

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

**1** том 33  
**2023**

## Содержание

<i>САЙПУЛАЕВА Л.А.</i> Влияние магнитоструктурных неоднородностей на физические свойства композитов на основе дираковского полуметалла $\text{Cd}_3\text{As}_2$ в широком интервале температур и давлений.....	5
<i>СТРАУМАЛ Б.Б., ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ДАВДЯН Г.С., ПЕТРЕНКО А.Г., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.</i> Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. II .....	45
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Эквивалентность теоретических моделей на примере размытого фазового перехода в аморфных сплавах .....	58
<i>МЕТЛОВ Л. С., БЛИНОВА Е.Н., ЛИБМАН М.А.</i> Компьютерное моделирование мартенситных фазовых переходов, обусловленных пластической деформацией и лазерным воздействием .....	65
<i>ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ШЕЛЕСТ В.В.</i> Основополагающие физические и математические аспекты исчисления внешних дифференциальных форм .....	71

<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., МУХИН А.Б., МЕЗИН Н.И.</i> Влияние формы плёнок железо-иттриевого граната на доменную структуру и характеристики магнитных сенсоров .....	86
<i>ТИХИЙ А.А., НИКОЛАЕНКО Ю.М., СВИРИДОВА Е.А., ЖИХАРЕВ И.В.</i> Влияние времени напыления на структуру и свойства плёнок оксида индия .....	93
<i>ВАСИЛЬЕВ С.В., КОСТЫРЯ С.А., ТКАЧ В.И.</i> Оценка склонности расплавов $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ к аморфизации с использованием диаграмм время–температура–превращение .....	101
<i>ТАРЯНИК Н.В., ВАРЮХИН Д.В., СОЛЁНЫЙ В.Н., ПРОКОФЬЕВА Л.Н.</i> Сверхпроводниковые соленоиды с максимальным магнитным полем и улучшенной однородностью .....	114

# Contents

<i>SAYPULAEVA L.A.</i> Effect of magnetostructural inhomogeneities on the physical properties of composites based dirac semimetal $\text{Cd}_3\text{As}_2$ in a wide range of temperature and pressure .....	5
<i>STRAUMAL B.B., ZAVOROTNEV YU.D., DAVDYAN G.S., PETRENKO A.G., TOMASHEVSKAYA E.YU.</i> High-pressure torsion and phase transformations in metal alloys. II.....	45
<i>TEREKHOV S.V.</i> Equivalence of theoretical models by the example of a blurred phase transition in amorphous alloys.....	58
<i>METLOV L.S., BLINOVA YE.N., LIBMAN M.A.</i> Computer modeling of martensitic phase transitions determined by plastic deformation and laser exposure .....	65
<i>CHERVINSKII D.A., SHELEST V.V.</i> Basic physical and mathematical aspects of external differential form calculus .....	71

<i>NIKOLAENKO YU.M., MUKHIN A.B., MEZIN N.I.</i> Influence of the shape of yttrium-iron garnet films on the do-main structure and characteristics of magnetic sensors.....	86
<i>TIKHII A.A., NIKOLAENKO YU.M., SVYRYDOVA YE.A., ZHIKHAREV I.V.</i> Effect of deposition time on the structure and properties of indium oxide films.....	93
<i>VASILIEV S.V., KOSTYRYA S.A., TKATCH V.I.</i> Estimation of glass forming ability of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ and $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ melts with using of time–temperature–transformation diagrams.....	101
<i>TARYANIK N.V., VARYUKHIN D.V., SOLENYI V.N., PROKOFIEVA L.N.</i> Superconducting solenoids characterized by the maximum magnetic field and advanced uniformity .....	114

PACS: 62.50.-p, 72.20.-i, 61.82.Fk, 62.23.Pq, 62.50.P

Л.А. Сайпулаева

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИРАКОВСКОГО ПОЛУМЕТАЛЛА $Cd_3As_2$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2022 года

*Представлен обзор исследований электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств образцов  $Cd_3As_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  ( $n = 20, 30$  и  $44.7$ ), представляющих собой матрицу из дираковского полуметалла  $Cd_3As_2$  и погруженных в нее ферромагнитных гранул  $MnAs$ . В ходе исследования композиты подвергались воздействию внешних факторов, таких как температура, давление, электрические и магнитные поля. Проведенный анализ барических зависимостей электро- и магнитосопротивления, коэффициента Холла, времен релаксации электросопротивления и термоЭДС в изученных композитах позволил установить, что в интервалах давлений  $P = 3.7\text{--}4.3$  и  $30\text{--}35$  GPa наблюдаются особенности поведения всех исследованных характеристик.*

**Ключевые слова:** высокие давления, фазовые переходы, удельное электросопротивление, коэффициент Холла, магнитосопротивление, магнитное поле

*Посвящается памяти  
Ахмедбека Юсуфовича Моллаева –  
создателя лаборатории физики высоких давлений  
в Институте физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН*

### Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств дираковских полуметаллов [1–4], которые интересны в первую очередь ввиду особенностей их электронной структуры вблизи уровня Ферми. Эти полуметаллы характеризуются присутствием в электронном спектре объемного кристалла конуса Дирака, образованного двукратно вырожденными зонами. В силу своих экзотических свойств, данные материалы являются многообещающими в плане их использования при разработке электронных приборов нового поколения. Поэтому поиск соединений с такими свойствами – актуальная задача для создания элементной базы новой электроники. К числу перспективных материалов в этой сфере относятся композиты на основе

дираковского полуметалла  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  с содержанием магнитных наногранул  $\text{MnAs}$  [5,6].

Диарсенид трикадмия ( $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ) – активно исследуемый трехмерный дираковский полуметалл – имеет весьма сложную структуру со 160 атомами в элементарной ячейке. При температурах до  $\sim 500$  К он кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = b \approx 1.26$  nm и  $c \approx 2.54$  nm. В работах разных исследователей упоминаются две вероятные пространственные группы:  $I4_1/acd$  (№ 142) и  $I4_1cd$  (№ 110) [5], причем предпочтение отдается первой центросимметричной группе. Правильное определение пространственных групп имеет большое значение для полного понимания природы физических свойств  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

Сложность кристаллической решетки напрямую влияет на эти свойства, а также на интерпретацию проявлений тех или иных особенностей поведения свойств материала. Например, большое количество атомов элементарной ячейки может частично усложнять расчеты структуры электронных зон. Если симметрия пространственной инверсии отсутствует, вырождение спина снимается, и узлы Дирака, возможно, разбиваются на пары узлов Вейля. В отличие от дираковских полуметаллов, у вейлевских ферми-точки с квазичастицами разной киральности разнесены в импульсном пространстве [5].

При температурах выше 500 К пространственная группа тетрагональной фазы  $I4_1/acd$  изменяется до пространственных групп  $P4_2/nbc$  ( $\sim 503$  К) и  $P4_2/nmc$  ( $\sim 738$  К) [7]. При температурах выше 868 К симметрия кристалла изменяется на кубическую –  $Fm\bar{3}m$ . Под действием давления  $\sim 3.5$  GPa тетрагональная фаза низкого давления  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  переходит в моноклинную  $P2_1/c$  [8].

Не менее интересным является соединение  $\text{MnAs}$  [9–17]. При низких температурах и атмосферном давлении для него характерна гексагональная кристаллическая структура ( $P6_3/mmc$ ) и ферромагнитное состояние (фаза  $\alpha$ - $\text{MnAs}$ ). При температуре Кюри  $T_C \sim 318$  К наблюдается фазовый переход первого рода – гексагональная решетка сменяется орторомбической типа  $\text{MnP}$  ( $Pnma$ ) [14,16], ферромагнитная фаза при этом переходит в парамагнитную (фаза  $\beta$ - $\text{MnAs}$ ) [9,11]. С дальнейшим ростом температуры в окрестности 390 К наблюдается фазовый переход второго рода, кристаллическая структура опять становится гексагональной, но материал сохраняет парамагнитное состояние (фаза  $\gamma$ - $\text{MnAs}$ ) [11].

С увеличением давления в условиях комнатной температуры при  $P \sim 0.45$  GPa наблюдается переход из гексагональной структуры типа  $\text{NiAs}$  (ферромагнитной) в орторомбическую структуру типа  $\text{MnP}$  симметрии  $Pnma$  [13], которая остается ферромагнитной. Исследования магнитных свойств  $\text{MnAs}$  при более высоких давлениях показали, что в материале наблюдается спин-переориентационный переход при  $P \sim 3.8$  GPa и  $T \sim 110$  К [16], что, в свою очередь, приводит к отклонению магнитных моментов атомов марганца в плоскости  $bc$  на угол  $49.2^\circ$  и уменьшению ферромагнитного момента [16]. Эти данные согласуются с результатами магнитных измерений, выполненных авторами [10], которые продемон-

стрировали уменьшение намагниченности MnAs с понижением температуры при атмосферном давлении.

Аналогичную ситуацию (снижение величины намагниченности при уменьшении температуры ниже 240 К) мы наблюдали в композите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  [18]. Причиной наблюдаемого явления может быть то обстоятельство, что не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие между нанокластерами MnAs, но и вызванная их намагниченностью спиновая поляризация тока способствуют ферромагнитному упорядочению нанокластеров MnAs. Если обычно в подобных ситуациях намагниченность возрастает при снижении температуры из-за уменьшения разупорядочивающего действия температуры, то в наблюдаемом случае с понижением температуры концентрация собственных носителей заряда в полупроводниковой матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  уменьшается. Это приводит к снижению спин-поляризованного тока между нанокластерами MnAs и к аномальному уменьшению намагниченности. В случае композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  наибольшая скорость ее уменьшения наблюдалась при температуре ниже  $\sim 240 \text{ K}$ .

Учитывая многообразие интересных физических характеристик  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и MnAs, а также наличие особенностей в их поведении, связанных с фазовыми переходами, можно ожидать проявления полезных свойств у материалов на их основе, таких как композиты  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ . Композиты представляют собой матрицу  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  с погруженными в нее гранулами MnAs, являются ферромагнетиками с температурой Кюри  $T_C \sim 320 \text{ K}$ , обладают металлическим типом проводимости, намагниченность их растет с увеличением содержания MnAs [6].

При  $n \leq 10$  включения MnAs в синтезированных материалах не визуализируются. С помощью магнитосиловой микроскопии удалось обнаружить магнитные включения только для образцов с содержанием MnAs в навеске выше 10 mol%, а с помощью электронной микроскопии – только для образцов с содержанием 20 mol% MnAs и выше. Ряд проведенных [18–23, 28, 29, 37, 41–47] исследований свойств композитов с  $n \geq 20 \text{ mol\% MnAs}$  позволил установить проявление особенностей поведения электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств, связанных с наличием температурных и барических фазовых переходов.

## 1. Методика эксперимента

Исследования электрических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  ( $n = 10, 20, 30, 44.7$ ) в широком интервале температур и давлений были начаты под руководством А.Ю. Моллаева и Л.А. Сайпулаевой в Институте физики ДФИЦ РАН.

