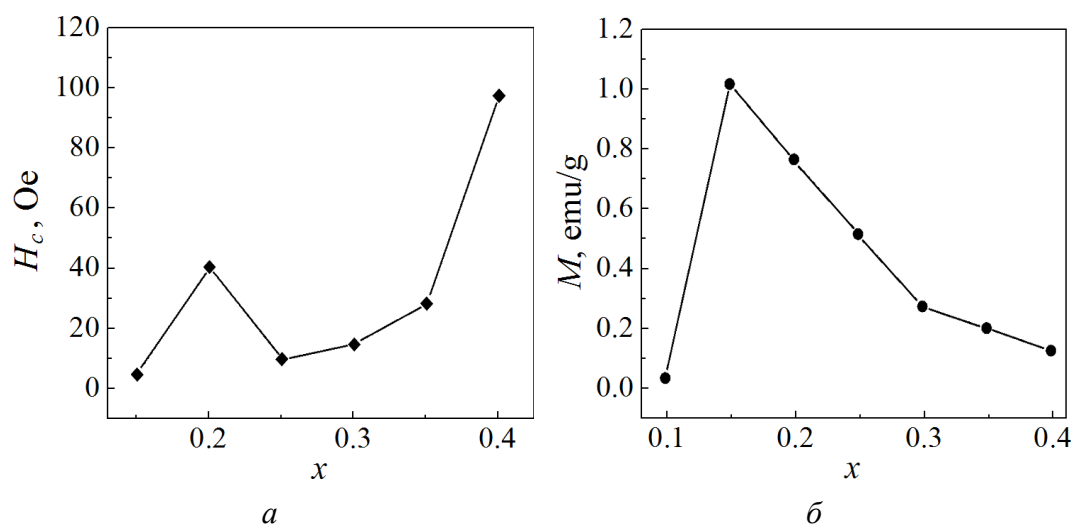


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы $H_c(x)$ (а) и намагниченности $M(x)$ (б) образцов мультиферроиков системы $(1-x)$ BFO– x ScMO ($H = 2.5$ kOe)

Концентрационные зависимости намагниченности $M(x)$, полученные из кривых намагничивания при комнатной температуре и во внешнем магнитном поле $H = 2.5$ kOe, имеют немонотонный характер (рис. 4,б): максимального значения $M(x)$ достигает состав 0.85 BFO–0.15ScMO.

Причины такого поведения зависимости $M(x)$ в системах твердых растворов $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ следующие. Поскольку магнитные свойства данных систем определяются ионами Fe^{3+} и Mn^{3+} , а ион Mn^{3+} является ЯТ-ионом, снятие вырождения происходит за счет двух возможных типов искажений кислородных октаэдров. Это, в свою очередь, приводит к понижению симметрии при увеличении содержания Mn^{3+} в феррите висмута с замещениями Fe^{3+} на Mn^{3+} [11]. Так же, как и в $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [11], в $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [12] наблюдается сосуществование двух кристаллографических фаз – $R3c$ и $Pbnm$, каждая из которых имеет разные по величине значения намагниченности насыщения M_r , при этом $M_r(R3c) > M_r(Pbnm)$ [11,12]. С ростом содержания марганца происходит перераспределение объемов этих фаз: $V(R3c)$ уменьшается, а $V(Pbnm)$ увеличивается. Поэтому суммарный магнитный момент при некоторой концентрации Mn^{3+} достигает максимума, а при дальнейшем увеличении x начинает уменьшаться.

Диэлектрическую проницаемость ϵ_x определяли как отношение емкости ячейки с образцом C_x к емкости ячейки с воздухом C_{air} [8,10]:

$$\epsilon_x = C_x / C_{\text{air}}.$$

Здесь $C_x = (\epsilon_x \epsilon_0 S) / d$, $C_{\text{air}} = (\epsilon_{\text{air}} \epsilon_0 S) / d$ (где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, S – площадь обкладок конденсатора, d – расстояние между обкладками).

Результаты измерений приведены в таблице. Как видим, с ростом x величины G_x и ϵ_x изменяются немонотонно, достигая максимального значения при $x = 0.25$. Измеренная на частоте 1 kHz в диапазоне концентраций x от 0.1 до 0.25 величина ϵ_x растет от 41 до 97, а затем убывает до ~ 17 с повышением x до 0.4.

Таблица

Диэлектрические параметры образцов $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$, измеренные на частоте 1 kHz (E7-8)

x	$\text{tg}\delta_x$	$G_x, \mu\text{S}$	C_x, pF	$C_{\text{air}}, \text{pF}$	$\epsilon_x \pm \Delta\epsilon$
0.1	0.07	$3.25 \cdot 10^{-2}$	39.5	0.97	40.9 ± 0.5
0.2	0.03	1.47	72.4	0.99	73.9 ± 0.75
0.25	0.02	2.7	96.3	0.99	97.3 ± 1.0
0.3	0.04	1.45	42.6	0.98	43.5 ± 0.5
0.35	0.06	$0.58 \cdot 10^{-2}$	20.9	0.99	21.1 ± 0.3
0.4	0.08	$0.82 \cdot 10^{-2}$	16.6	0.99	16.8 ± 0.3

Примечание: G_x – полная комплексная проводимость.

Заключение

Изучено влияние одновременного замещения ионов Bi^{3+} ионами Sc^{3+} и ионов Fe^{3+} ионами Mn^{3+} на магнитные свойства мультиферроика BiFeO_3 . Обнаружено, что ионы Sc^{3+} со значительно меньшим ионным радиусом, чем у иона Bi^{3+} , сильно дестабилизирует $R3c$ -фазу, характерную для «чистого» BiFeO_3 . Это снижает фактор толерантности и увеличивает углы наклона октаэдров. Однако магнитные свойства $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{RMnO}_3$ определяются взаимодействием ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} . При равенстве их ионных радиусов ион Mn^{3+} имеет на один $3d$ -электрон меньше по сравнению с Fe^{3+} , и в то же время он является ЯТ-ионом.

Результаты проведенных исследований магнитных свойств композиционных мультиферроиков системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) свидетельствуют о наличии в них ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре, в отличие от «чистого» BiFeO_3 . За магнитное упорядочение отвечают как взаимодействие Дзялошинского–Мория, так и сверхобмен Fe-O-Fe и Fe-O-Mn , которые сильно связаны с локальной структурой октаэдра $(\text{Fe/Mn})\text{O}_6$. Вследствие замещения Fe^{3+} на Mn^{3+} возникают ЯТ-искажения кислородных октаэдров $(\text{Fe/Mn})\text{O}_6$, что приводит к росту намагниченности.

Несимметричность петель магнитного гистерезиса относительно $H = 0$ свидетельствует о том, что в системе композиционных мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ кроме ферромагнитной присутствует и антиферромагнитная фаза. Величина коэрцитивной силы для них изменяется в пределах $H_c \sim 7.5\text{--}96$ Ое.

Концентрационная зависимость намагниченности исследуемой системы свидетельствует о сосуществовании двух ферромагнитных фаз (см. рис. 4,б). Зависимость $M(x)$ при $H = 2.5$ кОе для $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ имеет экстремум: максимальное значение намагниченности наблюдалось в составе $0.85\text{BiFeO}_3\text{--}0.15\text{ScMnO}_3$. При дальнейшем увеличении x ($x > 0.15$ для ScMnO_3) в композиционных мультиферроиках наблюдается уменьшение $M(x)$. Это, по-видимому, обусловлено возникновением наряду с фазой $R3c$ второй кристаллографической фазы $Pbnt$ с меньшей намагниченностью насыщения и перераспределением объемов этих фаз.

Установлено, что измеренная на частоте 1 кГц диэлектрическая проницаемость ϵ_x растет от 41 до 97 при изменении x от 0.1 до 0.25, а затем убывает до ~ 17 с повышением x до 0.4. Максимальному значению $\epsilon_x = 97$ при $x = 0.25$ соответствует максимальное значение комплексной проводимости $G_x = 2.7$ μS .

Следовательно, замещение в BiFeO_3 ионов Bi^{3+} на Sc^{3+} , а также ионов Fe^{3+} на Mn^{3+} играет важную роль в улучшении магнитных свойств мультиферроика, что может представлять несомненный практический интерес для использования этих систем в различных multifunctional устройствах.

Авторы выражают благодарность В.Т. Довгому за плодотворные обсуждения материала и А.В. Боднаруку – за проведенные магнитные измерения.

1. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
2. A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casáis, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz, Phys. Rev. **B62**, 9498 (2000).
3. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958); T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
4. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
5. L. Martín-Carrón, A. de Andrés, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.A. Alonso, Phys. Rev. **B66**, 174303 (2002).
6. А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров, Ф.Г. Рудская, П.Ю. Тесленко, Н.Б. Кофанова, ФТТ **53**, 1523 (2011).
7. S.N. Tripathy, K.K. Mishra, S. Sen, B.G. Mishra, D.K. Pradhan, R. Palai, D.K. Pradhan, J. Appl. Phys. **114**, 144104 (2013).
8. В.И. Михайлов, В.Т. Довгий, А.И. Линник, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, Н.Н. Кулик, А.В. Боднарук, Ю.А. Легенький, Н.В. Давыдейко, ФТВД **28**, № 2, 52 (2018).
9. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
10. В.И. Михайлов, В.Т. Довгий, З.Ф. Кравченко В.И. Каменев, Н.Н. Кулик, А.В. Боднарук, Н.В. Давыдейко, Ю.А. Легенький, в сб: Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC – 2018», РТУ МИРЭА, Москва (2018), часть 2, с. 349.
11. L. Chen, L. Zheng, Y. He, J. Zhang, Z. Mao, X. Chen, J. Alloys Compd. **633**, 216 (2015).
12. R. Pandey, L.K. Pradhan, P. Kumar, M. Kar, Ceram. Int. **44**, 18609 (2018).

V.I. Mikhaylov, T.N. Tarasenko, Z.F. Kravchenko,

O.E. Kovalev, V.V. Byrkhovetskii, N.V. Davydeyko, Yu.A. Legenkii

MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{ScMnO}_3$ COMPOSITE MULTIFERROICS

The magnetic properties of the system of composite multi-ferroics $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{ScMnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) are studied. Ferromagnetic ordering is registered in these ceramic multiferroics at room temperature, in contrast to «pure» BiFeO_3 . The found maximum on the concentration dependence of magnetization $M(x)$ in the external field $H = 2.5$ kOe is due to the coexistence of two ferromagnetic phases with different saturation magnetizations and redistribution of the volumes of these phases with respect to increasing manganese concentration. The maximum value of magnetization is observed in the composition $0.85\text{BiFeO}_3\text{--}0.15\text{ScMnO}_3$. Measured at a frequency of 1 kHz, dielectric permeability ϵ_x increases from 41 to 97 as x changes from 0.1 to 0.25, and then decreases to ~ 17 as x increases to 0.4.

Keywords: multiferroics $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{ScMnO}_3$, magnetic hysteresis loops, ferromagnetic phases, magnetization, coexistence of magnetic phases, dielectric parameters

Fig. 1. XRD of the $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{--}x\text{ScMnO}_3$ samples at concentration x : 1 – 0 («pure» BFO), 2 – 0.15, 3 – 0.20; $T = 300$ K

Fig. 2. Morphology of the fracture surface of $(1-x)\text{BFO}-x\text{ScMO}$ samples at concentration x : $a - 0.15$, $b - 0.20$; $T = 300\text{ K}$

Fig. 3. Magnetic hysteresis loops in the solid solutions $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ measured at 300 K at varied x : 1 – 0.15, 2 – 0.2, 3 – 0.25, 4 – 0.3, 5 – 0.35, 6 – 0.4, 7 – 0.1. The inset shows the dependence $M(H)$ for $x = 0.4$ near $H = 0$

Fig. 4. Concentration dependences of coercitivity field $H_c(x)$ (a) and magnetization $M(x)$ (b) in the samples of $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$ ($H = 2.5\text{ kOe}$).

PACS: 62.20.Fe, 81.40.-z

Ю.Н. Вьюненко¹, П.А. Хаймович²

БАРОКРИОДЕФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

¹ООО «ОПТИМИКСТ ЛТД», Санкт-Петербург, Россия

²ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Украина

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2021 года

Представлена ретроспектива развития барокриодеформирования – метода, основанного на деформировании металлов и сплавов в экстремальных условиях одновременного воздействия высоких давлений и криогенных температур, что позволяет обеспечивать металлам свойства, не достижимые при других способах обработки. Приведена информация о формирующихся при этом структурах, которые определяют особенности поведения металла при дальнейшем его пластическом деформировании. Описаны как разработанные ранее, так и новые способы и устройства, позволяющие реализовать барокриодеформирование. Обращено внимание на то, для какого круга металлов и сплавов обсуждаемые методы воздействия наиболее эффективны.

Ключевые слова: металлы, высокие давления, криогенные температуры, деформирование, гидроэкструзия

Введение

Деформирование металлов при криогенных температурах приводит к существенным изменениям их свойств, в частности механических. Хорошей иллюстрацией этого служат эксперименты по прокатке меди при температурах от комнатной до 4.2 К (рис. 1) [1]. Наблюдаемое выполаживание зависимости уровня упрочнения металла от степени его деформации (кривая 1) объясняется процессами динамического возврата, имеющими место в случае прокатки при комнатной температуре. При этом чем ниже температура деформирования, тем больше подавляются данные процессы, тем больше спрямляется указанная зависимость. Естественно, достигаемое при низкотемпературном деформировании высокопрочное состояние металла характеризуется более низкой термоустойчивостью, но основную неприятность представляет снижение его пластичности вплоть до охрупчивания.

Возможность пластического деформирования практически хрупких материалов была продемонстрирована в начале прошлого века Т. Карманом, который осаживал песчаник и мрамор в условиях приложения сил всестороннего сжатия [2]. Характер деформирования металлов в таких условиях в

дальнейшем изучали П. Бриджмен и ряд других исследователей [3–5]. Итогом этих работ можно считать обобщенную информацию о зависимости предельной пластичности от уровня сил всестороннего сжатия, прилагаемого к испытываемому объекту при его деформировании (рис. 2) [6]. А практическим результатом явился такой способ обработки, как гидроэкструзия – деформирование металлов продавливанием через матрицу путем воздействия на них находящейся под давлением жидкостью (рис. 3).

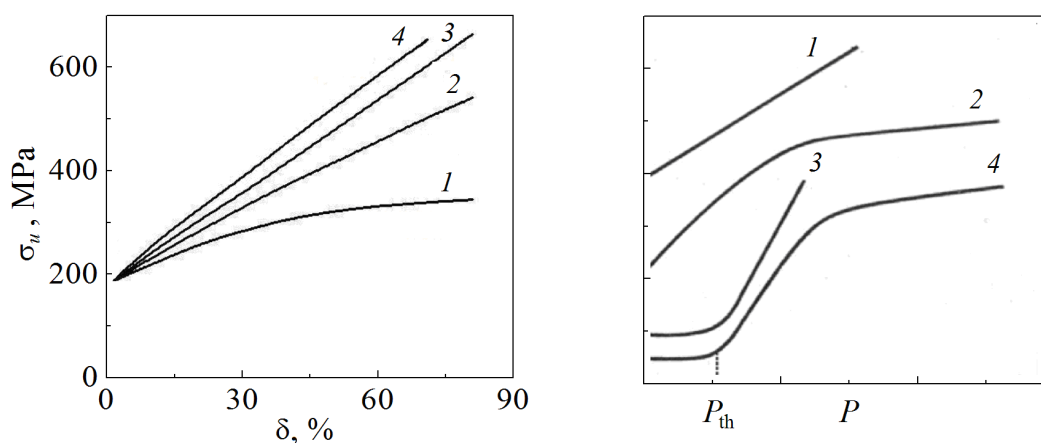


Рис. 1. Зависимость от степени деформации микротвердости меди, прокатанной при различных температурах T , К: 1 – 300, 2 – 77, 3 – 20.4, 4 – 4.2

Рис. 2. Зависимости предельной пластичности от давления: 1 – линейная, 2 – с насыщением, 3 – с нелинейным участком, 4 – сложная

Благодаря варьированию уровня прилагаемого к жидкости давления оказалось возможным подвергать такому деформированию самые различные металлы и сплавы, как достаточно пластичные, так и практически хрупкие, существенно улучшая их физико-механические характеристики. Однако, возвращаясь к ситуации, отображенной на рис. 1, приходится признать, что резервы роста свойств, которые могло бы обеспечивать понижение температуры гидроэкструзии металлов в область криогенных, не реализовывались. Не существует жидкостей, способных служить гидросредой при криогенных температурах. Но стремление к объединению преимуществ, имеющих место при понижении температуры деформирования и проведении его в условиях всестороннего сжатия, оставалось проблемой, ожидающей своего решения.

Вчера

Деформирование металлов по схеме гидроэкструзии при криогенных (77 и 20.4 К) температурах было осуществлено в 1973 г. в Харьковском физико-техническом институте [7]. Назвали этот метод низкотемпературной квази-гидроэкструзией (НТ КГЭ), поскольку в качестве среды, передающей давление, было использовано твердое тело, а не жидкость. Иными словами, условия в цилиндре высокого давления были не гидро-, а квазигидростатические.

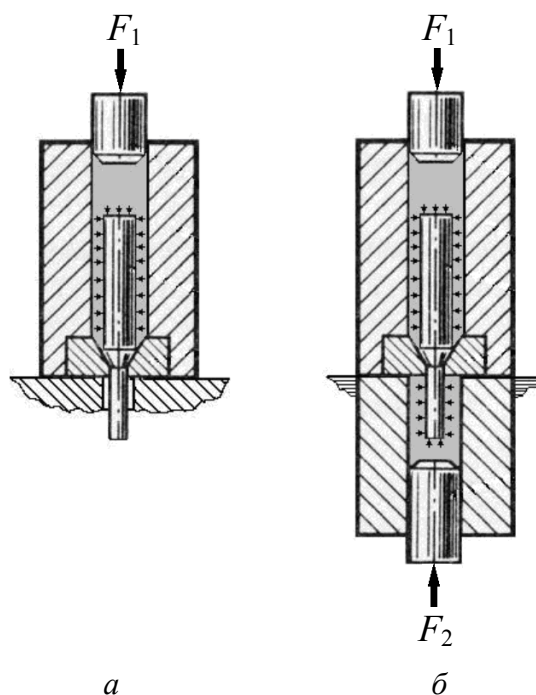


Рис. 3. Схемы традиционной гидроэкструзии (*а*) и гидроэкструзии с противодавлением (*б*)

Среда подбиралась в соответствии с требованиями, сформулированными в свое время Дж. Стюартом [8], а именно – среда должна:

- 1) обладать низкой прочностью на сдвиг;
- 2) при сдвиге испытывать пластическое течение, а не хрупкое разрушение;
- 3) обладать низкой сжимаемостью;
- 4) быть химически инертной.

На тот момент в ходе статических исследований материалов при разных температурах и в разных диапазонах давлений круг применяемых сред был довольно широк: пирофиллит и тальк, хлорид серебра и гексагональный нитрид бора, индий и графит. В процессе поиска среды, способной при криогенных температурах передавать давление на выдавливаемую заготовку, после испытания различных материалов наилучшие результаты были выявлены у индия, который в дальнейшем и стал применяться в этом качестве.