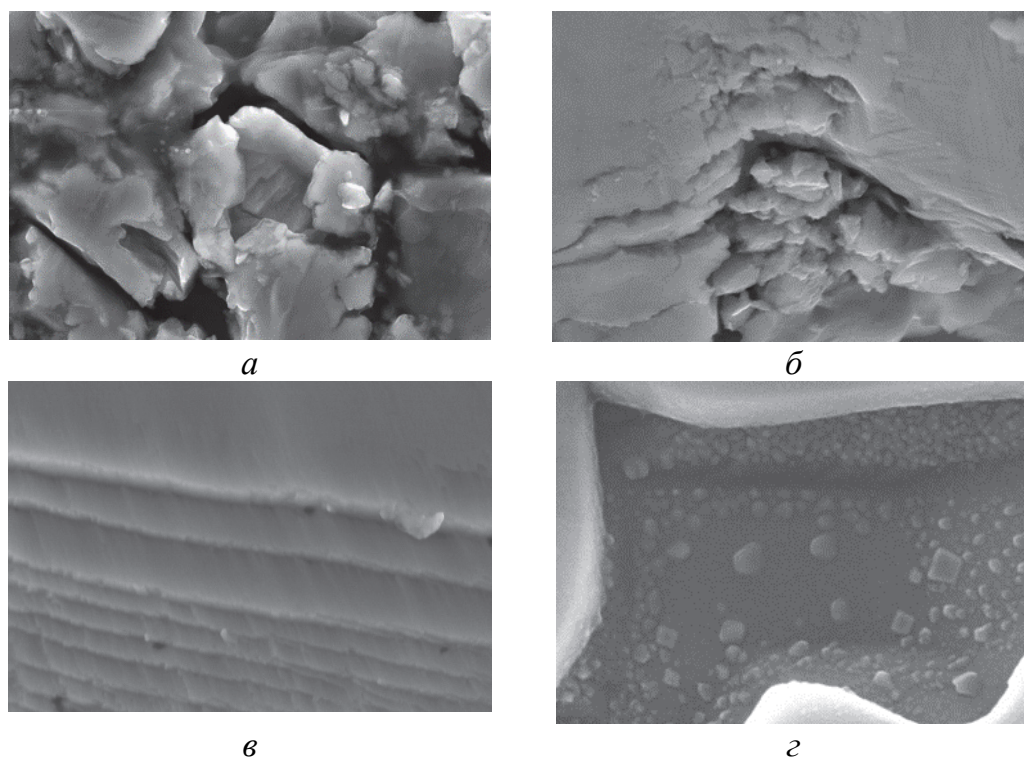
### 1.1. Объекты исследования

Объектами исследования были образцы указанных композитов. Синтез, а также идентификацию образцов производили с помощью методов рентге-

нофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Микроструктуры изучали с помощью оптической микроскопии в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.1540$  nm) под руководством С.Ф. Маренкина [6,21].

Изученные нами материалы представляют собой композиты, состоящие из наноразмерных ферромагнитных гранул MnAs, хаотически расположенных в полупроводниковой матрице Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>.

Электронно-микроскопические исследования образцов позволили установить наличие частиц размерами от 10 до 50 nm в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 44.7 mol% MnAs. При значениях  $n < 44.7$  mol% гранулы MnAs визуализировать не удавалось. По данным РФА материалы представляют собой смесь двух фаз и обладают комплексом свойств, отличающихся от свойств каждой из отдельно взятых компонент (табл. 1). Изучение сколов показало (рис. 1), что исследуемые материалы не являются монокристаллами – они состоят из крупных блоков, имеющих ярко выраженную слоистую структуру. С увеличением содержания MnAs уменьшается толщина отдельного слоя в слоистой структуре. Иными словами, число межслоевых границ растёт, что должно увеличивать рассеяние носителей заряда на межзеренных границах.



**Рис. 1.** СЭМ-изображения ( $\times 200$ ) сколов образцов Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> +  $n$  mol% MnAs:  $a - n = 10$ ,  $б - 20$ ,  $в - 30$ ,  $г - 44.7$

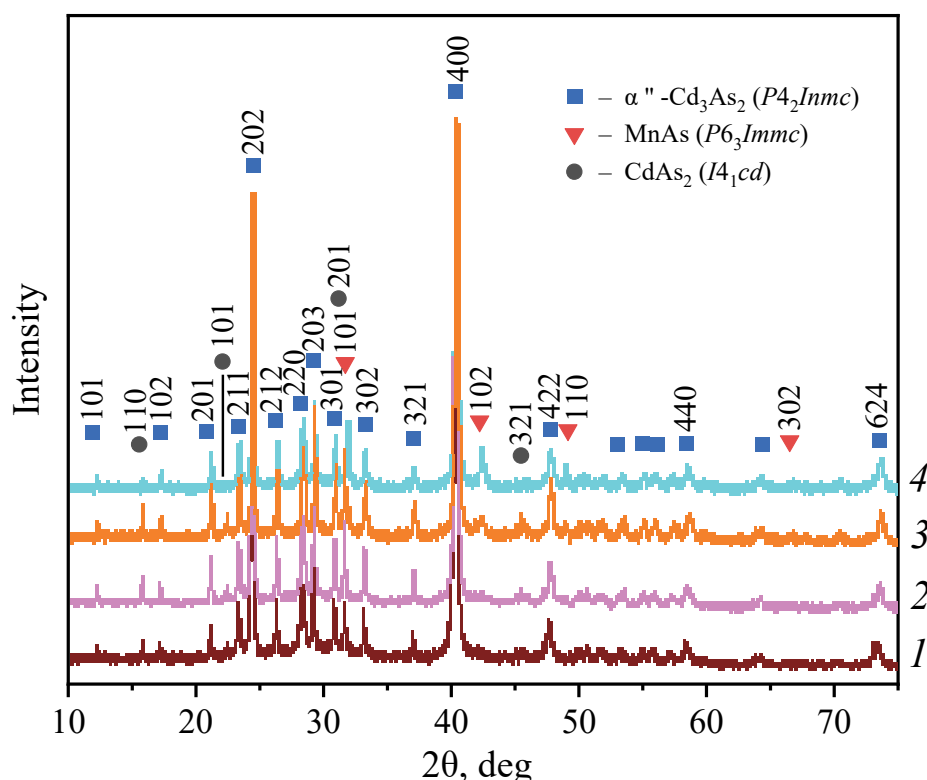


Таблица 1

Состав синтезированных образцов системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  [22]

$n, \text{mol\% MnAs}$	Элементный состав образцов по результатам ЭДРС, at%		
	Cd	As	Mn
10	58.7	39.9	1.4
20	51.3	41.4	7.3
30	50.3	41.5	8.2
44.7	48.6	40.0	11.4

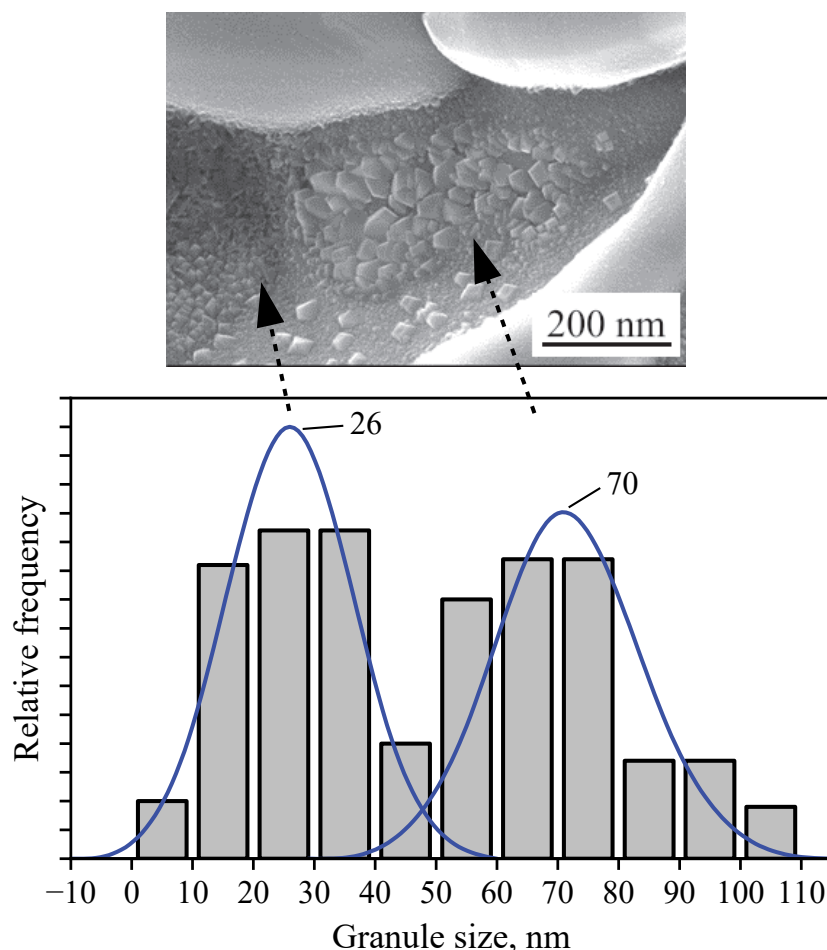
На рис. 2 представлены рентгенограммы синтезированных образцов. При расшифровке пиков установлено, что рентгенограммы содержали две основные фазы: тетрагональную  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и гексагональную  $\text{MnAs}$ . Кроме того, было отмечено незначительное количество фазы  $\text{CdAs}_2$ . Очевидно, что исследование механизмов электронного транспорта в таких системах в зависимости от их морфологии, размеров гранул, давления, магнитного поля и температуры имеет первостепенное значение.



**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ : 1 –  $n = 10$ , 2 – 20, 3 – 30, 4 – 44.7

Проанализировав характерные размеры нанокластеров  $\text{MnAs}$  в  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ , наблюдали «двугорбое» (бимодальное) распределение частиц по размерам: характерные диаметры нанокластеров

составляют 20–30 и 50–90 nm (рис. 3). Наиболее вероятно, что частицы с размерами более 50 nm могут находиться не в объеме материала, а в приповерхностных областях, поскольку обратное привело бы к существенному повышению энергий деформации как самой матрицы, так и нанообразований [23].



**Рис. 3.** Распределение нанокластеров MnAs по размерам в композите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  и пример одного из СЭМ-изображений скола образца

Исходя из этого, можно ожидать, что объемные физические свойства композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  могут определяться свойствами нанокластеров MnAs с размерами 20–30 nm. Ранее о размерах нанокластеров порядка 30–50 nm сообщалось для материала  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 80 \text{ mol\% MnAs}$ , размеры их оценивали с помощью формулы Дебая–Шеррера [21].

Таким образом, материалы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  представляют собой гранулированные структуры, состоящие из наноразмерных ферромагнитных гранул MnAs (размеры которых уменьшаются при уменьшении  $n$ , что согласуется с выводами [22]), хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

## 1.2. Исследование удельного электросопротивления, эффекта Холла, магнитосопротивления и намагниченности при высоких давлениях до 9 GPa

Экспериментальные исследования транспортных, магнитных и магнито-транспортных свойств материалов при высоких давлениях до 9 GPa проводили с использованием аппарата высокого давления типа «тороид». Схематическое изображение камеры, ячейки высокого давления и общие методики проведения эксперимента подробно описаны в [23,24].

В качестве рабочей ячейки использовали тефлоновую капсулу с рабочим объемом  $\sim 80 \text{ mm}^3$  и 8 электровводами. Непроводящую жидкость смеси этанол–метанол 4:1 применяли в качестве среды, передающей давление. Образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами  $3 \times 1.0 \times 1.0 \text{ mm}$ . Измерения осуществляли при двух противоположных направлениях тока и поля.

Удельное сопротивление образца определяли по формуле

$$\rho = \frac{V_x ab}{Il}, \quad (1)$$

где  $V_x$  – измеряемое напряжение;  $a$ ,  $b$  – соответственно ширина и толщина образца;  $I$  – ток на образце;  $l$  – расстояние между зондами.

Эффект Холла  $R_x$  исследовали методом постоянного тока  $I$  и постоянного магнитного поля  $H$ . Величину поля  $H = 4 \text{ kOe}$  генерировали катушкой. Вклад посторонних поперечных ЭДС в измеряемую ЭДС Холла  $V_x$  уменьшали усреднением результатов измерений общего поперечного напряжения для двух направлений тока  $I_x$  и двух направлений поля  $H_z$ :

$$V_x = \frac{+V_{I^+B^+} - V_{I^-B^+} + V_{I^-B^-} - V_{I^+B^-}}{4}, \quad (2)$$

$$R_H = \frac{V_x d}{IH}, \quad (3)$$

где  $d$  – толщина образца. Величину  $R_H$  с хорошей точностью можно считать константой материала. Она определяется концентрацией и подвижностью электронов и дырок в веществе. Когда носителями тока являются свободные электроны,  $R_H = 1/ne$ , где  $n$  – концентрация электронов,  $e$  – заряд электрона.

Измерение изотермической намагниченности под давлением осуществляли индукционным методом: образец цилиндрической формы (длина  $\sim 3.5 \text{ mm}$ , диаметр  $\sim 1.2 \text{ mm}$ ) помещали в две индуктивно связанные катушки с максимальным числом витков  $n = 10$ . Абсолютная погрешность измерений не превышала 5%.

### 1.3. Исследование сопротивления, магнитосопротивления и термоЭДС при высоких давлениях до 50 GPa

Изучение намагниченности и магнитной восприимчивости, а также экспериментальные исследования транспортных, магнитных и магнито-транспортных свойств композитов при более высоких (до 50 GPa) давлениях проводили на кафедре низких температур в Уральском федеральном университете имени первого президента России Б.Н. Ельцина под руководством Н.В. Мельниковой и А.Н. Бабушкина.

Для создания квазигидростатических давлений использовали камеру высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа закругленный конус–плоскость. Принцип создания давлений до 50 GPa, технические характеристики и градуировка КВД детально описаны в работах [25–27]. Используемое оборудование позволяет измерять электрические характеристики материала непосредственно в процессе деформаций при приложении высоких давлений. В связи с особенностями КВД минимальное давление, при котором возможно измерение электрофизических характеристик сжимаемых образцов, не может быть меньше 15 GPa. Кроме того, при смене (возрастании или снижении) давления требуется некоторое время для установления значения электросопротивления, не изменяющегося во времени. Толщина образцов при сжатии составляла  $\sim 15 \text{ }\mu\text{m}$ , диаметр образца в КВД  $\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ .

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

$$\text{MR} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (4)$$

где  $R(B)$  – электросопротивление в поперечном магнитном поле с индукцией  $B$ ;  $R(0)$  – электросопротивление в отсутствие магнитного поля.

При измерении термоЭДС для создания температурного градиента одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя медными термопарами. Коэффициент Зеебека  $S$  вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (термоЭДС) через медные ветви термопар:

$$S = S_{\text{Cu}} + \frac{U_{12}}{T_1 - T_2}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{Cu}}$  – абсолютная термоЭДС меди ( $1.8 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ );  $U_{12}$  – падение напряжения на образце при разности температур  $T_1$  и  $T_2$ ;  $T_1$ ,  $T_2$  – температуры соответственно нагретого и холодного концов образца. При некоторых фиксированных значениях давления проводили измерения зависимостей термоЭДС

от времени для оценки роли релаксационных эффектов, обусловленных пластической деформацией материалов.

#### 1.4. Измерения вольт-амперных характеристик и термоЭДС композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ в широкой области температур

Исследования магнитотранспортных свойств композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  в диапазоне температур  $T \approx 4\text{--}300 \text{ K}$  и полей  $H \approx 0\text{--}8 \text{ T}$  были выполнены в Институте физики ДФИЦ РАН в лаборатории физики низких температур и магнетизма под руководством А.М. Алиева. Полевые и температурные зависимости электросопротивления определяли стандартным четырехзондовым методом на образцах электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда  $1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , подвижностью  $4.9 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  и удельным сопротивлением  $7.7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Измерение ВАХ и термоЭДС композита с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  в интервале температур  $T \approx 77\text{--}500 \text{ K}$  при атмосферном давлении проводили в лаборатории физики полупроводников под руководством М.М. Гаджиалиева в Институте физики ДФИЦ РАН.

При определении температурных зависимостей термоэлектрического напряжения образец с контактами вдоль него помещали в герметически плотную камеру, заполненную газообразным гелием. Вначале камеру опускали в сосуд с жидким азотом для измерения термоЭДС и ВАХ при температурах  $77\text{--}300 \text{ K}$ , а затем помещали в термостат для измерений в области  $300\text{--}400 \text{ K}$ . Электродвижущую силу на образце и показания медь-константановых термопар определяли потенциометром Ш-300. При измерении ВАХ в зависимости от температуры напряжение и ток снимали с помощью прибора Kettley-2000.

## 2. Результаты и обсуждения

Исследованные нами композиты на основе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  представляют собой смесь двух фаз с четко выраженной границей раздела между ними (см. рис. 1) и обладают комплексом свойств, отличающихся от свойств каждой из отдельно взятых компонент (табл. 2).

Таблица 2

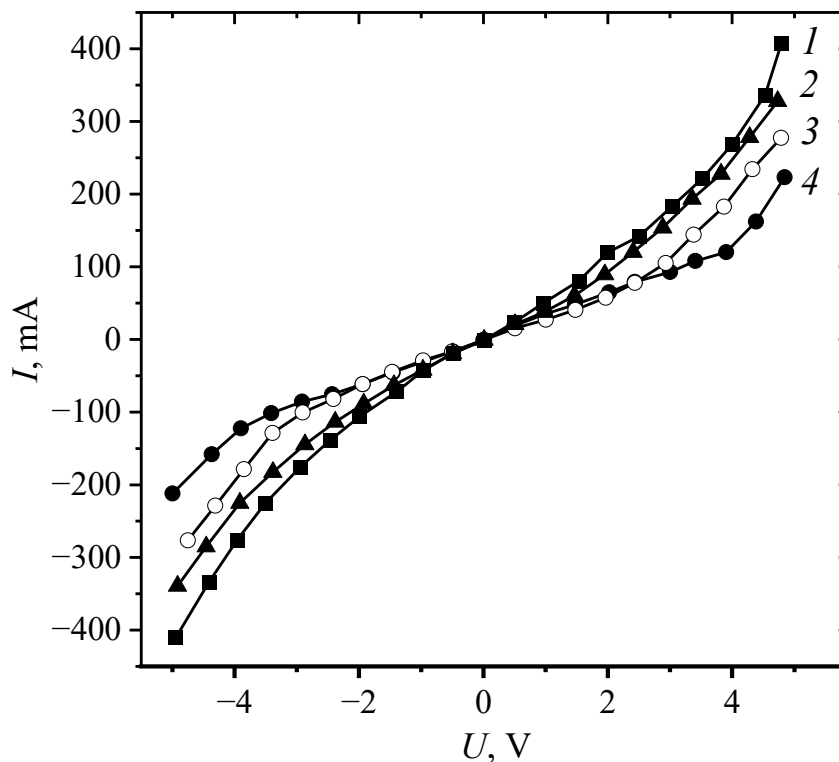
Параметры исследованных образцов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$

$n, \text{ mol\% MnAs}$	Концентрация носителя заряда, $\text{cm}^{-3}$	Подвижность носителей заряда $\mu, \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (300 K)	Удельное сопротивление образца $\rho, \Omega \cdot \text{cm}$
20	$1.7 \cdot 10^{19}$	4935	$7.7 \cdot 10^{-5}$
30	$5.6 \cdot 10^{18}$	35432	$9.0 \cdot 10^{-5}$
44.7	$1.25 \cdot 10^{18}$	40127	$1.9 \cdot 10^{-4}$

### 2.1. Температурные зависимости электрических свойств композитов при атмосферном давлении

Температурное поведение электросопротивления композитов носит слабый металлический или полупроводниковый характер [21]. Исследование ВАХ композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  в области температур 77–372 К показало (рис. 4), что эти характеристики симметричны при смене прикладываемого напряжения при фиксированной температуре из указанного интервала [28].

При увеличении температуры наблюдаются отклонение от омичности при определенном пороговом значении напряжения и уменьшение участка омичности, что обусловлено увеличением вероятности пробоя при высоких температурах. Измеренные ВАХ соответствуют протеканию тока по схеме металл–полупроводник–металл и проявляют зависимости, характерные для двухбарьерных структур. Это свидетельствует о наличии барьеров типа Шоттки в области контакта гранул  $\text{MnAs}$  с прослойкой из матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  при различных температурах  $T$ , К: 1 – 77, 2 – 173, 3 – 273, 4 – 373 [28]

Зависимость термоЭДС образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  от температуры, измеренная в интервале 100–500 К, представлена на рис. 5. Как видно, с повышением температуры термоЭДС растет. Согласно теории в «квазиметаллической» области температур 100–300 К термоЭДС прямо пропорциональна температуре  $S \sim T$ , что согласуется с

диффузионным характером переноса и упругим рассеянием электронов проводимости. Отметим, что значения термоЭДС у исследуемого нанокompозита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  меньше, чем у объемного материала  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [7]. Следует также отметить, что экстраполяция температурной зависимости термоЭДС к абсолютному нулю не дает значение  $S(T_0) = 0$ . По всей вероятности, это указывает на то, что в области низких температур  $T < 100 \text{ K}$  играет роль другой дополнительный механизм проводимости. При дальнейшем росте температуры от 300 до 500 K термоЭДС увеличивается с большей скоростью, чем в интервале 100–300 K. Характер дальнейшего роста термоЭДС с повышением температуры от 300 до 500 K определяется сменой механизма проводимости. Наблюдаемое увеличение термоЭДС в этом интервале температур, возможно, обусловлено рассеянием на нанонеоднородностях либо изменением особенностей механизма рассеяния электронов проводимости на границе между немагнитными и теперь уже не ферромагнитными, а парамагнитными областями MnAs в гранулированной структуре.

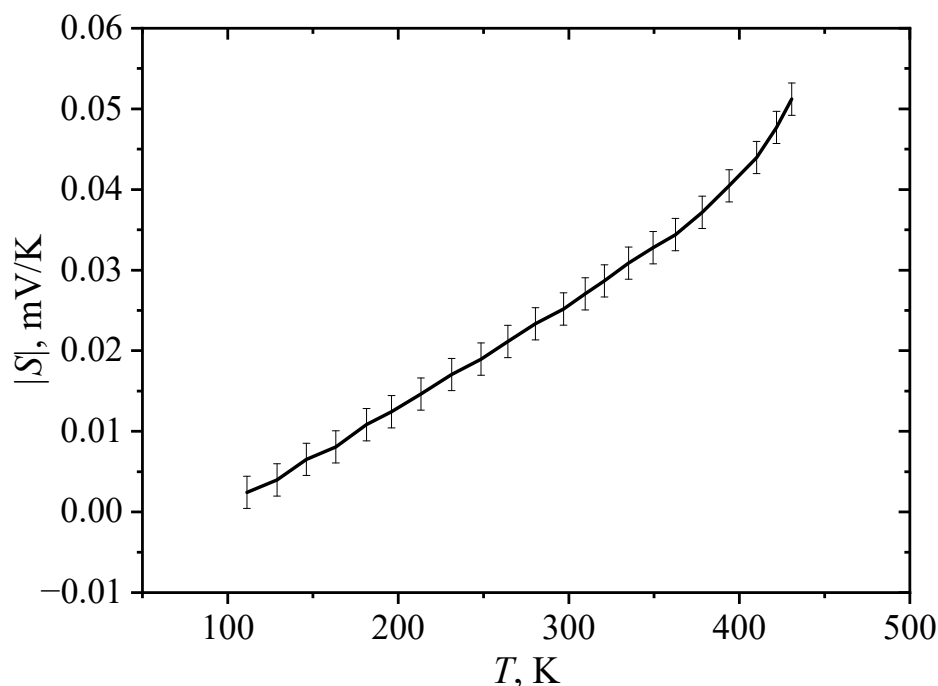


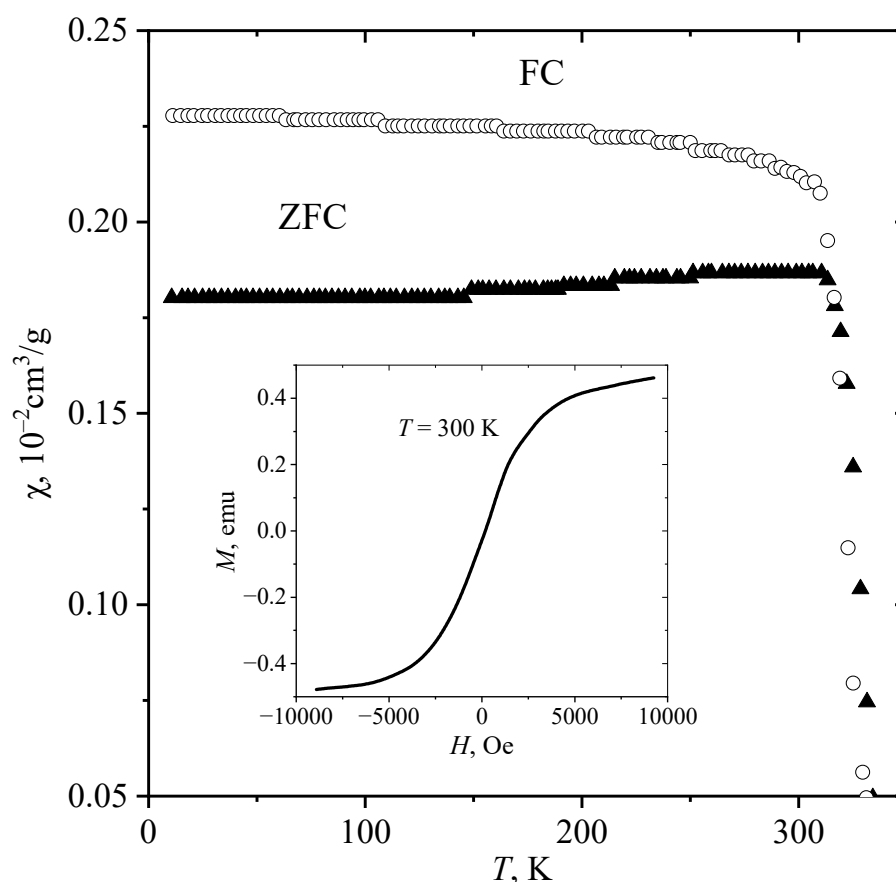
Рис. 5. Температурная зависимость термоЭДС при атмосферном давлении

## 2.2. Магнитная восприимчивость и электросопротивление $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{--MnAs}$ в интервале температур 10–350 K

На рис. 6 представлены зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ , охлажденного в магнитном поле 100 Oe (FC) и без магнитного поля (ZFC), на вставке – зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля.