Следует отметить, что осуществлялись и отдельные эксперименты по деформированию металлов при криогенных температурах в условиях, приближенных к квазигидростатическим, но по иным схемам, в частности кручение под давлением [9] и осадка заготовок в толстостенных медных обоймах [10]. Но практическое применение данных методов было крайне затруднено. Поэтому в течение ряда лет низкотемпературное квазигидроэкструдирование в статьях и докладах именовалось обобщенным термином *барокриодеформирование*. В настоящей работе, однако, мы вернемся к исходной терминологии. На следующих страницах причина этого решения найдет свое объяснение.

Классическая схема устройства, на котором в начальный период исследований по НТ КГЭ был проведен большой объем экспериментов, показана на рис. 4. Устройство представляет собой сосуд Дьюара *1* со сжиженным газом *2*, в который погружена опорная колонка *3* с проходящей внутри нее тягой *4*. Между дном проема в тяге и упирающейся в колонку траверсой *5* находится деформационный узел, состоящий из цилиндра высокого давления *9*, в канале которого размещены заготовки *8* и передающая давление среда *7*. В канал цилиндра введен пуансон *6*.

Изначально описанное устройство проектировалось для обычного выдавливания при криогенных температурах. Необходимые усилия обеспечивались ручным гидропрессом с максимальным усилием до 15 т. При переходе на квазигидроэкструдирование никаких переделок не потребовалось. Просто предназначенную для деформирования заготовку выполняли диаметром, меньшим, чем диаметр канала цилиндра высокого давления, а остающееся свободное пространство, включая и некоторое пространство над заготовкой, заполняли индием.

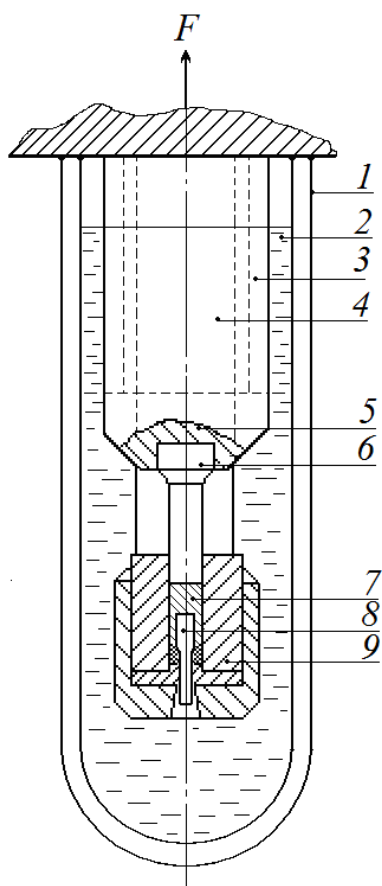


Рис. 4. Схема устройства, предназначенного для НТ КГЭ металлов

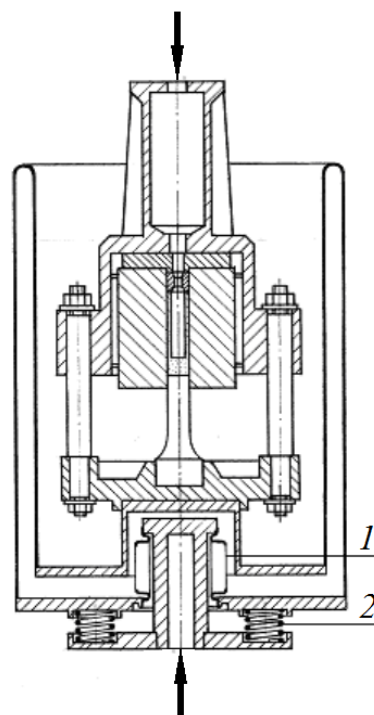


Рис. 5. Низкотемпературная приставка к промышленному прессу

Со временем было изготовлено достаточно громоздкое устройство в качестве низкотемпературной приставки к промышленному прессу. Реализовать описанную выше классическую схему здесь уже не представлялось возможным, поэтому был спроектирован сосуд Дьюара специальной конструкции, в случае приложения достаточных усилий предусматривающей возможность смыкания внешнего и внутреннего днищ благодаря наличию сильфона 1 и пружин 2 (рис. 5). То есть сосуд Дьюара сохранял свои термоизолирующие свойства постоянно, кроме времени процесса экструдирования. Так как это время составляло доли минуты, потеря некоторого количества хладагента за счет теплопритока через днища, сомкнутые в ходе экструдирования, была незначительной.

В дальнейшем стали применять приставки упрощенной конструкции (рис. 6), которые хорошо себя зарекомендовали. Приведенный рисунок, являющийся фактически эскизным чертежом таких приставок, свидетельствует об их очевидной простоте. Относительно подробный анализ устройств для барокриодеформирования приведен в 20-й главе монографии [11].

В обзоре [12] много внимания уделено эффективности барокриодеформирования в случае его применения к ряду металлов и сплавов. Здесь приведем лишь некоторые результаты.

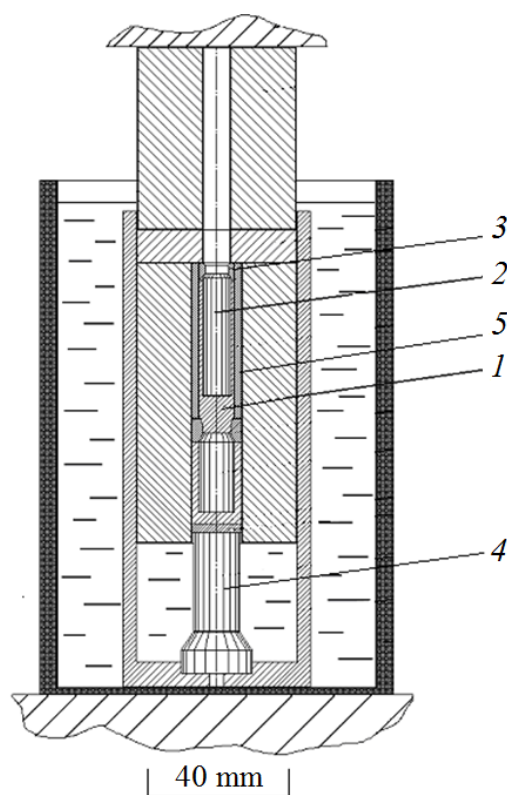


Рис. 6. Эскизная схема приставки для проведения НТ КГЭ с противодавлением (применяется и в настоящее время): 1 – передающая давление среда, 2 – дополнительная заготовка, 3 – матрица камеры противодавления, 4 – плунжер (пуансон), 5 – вкладной цилиндр (камера противодавления)

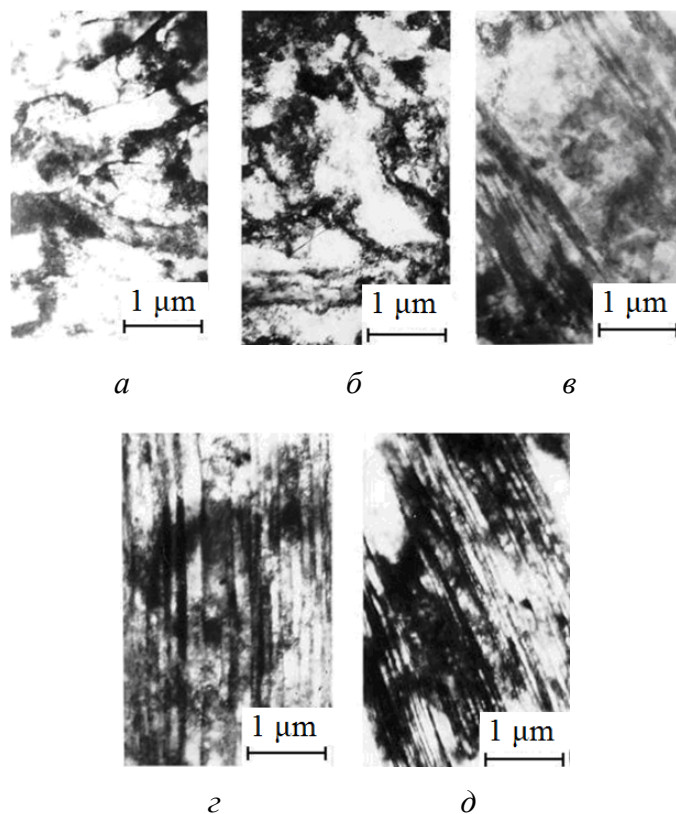


Рис. 7. Структура меди, квазигидроэкструдированной при разных температурах T , К: $a - 300$, $б - 190$, $в - 125$, $г - 77$, $д - 20.4$

Обнаружилось, что при НТ КГЭ меди в металле формируется регулярная дефектная структура, причем тем более высокой дисперсности, чем ниже температура деформирования (рис. 7) [13]. При этом предел текучести деформированного металла, измеренный в ходе испытаний на растяжение при комнатной температуре, достигал 700–720 МПа. Но интерес представлял не сам факт высокого уровня этой величины, а характер поведения металла. Если в случае низкотемпературной прокатки меди при испытаниях на растяжение наблюдалось практически хрупкое разрушение, то подвергнутая НТ КГЭ медь обнаруживала определенный запас пластичности. Причем необычным было то, что предел ее прочности в случае деформирования в условиях комнатной температуры оказался существенно ниже предела текучести (рис. 8).

Как это могло произойти? Обнаружилось, что при достижении нагрузок, соответствующих пределу текучести, регулярная структура лавинообразно перестраивается в ячеистую (рис. 9), что сопровождается релаксацией напряжений. А новое состояние материала оказалось не способным выдержать максимальные нагрузки, имевшие место при регулярной структуре.

Дальнейшая пластическая деформация и разрушение металла определяются уже именно этой ячеистой структурой. Потому и предел прочности немногим превышает 500 МПа. К сожалению, кинетика формирования такой регулярной структуры при НТ КГЭ к настоящему времени не изучена.

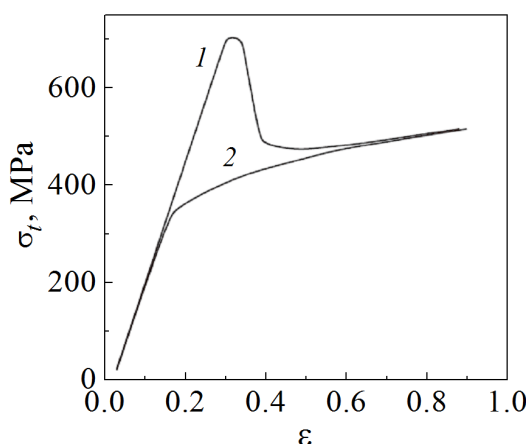


Рис. 8. Истинные диаграммы растяжения при комнатной температуре поликристаллической меди, квазигидроэкструдированной при 77 (1) и 300 (2) К

Большой объем исследований, выполненных на широко распространенной нержавеющей стали 0X18H10T [14,15], показал возможность достижения ее высокопрочного состояния при сохранении удовлетворительной пластичности. Эта сталь, имеющая в исходном состоянии ГЦК-решетку, при НТ КГЭ испытывает мартенситное превращение, полнота которого тем больше, чем выше степень деформации и чем ниже температура деформирования. Причем при степенях деформации квазигидроэкструзией 30–35% при 77 К концентрация мартенситной фазы оказывается близка к 100% при очень высокой дисперсности данного мартенсита. Термообработка, состаривающая мартенсит, позволяет получать объекты с пределом текучести в 2 GPa, а в случае приложения противодействия в процессе экструдирования эта величина может достигать 2.5 GPa. В период, когда практически невозможно было

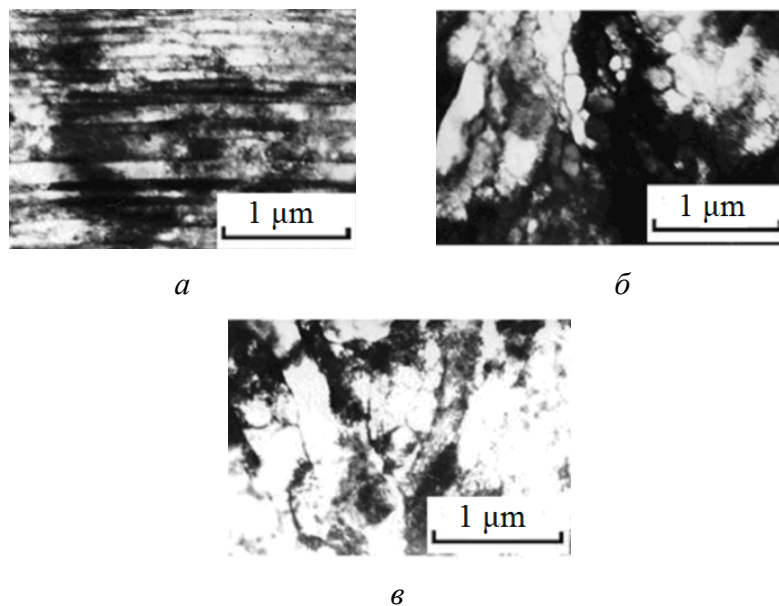


Рис. 9. Микроструктура образца меди, формирующаяся: *а* – при НТ КГЭ (77 К); *б* – в шейке этого образца, подвергнутого растяжению при комнатной температуре; *в* – при квазигидроэкструзии в условиях комнатной температуры

найти высокопрочную сталь для пуансонов к экструзионным устройствам, полученные результаты позволили изготавливать их рабочую часть из упомянутой стали, подвергнутой НТ КГЭ.

В ряде случаев, в частности для изготовления немагнитных деталей, требуется сталь в аустенитном состоянии при достаточно высоком уровне прочностных характеристик. Образующийся при НТ КГЭ высокодисперсный мартенсит оказался отличным исходным материалом для получения аустенита высокой дисперсности, а следовательно, и с повышенными механическими характеристиками. Особенностью процесса изготовления такого аустенита был специальный температурно-временной режим обработки полученного при НТ КГЭ мартенсита, обеспечивающий переход высокодисперсного мартенсита в аустенит, но не позволяющий расти образовавшимся зернам аустенита. В результате оказалось возможным изготовить сталь в аустенитном состоянии с пределом текучести в 1 GPa и пластичностью в 40–44% при фрагментации полученного аустенита в 100 nm и ниже [16].

Общеизвестно, что чем ниже температура деформирования того или иного металлического объекта, тем при более низких температурах можно ожидать протекания в нем процессов возврата. Однако если низкотемпературное деформирование происходит в условиях всестороннего сжатия, как это имеет место при квазигидроэкструзии, результаты оказываются иные (рис. 10) [17].

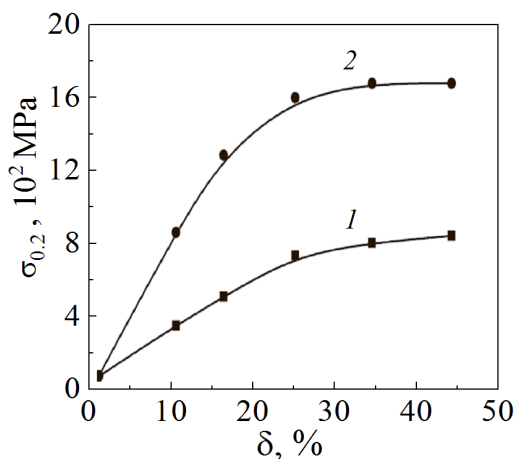


Рис. 10. Предел текучести стали X18H10T, претерпевшей НТ КГЭ при 300 (1) и 77 (2) К (температура испытания 770 К)

Претерпевшая НТ КГЭ сталь обнаружила значительно более высокие прочностные характеристики при повышенной (500°C) температуре, чем экструдированная при комнатной температуре. Причем это было достаточно устойчивое состояние. Пребывание стали при указанной температуре в течение свыше 60 h не обнаружило снижения механических свойств.

Возможность повысить механические характеристики материала путем его квазигидроэкструдирования при 77 К была продемонстрирована, в частности, и на сплаве РЕ-16, используемом для лопаток турбин (таблица) [18]. Как видно, вследствие НТ КГЭ сплава значительно возрос его предел прочности σ_B , но особенно – предел текучести $\sigma_{0.2}$. Испытания в области пре-

дельных температур использования сплава РЕ-16 показали более чем полтора-кратный рост предела текучести, являющегося определяющей эксплуатационной характеристикой.

Таблица

Прочностные характеристики $\sigma_{0.2}$ и σ_B (в МПа) сплава РЕ-16, подвергнутого барокриодеформированию

Степень деформации НТ КГЭ, %	Температура испытания			
	комнатная		800°C	
	$\sigma_{0.2}$	σ_B	$\sigma_{0.2}$	σ_B
Исходное состояние	490	870	285	480
19	940	1030	450	510
41	1160	1200	480	540

Влияние НТ КГЭ было исследовано на широком круге металлов и сплавов. У подавляющего большинства материалов, подвергавшихся этому воздействию, обнаруживалось существенное диспергирование структуры, повышающее, как правило, потребительские характеристики материала. Однако нельзя упускать из виду, что даже следующий за криодеформированием отогрев до комнатной температуры может приводить к таким релаксационным процессам, которые не только снимают весь эффект низкотемпературного упрочнения, но даже вызывают рекристаллизацию (как, например, у индия). В то же время у металлов, для которых гомологически комнатная температура незначительно отличается от 77 К (температура жидкого азота – самого распространенного криоагента), не обнаруживается существенной разницы в свойствах после криодеформирования и деформирования при комнатной температуре. Такой результат, например, был получен на тантале. Обобщение результатов исследования позволило сделать вывод, что с точки зрения повышения эксплуатационных характеристик наибольший интерес представляет криодеформирование широкого круга сталей, в первую очередь – нержавеющей, а также циркония, титана и их сплавов.

Сегодня

Общепризнана эффективность комбинирования двух или нескольких видов деформирования для достижения высоких физико-механических характеристик металлов и сплавов. В частности, очень хорошо себя проявил метод осадки-выдавливания, позволивший в конце прошлого века получать из обработанных таким образом ниобий-титановых слитков сверхпроводящий провод с очень высокими параметрами. Назвали его методом разнонаправленной деформации [19].

Цилиндрическую заготовку из сплава HT50 выдавливали через матрицу с уменьшением по площади сечения заготовки на 20–30%, а затем экструдат осаживали до прежнего диаметра. Проводили несколько таких итераций как с промежуточными отжигами, так и без них. За счет высокого диспергирования структуры, получаемой в результате разноразмерной деформации, при последующем волочении изготавливали сверхпроводящий провод с параметрами, которых не удавалось достичь применявшимися ранее способами обработки. Осадку-выдавливание сплава HT50 осуществляли, как правило, при повышенных температурах. Данный метод применяли и на других материалах.

Естественно, представляло интерес опробовать эту технологию в совокупности с методами криодеформирования металлов, позволяющими получать дополнительное диспергирование структуры за счет понижения температуры пластического деформирования. В качестве объекта для выполнения таких экспериментов первоначально был выбран известный высокоэнтропийный сплав эквимолярного состава CoCrFeMnNi (сплав Кантора), отличающийся высокой пластичностью при криогенных температурах.