Видно, что при увеличении температуры наблюдается резкое уменьшение магнитной восприимчивости материала при  $T \sim 310$  К, что объясняется переходом из ферро- в парамагнитное состояние.

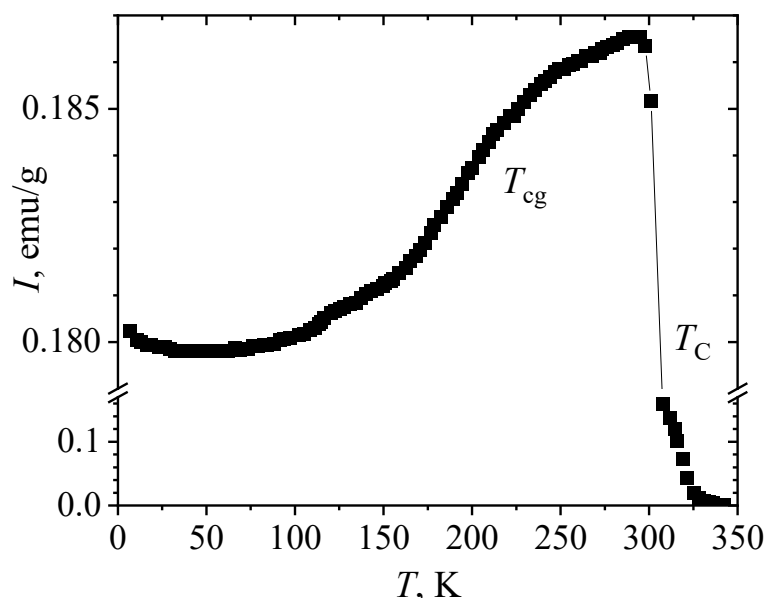
Температура Кюри  $T_C$  композита, оцененная по точке перегиба кривой  $\chi(T)$  (где  $\partial^2\chi/\partial T^2 = 0$ ), полученной при постоянной напряженности магнитного поля 100 Ое, составляет 325 К. Эта величина согласуется с данными, полученными ранее для композитов с другим содержанием MnAs [21], и близка к соответствующей температуре для MnAs (318 К). Для композита характерна малая ( $\sim 10$  Ое) величина коэрцитивной силы, что также согласуется с малыми размерами включений MnAs.



**Рис. 6.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ , охлажденного в магнитном поле 100 Ое (FC) и без магнитного поля (ZFC). На вставке – зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля [29]

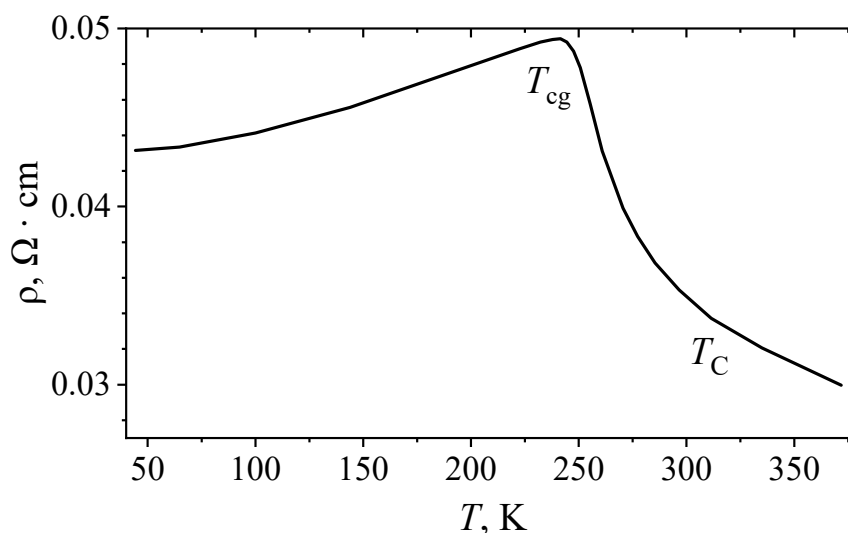
При анализе поведения кривой ZFC на рис. 6 установлена особенность – при уменьшении температуры от 280 до 50 К наблюдается снижение величин восприимчивости и намагниченности примерно на 3.3% при изменении температуры (рис. 7). Наиболее быстрое снижение магнитной восприимчивости при уменьшении температуры заметно, начиная с 240 К.





**Рис. 7.** Масштабированный фрагмент изображения графика температурной зависимости удельной намагниченности  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  в области температур 10–350 К. Точка Кюри  $T_C = 325 \text{ К}$  соответствует точке перегиба кривой ( $\partial^2 I(T)/\partial T^2 = 0$ ) [29]

Учитывая эту особенность и результаты исследования температурной зависимости электросопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  (рис. 8), можно предположить наличие в изучаемом материале на мезоскопическом уровне состояния, аналогичного спиновому стеклу, при температурах ниже 240 К [29]. Электросопротивление композита при таких температурах имеет металлический характер, выше – полупроводниковый.



**Рис. 8.** Температурная зависимость удельного электросопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ . Критическая температура кластерного стекла  $T_{cg} = 240 \text{ К}$ , точка Кюри  $T_C = 325 \text{ К}$  [29]

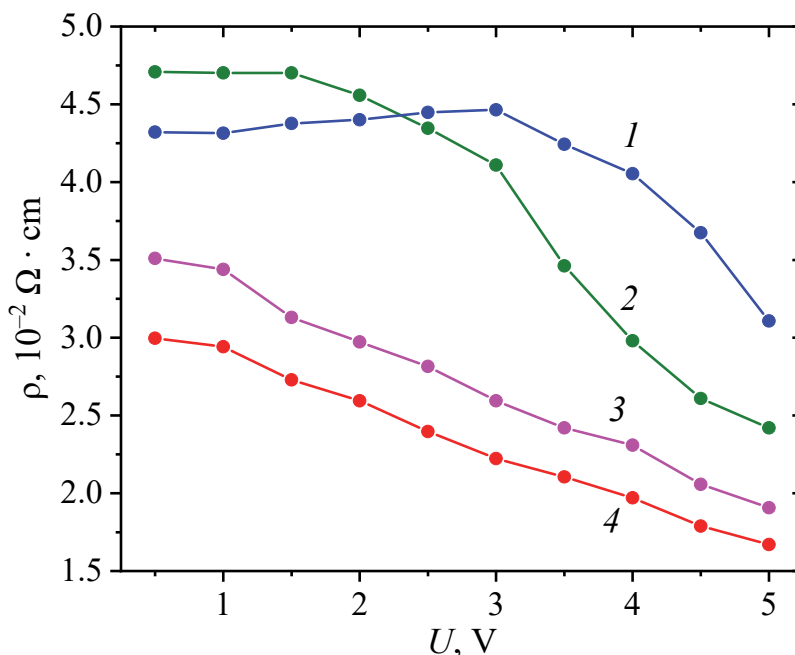
Такое поведение электросопротивления и намагниченности согласуется с микроструктурой образца, которая представляет собой эвтектический сплав не соприкасающихся друг с другом нанокластеров  $\text{MnAs}$ , внедрен-

ных в полупроводниковую матрицу  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . В наших исследованиях [18–23] было показано, что нанокластеры  $\text{MnAs}$  значительно влияют на резистивные свойства матрицы. Если бы существовала сколько-нибудь значительная перколяционная проводимость композита по наногранулам  $\text{MnAs}$ , то металлический характер проводимости наблюдался бы вплоть до температуры Кюри, которая для  $\text{MnAs}$  составляет 318 К, или температуры Кюри композита (325 К).

Помочь в объяснении наблюдаемого явления может представление о коллективном поведении ферромагнитных нанокластеров  $\text{MnAs}$  и применение модели двойного обмена по Зинеру в нанокompозитной системе  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  [29]. Двойной обмен Зинера – один из видов косвенного обменного взаимодействия в магнетиках, обладающих металлической проводимостью, с локализованными спинами электронов ионного остова и подвижными электронами внешних оболочек атомов. В случае исследуемых материалов можно считать, что в макроскопическом аналоге двойного обмена вместо магнитоактивных катионов выступает мезоскопический кластер  $\text{MnAs}$ , а в качестве среды, передающей заряд и спин электрона, вместо аниона кислорода  $\text{O}^{2-}$  выступает дираковский полуметалл  $\text{Cd}_3\text{As}_2$   $n$ -типа (как, например, в случае манганатов).

Не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие между нанокластерами  $\text{MnAs}$ , но и вызванная их намагниченностью спиновая поляризация тока способствуют ферромагнитному упорядочению нанокластеров  $\text{MnAs}$ . Обычно при таких условиях намагниченность возрастает с понижением температуры вследствие уменьшения разупорядочивающего действия температуры. В наблюдаемом же случае с понижением температуры концентрация собственных носителей в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  уменьшается, что приводит к снижению спин-поляризованного тока между нанокластерами  $\text{MnAs}$  и аномальному понижению намагниченности (в ферромагнитном состоянии). В исследуемых композитах наибольшая скорость уменьшения намагниченности наблюдалась при температуре ниже  $\sim 240 \text{ K}$ . Если проводить аналогию с микроскопической системой, то точка Кюри (или температура перехода в состояние спинового стекла  $T_{\text{sg}}$ ) в микроскопической системе с двойным обменом подобна точке кластерного стекла  $T_{\text{cg}}$  (см. рис. 7 и 8) «мезоскопической» системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  [29].

Для выявления возможного вклада в электрическую проводимость спиновой поляризации носителей тока нами были проведены измерения изотермических зависимостей электросопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  от приложенного напряжения при температурах как ниже  $T_{\text{cg}} = 241 \text{ K}$  (а именно при 77.8 и 172 К), так и выше нее (при 273.15 и 373.15 К) (рис. 9). В отсутствие спиновой поляризации носителей заряда в исследованном образце ток пропорционален приложенному напряжению и выполняется закон Ома (см. рис. 4) – электросопротивление постоянно, однако оно зависит от напряжения (рис. 9).