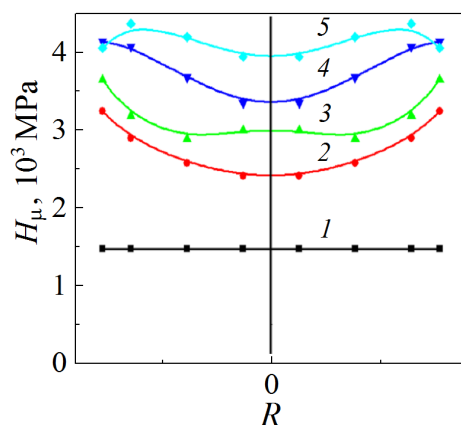


Рис. 11. Распределение микротвердости образца сплава CoCrFeMnNi на различных этапах метода осадка-выдавливание в сечении, перпендикулярном направлению квазигидроэкструзии: R – радиус заготовки, 1 – исходное состояние, 2 – выдавливание через матрицу (квазигидроэкструзия), 3 – последующая осадка, 4 – повторная квазигидроэкструзия, 5 – повторная осадка

Исходную заготовку сплава, подготовленного по стандартной процедуре, в виде цилиндра диаметром 10 mm и высотой 20 mm подвергали барокриодеформированию на 22% при 77 K. Полученный экструдат при данной температуре осаждали в замкнутом объеме в канале диаметром 10 mm. Степень деформации на сжатие при этом составила также около 22%. Полученный в результате цилиндр повторно подвергали барокриодеформированию при 77 K по прежней схеме, а затем – повторной осадке также при 77 K. После каждой операции от цилиндра перпендикулярно его оси отрезали пластинки, на которых методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали

микроструктуру сплава и измеряли микротвердость при комнатной температуре. В результате на каждом этапе был обнаружен существенный прирост микротвердости (рис. 11).

Обращает на себя внимание то, что значительное суммарное упрочнение достигнуто за несколько шагов, каждый из которых требует относительно невысоких усилий, т.е. желаемый эффект может быть достигнут на относительно маломощных прессах. Важно, что в итоге получаемый объект имеет практически исходные размеры, но в существенно упрочненном состоянии.

При попытках проведения экспериментов по такой же схеме с менее пластичными объектами обнаружилось, что осадка, как правило, вызывает нарушение их сплошности. В лучшем случае удавалось осуществить ее один раз, повторная осадка неминуемо приводила к разрушению заготовки.

Опыт, полученный при разработке НТ КГЭ, подсказывал, что добиться успеха можно только прилагая к осаживаемому объекту сжимающие силы, препятствующие нарушению сплошности объекта. Естественным решением проблемы стало создание приставки к прессу для осадки при криогенных температурах, которая позволила обеспечивать приложение к осаживаемой заготовке сил всестороннего сжатия, препятствующих зарождению в ней трещин и ее разрушению [20].

Схема устройства такой приставки показана на рис. 12. Заготовка 5 размещена на нижнем диске 6 с несколькими отверстиями по периферии, который установлен на нижнем промежуточном упоре 7. Пространство между

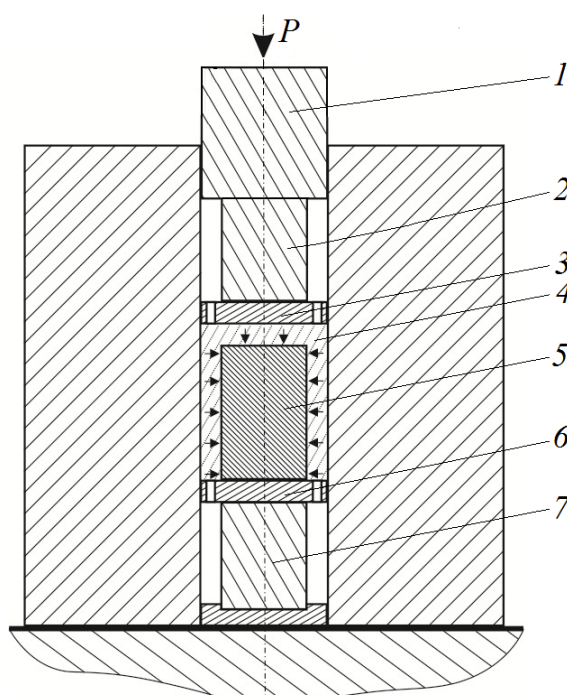


Рис. 12. Приставка к прессу для осадки при криогенных температурах в условиях всестороннего сжатия

заготовкой и стенкой канала цилиндра высокого давления заполнено индием 4, также некоторое его количество помещается между верхней поверхностью заготовки и верхним диском с отверстиями 3. В этот диск упирается верхний промежуточный упор 2. При приложении усилий P к плунжеру 1 последний через промежуточный упор и верхний диск давит на индий. По достижении давления, достаточного для начала дросселирования, индий продавливается через отверстия в верхнем и нижнем дисках. Это давление определяется диаметром отверстий и обеспечивает приложение сил всестороннего сжатия к боковой поверхности осаживаемой заготовки. Осаживание начинается при достижении верхним диском верхней поверхности заготовки. Диаметры верхнего и нижнего промежуточных упоров выбираются такими, чтобы объем свободного пространства между ними и стенкой канала цилиндра высокого давления был достаточен для поступающего в это пространство индия.

Описанный узел позволил осуществить комбинированное деформирование методом осадка-выдавливании ряда материалов, в частности такого низкопластичного при низких температурах и достаточно прочного сплава, как никелид титана. На рис. 13,а представлен исходный цилиндр из данного сплава, на рис. 13,б – этот же цилиндр, претерпевший квазигидроэкструзию на 24% при 77 К, а затем – осадку в приставке к прессу на ту же степень деформации (т.е. до прежнего диаметра), при той же температуре (короче он потому, что после НТ КГЭ от него были отрезаны диски для ряда исследований).

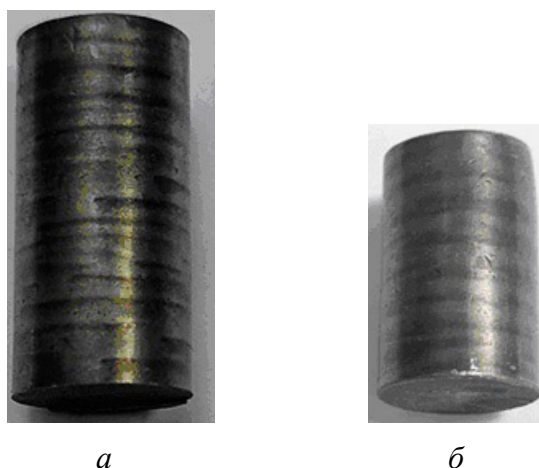


Рис. 13. Заготовка сплава никелида титана: *а* – исходная, *б* – претерпевшая НТ КГЭ при 77 К, а затем – осадку в приставке к прессу (см. рис. 12)

Следовательно, название «барокриодеформирование» уже не является прерогативой только низкотемпературного квазигидроэкструдирования. Криосадка при всестороннем сжатии, позволяющая совместно с НТ КГЭ осуществлять комбинированное криодеформирование металлов и сплавов с целью достижения высоких физико-механических характеристик, имеет полное право называться таким же образом.

Завтра

Несколько лет назад была опубликована схема «мира деформирования» (рис. 14) [21]. На тот момент полноправным жителем области IV было лишь низкотемпературное квазигидроэкструдирование, которое стали называть по имени всего этого IV «континента» барокриодеформированием. Теперь, с появлением криоосадки при всестороннем сжатии, правильнее эти виды воздействия на металлы именовать «барокриодеформированием путем НТ КГЭ» и «барокриодеформированием путем криоосадки при всестороннем сжатии». Но важнее другое. Условия, имеющие место в IV «континенте» «мира деформирования», уникальны тем, что в деформируемом объекте подвижность элементов структуры подавлена за счет как высоких давлений, так и глубокого охлаждения. Практически имеет место чисто механическая активация изменений структуры, вызванных этим деформированием.

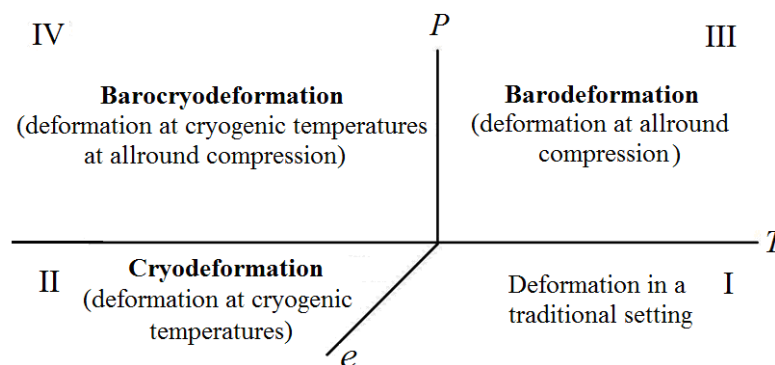


Рис. 14. Области «мира деформирования» металлов: T – температура, при которой проводится деформирование; e – степень деформации; P – уровень всестороннего сжатия деформируемого объекта [21]

В настоящей работе представлена относительно небольшая часть необычных результатов, полученных при деформировании металлов в условиях криогенных температур и всестороннего сжатия. Расширение исследований в этом направлении может иметь большое как общенаучное, так и прикладное значение.

1. И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, В.И. Хоткевич, ФММ **24**, 347 (1967).
2. А.И. Колпашиников, В.А. Вялов, Гидропрессование металлов, Металлургия, Москва (1973).
3. П. Бриджмен, Исследования больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностранной литературы, Москва (1955).
4. Л.Ф. Верещагин, Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях, Наука, Москва (1981).
5. Б.И. Береснев, Л.Ф. Верещагин, Ю.Н. Рябинин, Л.Д. Лившиц, Некоторые вопросы больших пластических деформаций металлов при высоких давлениях, Изд-во Акад. наук СССР, Москва (1960).

6. Б.И. Береснев, Е.Д. Мартынов, К.П. Родионов, Д.К. Булычев, Ю.Н. Рябинин, Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях, Наука, Москва (1970).
7. Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Проблемы прочности № 10, 116 (1975).
8. Дж. Стюарт, в кн.: Современная техника сверхвысоких давлений, Мир, Москва (1964), с. 284–313.
9. В.П. Пилюгин, Т.М. Гапонцева, Т.И. Чащухина, Л.М. Воронова, Л.И. Щинова, М.В. Дегтярев, ФММ **105**, 438 (2008).
10. Н.А. Кругликов, Б.И. Каменецкий, А.Ю. Волков, Р.В. Саврай, А.М. Власова, в сб.: XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, СПб (2009), с. 226–228.
11. П.А. Хаймович, в кн: Перспективные материалы и технологии. Т. 2, В.В. Рубаник (ред.), ВГТУ, Витебск (2019), с. 272–281.
12. П.А. Хаймович, ФНТ **44**, 463 (2018).
13. И.А. Гундин, Я.Д. Стародубов, М.П. Старолат, П.А. Хаймович, ФММ **48**, 1004 (1979).
14. В.В. Брык, И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 551 (2005).
15. А.С. Кальченко, А.В. Мац, И.М. Неклюдов, В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 585 (2005).
16. А.В. Мац, П.А. Хаймович, ФТВД **19**, № 1, 69 (2009).
17. П.А. Хаймович, ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение № 4, 28 (2006).
18. В.С. Оковит, П.А. Хаймович, Материалы 47 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 1–5 июля 2008, Н. Новгород (2008), с. 98–99.
19. И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, ФММ **29**, 5 (1970).
20. Е.В. Черняева, П.А. Хаймович, Ю.Н. Вьюненко, в сб.: Тезисы докладов Международного семинара «Структурные основы модифицирования материалов» МНТ-ХVI, ИАТЭ НИЯУ МИФИ, Обнинск (2021), с.12–15.
21. P.A. Khaimovich, in: Handbook of Mechanical Nanostructuring, M. Aliofkhazraei (Ed.), Wiley-VCH. (2015), pp. 435–448.

Yu.N. Vyunenکو, P.A. Khaimovich

BAROCRYODEFORMATION OF METALS: YESTERDAY, TODAY, TOMORROW

Retrospective of evolution of barocryodeformation is presented that is a method based on deformation of metals and alloys under extreme conditions of simultaneous effect of high pressure and cryogenic temperatures to provide the characteristics of metals not available after alternative types of treatment. The information about the formed structures that determine specific features of metals in the course of subsequent plastic deformation is reported. The existing methods and devices for barocryodeformation are described as well as new ones. Attention is drawn to the metals and alloys for which the discussed methods of exposure are the most effective.

Keywords: metals, high pressures, cryogenic temperatures, deformation, hydroextrusion

Fig. 1. Deformation dependence of the microhardness of copper rolled at different temperatures T , K: 1 – 300, 2 – 77, 3 – 20.4, 4 – 4.2

Fig. 2. Pressure dependence of the ultimate plasticity: 1 – linear, 2 – with saturation, 3 – with a nonlinear section, 4 – complex

Fig. 3. Scheme for conventional hydroextrusion (*a*) and hydroextrusion with a counter-pressure (*б*)

Fig. 4. Device for LT QHE of metals

Fig. 5. Low-temperature attachment for an industrial press

Fig. 6. Diagram of the attachment for LT QHE with backpressure (currently used): 1 – pressure transmitting medium, 2 – additional workpiece, 3 – matrix of the back pressure chamber, 4 – plunger (punch), 5 – insert cylinder (back pressure chamber)

Fig. 7. Structure of copper quasihydroextruded at different temperatures T , K: *a* – 300, *б* – 190, *в* – 125, *г* – 77, *д* – 20.4

Fig. 8. True tensile diagrams of polycrystalline copper quasihydroextruded at 77 K (1) and 300 K (2). The diagrams are registered at room temperature

Fig. 9. Microstructure of copper formed by: *a* – LT QHE (77 K); *б* – observed in the neck of the sample subjected to tension at room temperature; *в* – subjected to quasihydroextrusion at room temperature

Fig. 10. The yield point of steel Kh18N10T underwent by LT QHE at 300 K (1) and low temperature 77 (2) K (the test temperature is 770 K)

Fig. 11. Distribution of microhardness of the CoCrFeMnNi alloy sample at different stages of the «upset-extrusion» method in the section perpendicular to the direction of quasihydroexpulsion: R – radius of the workpiece: 1 – initial state, 2 – extrusion through the die (quasihydroextrusion), 3 – subsequent upsetting, 4 – quasi-hydroextrusion, 5 – re-upsetting.

Fig. 12. Attachment to a press for upsetting at cryogenic temperatures under allround compression

Fig. 13. Billet of the nickeltide-titanium alloy: *a* – initial, *б* – after LT QHE at 77 K (*a*) and then upset in the described device (see Fig. 12).

Fig. 14. The four regions of the «world of deformation» in metals: T – temperature at which deformation takes place; e – degree of deformation; P – level of hydrostatic stress on the deformed object [21]

PACS: 73.22.-f, 61.48.De

В.Г. Бутко, А.А. Гусев, Т.А. Хачатурова

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ХИРАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК НАНОПРОВОДОМ Fe₅

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

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2021 года

В рамках теории функционала плотности проведены неэмпирические расчеты структурных, электронных и магнитных свойств углеродных нанотрубок (НТ) различных типов, инкапсулированных простейшим кристаллическим нанопроводом Fe₅. Исследованы НТ типа «зигзаг», инкапсулированные атомами Fe₅, а также хиральные НТ с индексами (4n, n) и (14, 2). При больших (> 5.20 Å) радиусах инкапсулированных НТ величина энергии связи E_b стремится к нулю, а их полные магнитные моменты – к значениям аналогичных величин в свободном нанопроводе Fe₅. Из расчетов следует, что структура Fe₂₅@(11,0)₃ является наиболее стабильной из всех изученных инкапсулированных НТ.

Ключевые слова: электронная структура, углеродные нанотрубки типа «зигзаг», хиральные нанотрубки, инкапсулирование, кристаллический нанопровод Fe₅, энергия связи, полный магнитный момент

В последние десятилетия нанопровода переходных металлов привлекают повышенное внимание исследователей, поскольку их уникальные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий [1]. Эти нанопровода интенсивно изучаются как экспериментальными методами [2], так и теоретическими [3]. Чаще всего рассматриваются нанопровода переходных металлов, находящиеся внутри углеродных НТ [4,5], которые защищают провода от внешних воздействий. Нужно заметить, что провести подобные расчеты корректно довольно сложно, поскольку в общем случае постоянные решетки вдоль оси трансляции углеродной НТ и нанопровода металла несоизмеримы.

Простейший одномерный кристаллический нанопровод построен на основе α-фазы Fe (ОЦК-структура), т.е. объемноцентрированная элементарная ячейка Fe транслируется вдоль оси провода. Структуру из 5 атомов Fe в ячейке будем обозначать как Fe₅.

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн PAW [6] – программный пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [7]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали нелокаль-

ное обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [8]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP.

Постоянные решеток НТ, соизмеримые с аналогичной величиной нанопровода Fe₅, приведены в табл. 1. Различие между кратными постоянными решетки НТ и нанопровода Fe₅ показывает несоизмеримость Q . Ее величину определяли по формуле

$$Q = \frac{mC_{\text{NT}}}{kC_{\text{NW}}} - 1,$$

где C_{NT} и C_{NW} – постоянные решетки НТ и нанопровода вдоль оси трубки, Å; m и k – количество элементарных ячеек соответственно углеродной НТ и нанопровода Fe₅ в исследуемой структуре.

При этом чем Q по модулю меньше, тем точнее совпадают постоянные соответствующих решеток. В табл. 1 приведены структуры с $Q < 5\%$. На рис. 1 представлена элементарная ячейка НТ типа «зигзаг», инкапсулированная нанопроводом Fe₅, с хиральными индексами (13,0).

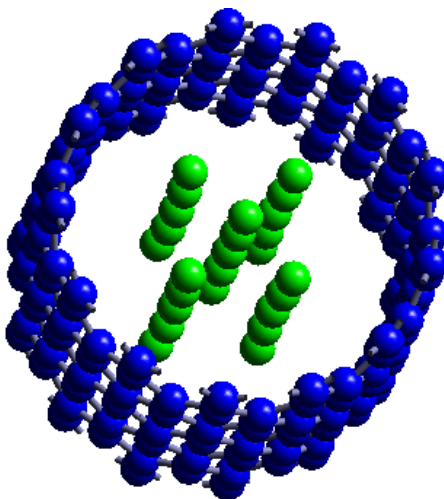


Рис. 1. Элементарная ячейка НТ Fe₂₅@(13, 0)₃, инкапсулированной нанопроводом Fe₅

Таблица 1

Типы углеродных НТ, постоянные решетки которых соизмеримы с постоянной решетки кристаллического нанопровода Fe₅

Индексы НТ	C_{NT}	m	mC_{NT}	C_{NW}	k	kC_{NW}	$Q, \%$
$(n, 0)$	4.26	3	12.78	2.64	5	13.2	–3.18
$(3n, 2n)$	18.569	1	18.5690	2.64	7	18.48	0.48
$(4n, n)$	6.5073	2	13.0146	2.64	5	13.2	–1.40
$(5n, 2n)$	8.8679	2	17.7358	2.64	7	18.48	–4.03
$(7n, n)$	10.7208	1	10.7208	2.64	4	10.56	1.52

Энергию связи НТ и нанопровода, приходящуюся на один атом Fe, E_b рассчитывали по формуле

$$E_b = \frac{E^{\text{NT+Fe}} - E^{\text{NT}}}{N_{\text{Fe}}} - E^{\text{Fe}},$$

где $E^{\text{NT+Fe}}$ – энергия ферромагнитного состояния НТ, инкапсулированной нанопроводом Fe; E^{NT} – энергия свободной НТ; N_{Fe} – количество атомов Fe, приходящееся на одну элементарную ячейку; E^{Fe} – энергия свободного ферромагнитного нанопровода Fe, приходящаяся на один его атом.

В табл. 2 представлены результаты неэмпирических расчетов НТ хиральных и типа «зигзаг», инкапсулированных нанопроводом Fe₅.

Таблица 2

Структурные, электронные и магнитные характеристики НТ, инкапсулированных кристаллическим нанопроводом Fe₅

Структура НТ	N	R	M	M/M_0	E_b
Fe ₂₅ @(9, 0) ₃	108	3.74	24.63	0.33	–0.084
Fe ₂₅ @(10, 0) ₃	120	4.04	57.6	0.78	–0.192
Fe ₂₅ @(11, 0) ₃	132	4.47	65.0	0.88	–0.200
Fe ₂₅ @(12, 0) ₃	144	4.83	69.8	0.95	–0.194
Fe ₂₅ @(13, 0) ₃	156	5.24	71.1	0.97	–0.031
Fe ₂₅ @(14, 0) ₃	168	5.61	73.5	1.00	–0.024
Fe ₂₅ @(15, 0) ₃	180	6.03	74.3	1.01	–0.019
Fe ₂₅ @(8, 2) ₂	112	3.78	26.0	0.34	0.006
Fe ₂₅ @(12, 3) ₂	168	5.44	73.8	1.00	–0.015
Fe ₂₅ @(16, 4) ₂	224	7.32	73.6	1.00	–0.004
Fe ₂₀ @(14, 2)	152	6.05	58.8	1.00	–0.026
Fe ₅	5	–	14.7	1.00	–

Примечание: N – количество атомов углерода в элементарной ячейке НТ; R – средний радиус НТ, инкапсулированной нанопроводом Fe₅, Å; M , M_0 – в единицах μ_B ; E_b – энергия связи, eV.

В зависимости от радиуса НТ результаты (магнитные моменты, энергии связи) кардинально изменяются. С его ростом полные магнитные моменты M инкапсулированных НТ увеличиваются и становятся близкими к значениям полного магнитного момента M_0 в свободном нанопроводе Fe₅ (последняя строка в табл. 2). Все, кроме одного, изученные состояния являются связанными, иными словами – энергетически выгодными, а самой стабильной оказывается структура Fe₂₅@(11, 0)₃.

На рис. 2 приведена зависимость энергии связи E_b от радиуса R для всех типов инкапсулированных НТ. При всем различии результатов можно отметить некоторые общие тенденции. При $R < 3.8$ Å энергия связи отрицательная, но небольшая, или даже положительная. Инкапсулированные НТ

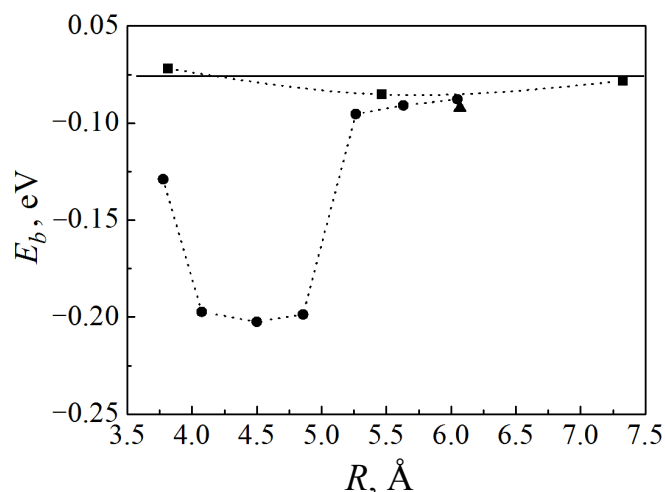


Рис. 2. Зависимость энергии связи E_b от радиуса R для инкапсулированных НТ: ■ – $\text{Fe}_{25}@(n, 0)_3$, ● – $\text{Fe}_{25}@(4n, n)_2$, ▲ – $\text{Fe}_{20}@(14, 2)$

очень узкие, и имеет место сильная sd - и pd -гибридизация электронов НТ и нанопровода Fe. Если величина R находится в диапазоне 4.0–4.9 Å, состояние инкапсулированной НТ сильно связанное, s,p -гибридизация электронов C с d -электронами Fe менее выражена. Наконец, когда $R > 5.2$ Å, небольшая (несколько сотых электрон-вольт) энергия связи инкапсулированных НТ с увеличением радиуса постепенно уменьшается и стремится к нулю, поскольку взаимодействие между НТ и кристаллическим нанопроводом Fe в таком случае становится незначительным. При этом полный магнитный момент инкапсулированной НТ становится равным аналогичной величине в свободном нанопровode Fe_5 .

1. П.Н. Дьячков, Электронные свойства и применение нанотрубок, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2011).
2. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
3. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Паишкевич, ФНТ **38**, 1433 (2012).
4. Y.R. Jang, J.I. Lee, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
5. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Паишкевич, ФНТ **40**, 699 (2014).
6. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. **B59**, 1758 (1999).
7. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
8. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.A. Khachaturova

INCAPSULATION OF CARBON CHIRAL NANOTUBES BY THE Fe_5 NANOWIRE

In the framework of the density functional theory, *ab initio* calculations of the structural, electronic and magnetic properties of carbon nanotubes (NT) of various types encapsulated by the simplest crystalline nanowires of Fe_5 were carried out. We studied

Fe₅ encapsulated a chiral NT of «zigzag» type, as well as chiral NT with indices (4*n*, *n*) and (14, 2). At large radii of the encapsulated NT (> 5.20 Å), the binding energy of the NT E_b tends to zero, and the full magnetic moments tend to the similar values in the free nanowire of Fe₅. It follows from the calculations that the structure of Fe₂₅@(11, 0)₃ is the most stable of all the investigated encapsulated nanotubes.

Keywords: electronic structure, carbon NT of «zigzag» type, chiral NT, encapsulation, crystalline nanowire Fe₅, binding energy, full magnetic moment

Fig. 1. Unit cell of the NT of Fe₂₅@(11, 0)₃ encapsulated by the Fe₅ nanowire

Fig. 2. Dependence of the binding energy E_b on the radius R for all encapsulated NTs:
 ■ – Fe₂₅@(*n*, 0)₃; ● – Fe₂₅@(4*n*, *n*)₂; ▲ – Fe₂₀@(14, 2)

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

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

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НЕИДЕАЛЬНОМ 1D-ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ

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

Статья поступила в редакцию 5 октября 2021 года

Исследован энергетический спектр неидеальной 1D-фотонной структуры в рамках модели сверхрешетки как системы макроскопически однородных слоев с хаотически внедренными инородными (по отношению к идеальной сверхрешетке) слоями. Причем слои варьируются не только по составу, но и по толщине. Рассмотрены особенности концентрационной зависимости показателя преломления и ширины щели нижней запрещенной зоны исследуемой композитной сверхрешетки с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке.

Ключевые слова: энергетический спектр, неидеальный 1D-фотонный кристалл, приближение виртуального кристалла

Введение

Изучению распространения электромагнитных волн в тонких пленках и идеальных слоистых кристаллических средах (в частности, на основе кремния и жидкого кристалла [1]) в настоящее время уделяется достаточно много внимания (см. также [2–5] и приводимые в этих работах ссылки). Общая теория оптических волн в периодических кристаллических средах, в том числе состоящих из макроскопических слоев, изложена в [6]. Дальнейшее развитие теории слоистых структур требует изучения более сложных систем – сверхрешеток с дефектными слоями.

В монографии [7] рассмотрены фотонно-кристаллические системы на основе жидких кристаллов, в том числе с включением последних в качестве дефектов, исследовано распространение электромагнитных волн в этих фотонных структурах (включая поверхностные волны и локализованные на дефектах структуры моды). В предыдущих работах авторов [8–11] также изучен случай неидеальных многослойников. Очевидно, что при хаотическом распределении примесных слоев их концентрация не является функцией координат, и энергетические характеристики приобретают зависимость от концентрации. Следовательно, расчет электромагнитных возбуждений для указанных неидеальных систем может осуществляться методами, аналогичными используемым, для нахождения квазичастичных возбуждений (электронных, фононных и пр.) в топологически упорядоченных неидеальных кристаллах.

Распространенным методом расчета квазичастичных состояний в неупорядоченных средах является приближение виртуального кристалла (ПВК), которое заключается в замене конфигурационно зависимых параметров гамильтониана задачи на усредненные их значения [12]. Энергетические спектры и соответствующие оптические характеристики неидеальных сверхрешеток удобно изучать, используя именно это приближение, поскольку ПВК позволяет выявлять особенности и трансформацию спектров элементарных возбуждений, обусловленную изменением концентрации дефектов в неидеальных кристаллах.

В данной работе рассмотрена неидеальная 1D-фотонная структура в рамках модели сверхрешетки как системы макроскопически однородных слоев с хаотически внедренными инородными (по отношению к идеальной сверхрешетке) слоями. Причем слои варьируются не только по составу, но и по толщине. Изучен энергетический спектр такой неидеальной сверхрешетки с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке, а также особенности концентрационной зависимости показателя преломления и ширины щели нижней запрещенной зоны.

1. Распространение электромагнитных волн в слоистых структурах с переменным составом слоев

Оптические свойства среды, определяющиеся соответствующими материальными тензорами диэлектрической $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ и магнитной $\hat{\mu}(\mathbf{r})$ проницаемости, в случае периодической среды удовлетворяют соотношениям:

$$\hat{\epsilon}(x, y, z) = \hat{\epsilon}(x, y, z + d), \quad \hat{\mu}(x, y, z) = \hat{\mu}(x, y, z + d), \quad (1)$$

где $d = \sum_{\alpha} a_{\alpha}$ – период сверхрешетки; a_{α} – толщины соответствующих слоев

одномерной цепочки элементов, лежащих на оси z . В координатном представлении материальные тензоры $\hat{\epsilon}$ и $\hat{\mu}$ кристаллической сверхрешетки с произвольным числом σ слоев выражаются в следующей форме:

$$\begin{pmatrix} \hat{\epsilon}(z) \\ \hat{\mu}(z) \end{pmatrix} = \sum_{n, \alpha} \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} \left\{ \theta \left[z - (n-1)d - \left(\sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj} - a_{n\alpha} \right) \right] - \theta \left[z - (n-1)d - \sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj} \right] \right\}, \quad (2)$$

где $\theta(z)$ – функция Хевисайда; $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ – номер ячейки одномерного кристалла; индекс $\alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ нумерует элементы ячейки. В дальнейшем рассматривается неидеальная система, в которой разупорядочение связано лишь с вариацией состава (а не толщины) примесных слоев, следовательно, $a_{n\alpha} \equiv a_{\alpha}$.

Конфигурационно зависимые тензоры $\hat{\epsilon}_{n\alpha}$, $\hat{\mu}_{n\alpha}$ в модели неидеальной сверхрешетки представим через случайные величины $\eta_{n\alpha}^v$ ($\eta_{n\alpha}^v = 1$, если в узле $(n\alpha)$ кристаллической цепочки находится слой $v(\alpha)$ -го сорта, $\eta_{n\alpha}^v = 0$ – в ином случае):

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} = \sum_{v(\alpha)} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{\alpha}^{v(\alpha)} \\ \hat{\mu}_{\alpha}^{v(\alpha)} \end{pmatrix} \eta_{n\alpha}^{v(\alpha)}. \quad (3)$$

В рамках ПВК [12] расчет энергетического спектра неидеальной сверхрешетки по аналогии с квазичастичным подходом осуществим путем замены: $\hat{\varepsilon} \rightarrow \langle \hat{\varepsilon} \rangle$, $\hat{\mu} \rightarrow \langle \hat{\mu} \rangle$ (угловые скобки обозначают процедуру кофигурационного усреднения). При этом из (3) и [12] следует, что

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \rangle \\ \langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle \end{pmatrix} = \sum_{\alpha, v(\alpha)} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\alpha}^{v(\alpha)} \\ \mu_{\alpha}^{v(\alpha)} \end{pmatrix} C_{\alpha}^{v(\alpha)}, \quad (4)$$

где $C_{\alpha}^{v(\alpha)}$ – концентрация примесного слоя $v(\alpha)$ -го сорта в α -й подрешетке, $\sum_{v(\alpha)} C_{\alpha}^{v(\alpha)} = 1$.

Конфигурационное усреднение «восстанавливает» трансляционную симметрию в кристаллической системе, поэтому применительно к исследуемому случаю неидеальной сверхрешетки приобретенная трансляционная инвариантность одномерной цепочки позволяет представить материальные тензоры в виде разложения в ряд Фурье:

$$\begin{pmatrix} \langle \hat{\varepsilon}(z) \rangle \\ \langle \hat{\mu}(z) \rangle \end{pmatrix} = \sum_l \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_l \\ \hat{\mu}_l \end{pmatrix} \exp\left(-il \frac{2\pi}{d} z\right). \quad (5)$$

Из выражения (2) следует, что фурье-амплитуды $\hat{\varepsilon}_l$, $\hat{\mu}_l$ и усредненные диэлектрическая $\langle \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \rangle$ и магнитная $\langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle$ проницаемости слоев (4) связаны соотношением

$$\begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_l \\ \hat{\mu}_l \end{pmatrix} = -\frac{i}{2\pi l} \sum_{\alpha} \begin{pmatrix} \langle \hat{\varepsilon}_{n\alpha} \rangle \\ \langle \hat{\mu}_{n\alpha} \rangle \end{pmatrix} \left\{ \exp\left(i \frac{2\pi}{d} l \sum_{j=1}^{\alpha} a_j\right) - \exp\left[i \frac{2\pi}{d} l \left(\sum_{j=1}^{\alpha} a_j - a_{\alpha}\right)\right] \right\}. \quad (6)$$

В предположении гармонической зависимости напряженностей (\mathbf{E} , \mathbf{H}) электромагнитного поля от времени уравнения Максвелла приобретают вид

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \langle \hat{\mu}(z) \rangle \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega), \quad \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i\omega}{c} \langle \hat{\varepsilon}(z) \rangle \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (7)$$

Согласно теореме Флоке поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ для периодической среды представимы в форме

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_K^{(E)}(z) \\ \mathbf{f}_K^{(H)}(z) \end{bmatrix} \exp(-i\boldsymbol{\chi} \cdot \boldsymbol{\rho} - iKz). \quad (8)$$

Здесь $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$, $\boldsymbol{\chi}$ – произвольный планарный (в плоскости XOY) волновой вектор, $\mathbf{K} = (0, 0, K)$ – блоховский вектор. Причем

$$\begin{bmatrix} \mathbf{f}_K^{(E)}(z) \\ \mathbf{f}_K^{(H)}(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_K^{(E)}(z+d) \\ \mathbf{f}_K^{(H)}(z+d) \end{bmatrix} = \sum_p \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{K,p}^{(E)} \\ \mathbf{f}_{K,p}^{(H)} \end{bmatrix} \exp\left(-ip \frac{2\pi}{d} z\right). \quad (9)$$

Подстановка соотношения (8) в систему уравнений (7) приводит к следующему соотношению для фурье-амплитуд $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$ электромагнитного поля:

$$\left[\chi + \left(K + p \frac{2\pi}{d} \right) \mathbf{e}_z \right] \times \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{K,p}^{(H)} \\ \mathbf{f}_{K,p}^{(E)} \end{bmatrix} = \frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} -\sum_l \hat{\mathbf{e}}_l \cdot \mathbf{f}_{K,p-l}^{(E)} \\ \sum_l \hat{\mu}_l \cdot \mathbf{f}_{K,p-l}^{(H)} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

где \mathbf{e}_z – орт оси z . Система уравнений (10) определяет нормальные моды электромагнитных волн, распространяющихся в такой «периодической» среде.

2. Распространение электромагнитных волн в слоистых структурах с переменной толщиной слоев

Рассмотрим неидеальную систему, в которой разупорядочение связано лишь с вариацией толщины (а не состава) примесных слоев, в этом случае $\hat{\epsilon}_{n\alpha} \equiv \hat{\epsilon}_\alpha$. Конфигурационно зависимые величины $a_{n\alpha}$ в нашей модели неидеальной сверхрешетки представлены, как и в предыдущем подразделе работы, через случайные величины $\eta_{n\alpha}^v$ ($\eta_{n\alpha}^v = 1$, если в узле $(n\alpha)$ кристаллической цепочки находится слой толщиной $a_\alpha^{v(\alpha)}$ сорта $v(\alpha)$; $\eta_{n\alpha}^v = 0$ – в ином случае):

$$a_{n\alpha} = \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_\alpha^{v(\alpha)} \eta_{n\alpha}^{v(\alpha)}, \quad (11)$$

где $r(\alpha)$ – число сортов элементов-слоев в α -й подрешетке одномерного кристалла. Очевидно, что конфигурационно усредненные величины $\langle a_{n\alpha} \rangle \equiv a_\alpha \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}$ и $\langle d_n \rangle \equiv \sum_\alpha \langle a_{n\alpha} \rangle$ равны

$$\langle a_{n\alpha} \rangle = \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_\alpha^{v(\alpha)} C_\alpha^{v(\alpha)}, \quad \langle d_n \rangle \equiv d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} \sum_{v(\alpha)=1}^{r(\alpha)} a_\alpha^{v(\alpha)} C_\alpha^{v(\alpha)}. \quad (12)$$

Так же, как и в случае неидеальной сверхрешетки с переменным составом, задача нахождения оптических характеристик сводится к соответствующей задаче для «идеального» многослойника с толщинами слоев $a_\alpha \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}$ и периодом $d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}$. Поэтому в приближении виртуального кристалла нахождение всех соответствующих величин (спектра, ширины щели и т.д.) осуществляется путем замены: $a_{n\alpha} \rightarrow a_\alpha \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}$, $d \rightarrow d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}$. Концен-

трация слоев $C_\alpha^{v(\alpha)}$ с толщиной $v(\alpha)$ -го сорта в α -й подрешетке удовлетворяет соотношению $\sum_{v(\alpha)} C_\alpha^{v(\alpha)} = 1$.