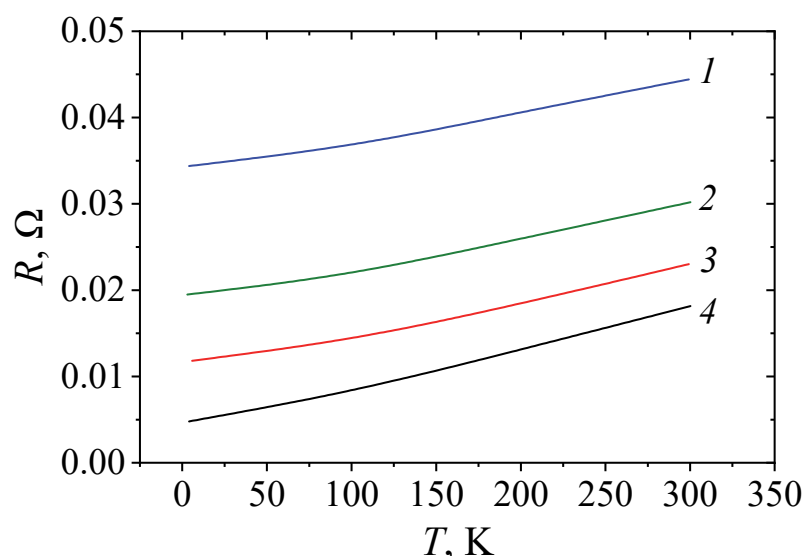
**Рис. 9.** Изотермические зависимости электросопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  от напряжения в ферромагнитном (кривые 1, 2) и парамагнитном (кривые 3, 4) состояниях при различных температурах  $T$ , К: 1 – 77, 2 – 172, 3 – 273.15, 4 – 373.15 [29]

В состоянии кластерного стекла при  $T < T_{\text{cg}}$  сопротивление падает нелинейно и резко. При этом его относительное изменение при 172 К значительно (в 2.2 и 1.3 раза) выше, чем при азотной температуре. То, что начало зависимости при 172 К выше, чем при 77 К, объяснимо «металлическим» характером проводимости в состоянии кластерного стекла, т.е. при  $T < T_{\text{cg}}$ .

При  $T = 273.15$  и 373.15 К электросопротивление понижается линейно, причем с почти одинаковыми наклонами прямых. При температурах выше  $T_{\text{cg}}$  начинает проявляться температурное разупорядочение направлений намагниченностей нанокластеров MnAs, поэтому спиновая поляризация проявляется слабее. Поведение электросопротивления сменяется на полупроводниковое, при котором с ростом температуры сопротивление понижается. Вот почему на рис. 9 зависимость при 373.15 К расположена ниже, чем зависимость при 273.15 К.

Уменьшение электросопротивления с увеличением приложенного напряжения объясняется усилением спиновой поляризации с ростом тока: чем больше спин-поляризованных электронов проникает из нанокластеров MnAs во вмещающую их матрицу  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , тем сильнее они поляризуют собственные электроны этой матрицы. В результате ток увеличивается, поскольку электронам нет необходимости затрачивать энергию на переворот спина, как происходит в том случае, когда его направление не совпадает с намагниченностью соседних нанокластеров MnAs. Подтверждается это зависимостями электросопротивления от магнитного поля на рис. 10. Как видно из рисунка, при температуре 300 К (т.е. вблизи  $T_{\text{C}}$ ) электросопротивление практически линейно падает с увеличением магнитного поля. Это указывает

на то, что упорядочение магнитным полем направлений намагниченностей нанокластеров MnAs благоприятствует протеканию электрического тока спин-поляризованных электронов между ними.



**Рис. 10.** Зависимость сопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  в интервалах температур от 4 до 300 К и в магнитных полях  $H$ , Т: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 8 [44]

Отдельного рассмотрения требует изотермическая зависимость электросопротивления от напряжения при 373.15 К, так как она наблюдается, когда значительная доля нанокластеров MnAs уже парамагнитны: точка Кюри нанокластеров MnAs в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$   $T_C = 325$  К. Тем не менее и в этом случае имеет место влияние спиновой поляризации. Возможно, что такое поведение обусловлено существованием некоторой концентрации ферромагнитных нанокластеров MnAs и при температурах выше точки Кюри, как это наблюдалось в манганитах [30]. Действительно, из рис. 7 видно, что даже при 350 К имеется некоторая отличная от нуля намагниченность, которая благодаря спин-поляризованному току, наведенному внешним электрическим полем, увеличивается и достигает температуры даже выше, чем 373.15 К.

Кроме того, благодаря термодинамическим флуктуациям и мезоскопическим структурным неоднородностям (например, различным размерам нанокластеров и, следовательно, различным сжимающим их упругим силам со стороны матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ) мезоскопические ферромагнитные состояния могут существовать при температурах, значительно превышающих точку Кюри в парамагнитном состоянии. Такое поведение присуще комплексным соединениям переходных элементов: тройным сплавам, к которым относится и  $\text{Cd}_{48.6}\text{Mn}_{11.4}\text{As}_{40}$ , а также тройным оксидам – манганитам, никелатам, кобальтитами и т.п. Что касается влияния «материнской породы» на содержащиеся в ней ферромагнитные включения, заметим, что для MnAs внутри  $\text{Cd}_3\text{As}_2$   $T_C = 325$  К, тогда как для MnAs в свободном виде  $T_C = 318$  К [31,32]. Иными

словами, матрица  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , всесторонне сжимая нанокластеры  $\text{MnAs}$ , повышает их точку Кюри на целых 7 К. Это дает дополнительное технологическое преимущество наноккомпозитам, которое заключается в том, что, подбирая соответствующую матрицу, можно управлять магнитными характеристиками ее содержимого.

Возможно также, что и сама матрица  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  проявляет магнитные свойства. С этой точки зрения наши результаты согласуются с тем, что в некоторых композитах на основе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  достоверно установлено наличие двойного обмена и соответствующего ферромагнитного поведения [21,33]. Спин-поляризованный ток наблюдался в магнитных сэндвич-структурах [34–36], состоящих из слоев магнитного и немагнитного материалов примерно той же толщины, что и расстояние между кластерами  $\text{MnAs}$ . Эти исследования поддерживают представленное нами объяснение поведения электросопротивления в наноккомпозите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  спиновой поляризацией делокализованных электронов из нанокластеров  $\text{MnAs}$  собственными носителями тока в зоне проводимости  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

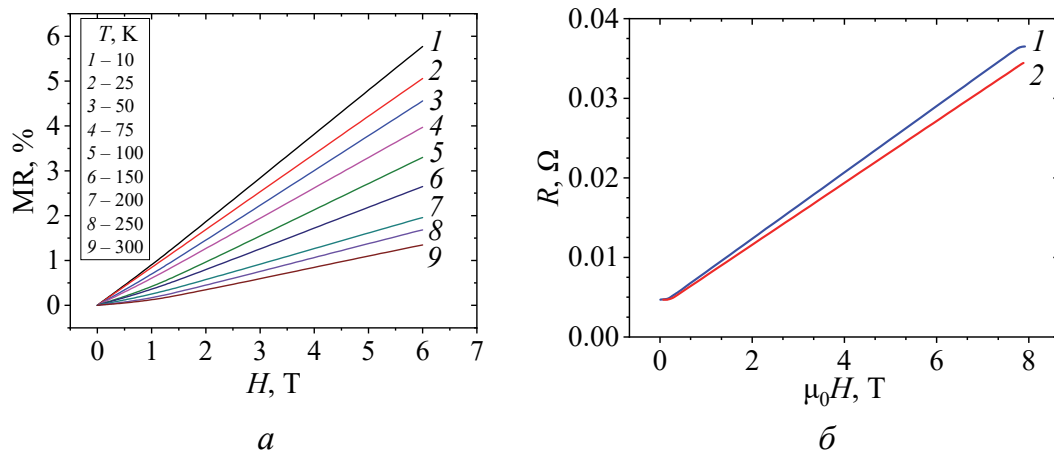
Низкая концентрация электронов в матрице сэндвич-структурах  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , в особенности при низких ( $T < T_{\text{cg}}$ ) температурах, не позволяет привлечь механизм обменного взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуйи–Йосиды (РККИ-механизм) для объяснения наблюдаемого эффекта спиновой поляризации электрического тока в наноккомпозите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  изначальной РККИ-поляризацией магнитными моментами кластеров  $\text{MnAs}$  носителей тока в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

На рис. 10 представлены температурные зависимости удельного сопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  в интервалах температур от 4 до 300 К и магнитных полей 0–8 Т при перпендикулярной направленности электрического и магнитных полей. С ростом температуры и величины магнитного поля наблюдается увеличение удельного сопротивления, что свидетельствует как о металлическом характере проводимости, так и о положительном магнитосопротивлении во всех исследованных диапазонах температур и магнитных полей.

Магнитополевые зависимости сопротивления при 4 К представлены в двух направлениях (рис. 11,а), когда вектор магнитного поля перпендикулярен и параллелен вектору электрического поля. Отличия в магнитополевых зависимостях сопротивления от направления полей указывают на наличие анизотропного магниторезистивного эффекта, характерного для ферромагнетиков. Эффект подавляется воздействием силы Лоренца, приводящей к появлению положительного магнитосопротивления, что подтверждают магнитополевые зависимости, измеренные в диапазонах магнитных полей 0–8 Т и температур 10–300 К, при перпендикулярной направленности векторов магнитного и электрического полей (рис. 11,б). Следует отметить линейный характер изменения сопротивления в зависимости от температуры (см. рис. 10) и магнитного поля (рис. 11), что может представлять практический интерес при использова-

нии композитов системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{--MnAs}$  как сенсоров температуры и магнитных полей.

Таким образом, температурные (см. рис. 10) и магнитопольевые (рис. 11) зависимости свидетельствуют о наличии фазы дираковского топологического полуметалла  $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2$  и присутствии ферромагнитных фаз MnAs.



**Рис. 11.** Магнитопольевые зависимости сопротивления композита  $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  [44]: *a* – в диапазоне температур 10–300 К,  $H \perp I$ ; *б* – при  $T = 4 \text{ К}$  в условиях  $H \parallel I$  (кривая 1) и  $H \perp I$  (кривая 2)

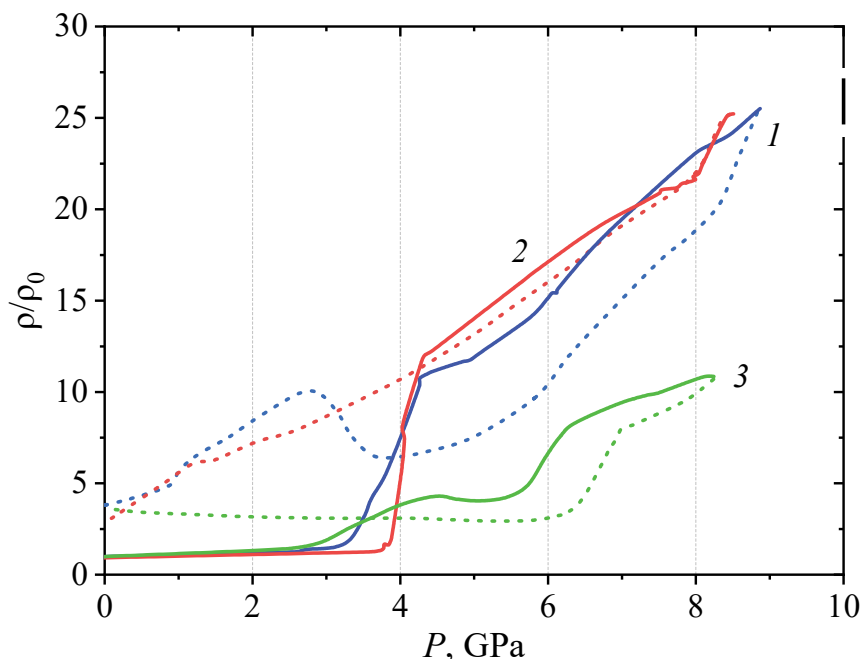
### 2.3. Электро- и магнитосопротивление композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ при высоких давлениях

Электрические свойства композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  зависят от размеров гранул и плотности их упаковки. Если средняя плотность частиц мала, то проводимость такой среды будет весьма низкой. При большой плотности, когда значительное число частиц соприкасаются друг с другом, в структуре могут образоваться достаточно протяженные кластеры, и проводимость такой структуры будет иметь сложный характер, обусловленный проводимостью переходного слоя между гранулами MnAs и  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Вероятность туннелирования зависит от размеров гранул, высоты, ширины и формы туннельных барьеров, температуры среды.