Очевидно, что, как и в предыдущем случае, конфигурационное усреднение «восстанавливает» трансляционную симметрию в кристаллической системе. Поэтому применительно к исследуемой неидеальной сверхрешетке приобретенная трансляционная инвариантность одномерной цепочки позволяет представить материальные тензоры в виде разложения в ряд Фурье:

$$\begin{pmatrix} \hat{\epsilon}(z) \\ \hat{\mu}(z) \end{pmatrix} = \sum_l \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_l \\ \hat{\mu}_l \end{pmatrix} \exp \left(-il \frac{2\pi}{d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}} z \right). \quad (13)$$

Фурье-амплитуды $\hat{\epsilon}_l$, $\hat{\mu}_l$, диэлектрическая $\hat{\epsilon}_{n\alpha}$ и магнитная $\hat{\mu}_{n\alpha}$ проницаемости слоев с усредненными толщинами (12) связаны соотношением

$$\begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_l \\ \hat{\mu}_l \end{pmatrix} = -\frac{i}{2\pi l} \sum_\alpha \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{n\alpha} \\ \hat{\mu}_{n\alpha} \end{pmatrix} \left\{ \exp \left(i \frac{2\pi}{d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}} l \sum_{j=1}^\alpha a_j \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} \right) - \exp \left[i \frac{2\pi}{d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}} l \left(\sum_{j=1}^\alpha a_j \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} - a_\alpha \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} \right) \right] \right\}. \quad (14)$$

Уравнения Максвелла в предположении гармонической зависимости напряженностей (\mathbf{E} , \mathbf{H}) электромагнитного поля от времени имеют вид

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \hat{\mu}(z) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega), \quad \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{i\omega}{c} \hat{\epsilon}(z) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (15)$$

Согласно теореме Флоке поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$ для периодической среды представимы в форме (8), причем

$$\begin{bmatrix} \mathbf{f}_K^{(E)}(z) \\ \mathbf{f}_K^{(H)}(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_K^{(E)} \left(z + d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} \right) \\ \mathbf{f}_K^{(H)} \left(z + d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\} \right) \end{bmatrix} = \sum_p \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{K,p}^{(E)} \\ \mathbf{f}_{K,p}^{(H)} \end{pmatrix} \exp \left(-ip \frac{2\pi}{d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}} z \right). \quad (16)$$

Подстановка соотношения (8) в систему уравнений (15) с учетом (16) приводит к соотношению для фурье-амплитуд $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$ электромагнитного поля:

$$\left[\chi + \left(K + p \frac{2\pi}{d \{C_\alpha^{v(\alpha)}\}} \right) \mathbf{e}_z \right] \times \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{K,p}^{(H)} \\ \mathbf{f}_{K,p}^{(E)} \end{pmatrix} = \frac{\omega}{c} \begin{bmatrix} -\sum_l \hat{\epsilon}_l \mathbf{f}_{K,p-l}^{(E)} \\ \sum_l \hat{\mu}_l \cdot \mathbf{f}_{K,p-l}^{(H)} \end{bmatrix}, \quad (17)$$

которое определяет нормальные моды электромагнитных волн, распространяющихся в соответствующей «периодической» среде.

3. Зависимость энергетического спектра от концентрации примесных слоев в неидеальной сверхрешетке

В дальнейшем для простоты ограничимся рассмотрением распространения света вдоль оси z ($\chi = 0$) в немагнитной сверхрешетке ($\hat{\mu} = \hat{I}$ – единичная матрица). Кроме того, вслед за [6] полагаем, что K близки к значениям, определяемым условием Брэгга:

$$\left| K - \frac{2\pi}{d} \right| \approx K \text{ и } c^2 K^2 \approx \omega^2 \varepsilon_0. \quad (18)$$

В этом случае основной вклад в системах уравнений (10) и (17) дают амплитуды $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$ при $p = 0, -1$ (что соответствует резонансу между этими составляющими плоских волн). Для $\mathbf{f}^{(E)} = (f_x^{(E)}, f_y^{(E)}, 0)$ и $\mathbf{f}^{(H)} = (f_x^{(H)}, f_y^{(H)}, 0)$ уравнения (10) и (17) принимают вид

$$\begin{bmatrix} K^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} & -\frac{\omega^2 \varepsilon^{(1)}}{c^2} \\ -\frac{\omega^2 \varepsilon^{(-1)}}{c^2} & \left(K - \frac{2\pi}{d} \right)^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_{K,0}^{(E)} \\ \mathbf{f}_{K,-1}^{(E)} \end{pmatrix} = 0, \quad (19)$$

где $\varepsilon_{l=0} \equiv \varepsilon^{(0)}$, $\varepsilon_{l=\pm 1} \equiv \varepsilon^{(\pm 1)}$. Дисперсионные соотношения $\omega_{\pm} = \omega(K)$ определяются условием равенства нулю детерминанта системы уравнений (19):

$$\left(K^2 - \frac{\omega(K)^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \right) \left[\left(K - \frac{2\pi}{d} \right)^2 - \frac{\omega(K)^2}{c^2} \varepsilon^{(0)} \right] - \left(\frac{\omega(K)^2}{c^2} |\varepsilon^{(1)}| \right)^2 = 0. \quad (20)$$

Корни $\omega_{\pm} = \omega(K)$ уравнения (20) определяют границы спектральной полосы: при частотах $\omega_-(K) < \omega < \omega_+(K)$ (запрещенная энергетическая зона) корни комплексные, электромагнитные волны затухающие (брэгговское отражение), частоты $\omega < \omega_-$, $\omega > \omega_+$ соответствуют распространяющимся волнам.

Для конкретизации результатов рассмотрим распространение электромагнитного излучения в несовершенной сверхрешетке, первый слой которой кремний, второй – жидкий кристалл, который считаем, как и в [8], одноосным ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{xx} \delta_{xi} \delta_{jx} + \varepsilon_{yy} \delta_{yi} \delta_{jy} + \varepsilon_{zz} \delta_{zi} \delta_{jz}$, очевидно, что для $\mathbf{K} \parallel z$ zz -компоненты тензора $\hat{\varepsilon}$ в конечных формулах не фигурируют, а $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon$).

1. *Случай неидеальной сверхрешетки с переменным составом примесей.* Обозначим концентрацию и диэлектрическую проницаемость основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках соответственно как $C_1^{(1)}$, $\varepsilon_1^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$, $\varepsilon_2^{(1)}$, а примеси – как $C_1^{(2)}$, $\varepsilon_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}$, $\varepsilon_2^{(2)}$ (для кремния $\varepsilon_1^{(1)} = 11.7$, а для жидкого кристалла $\varepsilon_2^{(1)} = 5.5$). Несложные преобразования (с учетом $|\varepsilon^{(-1)}| = |\varepsilon^{(1)}|$) позволяют получить следующие соотношения для показателя преломления $n \equiv cK / \omega$ изучаемой системы:

$$n_{\pm}^2(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = \varepsilon^{(0)}(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) \pm \left| \varepsilon^{(1)}(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) \right| = \varepsilon^{(0)} \left[1 \pm \frac{\Delta\omega_1(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})}{\omega} \right], \quad (21)$$

причем $(n_+^2 - n_-^2) / 2\varepsilon^{(0)} = \Delta\omega_1 / \omega$, $\Delta\omega_1 = |\omega_+ - \omega_-|$ – ширина нижней запрещенной энергетической зоны.

$$\text{Функции } f_1\left(C_1^{(2)}, \frac{\varepsilon_1^{(2)}}{\varepsilon_1^{(1)}}\right) = 1 - C_1^{(2)} \left(1 - \frac{\varepsilon_1^{(2)}}{\varepsilon_1^{(1)}}\right), \quad f_2\left(C_2^{(2)}, \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{\varepsilon_2^{(1)}}\right) = 1 - C_2^{(2)} \left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{\varepsilon_2^{(1)}}\right)$$

зависят от концентрации примесных слоев и их относительной диэлектрической проницаемости. Из формулы (21) следует, что величина $\Delta\omega_1 = |\omega_+ - \omega_-|$ определяется соответствующим коэффициентом фурье-разложения (9). Однако в данном случае $|\varepsilon^{(1)}|$, как показано в [6] и [9,11], запрещенные зоны высшего порядка также определяются соответствующими фурье-коэффициентами диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^{(0)} = \left\{ \left[\varepsilon_1^{(1)} C_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} C_1^{(2)} \right] a_1 + \left[\varepsilon_2^{(1)} C_2^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)} C_2^{(2)} \right] a_2 \right\} / d,$$

$$|\varepsilon^{(1)}| = \frac{1}{\pi} \left\{ \left[\left(\varepsilon_1^{(1)} f_1 \right)^2 - \varepsilon_1^{(1)} \varepsilon_2^{(1)} f_1 f_2 \right] \sin^2 \frac{\pi a_1}{d} + \left[\left(\varepsilon_2^{(1)} f_2 \right)^2 - \varepsilon_1^{(1)} \varepsilon_2^{(1)} f_1 f_2 \right] \sin^2 \frac{\pi a_2}{d} \right\}^{1/2}. \quad (22)$$

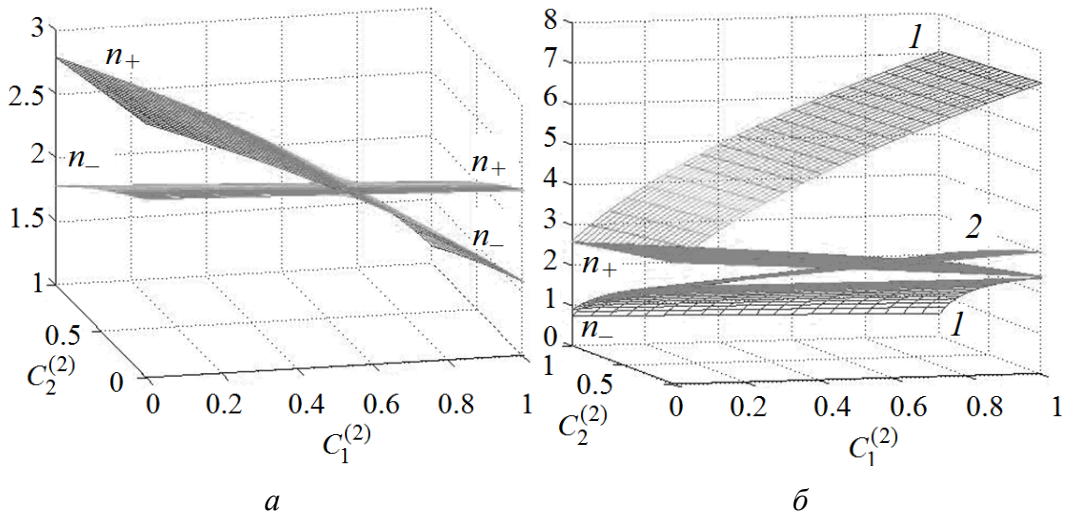


Рис. 1. Зависимость эффективного показателя преломления $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ композитной сверхрешетки (с чередующимися слоями кремния и жидкого кристалла) от концентрации примесных слоев: *а* – при $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.005$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.5$; *б*: поверхность 1 – при $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 7.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.05$; 2 – при $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.005$

На рис.1 приведена зависимость показателя преломления $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ изучаемой сверхрешетки с параметрами $a_1 / d = 0.3$, $a_2 / d = 0.7$. Хорошо видно, что форма соответствующих поверхностей имеет немонотонный ха-

раakter, если диэлектрическая проницаемость примеси близка к значению проницаемости слоя (случай *a*). Как только отношение $\varepsilon_i^{(2)} / \varepsilon_i^{(1)}$ ($i = 1, 2$) возрастает, зависимость $n_+ - n_-$ от $C_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}$ становится монотонной (случай *б*). Последний факт определяет ход зависимости ширины щели нижней запрещенной энергетической зоны исследуемой 1D-структуры от $C_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}$. При $\varepsilon_1^{(1)} f_1 = \varepsilon_2^{(1)} f_2$ для поверхности 2 на рис. 2 $\Delta\omega_1$ обращается в нуль.

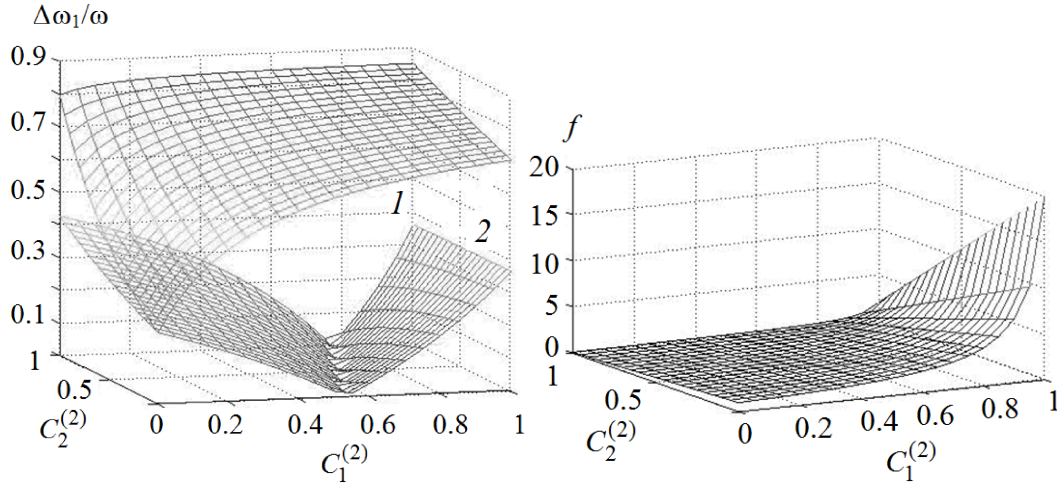


Рис. 2. Относительная величина ширины щели нижней запрещенной энергетической зоны многослойника (с чередующимися слоями кремния и жидкого кристалла) в зависимости от концентрации примесных слоев: поверхность 1 – при $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 7.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.05$; 2 – при $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.005$

Рис. 3. Зависимость величины f от концентрации примесных слоев $C_1^{(2)}$, $C_2^{(2)}$ и их относительной толщины при $a_1^{(2)} / a_1^{(1)} = 0.05$, $a_2^{(2)} / a_2^{(1)} = 0.1$

2. *Случай неидеальной сверхрешетки с переменной толщиной примесных слоев.* Концентрацию и толщину слоя основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках обозначим соответственно $C_1^{(1)}$, $a_1^{(1)}$ и $C_2^{(1)}$, $a_2^{(1)}$, а слоя примеси – $C_1^{(2)}$, $a_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}$, $a_2^{(2)}$.

С учетом $|\varepsilon^{(-1)}| = |\varepsilon^{(1)}|$ для показателя преломления $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ исследуемой системы получаем

$$\varepsilon^{(0)} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \left(a_2^{(1)} / a_1^{(1)} \right) f \left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)} \right)}{1 + \left(a_2^{(1)} / a_1^{(1)} \right) f \left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)} \right)},$$

$$|\varepsilon^{(1)}| = \frac{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|}{\pi} \sin \frac{\pi}{1 + \left(a_2^{(1)} / a_1^{(1)} \right) f \left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)} \right)}.$$
(23)

Функция $f(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}) = \frac{1 - C_2^{(2)}(1 - a_2^{(2)}/a_2^{(1)})}{1 - C_1^{(2)}(1 - a_1^{(2)}/a_1^{(1)})}$ зависит от концентраций примесных слоев и их относительной толщины (рис. 3).

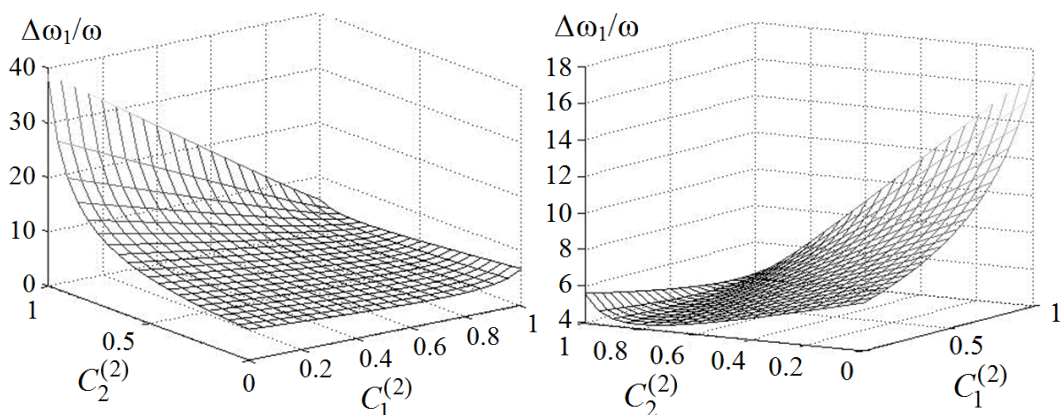


Рис. 4. Концентрационная зависимость показателя преломления $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ исследуемой композитной сверхрешетки для различных значений отношений $a_1^{(2)} / a_1^{(1)}$, $a_2^{(2)} / a_2^{(1)}$ и $a_2^{(1)} / a_1^{(1)}$

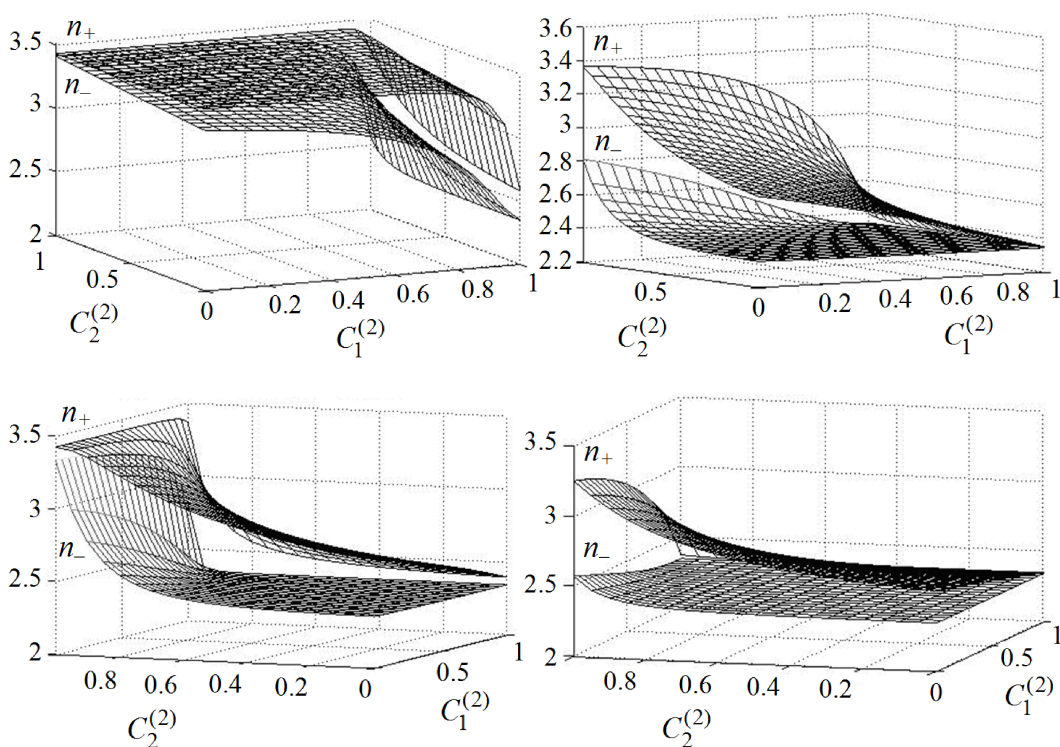


Рис. 5. Зависимость относительной ширины энергетической щели сверхрешетки с чередующимися слоями кремния и жидкого кристалла от концентрации примесных слоев $C_1^{(2)}$, $C_2^{(2)}$

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость показателя преломления $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ исследуемой композитной сверхрешетки для различных значений отношений $a_1^{(2)} / a_1^{(1)}$ и $a_2^{(2)} / a_2^{(1)}$. Хорошо видно, что форма соответствующих поверхностей имеет монотонный вид. Характер зависимости $n_{\pm}(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ определяется значением величины отношения $a_2^{(1)} / a_1^{(1)}$. Последний факт влияет на поведение ширины щели нижней запрещенной зоны. На рис. 5 показана зависимость относительной ширины этой энергетической щели сверхрешетки с чередующимися слоями кремния и жидкого кристалла от концентрации примесных слоев $C_1^{(2)}, C_2^{(2)}$.