Исследованные нами образцы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  были неоднородными и содержали дефекты. С ростом давления изменялось их структурное состояние, связанное с дальнейшим расслоением фаз и изменениями полупроводниковой матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Результаты исследований удельного электросопротивления при подъеме и сбросе давления приведены на рис. 12. Представленные зависимости  $\rho(P)$  для образцов с  $n = 20$  и  $30 \text{ mol\% MnAs}$  имеют сходную картину: при подъеме давления соответственно до  $P \approx 2.8 \text{ GPa}$  и  $P = 3.7 \text{ GPa}$  удельное электросопротивление практически не изменяется. Затем оно начинает резко (приблизительно в 12 раз) расти, достигая в диапазоне измерений своего максимума соответственно при  $P = 4.2 \text{ GPa}$  и  $P = 4.3 \text{ GPa}$ . При сбросе давления удельное электросопротивление обоих образцов падает

с различными барическими коэффициентами с тем отличием, что в первом образце ( $n = 20$ ) при  $P = 3.7$  GPa наблюдается локальный максимум  $\rho$ , а во втором ( $n = 30$ ) – такой переход отсутствует.

В образце с наибольшим содержанием MnAs ( $n = 44.7$  mol %) удельное электросопротивление с повышением давления немонотонно растет и при  $P = 4.4$  GPa достигает максимума в диапазоне измерений.



**Рис. 12.** Барические зависимости приведенного к атмосферному давлению удельного электросопротивления (при подъеме и сбросе давления)  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs [45]: 1 –  $n = 20$ , 2 – 30, 3 – 44.7

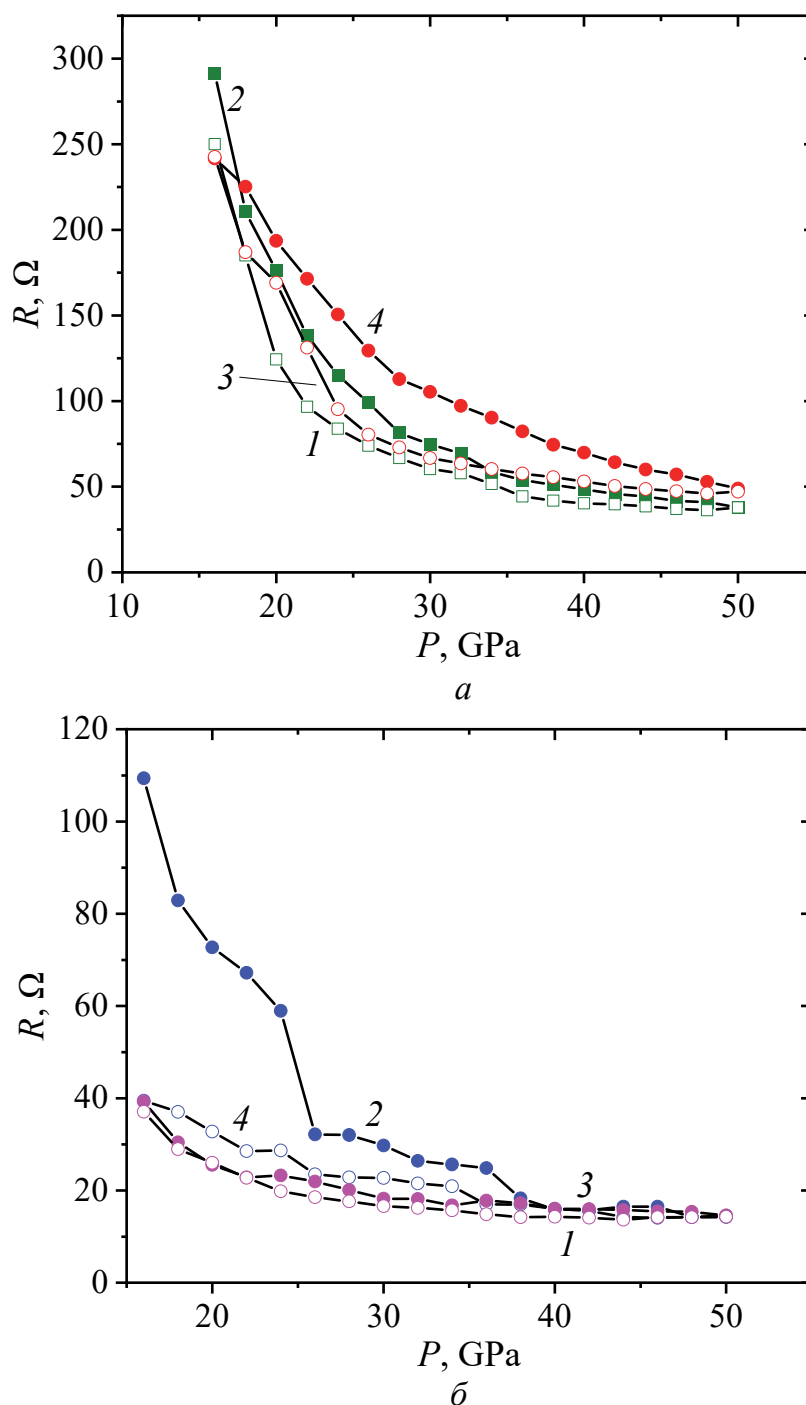
Как видно из рис. 12, с падением давления удельное электросопротивление образцов с различным содержанием MnAs растет различными темпами. В области  $P = 4.2\text{--}4.4$  GPa наблюдается обратимый структурный фазовый переход, что подтверждается наличием гистерезиса.

Расхождение в величинах электросопротивления до и после приложения давления может быть связано со структурой композита или с тем, что при  $P > 8$  GPa имеет место второй фазовый переход. Можно предположить, что в  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs под воздействием высокого давления в окрестности  $P = 4.2\text{--}4.4$  GPa наблюдается результат совмещенных фазовых переходов: 1) структурного фазового перехода в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (переход от тетрагональной к моноклинной структуре в окрестности 3.5 GPa [8,42]) и 2) спин-переориентационного магнитного фазового перехода в MnAs (при  $P \sim 3.8$  GPa,  $T \sim 110$  K [9]).

Эти переходы оказывают влияние на транспорт носителей и магнитосопротивление композитов. Исследования барических зависимостей электро- и магнитосопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs с  $n = 30$  и 44.7 при более высоких давлениях показали: существенное уменьшение сопротивления  $R$  при росте давления в области от 25 до 30 GPa и медленное или практически малое изменение величины  $R$  после 40 GPa (рис. 13),



формирование высоких значений отрицательного магнитосопротивления (ОМС) при увеличении давления и его малые (по модулю) значения при уменьшении давления до минимального в эксперименте (16 GPa).



**Рис. 13.** Барические зависимости электрического сопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 30$  (а) и  $44.7$  (б) при подъеме (кривые 1, 3) и сбросе (кривые 2, 4) давления [47]

Величина электросопротивления не возвращается к исходному значению (особенно это явно заметно для композита с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ ) (рис. 13, б) и испытывает гистерезис с центром петель при двух последо-



вательных циклах подъема и сброса давления при  $P \sim 25\text{--}33$  GPa (рис. 13,а). При уменьшении давления магнитосопротивление  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ , с учетом анализа его полевых зависимостей, имеет тенденцию к смене знака на положительный.

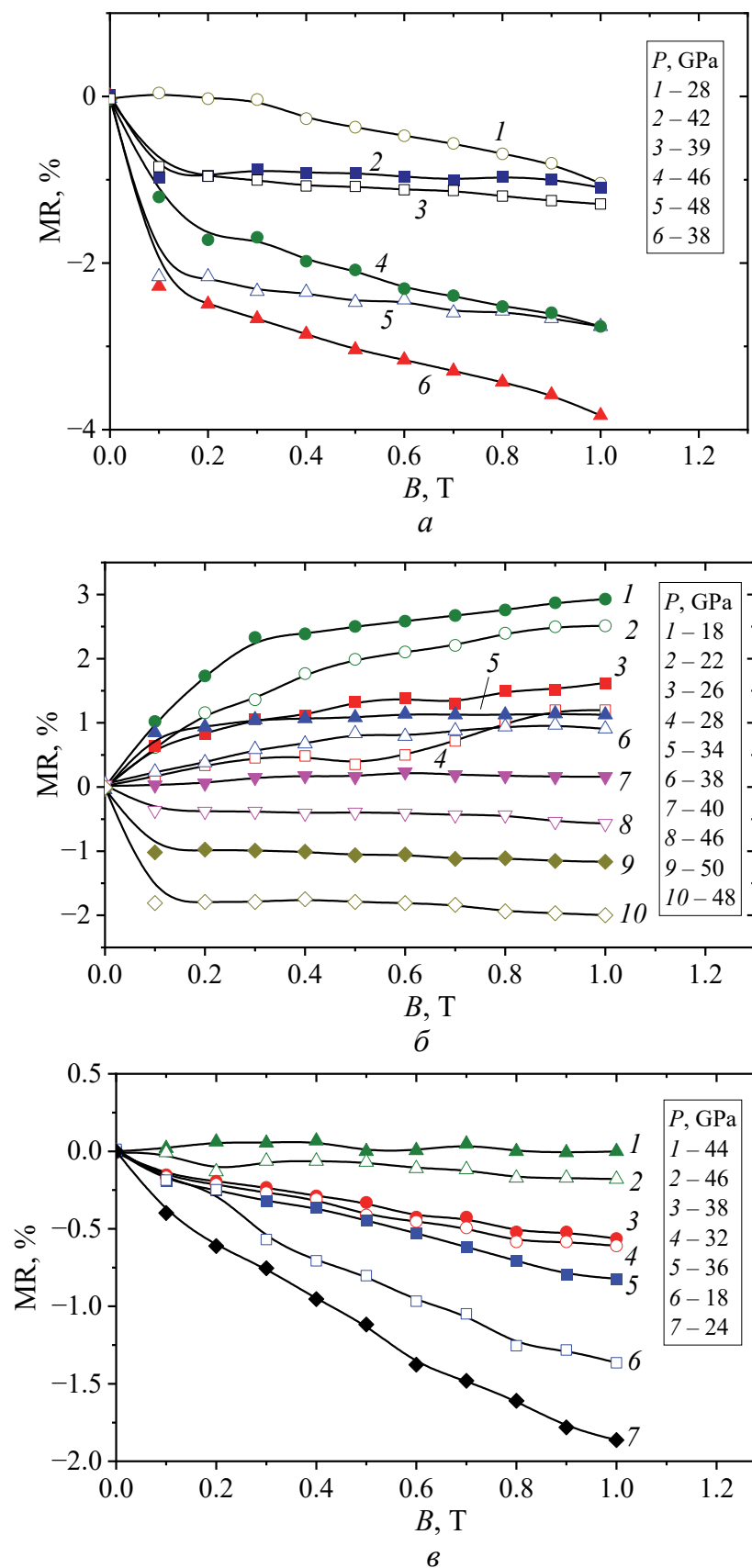
Таким образом, учитывая особенности поведения характеристик композитов при увеличении и последующем уменьшении давления и при исследовании нескольких таких циклов, можно предположить, что в материалах происходят необратимые или почти необратимые процессы. Объяснить эти особенности поведения изученных параметров можно наличием фазовых переходов, связанных с превращением в электронной подсистеме композитов [37].

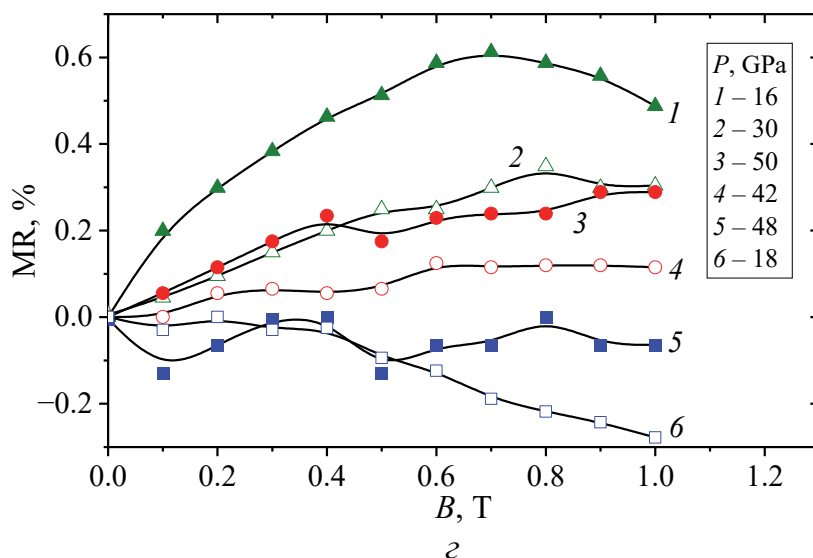
Следует обратить внимание на общую тенденцию формирования ОМС в  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  (т.е. уменьшения электросопротивления с увеличением индукции магнитного поля) при прямом ходе зависимости  $R(P)$  с ростом давления, начиная с 16 GPa.