Заключение

Установлено, что путем внедрения в изучаемую сверхрешетку определенных примесей можно добиться необходимого изменения ее энергетической структуры. В целом полученный результат указывает на возможность существенных изменений многих оптических свойств, обусловленных перенормировкой энергетического спектра кристаллических сверхрешеток вследствие присутствия в них инородных слоев. Возможность варьирования примесных слоев не только по составу, но и по толщине значительно расширяет рамки моделирования композитных материалов, обусловленного необходимостью их практического использования.

1. В.А. Толмачев, Оптика и спектроскопия **99**, 797 (2005).
2. A. Figotin, I. Vitebsky, Phys. Rev. **E63**, 66609 (2001).
3. Ф.Г. Басс, А.А. Булгаков, А.П. Тетервов, Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками, Наука, Москва (1989).
4. Е.П. Покатилов, В.М. Фомин, С.И. Берил, Колебательные возбуждения, поляроны и экситоны в многослойных системах и сверхрешетках, Штиинца, Кишинев (1990).
5. V.I. Belotelov, A.N. Kalish, V.A. Kotov, A.P. Sukhorukov, A.K. Zvezdin, Int. Conf. «Functional Materials». Abstracts, Ukraine, Crimea, Partenit (2005), p. 131.
6. А. Ярив, П. Юх, Оптические волны в кристаллах, Мир, Москва (1987).
7. В.Ф. Шабанов, С.Я. Ветров, А.В. Шабанов, Оптика реальных фотонных кристаллов, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2005).
8. Ю.Г. Пашкевич, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, Жидкие кристаллы Вып. 1–2 (15–16), 7 (2006).
9. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, Оптика и спектроскопия **102**, 75 (2007).
10. В.В. Румянцев, С.А. Федоров, ЖТФ **78**, № 6, 54 (2008).
11. V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov, Yu.A. Paladyan, Phys Sci & Biophys J. **5**, 000189 (2021).
12. Дж. Займан, Модели беспорядка, Мир, Москва (1982).

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

PROPAGATION OF ELECTROMAGNETIC EXCITATION IN AN IMPERFECT 1D-PHOTONIC CRYSTAL

The energy spectrum of an imperfect 1D-photonic structure is analyzed within the frameworks of the model of superlattice as a system of macroscopic homogeneous layers with chaotically incorporated foreign layers (with respect to the perfect superlattice). Both the composition and the thickness of the layers are variable. The specific features of the concentration dependences of the refraction index and the gap width of the bottom forbidden zone of the considered composite superlattice with two elements (layers) within a unit cell are studied.

Keywords: energy spectrum, imperfect 1D-photonic crystal, virtual crystal approximation

Fig. 1. Dependence of the relative refraction index $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ for a composite superlattice (with alternating layers of silicon and a liquid crystal) on the concentration of doping layers: *a* – at $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.005$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.5$; *b*: surface 1 – at $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 7.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.05$; 2 – at $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.005$

Fig. 2. Relative width of the gap of the bottom forbidden energy zone of the multilayered structure (with alternating layers of silicon and a liquid crystal) with respect to concentration of the doping layers: surface 1 – at $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 7.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.05$; 2 – at $\varepsilon_1^{(2)} / \varepsilon_1^{(1)} = 0.5$, $\varepsilon_2^{(2)} / \varepsilon_2^{(1)} = 0.005$

Fig. 3. Concentration dependence of f for doping layers $C_1^{(2)}$, $C_2^{(2)}$ and their relative width at $a_1^{(2)} / a_1^{(1)} = 0.05$, $a_2^{(2)} / a_2^{(1)} = 0.1$

Fig. 4. Concentration dependence of the relative refraction index $n_{\pm} \equiv cK / \omega_{\pm}$ of the studied composite superlattice for varied ratios $a_1^{(2)} / a_1^{(1)}$, $a_2^{(2)} / a_2^{(1)}$ and $a_2^{(1)} / a_1^{(1)}$

Fig. 5. Dependence of relative width of the energy gap of the superlattice with alternating layers of silicon and liquid crystal on the concentration of impurity layers $C_1^{(2)}$, $C_2^{(2)}$

PACS: 73.50.-h, 66.30.-h

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ ПЛЕНОК $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ НА ПОДЛОЖКАХ NdGaO_3

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

Статья поступила в редакцию 12 октября 2021 года

Косвенным методом проведена количественная оценка вариации кислородного содержания в серии пленок $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) разной толщины в процессе пошаговой процедуры термообработки. Показана необходимость оптимального выбора температуры и продолжительности этой процедуры в условиях неоднородного транспорта кислорода по толщине пленок для предотвращения образования в их материале дополнительных кристаллических дефектов в виде катионных вакансий. Установлено, что в пленках толщиной 25–75 нм наблюдается эффект «стабилизации» кислородного содержания, указывающий на наличие энергетического барьера для встраивания избыточного атома кислорода в приповерхностный слой пленок. В относительно толстых ($d = 150\text{--}300$ нм) пленках проявляется эффект «самодопирования», при котором максимальное значение температуры фазового перехода металл–диэлектрик достигается в кислородизбыточном состоянии материала пленок.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, механические напряжения, кислородный индекс

Легированные манганиты стронциевой системы ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) относятся к наиболее хорошо изученным многокомпонентным химическим соединениям, проявляющим целый ряд полезных и в ряде случаев уникальных для технических применений физических характеристик. При решении практических задач часто возникает необходимость выяснить возможность получения наиболее высоких характеристик эпитаксиальных пленок, изготовленных в рамках конкретной технологии. Этот вопрос затрагивает два связанных между собой аспекта – диагностику химического и структурного совершенства материала, а также фундаментальные свойства пленок, представляющих собой более сложный объект исследований, чем монокристаллы.

Известно, что электрические и магнитные характеристики высококачественных эпитаксиальных пленок и монокристаллических образцов легированных манганитов количественно отличаются. Менее изучена вариация характеристик пленок разной толщины в зависимости от условий термообра-

ботки. Наличие интерфейса между LSMO-пленкой и диэлектрической подложкой проявляется, в частности, в изменении величины ключевого параметра – температуры двойного фазового перехода T_C : 1) магнитного – между ферро- и парамагнитным состояниями материала пленки; 2) перехода металл–диэлектрик. Одна из причин этих изменений – механически напряженное состояние, вызванное небольшим несоответствием кристаллических параметров материалов пленки и подложки. Влияние механических напряжений на характеристики тонких пленок изучалось для нескольких видов пленочных структур [1–6].

По данным работ [5,6], наличие как «растягивающих», так и «сжимающих» плоскостных искажений кристаллической решетки материала пленок на подложках SrTiO_3 и NdGaO_3 приводит к определенному понижению величины T_C . Этот эффект наблюдается на фоне других факторов, радикально влияющих на величину T_C , в частности, в виде недостатка или избытка кислородного содержания (КС). К сожалению, количественный контроль КС в тонких пленках на оксидных подложках составляет проблему, поскольку прямой метод измерений с помощью энергодисперсионных спектрометров не обеспечивает необходимую точность.

Важным параметром для получения требуемых характеристик является толщина пленки. Дело в том, что механические напряжения по толщине пленки распределены неоднородно [7]. Кроме того, в рамках конкретной технологии высокое качество кристаллической структуры достигается в пленках с ограниченным интервалом толщин. Пленки, изготовленные магнетронным или другим методом, обычно характеризуются недостатком кислорода [7,8]. Для изменения КС используется термообработка уже готовых пленок в кислородсодержащей газовой среде. Результат термообработки LSMO-пленок с фиксированным составом на воздухе зависит от температуры и продолжительности процедуры. При отсутствии прямого метода контроля КС выбор этих параметров для обеспечения стехиометрического состава по кислороду вызывает затруднения. В литературе можно найти ряд исследований температуры двойного фазового перехода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода при определенной продолжительности процедуры термообработки. Тем не менее задача получения максимально достижимой T_C в пленках разной толщины за счет оптимизации процедуры термообработки на воздухе подробно не решалась.

Следует отметить, что выбор параметров в условиях избыточного парциального давления кислорода [9] является компромиссным, поскольку в процессе термообработки в объеме кислороддефицитной пленки снижается концентрация кислородных вакансий, а в приповерхностном слое может формироваться кислородизбыточное состояние в виде дефектных элементарных ячеек с недостатком катионов. Оптимальные условия термообработки для пленок разной толщины будут отличаться вследствие нелинейности свойств кислородного транспорта, т.е. сильной зависимости коэффициента диффузии от толщины пленок [10,11].

В данной работе представлены результаты пошаговой термообработки серии пленочных структур толщиной 12–300 nm при нескольких актуальных температурах (673–1073 K) на воздухе, которые, в частности, выявили интересный для практического использования эффект «стабилизации» $KC = 3$ в пленках толщиной 25–75 nm.

Пленки получены DC-магнетронным методом путем распыления керамической мишени на нагретые до 873 K высококачественные монокристаллические подложки (Mateck, Germany) с ориентацией (110) в атмосфере газовой смеси (20% кислорода и 80% аргона). Состав пленок контролировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490 LV. Толщину пленок оценивали несколькими методами, включая оригинальный [12]. Пленки подвергали пошаговой термообработке на воздухе при нескольких фиксированных температурах в интервале 673–1073 K. Для измерения T_C после каждого шага термообработки пленочную структуру охлаждали до комнатной температуры, на пленку наносили серебряной краской контактные площадки и измеряли температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур 77–360 K. Значение T_C определяли в точке температурного минимума проводимости. Нагревание и охлаждение пленок осуществляли в течение примерно полчаса.

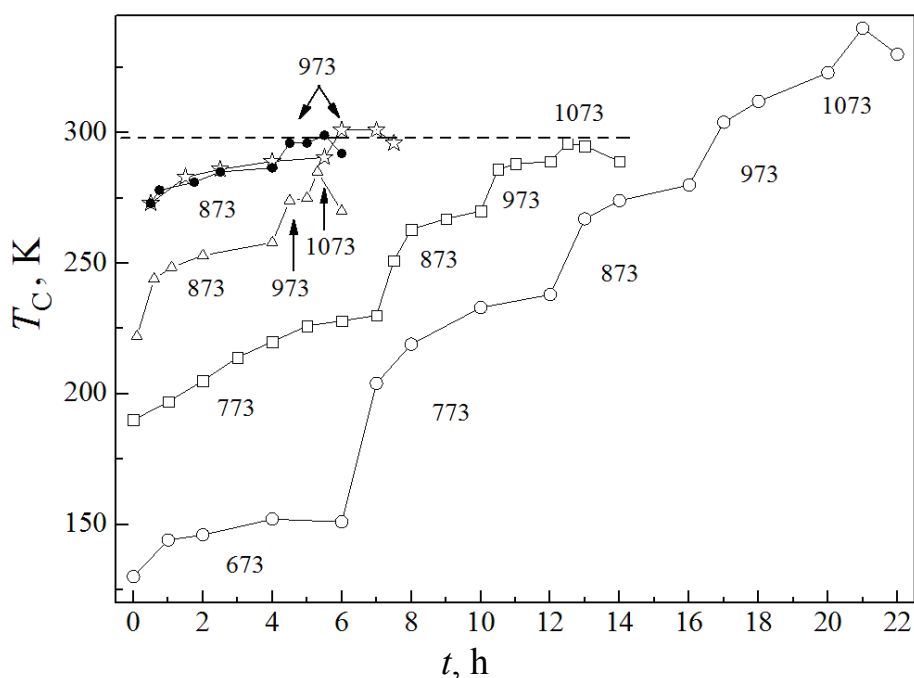


Рис. 1. Изменение температуры фазового перехода металл–диэлектрик в процессе пошаговой термообработки на воздухе (фиксированные значения температуры в кельвинах указаны на кривых) в LSMO-пленках различной толщины d , nm: \circ – 300, \square – 75, \star – 45, \bullet – 25, \triangle – 12. Штриховой линией отмечено значение T_C при $\delta = 0$

На рис. 1 приведены данные по изменению значений T_C в процессе термообработки серии LSMO-пленок разной толщины на подложках NdGaO₃. Как видно, общая тенденция вариации T_C заключается в том, что температура фазового перехода металл–диэлектрик растет по мере увеличения продолжительности термообработки, причем после каждого повышения температуры на 100 К скорость изменения T_C сначала резко возрастает, а затем постепенно снижается. Процедура термообработки продолжалась до тех пор, пока не начиналось падение T_C . Рост T_C вызван уменьшением кислородного дефицита материала пленки, а понижение T_C обусловлено формированием дефектных катион-дефицитных ячеек. Значение кислородного индекса δ , при котором достигается максимальная величина T_C , будем называть оптимальным (δ_{opt}).

Как видно из рис. 2, максимально достижимая величина T_C и соответствующие значения параметра z для пленок разной толщины существенно отличаются. Интерпретация данных рисунка затрагивает два аспекта. Во-первых, надежность результатов количественной оценки КС косвенным методом и, во-вторых, структурное качество пленок разной толщины. В отношении оценки КС следует отметить, что в настоящей работе используется калибровка метода, выполненная в [10] для LSMO-пленки на подложке SrTiO₃. При таком подходе интегрально учитывается снижение максимально достижимой T_C за счет механических напряжений и неустраняемых в процессе термообработки электрически активных дефектов. Тем не менее тот факт, что для пленок толщиной 25–75 nm оптимальное КС достигается при $\delta_{\text{opt}} \approx 0$,

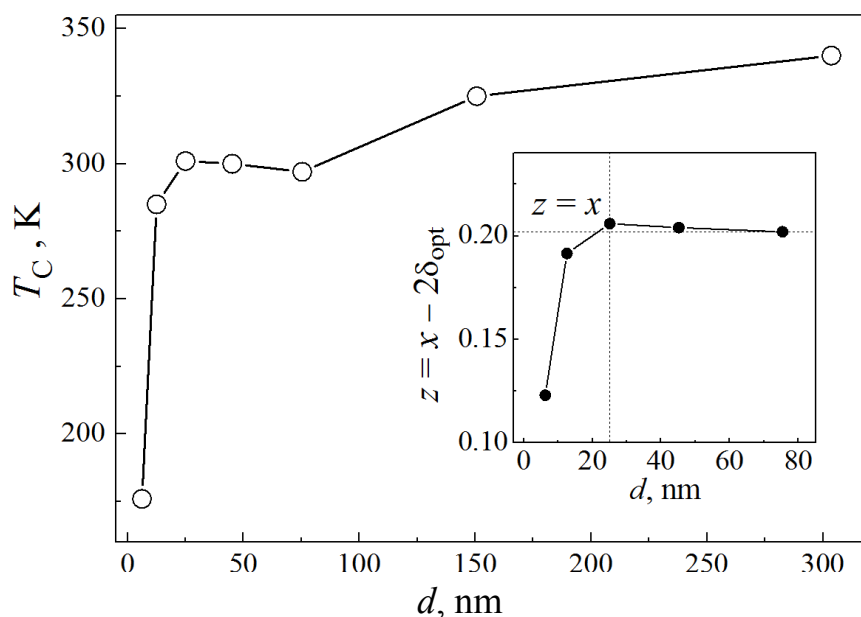


Рис. 2. Зависимости максимальной температуры фазового перехода металл–диэлектрик (○) и параметра $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ (оцененного косвенным методом [10]) (●) от толщины пленок

вселяет оптимизм в том плане, что возможная ошибка не является критичной. Более того, этот результат следует рассматривать как ожидаемый и как дополнительную реперную точку.

В относительно толстых ($d = 150$ и 300 nm) пленках значения T_C соответствуют кислородизбыточному состоянию материала пленок, для которого статистика носителей заряда не описывается простым выражением для z , когда один атом замещения Sr порождает дырочный носитель заряда, а вакансии кислорода понижают количество дырок на две. Формально косвенный метод указывает на наличие избыточного КС ($z > x$), причем результат сохраняется даже в том случае, если оценивать КС с помощью зависимости $T_C(z)$ для монокристаллов [13]. Однако при этом количественные оценки КС не могут претендовать на точность. На качественном уровне эффект избыточного КС известен, наиболее ярко он проявляется в LSMO-пленках с относительно низким ($x = 0.1$) содержанием стронция (см., напр., [14]). Для детальной характеристики данного физического механизма необходимы дополнительные исследования.

Наиболее интересным представляется тот факт, что в пленках толщиной $25\text{--}75$ nm максимальное значение T_C достигается при КС ≈ 3 , т.е. $\delta_{\text{opt}} \approx 0$. Это свидетельствует о наиболее совершенной кристаллической структуре материала указанных пленок (малом содержании катионных вакансий). Физически эффект «стабилизации» обусловлен энергетической устойчивостью состояния LSMO-пленок с КС $= 3$, а процесс по встраиванию избыточного атома кислорода в их приповерхностный слой связан с преодолением энергетического барьера. Для эффективности этого процесса важным является температурный фактор. Действительно, как следует из данных на рис. 1, эффективное образование избыточного КС происходит при температуре 1073 К (и выше). При 873 К признаков формирования дополнительных катион-дефицитных ячеек в пленках толщиной $25\text{--}75$ nm не наблюдается (T_C не убывает).

Для пленки толщиной 12 nm значения z могут быть занижены по причине более сильных механических напряжений со стороны подложки. Если отнести пониженные значения z на счет неточности метода для механически более напряженной пленки, то калибровочная поправка для косвенного метода по отношению к монокристаллам должна быть увеличена от 15 до 31 К. На рис. 2 также приведены данные для наиболее тонкой ($d \approx 6$ nm) пленки, характеристики которой ввиду ее малой толщины следует рассматривать отдельно.

Таким образом, для оптимальной термообработки пленки на воздухе важными являются и температура, и продолжительность процедуры. С учетом неоднородного диффузионного транспорта кислорода по толщине пленок при относительно невысокой температуре процесс термообработки должен быть очень длительным, а повышение температуры приводит к формированию дополнительных дефектов в виде катионных вакансий.

В отношении количественной оценки КС следует отметить, что косвенные методы развиваются в связи с высокой актуальностью проблемы и от-

сутствием полноценной альтернативы. Наш метод использует вид зависимости $T_C(\delta)$ для монокристаллов [13,15] и поправку, учитывающую снижение T_C интегрально за счет механических напряжений и неустраняемых структурных дефектов, которые для конкретных пленок фиксированы. Использование единой поправки в данной работе частично оправдано тем, что в области толщин 25–75 nm механические напряжения резко не изменяются. Достоинством метода является высокое разрешение изменений КС в процессе термообработки пленок.