На рис. 14 приведены полевые зависимости магнитосопротивления композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ , измеренные при комнатной температуре, при различных давлениях до 50 GPa и в магнитных полях до 1 Т. Как видно из рисунка, в композите с  $n = 30 \text{ mol\% MnAs}$  (рис. 14,а,б) при  $P = 16\text{--}24$  GPa и в композите с содержанием  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  (рис. 14,в,г) при  $P = 38\text{--}42$  GPa наблюдаются высокие значения MR – соответственно до 20 и 11%.

При дальнейшем увеличении давления магнитосопротивление композита с содержанием 30 mol% MnAs остается отрицательным вплоть до 50 GPa, а при постепенном уменьшении давления меняет знак на положительный и в окрестности 20 GPa проявляет экстремум, где  $\text{MR} \sim 5\%$  (рис. 14,б). Для композита с 44.7 mol% MnAs поведение MR характеризуется появлением его отрицательных значений, максимальных по модулю, при давлениях выше 38 GPa и малыми (близкими к нулевым) значениями MR – при уменьшении давления. В интервале давлений 28–48 GPa для композита с  $n = 30 \text{ mol\% MnAs}$ , а также в области 20–34 GPa и при  $P > 48$  GPa для композита с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  характерно наличие нескольких локальных экстремумов на кривых  $\text{MR}(P)$ . Причем наиболее ярко выраженные из этих локальных экстремумов проявляются в тех же самых или близких барических областях, соответствующих глобальным экстремумам на кривых  $\text{MR}(P)$  для материалов с другим содержанием MnAs. С ростом магнитного поля сопротивление композита с  $n = 80 \text{ mol\% MnAs}$  уменьшается как при низких температурах [29], так и при комнатной, что свидетельствует о спин-зависимых механизмах рассеяния и обменном взаимодействии магнитных нанокластеров композитов.

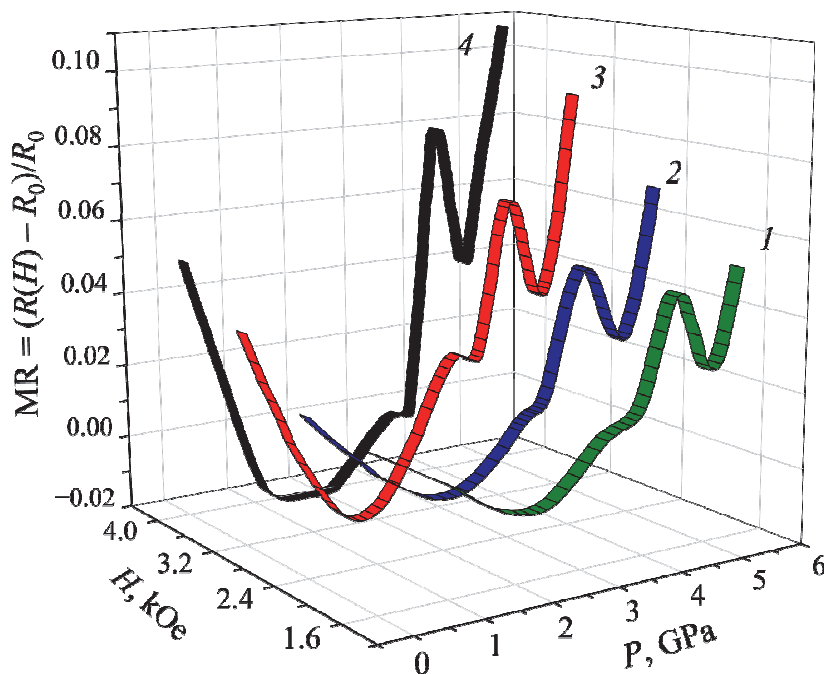
Уменьшение магнитосопротивления с увеличением индукции магнитного поля наблюдали и при исследовании электрических свойств композитов при гидростатических давлениях до 9 GPa, ОМС формировалось при  $P \sim 4$  GPa в композитах с  $n = 20, 30$  и 44.7 mol% MnAs.





**Рис. 14.** Зависимости от индукции магнитного поля магнитосопротивления композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 30$  (а, б) и  $n = 44.7$  (в, г) при некоторых фиксированных значениях давления в условиях его повышения (а, в) и понижения (б, г) [47]

На барических зависимостях магнитосопротивления для образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  (рис. 15) обнаружено проявление ОМС, максимальное значение которого (около 1%) наблюдается в интервале давлений 1–2.6 ГПа. Кроме наличия ОМС, в исследуемом материале ярко проявляются особенности поведения положительного магнитосопротивления: величина пика на барических зависимостях магнитосопротивления, наблюдаемого в окрестности 4.3 ГПа, растет с увеличением напряженности магнитного поля.



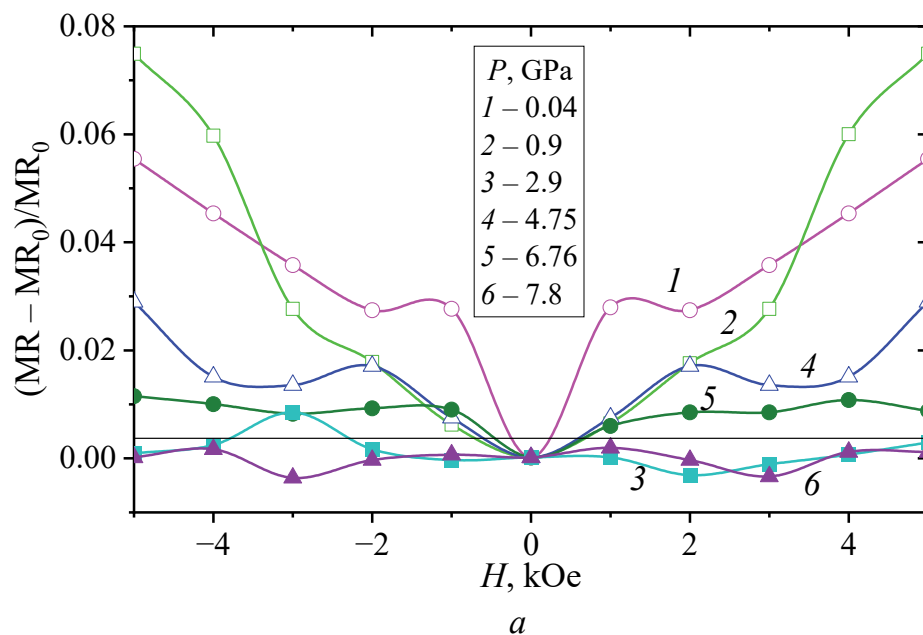
**Рис. 15.** Барические зависимости магнитосопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20 \text{ mol\% MnAs}$  при фиксированных значениях магнитного поля  $H$ , кОе: 1 – 4, 2 – 3.2, 3 – 2.4, 4 – 1.6 [19]

На магнитополевых зависимостях магнитосопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 44.7$  (рис. 16,а) и  $n = 30$  (рис. 16,б) при  $P = 4.3 \text{ GPa}$  обнаружен фазовый переход, значение которого на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется со значениями фазового перехода на кривых  $\rho(P)$  и  $R(P)$  (см. рис. 12, 18). Величина пика фазового перехода на барической зависимости приведенного магнитосопротивления растет с увеличением напряженности магнитного поля.

Исследования магнитосопротивления композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  ( $n = 20, 30, 44.7$ ) в области давлений до  $9 \text{ GPa}$  позволили обнаружить интервалы давлений, в которых проявляется ОМС. Так, в образцах с  $n = 20 \text{ mol\% MnAs}$  при  $P = 1\text{--}2.6 \text{ GPa}$  и с  $n = 30 \text{ mol\%}$  при  $P \approx 0.6 \text{ GPa}$  максимальное значение ОМС составляло  $\sim 1\%$ , в образце с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  при давлении  $\sim 7.8 \text{ GPa}$  наблюдалась область ОМС, которое в максимуме составляло  $0.36\%$  (рис. 16, 17).

Кроме ОМС в ряде изученных композитов установлено наличие особенностей поведения положительного магнитосопротивления в области давлений, соответствующих обнаруженным ранее фазовым переходам в полупроводниковой матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и в ферромагнитных гранулах  $\text{MnAs}$ .

При формировании ОМС в условиях высоких давлений заметную роль могут играть также уменьшение расстояний между магнитными моментами наногранул  $\text{MnAs}$  и проявления структурных изменений и свойств матрицы композита. Как известно, транспортные свойства в композитах определяются не только процессами переноса зарядов в самих гранулах, но и туннелированием носителей между ними. Если размеры магнитных доменов и гранул сопоставимы между собой, то в магнитном поле магнитные моменты гранул выстраиваются параллельно, вдоль поля, что приводит к меньшему рассеянию электронов проводимости и к проявлению ОМС.



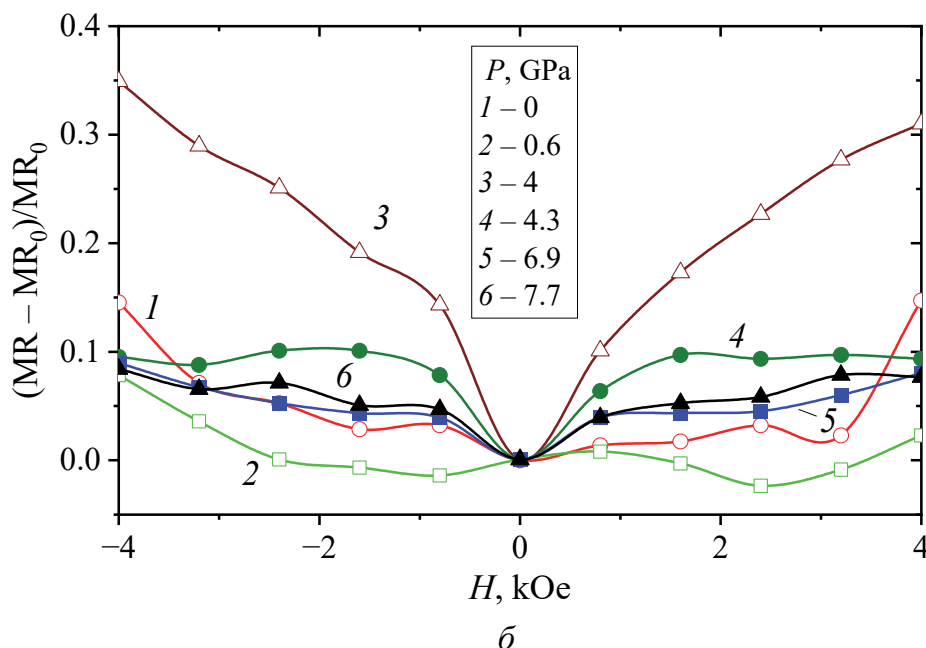


Рис. 16. Магнитолевые зависимости магнитосопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 44.7$  (а) и 30 (б) при фиксированных давлениях  $P$ , GPa [45]