1. R. Mbatang, D. Xue, E. Enriquez, R. Yuan, H. Han, P. Dowden, Q. Wang, E. Fohntung, D. Xue, T. Lookman, S.J. Pennycook, A. Chen, *Nanoscale* **11**, 7364 (2019).
2. Ю.А. Бойков, В.А. Данилов, *ЖТФ* **80**, 109 (2010).
3. Ю.А. Бойков, М.П. Волков, В.А. Данилов, *Письма в ЖТФ* **35**, вып. 11, 104 (2009).
4. Г.А. Овсянников, Т.А. Шайхулов, В.А. Шахунов, В.В. Демидов, Н.В. Андреев, А.Е. Пестун, В.Л. Преображенский, *ФТТ* **59**, 2178 (2017).
5. F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2421 (2000).
6. Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, Ю.А. Игнатов, В.В. Демидов, С.А. Никитов, *ЖЭТФ* **135**, 56 (2009).
7. A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateur, *Thin Solid Films* **413**, 32 (2002).
8. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, *ЖТФ* **80**, вып. 8, 115 (2010).
9. K. Nakamura, M. Xu, M. Kläser, G. Linker, *J. Solid State Chem.* **156**, 143 (2001).
10. 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).
11. Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.Н. Артемов, *ЖТФ* **91**, 1957 (2021).
12. Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова, *Письма в ЖТФ* **45**, вып. 13, 44 (2019).
13. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, *ФТТ* **46**, 2018 (2004).
14. L. Yin, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang, *Ceram. Int.* **46**, 18175 (2020).
15. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).

Yu.M. Nikolaenko, N.B. Efros, A.S. Kornyevevs,
D.O. Fedyuk, I.Yu. Reshidova

OPTIMIZATION OF THE THERMAL TREATMENT PROCEDURE OF THE $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ FILMS OF VARIED THICKNESS ON THE NdGaO_3 SUBSTRATES

The variation of oxygen content in a series of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) films of different thicknesses during a step-by-step heat treatment procedure has been investigated by an indirect method. The necessity of optimal choice of temperature and duration of the heat treatment procedure is shown under conditions of inhomogeneous oxygen transport along the thickness of the films in order to prevent the formation of additional crystalline defects within the film in the form of cationic vacancies. It is found that in the films of

25–75 nm in thickness, the effect of «stabilization» of the oxygen content is observed that indicates the presence of an energy barrier for incorporation of an excess oxygen atom into the surface layer of the film. In relatively thick films ($d = 150\text{--}300$ nm), the effect of «self-doping» is manifested, when the maximum value of the temperature of the metal-dielectric phase transition is reached in the oxygen excess state of the film material.

Keywords: epitaxial films, mechanical strain, oxygen index

Fig. 1. Variation of the temperature of the metal-dielectric phase transition in the course of step-by-step heat treatment in air (fixed temperatures are marked on the curves, K) for LSMO-films of varied thickness d , nm: \circ – 300, \square – 75, \star – 45, \bullet – 25, \triangle – 12. The dashed line points to T_C at $\delta = 0$

Fig. 2. Film thickness dependence of the maximum temperature of the metal-dielectric phase transition (\circ) and the parameter $z = x - 2\delta_{\text{opt}}$ (estimated by an indirect method [10]) (\bullet)

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малашенко^{1,2}, А.Д. Гладкая³, Т.И. Малашенко⁴

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОБЛУЧЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

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

²Донецкий национальный университет

³Донецкий национальный университет экономики и торговли
им. М. Туган-Барановского

⁴Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 21 октября 2021 года

Теоретически проанализирована высокоскоростная деформация металлов, подвергнутых интенсивному нейтронному облучению. В рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов получена аналитическая зависимость динамического предела текучести облученного металла от скорости пластической деформации. Показано, что наличие в металле двух типов дефектов, существенно отличающихся своими геометрическими размерами, приводит к появлению двух максимумов скоростной зависимости.

Ключевые слова: нейтронное облучение, дислокационные петли, структурные дефекты, дислокации, прочность, пластичность, высокоскоростная пластическая деформация

Введение

Изучение закономерностей высокоскоростной деформации функциональных материалов в последние годы привлекает все большее внимание исследователей, поскольку развитие современной науки и техники привело к значительному расширению перечня процессов, в ходе которых реализуется такая деформация, причем она имеет место и при изготовлении изделий, и в процессе их эксплуатации в условиях высокоэнергетических внешних воздействий [1–8]. Особый интерес как с чисто научной, так и с практической точек зрения вызывает изучение высокоскоростной деформации металлов, подверженных радиационному облучению, в частности нейтронному [9,10]. В результате такого облучения в металлах образуются дефекты, размеры которых отличаются на порядки, а именно точечные дефекты (вакансии, междоузельные атомы) и дислокационные петли. При этом концентрация и тех, и других достигает весьма больших значений [11–13].

В условиях высокоскоростной деформации данное обстоятельство является весьма важным, поскольку механизм диссипации претерпевает существенные изменения и динамические эффекты начинают играть доминирующую роль, что приводит к возникновению специфических особенностей протекания неупругих процессов. В частности, наличие двух типов структурных дефектов, существенно отличающихся своими геометрическими размерами, при определенных условиях может вызвать появление двух максимумов на скоростной зависимости динамического предела текучести облученного металла. Цель данной работы – анализ скоростной зависимости предела текучести металла, облученного нейтронами, и качественное объяснение специфических особенностей этой зависимости.

Теоретическая модель

Весьма эффективным инструментом теоретического анализа неупругих процессов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий является теория динамического взаимодействия структурных дефектов [14–17]. Рассмотрим движение ансамбля бесконечных краевых дислокаций под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в положительном направлении оси OX с постоянной скоростью v в кристалле, содержащем призматические дислокационные петли и точечные дефекты. Линии дислокаций параллельны оси OZ , их векторы Бюргерса $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$ одинаковы и параллельны оси OX . Плоскость скольжения дислокаций совпадает с плоскостью XOZ . Положение k -ой дислокации определяется функцией

$$W_k(z, t) = vt + w_k(z, t). \quad (1)$$

Здесь $w_k(z, t)$ – случайная величина, описывающая поперечные колебания дислокации в плоскости скольжения, возбужденные ее взаимодействием с хаотически распределенными дефектами. Среднее значение этой величины по длине дислокации и по хаотическому распределению дефектов равно нулю.

Будем считать, что плоскости дислокационных петель параллельны плоскости скольжения дислокаций, а их центры распределены в кристалле случайным образом. Для простоты примем, что все петли одинаковы, т.е. имеют одинаковые радиусы R и одинаковые векторы Бюргерса $\mathbf{b}_0 = (0, -b_0, 0)$, параллельные оси OY .

Теория динамического взаимодействия структурных дефектов позволяет вычислить вклад динамического торможения структурных дефектов в величину предела текучести материала (в частности, дислокационных петель и точечных дефектов) по формуле

$$\sigma_d = n_d G \int d^3 q |q_x| \cdot \left| \sigma_{xy}^d(\mathbf{q}) \right|^2 \delta(q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z)), \quad (2)$$

где n_d – объемная концентрация соответствующих структурных дефектов; G – константа, зависящая от упругих модулей металла; $\sigma_{xy}^d(\mathbf{q})$ – фурье-образ

соответствующей компоненты тензора напряжений, создаваемых дефектом; $\omega(q_z)$ – спектр дислокационных колебаний.

Поскольку энергия внешних воздействий трансформируется в энергию поперечных колебаний дислокации в плоскости скольжения, вид дислокационного спектра весьма существенно влияет на эффективность этого механизма диссипации, которая зависит в первую очередь от наличия и величины спектральной щели. При высокой концентрации точечных дефектов именно их коллективное взаимодействие с движущимися дислокациями вносит главный вклад в формирование спектральной щели, которую в данном случае можно представить формулой

$$\Delta = \frac{c}{b} \sqrt[4]{n\chi^2}, \quad (3)$$

где c – скорость распространения в кристалле поперечных звуковых волн, n – безразмерная концентрация точечных дефектов, χ – параметр их несоответствия.

Выполняя необходимые вычисления, получим выражение для вклада динамического торможения дислокационного ансамбля дислокационными петлями:

$$\sigma_l = \mu \frac{n_l b_0^2 \rho c R^2}{\dot{\epsilon}_l + \dot{\epsilon}}, \quad \dot{\epsilon}_l = \rho R b \Delta. \quad (4)$$

Здесь μ – модуль сдвига, ρ – плотность дислокаций, $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации, n_l – объемная плотность дислокационных петель.

Выражение для вклада точечных дефектов также может быть получено в рамках теории динамического взаимодействия структурных дефектов и после преобразований примет вид

$$\sigma_d = \frac{4}{3} \frac{\mu c b n \chi^2 \rho \dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_d^2 + \dot{\epsilon}^2}, \quad \dot{\epsilon}_d = \rho b^2 \Delta. \quad (5)$$

Динамический предел текучести облученного металла равен сумме вкладов силы динамического торможения дислокаций дислокационными петлями и точечными дефектами, фононного торможения и дислокационного торможения, определяемого соотношением Тейлора [11]:

$$\sigma_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho}, \quad (6)$$

где α – безразмерный коэффициент порядка единицы.

Вклад фононного торможения хорошо известен и описывается следующим выражением [11]:

$$\sigma_f = \frac{B}{\rho b c} \dot{\epsilon}. \quad (7)$$

Здесь B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнотонными или электронными механизмами диссипации.

Результаты и их обсуждение

Суммируя все вклады, получим выражение для динамического предела текучести облученного металла

$$\sigma_d = \alpha \mu b \sqrt{\rho} + \mu \frac{n_l b_0^2 \rho c R^2}{\dot{\epsilon}_l + \dot{\epsilon}} + \frac{4}{3} \frac{\mu c b n \chi^2 \rho \dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_d^2 + \dot{\epsilon}^2} + \frac{B}{\rho b c} \dot{\epsilon}. \quad (8)$$

Исследуя данное выражение, приходим к выводу, что зависимость предела текучести от скорости пластической деформации имеет два максимума, если выполняются следующие условия:

$$\beta > B > \beta \left(\frac{b}{R} \right)^2, \quad \beta = \frac{4}{3} \frac{\mu c n \chi^2}{b \Delta^2}. \quad (9)$$

Первый максимум скоростной зависимости должен появляться при скорости пластической деформации

$$\dot{\epsilon}_d = \rho b^2 \Delta. \quad (10)$$

При такой скорости сила динамического торможения дислокаций точечными дефектами максимальна. Положение второго максимума соответствует значению скорости пластической деформации, при котором достигает максимума сила торможения дислокации дислокационными петлями. Величина этой скорости определяется выражением

$$\dot{\epsilon}_l = \rho R b \Delta. \quad (11)$$

Отношение скоростей, соответствующих максимальным значениям предела текучести, может быть представлено в виде

$$\dot{\epsilon}_G = \frac{R}{b} \dot{\epsilon}_d. \quad (12)$$

Из этой формулы следует, что указанные максимумы возникают именно благодаря существенному различию геометрических размеров структурных дефектов.

Проведем численные оценки. Для значений $B = 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $R = 4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $b = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\chi = 3 \cdot 10^{-2}$, $c = 3 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, $\mu = 5 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$, $m = 10^{-16} \text{ kg/m}$, $\rho = 10^{12} \text{ m}^{-2}$, $n = 10^{-4}$ условия (9) выполняются, а скорости пластической деформации, определяющие максимумы скоростной зависимости, составляют: $\dot{\epsilon}_d = 9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_G = 9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Выводы

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в облученных металлах с высокой плотностью дислокационных петель и точечных дефектов скоростная зависимость динамического предела текучести является довольно сложной и при определенных условиях может иметь два макси-

му, обусловленных наличием двух типов структурных дефектов (точечных дефектов и дислокационных петель), значительно отличающихся своими размерами.

Результат исследования может быть полезным при анализе механических свойств облученных металлов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий, в частности в ядерных реакторах.

1. *Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, L. Burakovsky, D.L. Preston, W. Luo, B. Johansson, R. Ahuja*, Phys. Rev. **B71**, 054110 (2005).
2. *J. Lee, D. Veyssset, J. Singer, M. Retsch, G. Saini, T. Pezeril, K. Nelson, E. Thomas*, Nat. Commun. **3**, 1164 (2012).
3. *D. Batani*, EPL **114**, 65001 (2016).
4. *R.W. Armstrong, S.M. Walley*, Int. Mater. Rev. **53**, 105 (2008).
5. *D. Tramontina, P. Erhart, T. Germann, J. Hawreliak, A. Higginbotham, N. Park, R. Ravelo, A. Stukowski, M. Suggit, Y. Tang, J. Wark, E. Bringa*, High Energy Density Phys. **10**, 9 (2014).
6. *D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krousky, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi*, Phys. Rev. **E68**, 067403 (2003).
7. *P.N. Mayer, A.E. Mayer*, J. Appl. Phys. **120**, 075901 (2016).
8. *D. Batani, F. Strati, H. Stabile, M. Tomasini, G. Lucchini, A. Ravasio, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, H. Nishimura, Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, T. Hall, P. Milani, E. Barborini, P. Piseri*, Phys. Rev. Lett. **92**, 065503 (2004).
9. *M. Griffiths*, Materials **14**, 2622 (2021).
10. *R.G. Abernethy, J.S.K.-L. Gibson, A. Giannattasio, J.D. Murphy, O. Wouters, S. Bradnam, L.W. Packer, M.R. Gilbert, M. Klimenkov, M. Rieth, H.-C. Schneider, C.D. Hardie, S.G. Roberts, D.E.J. Armstrong*, J. Nucl. Mater. **527**, 151799 (2019).
11. *И.В. Альтовский*, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез № 2, 3 (2004).
12. *Л.И. Иванов, Ю.М. Платов*, Радиационная физика металлов и ее приложения, Интерконтакт Наука, Москва (2002).
13. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
14. *В.Н. Варюхин, В.В. Малащенко*, Известия РАН. Серия физическая **82**, 37 (2018).
15. *V.V. Malashenko*, Phys. B: Condens. Matter **404**, 3890 (2009).
16. *В.В. Малащенко*, ФТТ **63**, 1391 (2021).
17. *В.В. Малащенко*, ФТТ **63**, 2070 (2021).

V.V. Malashenko, A.D. Gladkaya, T.I. Malashenko

SPECIFIC FEATURES OF HIGH SPEED DEFORMATION OF IRRADIATED METALS

The high speed deformation of metals under intense neutron irradiation is theoretically analyzed. Within the framework of the theory of dynamic interaction of structural defects, an analytical dependence of the dynamic yield stress of an irradiated metal on the plastic

deformation rate is obtained. It is shown that the presence of two types of defects, which differ significantly in their geometric dimensions, results in the appearance of two maxima of the rate dependence.

Keywords: neutron irradiation, dislocation loops, structural defects, dislocations, strength, plasticity, high speed deformation

PACS: 81.20.Ev

Я.С. Соколовский, Д.В. Варюхин, А.С. Домарева

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ КОМПОНЕНТОВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ КАРБИДОСТАЛИ

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

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2021 года

Рассмотрены четыре варианта подготовки компонентов смеси порошков (быстрорежущей стали Р6М5 и карбида титана), которая используется для изготовления карбидостали способом свободной засыпки материала. На основе экспериментальных данных определен наиболее рациональный из них с точки зрения качества заготовок, получаемых спеканием.

Ключевые слова: карбидосталь, порошковая металлургия, спекание порошков

Введение

Анализ современного производства и потребления износостойких конструкционных материалов показывает, что доминирующие позиции занимают композиционные материалы на основе тугоплавких соединений с металлической связкой, в качестве которой используются кобальт, никель и молибден. Однако ввиду удорожания и возрастающего дефицита упомянутых металлов актуальность приобретают как создание новых, так и совершенствование существующих составов легированных износостойких материалов. Они должны отвечать высоким требованиям надежности, долговечности, экономичности при работе в вакууме, агрессивных газовых и жидких средах, в условиях отсутствия смазки. К таким материалам относятся композиты с дисперсной структурой, в частности карбидостали.

Обладая уникальными свойствами и сочетая технологичность сталей (матричный материал) с твердостью и износостойкостью твердых сплавов (карбидные включения), карбидостали успешно используются для изготовления конструкционных деталей, подвергающихся интенсивному износу: втулок, роликов, подшипников, зубчатых колес, кулачков и др. Их можно применять также для производства изделий, работающих в условиях гидроабразивного износа, при высоких температурах и в коррозионных средах. Кроме того, их используют и в качестве инструментального материала, поскольку по своим режущим свойствам они занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами.

При получении карбидостали возникает задача надлежащей подготовки компонентов порошковой смеси для обеспечения спекаемым заготовкам

наиболее высоких физико-механических параметров [1]. Серийно выпускаемый порошок быстрорежущей стали имеет частицы сферической формы, что важно для ряда технологических процессов, например производства фильтров. Однако при изготовлении высокоплотных изделий из таких порошков возникают трудности ввиду их плохой формуемости и низкой активности при спекании [2,3]. По этой причине порошок быстрорежущей стали предварительно размалывают. Оработке режима размола исходных компонентов смеси для получения карбидостали и посвящена данная работа.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходного серийного сырья использовали смесь порошков: 82% быстрорежущей стали (ПБС) марки ПР-10Р6М5 и 18% карбида титана (TiC) с массовым содержанием углерода 18.4%.

Серийный порошок ПР-10Р6М5, изготавливаемый предприятием АО «Полема» (г. Тула), имеет в основном фракционный состав с диапазоном размеров частиц 90–160 μm , тогда как серийный карбид титана – 30–50 μm . Согласно имеющимся данным [4], оптимальное соотношение размеров частиц ПБС и TiC составляет 10:1. Кроме того, для лучшей формуемости и активности при спекании ПБС должен иметь колотую форму частиц [5]. Карбид титана при этом размалывается стандартно до среднего размера 7–10 μm .

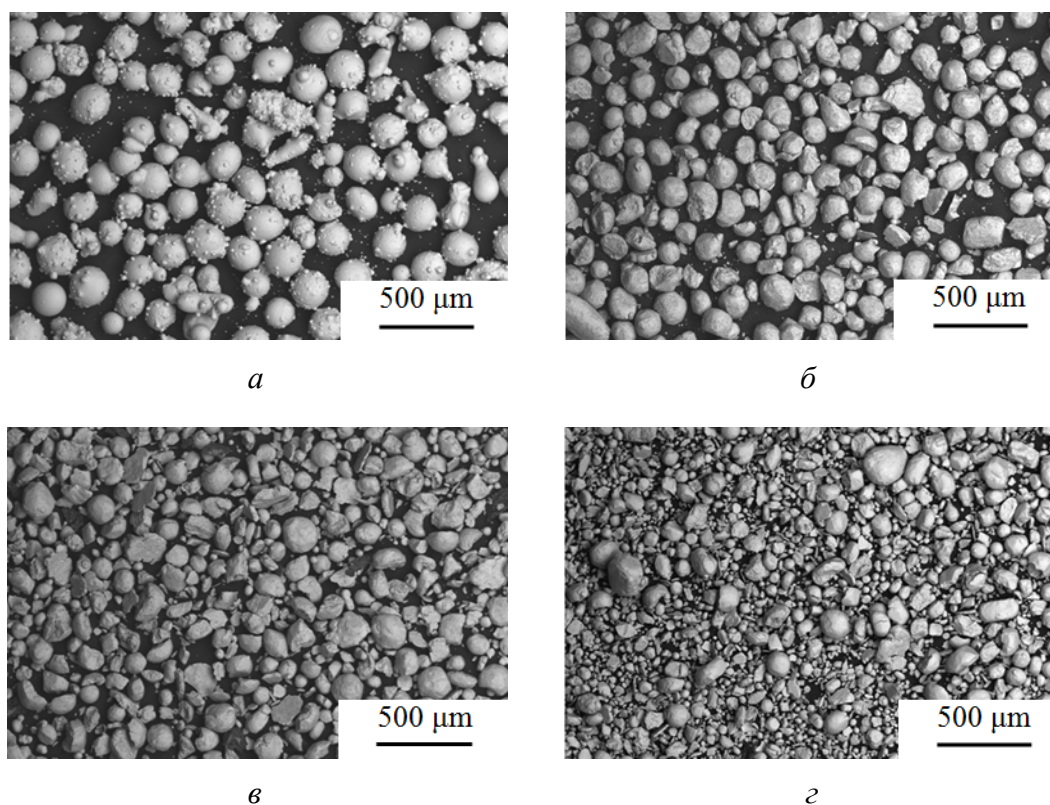


Рис. 1. СЭМ-изображения порошка быстрорежущей стали марки ПР-10Р6М5: *а* – исходное состояние; *б*, *в*, *г* – после размола в течение 1, 2 и 3 h соответственно

Для исследования были использованы 4 варианта смеси: с неразмолотым ПБС, а также с порошком, размол которого длился 1, 2 и 3 h (рис. 1). Экспериментальный цикл обработки включал в себя несколько этапов. Для приготовления смеси ее исходные компоненты размалывали по отдельности при помощи мельницы планетарного типа, после чего в ней же смешивали полученные порошки с порошком TiC. Режим размала ПБС: 1.5 kg мелющих шаров диаметром 10 mm и 0.5 kg ПБС. Карбид титана для всех вариантов смеси размалывали одинаково: 1.5 kg мелющих шаров того же диаметра и 0.5 kg TiC в течение 2 h. Режим смешивания: 2.5 kg мелющих шаров и 2.5 kg смеси в течение 2 h.

Таблица 1

Зависимость плотности смеси на разных этапах обработки от времени размала ПБС

Плотность, g/cm ³	Исходное состояние	Длительность размала ПБС, h		
		1	2	3
ПБС	4.6	4.1	3.9	3.8
Насыпной смеси	3.4	3.2	2.75	2.55
Смеси после виброуплотнения	5.3	4.9	4.4	4.3
Спеченных заготовок	7.1 (98%)	7.0 (97%)	6.8(94%)	6.6(91%)

Далее производили свободную засыпку смеси в металлическую форму и виброуплотнение на вибростол. Данный способ засыпки был выбран, поскольку при смесеприготовлении не нуждается в дополнительных пластификаторах и последующем их удалении из готовых изделий. Вместе с тем свободная засыпка применима преимущественно для получения заготовок простой формы, что требует в дальнейшем проведения трудоемких операций их механической обработки для изготовления конечного изделия.

На промежуточных этапах эксперимента осуществляли замеры насыпной плотности смеси, плотности после виброуплотнения и плотности изделий после окончательного спекания при температуре 1435°C (табл. 1). При этом плотность TiC для всех случаев составляла 1.2 g/cm³. Рассев ПБС по фракционному составу представлен в табл. 2.

Таблица 2

Рассев (в %) по фракционному составу ПБС в зависимости от времени размала

Диапазоны размеров частиц фракции, μm	Исходное состояние	Длительность размала ПБС, h		
		1	2	3
160–200	9	0	0	0
90–160	44	24	18	14
63–90	27	42	38	33
40–63	6	16	23	26
0–40	14	18	21	23

Результаты и их обсуждение

Из анализа данных табл. 1 следует, что наибольшая (98%) плотность спеченных заготовок достигнута в случае использования исходного ПБС. Однако при отсутствии размола площадь соприкосновения частичек материала невелика по сравнению с размолотым порошком, и их взаимодействие друг с другом в процессе спекания недостаточно, что способствует образованию трещин и расслоений в спеченных заготовках.

В режиме размола увеличение его длительности ведет к снижению плотности самого порошка, смесей на его основе и, как следствие, плотности получаемых заготовок. Кроме того, размол ПБС свыше 1 h приводит к повышенному содержанию в смеси мелкой (менее 40 μm) фракции (табл. 2), что сопровождается ухудшением показателя однородности состава смеси при виброуплотнении.

Таким образом, размол ПБС необходим, но его длительность более 1 h является нецелесообразной. В пользу этого утверждения свидетельствует еще и тот факт, что для удовлетворения условия оптимального соотношения размеров компонент порошковой смеси 10:1 в размолотом ПБС должна преобладать фракция с размерами частиц 63–90 μm , а согласно данным табл. 2 ее максимальное (42%) содержание соответствует именно размолу в течение 1 h.

Выводы

На основе анализа экспериментальных результатов по четырем рассмотренным вариантам размола ПБС как одного из компонент смеси для приготовления конкретного состава карбидостали установлено, что оптимальная длительность размола в мельнице планетарного типа должна составлять 1 h.

1. Я.С. Соколовский, Д.В. Варюхин, ФТВД **30**, № 1, 126 (2020).
2. С.Д. Шляпин, Сверхсолидусное спекание порошковых быстрорежущих сталей, ГИНФО, Москва (2003).
3. Д.В. Дмитренко, Дис. ... канд. техн. наук, ФГБОУ ВО «КубГТУ», Краснодар (2014).
4. Ю.Г. Гуревич, В.К. Нарва, Н.Р. Фраге, Карбидостали, Металлургия, Москва (1988).
5. Ж.И. Дзгеладзе, Р.П. Щеголева, Л.С. Голубева, Е.М. Рабинович, Б.А. Борок, Порошковая металлургия сталей и сплавов, Металлургия, Москва (1978).

Ya.S. Sokolovskii, D.V. Varyukhin, A.S. Domareva

SPECIFIC FEATURES OF PREPARATION OF THE COMPONENTS OF THE POWDER BLEND FOR PRODUCTION OF THE BILLETS OF CARBIDOSTEEL

Four variants of preparation of the components of the powder blend (fast-cutting steel P6M5 and titanium carbide) are considered. The blend is used for production of carbidos-steel by free fall of the material. The experimental data allow the choice of the most rational way with respect to the quality of the billets produced by sintering.

Keywords: carbidosteel, powder metallurgy, powder sintering

Fig. 1. SEM image of the powder of fast-cutting steel ПП-10P6M5: *a* – raw material; *б, в, г* – after milling for 1, 2 and 3 h, respectively

Авторский указатель за 2021 год

Krasnyuk I.B., Melnik T.N., Yurchenko V.M. Surface-directed two-dimensional wave structures in confined mixtures	3	67
Melnik T.N. (см. Krasnyuk I.B.)	3	67
Yurchenko V.M. (см. Krasnyuk I.B.)	3	67
Бабушкин А.Н. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Бабушкин А.Н. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Барбашов В.И., Чайка Э.В. Электропроводность мембран на основе поливинилового спирта, сшитого сульфоянтарной кислотой.....	2	39
Беличко Д.Р. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Бойло И.В. Влияние нелинейности на смещение максимума петли гистерезиса электрический ток–напряжение с увеличением дефицита кислорода в лантан-кальциевом манганите	1	37
Борзенко А.П. (см. Букин Г.В.)	2	63
Брюханова И.И. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Букин Г.В., Дроботько В.Ф., Касьянов А.И., Борзенко А.П., Письменова Н.Е. Установка для измерения интерференционных спектров пропускания анизотропных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена	2	63
Бурховецкий В.В. (см. Гангало А.Н.)	2	5
Бурховецкий В.В. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Бурховецкий В.В. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А. Инкапсулирование углеродных хиральных нанотрубок нанопроводом Fe ₅	4	85
Вальков В.И. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Варюхин В.Н. (см. Лихтенштейн И.Я.)	4	42
Варюхин Д.В. (см. Соколовский Я.С.)	4	114
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.)	1	111
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.)	3	104
Волкова Г.К. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Волкова Г.К. (см. Сенникова Л.Ф.)	3	59
Воротынов А.М. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Вьюненко Ю.Н., Хаймович П.А. Барокриодеформирование металлов: вчера, сегодня, завтра	4	70
Гаджиалиев М.М. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Гангало А.Н. (см. Сенникова Л.Ф.)	3	59
Гангало А.Н., Сенникова Л.Ф., Бурховецкий В.В., Янчев А.И. Разработка методики получения микропровода из титана BT1-0 для медицины.....	2	5

Гладкая А.Д. (см. Малащенко В.В.)	4	108
Головань Г.Н. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Головчан А.В. (см. Грибанов И.Ф.)	4	48
Гончаров В.Е. (см. Руденко Е.А.)	1	104
Гребнева Е.А. Метод расчета относительных вероятностей образования <i>цис-син</i> циклобутановых пиримидиновых димеров и редких таутомерных форм оснований ДНК на любых сайтах двуни-тевой ДНК	3	88
Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Ковалев О.Е., Сиваченко А.П., Митюк В.И., Маширов А.В. Барические особенности магнит-ных фазовых превращений в сплаве $MnNi_{0.85}Co_{0.15}Ge_{1.05}$	4	48
Гуменник К.В. (см. Румянцев В.В.)	3	15
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.)	4	85
Давыдейко Н.В. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Денищенко Н.П. (см. Снитко С.А.)	2	101
Денищенко П.Н. (см. Снитко С.А.)	2	101
Домарева А.С. (см. Соколовский Я.С.)	4	114
Драгунов И.Е. Модельные расчеты равновесных параметров и критических полей цилиндрических доменов в многослойных ферромагнитных пленках с перпендикулярной анизотропией	3	40
Дроботько В.Ф. (см. Букин Г.В.)	2	63
Дрокина Т.В. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю. Обогаще-ние твердого раствора двухфазного сплава $Cu + A(Ag, Sn)$ при кручении под высоким давлением	3	78
Закарлюка С.В. (см. Руденко Е.А.)	1	104
Захвалинский В.С. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Захвалинский В.С. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Ивлева Н.И. (см. Снитко С.А.)	2	101
Касьянов А.И. (см. Букин Г.В.)	2	63
Ковалев О.Е. (см. Грибанов И.Ф.)	4	48
Ковалев О.Е. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Коледов В.В. (см. Метлов Л.С.)	2	24
Константинова Т.Е. (см. Малецкий А.В.)	1	63
Корнеев А.С. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Кравченко З.Ф. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Легенький Ю.А. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Лихтенштейн И.Я., Шемченко Е.И., Варюхин В.Н. Механизмы формирования внутренней структуры в многослойных углерод-ных нанотрубках, полученных на DC-магнетроне	4	42
Малащенко В.В., Гладкая А.Д., Малащенко Т.И. Особенности высокоскоростной деформации облученных металлов	4	108
Малащенко Т.И. (см. Малащенко В.В.)	4	108

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.....	1	63
Маренкин С.Ф. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Маренкин С.Ф. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Маширов А.В. (см. Грибанов И.Ф.)	4	48
Мельник Т.Н. (см. Стариков Г.П.)	2	79
Мельник Т.Н., Терехов С.В., Юрченко В.М. Свойства твердой границы сосуществующих фаз.....	1	28
Мельникова Н.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Мельникова Н.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Метлов Л.С. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	78
Метлов Л.С., Коледов В.В., Шавров В.Г., Техтелев Ю.В., Петренко А.Г. Расщепление и гистерезис магнитного момента в процессе мартенситного фазового перехода на примере сплава Гейслера.....	2	24
Миникаев Р.А. (см. Прохоров А.А.)	2	47
Мирошниченко С.В. Деформируемость металла при реверсивном выдавливании. Часть II. Анализ ресурса пластичности. Сравнение двух конструктивных вариантов исполнения.....	1	84
Митюк В.И. (см. Грибанов И.Ф.)	4	48
Михайлов В.И., Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Ковалев О.Е., Бурховецкий В.В., Давыдейко Н.В., Легенький Ю.А. Магнитные и диэлектрические свойства композиционных мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ScMnO}_3$	4	60
Нескреба Д.А. (см. Стариков Г.П.)	2	79
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	1	75
Николаенко Ю.М., Федюк Д.О. Нелинейные эффекты теплопереноса в болометрической структуре (численное моделирование)	2	56
Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Корнеевец А.С., Федюк Д.О., Решидова И.Ю. Оптимизация процедуры термообработки пленок $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ разной толщины на подложках NdGaO_3	4	101
Новиков А.О., Шестопалов И.Н., Шажко Я.В. Исследование кинетики деформирования породного массива, вмещающего монтажные камеры.....	2	91
Паладян Ю.А. (см. Румянцев В.В.)	1	46
Паладян Ю.А., Румянцев В.В., Федоров С.А. Распределение электромагнитного возбуждения в неидеальном 1D-фотонном кристалле	4	90
Пермяков В.В. (см. Таряник Н.В.)	3	104

Петренко А.Г. (см. Метлов Л.С.)	2	24
Письменова Н.Е. (см. Букин Г.В.)	2	63
Прокофьева Л.Н. (см. Таряник Н.В.)	3	104
Прохоров А.А., Миникаев Р.А., Прохоров А.Д. Высокотемпературный фазовый переход в кристалле $\text{EuGa}_3(\text{VO}_3)_4$ по данным ЭПР иона Gd^{3+}	2	47
Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.)	2	47
Рассолов С.Г., Хачатурова Т.А. Сравнительный анализ условий охлаждения слитков различной геометрии аморфизирующихся сплавов	1	96
Решидова И.Ю. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Риль А.И. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Риль А.И. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Руденко Е.А., Гончаров В.Е., Юрченко Ю.И., Закарлюка С.В. Разработка способа прокатки толстых листов с необрезными кромками	1	104
Румянцев В.В. (см. Паладян Ю.А.)	4	90
Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Паладян Ю.А. Исследование акустических возбуждений в неидеальной фононной 1D-сверхрешетке	1	46
Румянцев В.В., Федоров С.А., Гуменник К.В., Рыбалка А.Е. Групповая скорость распространения электромагнитных возбуждений в неидеальной 1D-решетке микропор	3	15
Рыбалка А.Е. (см. Румянцев В.В.)	3	15
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. Барическая зависимость электросопротивления CdAs_2	1	58
Сайпулаева Л.А., Чехилов М.А., Тебеньков В., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н., Риль А.И., Маренкин С.Ф., Захвалинский В.С. Влияние магнитного поля на электрические характеристики диарсенида кадмия при давлениях до 50 GPa	2	71
Сенникова Л.Ф. (см. Гангало А.Н.)	2	5
Сенникова Л.Ф., Ткаченко В.М., Волкова Г.К., Гангало А.Н. Влияние комбинированной пластической деформации на структуру и свойства меди М06	3	59
Сиваченко А.П. (см. Грибанов И.Ф.)	4	48
Службин Ю.А. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Снитко С.А., Денищенко Н.П., Яковченко А.В., Денищенко П.Н., Ивлева Н.И. Метод автоматизированного проектирования калибровок валков для прокатки круглых профилей по системе калибров овал–круг	2	101
Соколовский Я.С., Варюхин Д.В., Домарева А.С. Особенности подготовки компонентов порошковой смеси для получения заготовок из карбидостали	4	114

Стариков Г.П., Мельник Т.Н., Нескреба Д.А. Методические основы определения прочности угля способом одноосного сжатия гранулированных образцов.....	2	79
Тарасенко Т.Н. (см. Михайлов В.И.)	4	60
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Пермяков В.В., Прокофьева Л.Н. О применении поликристаллического диспрозия для увеличения индукции магнитного поля сверхпроводникового соленоида	3	104
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Федюк Д.О., Шестакин Н.С. Сверхпроводниковая магнитная система с большой угловой апертурой в радиальном направлении	1	111
Тебеньков А.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Тебеньков В. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71
Терехов С.В. (см. Мельник Т.Н.)	1	28
Терехов С.В. Кристаллизация аморфного сплава и размерный эффект Толмена	3	5
Терехов С.В. Сопутствующие явления при «размытом» фазовом переходе.....	4	8
Техтелев Ю.В. (см. Метлов Л.С.)	2	24
Ткаченко В.М. (см. Сенникова Л.Ф.)	3	59
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	3	78
Федоров С.А. (см. Паладян Ю.А.)	4	90
Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.)	1	46
Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.)	3	15
Федюк Д.О. (см. Николаенко Ю.М.)	2	56
Федюк Д.О. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	1	111
Федюк Д.О. (см. Таряник Н.В.)	3	104
Хаймович П.А. (см. Вьюненко Ю.Н.)	4	70
Хачатурова Т.А. (см. Бутко В.Г.)	4	85
Хачатурова Т.А. (см. Рассолов С.Г.)	1	90
Христов А.В. (см. Шелест В.В.)	1	5
Христов А.В. (см. Червинский Д.А.)	2	12
Чайка Э.В. (см. Барбашов В.И.)	2	39
Червинский Д.А. (см. Шелест В.В.)	1	5
Червинский Д.А., Христов А.В., Шелест В.В. Взаимосвязь термодинамических коэффициентов, их связь с комплексным ангармонизмом и акустикой, особенности их влияния на термодинамику устойчивости фазового равновесия в формализме внешних дифференциальных форм	2	12
Червинский Д.А., Шелест В.В. Некоторые особенности исчисления внешних дифференциальных форм в приложении к математическим и физическим задачам.....	4	25
Чехилов М.А. (см. Сайпулаева Л.А.)	2	71

Шавров В.Г. (см. Метлов Л.С.)	2	24
Шажко Я.В. (см. Новиков А.О.)	2	91
Шаповалов В.А. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Шаповалов В.В., Шаповалов В.А., Юрасов А.Н., Вальков В.И., Службин Ю.А., Дрокина Т.В., Воротинов А.М. Распределение магнитных нанозондов S-ионов марганца как результат структур- ной неэквивалентности в монокристалле шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$	3	27
Шелест В.В. (см. Червинский Д.А.)	4	25
Шелест В.В. (см. Червинский Д.А.)	2	12
Шелест В.В., Червинский Д.А., Христов А.В. Связь термоди- намики устойчивости фазового состояния конденсированной среды с акустикой	1	5
Шемченко Е.И. (см. Лихтенштейн И.Я.)	4	42
Шестакин Н.С. (см. Таряник Н.В.)	1	111
Шестопапов И.Н. (см. Новиков А.О.)	2	91
Эфендиева Т.Н. (см. Сайпулаева Л.А.)	1	58
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	4	101
Юрасов А.Н. (см. Шаповалов В.В.)	3	27
Юрченко В.М. (см. Мельник Т.Н.)	1	28
Юрченко Ю.И. (см. Руденко Е.А.)	1	104
Яковченко А.В. (см. Снитко С.А.)	2	101
Янчев А.И. (см. Гангало А.Н.)	2	5

**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 24.12.2021 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 10.50. Уч.-изд. л. 11.11. Тираж 100 экз. Зак. № 356. Цена свободная.