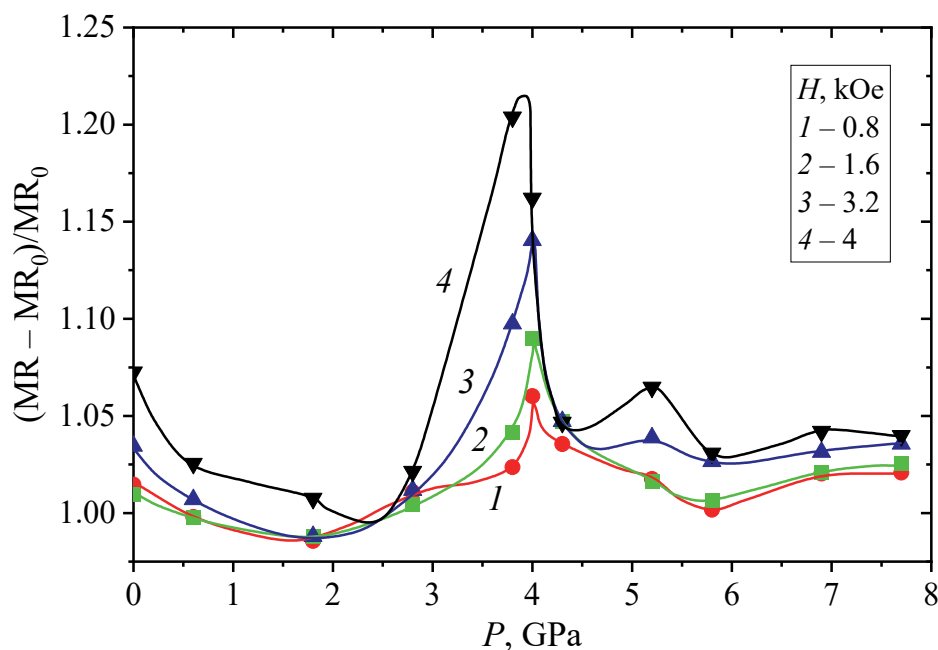


Рис. 17. Барические зависимости магнитосопротивления при фиксированном поле в  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30 \text{ mol\% MnAs}$  [19]

Туннельное сопротивление может уменьшаться с ростом внешнего магнитного поля по мере того, как поле упорядочивает намагниченность отдельных доменов. С увеличением давления туннельное сопротивление падает вследствие уменьшения расстояний между гранулами, т.е. снижения туннелирующего барьера. Кроме того, в самой матрице композита могут быть электрически активные дефекты, появившиеся в процессе синтеза материала и образования гранул, которые также могут поставлять

носителей заряда. Некоторые дефекты представляют собой некомпенсированные атомы с ненулевым спином, которые могут играть роль магнитных центров рассеяния носителей в магнитном поле.

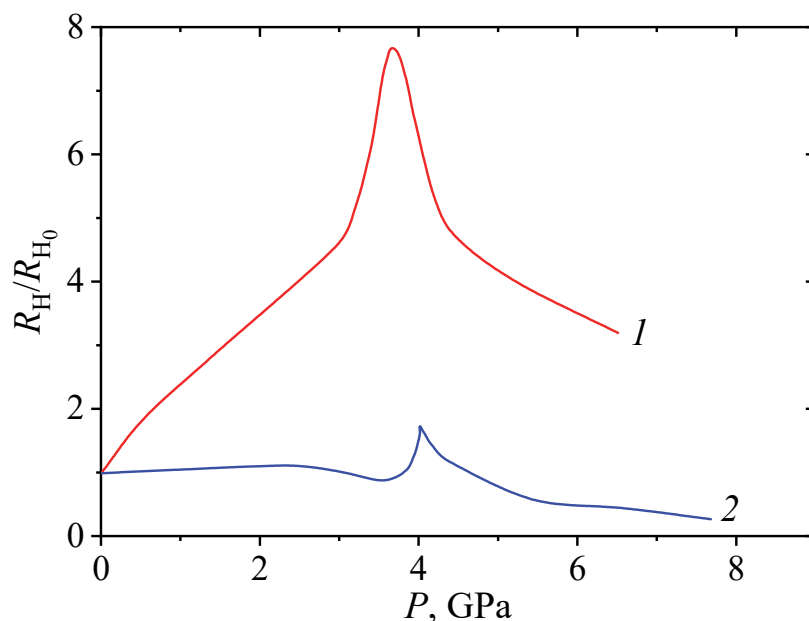
Если предположить, что в композитах с содержанием  $n = 30$  mol% MnAs и ниже размеры ферромагнитных гранул значительно меньше (их не удалось наблюдать с использованием сканирующей электронной микроскопии), чем в композите с  $n = 44.7$ , то можно ожидать, что на воздействие магнитного поля такой ансамбль наноразмерных ферромагнитных областей отреагирует при более низких давлениях. В этом случае общая площадь поверхностей наногранул, через которые поставляется часть электронов проводимости в матрицу  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , возрастет, и в условиях увеличения давления, когда матрица испытывает деформацию, уменьшатся ее электросопротивление и расстояние между наногранулами.

При приложении магнитного поля магнитные моменты наногранул выстраиваются вдоль поля при относительно невысоких давлениях. Большее значение MR в точке экстремума для композита с  $n = 30$  по сравнению с соответствующим значением для композита с  $n = 44.7$  может быть объяснено тем, что, как упоминалось выше, величина MR пропорциональна числу ферромагнитных кластеров, а их количество может быть больше при условии их меньших размеров, хотя и при более низком молярном содержании, чем, например, для композита с  $n = 44.7$ .

Были проведены исследования эффекта Холла структуры на основе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в широком интервале давлений. На рис. 18 представлены барические зависимости коэффициента Холла  $R_H$ . В образце с  $n = 20$  mol% MnAs при повышении давления коэффициент  $R_H$  увеличивается и при  $P = 3.65$  GPa имеет максимум (рис. 18,a). Зависимость  $R_H(P)$  хорошо коррелируется с зависимостью  $\rho(P)$ .

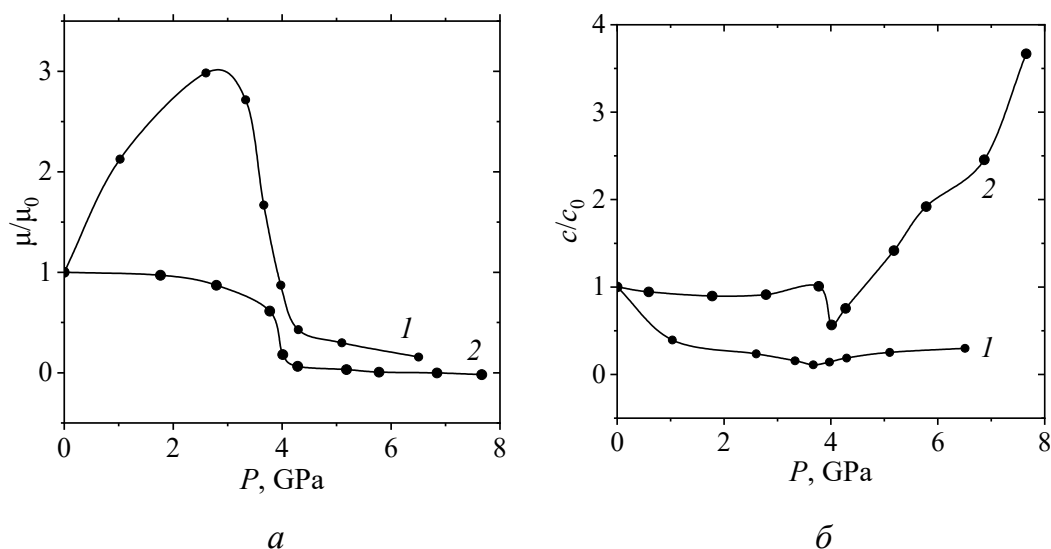
В образце с  $n = 30$  mol% MnAs коэффициент Холла до давлений  $P \approx 2.3$  GPa проходит через максимум, а затем падает и при  $P \approx 3.6$  GPa имеет минимум. Затем он возрастает в 2 раза, и при  $P \approx 4$  GPa наблюдается четкий пик, который был интерпретирован как фазовый переход. Зависимость  $R_H(P)$  также хорошо коррелируется с зависимостью  $\rho(P)$ , для которой характерно наличие четкого пика при  $P = 4.2$  GPa.

При формировании ОМС в условиях высоких давлений заметную роль могут играть также уменьшение расстояний между магнитными моментами наногранул MnAs и проявления структурных изменений и свойств матрицы композита. Как известно, транспортные свойства в композитах определяются не только процессами переноса зарядов в самих гранулах, но и туннелированием носителей между ними. Если размеры магнитных доменов и гранул сопоставимы между собой, то в магнитном поле магнитные моменты гранул выстраиваются параллельно, вдоль поля, что приводит к меньшему рассеянию электронов проводимости и к проявлению ОМС.



**Рис. 18.** Барические зависимости коэффициента Холла  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 20$  (кривая 1) и 30 (кривая 2) [45]

На рис. 19 представлены приведенные к атмосферному давлению расчетные значения подвижности и концентрации носителей заряда для композитов с  $n = 30$  и 20 mol% MnAs. Из рис. 19,а видно, что с ростом давления подвижность носителей при  $n = 30$  падает и в области фазового перехода имеет излом в окрестности насыщения  $P > 7 \text{ GPa}$ ,  $\mu \approx 470 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , тогда как при  $n = 20$  подвижность растет и при  $P = 3.7 \text{ GPa}$  происходит фазовый переход.



**Рис. 19.** Барические зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей зарядов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 20$  (кривая 1) и 30 (кривая 2) [45]

Концентрация носителей заряда для  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30 \text{ mol\% MnAs}$  до давлений  $P \approx 2.8 \text{ GPa}$  слабо изменяется (рис. 19,б), проходит через максимум, падает и в точке фазового перехода  $P \approx 4 \text{ GPa}$  имеет минимум. Затем рез-

ко возрастает и достигает величины  $\approx 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Для композитов с  $n = 20$  концентрация носителей заряда до давлений  $P \approx 3.8 \text{ GPa}$  слабо изменяется, достигает своего минимума в точке фазового перехода  $P \approx 4 \text{ GPa}$ , затем резко возрастает.

Таким образом, установлено, что в условиях высоких давлений в исследованных композитах, состоящих из полупроводниковой матрицы и ферромагнитных комплексов, наличие ОМС связано с процессами переноса по границам областей полупроводник–ферромагнетик, с процессами туннелирования и с фазовыми переходами в матрице и в ферромагнитных комплексах (гранулах или, например, включениях второй фазы) и определяется меньшим рассеянием носителей зарядов на упорядоченных полей локализованных магнитных моментах (ферромагнитных гранулах, некомпенсированных атомах с ненулевым спином и т.п.). Смена знака магнитосопротивления при изменении давления, наблюдаемая для некоторых исследованных материалов, может быть объяснена конкуренцией лоренцева механизма и механизма рассеяния носителей на магнитных рассеивающих центрах.

Анализ рентгенограмм композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ , подвергнутого воздействию давления до  $9 \text{ GPa}$  с последующим снижением давления до атмосферного, позволил установить, что при постепенном увеличении и следующим за этим уменьшении давления процесс изменения структуры является обратимым: в целом основная структура  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  сохранилась, но отношение интенсивностей основных линий изменилось. Тот факт, что количество рефлексов, соответствующих фазе  $\text{MnAs}$ , мало, требует дальнейшего изучения.

#### 2.4. Термоэлектрические свойства $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ ( $n = 10, 20, 30, 44.7$ )

Исследования барических зависимостей коэффициента Зеебека для композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  проведены по такой схеме: постепенно увеличивали давление от  $P \sim 4 \text{ GPa}$  до максимального  $P \sim 50 \text{ GPa}$  через определенные барические интервалы. Перед тем, как провести измерение, некоторое время выдерживали образец при каждом значении увеличивающейся нагрузки, а затем – при дальнейшем постепенном снижении давления до исходного. Исследования транспортных свойств композитов при высоких давлениях до  $50 \text{ GPa}$  показали, что в образцах с  $n = 10, 20, 30 \text{ mol\% MnAs}$  основными носителями зарядов являются дырки, а в материале с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  – электроны. Величина коэффициента Зеебека и его знак для композита с  $n = 44.7$  характерны для исследуемого материала, представляющего собой полупроводниковую матрицу  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  с ферромагнитными гранулами  $\text{MnAs}$ .

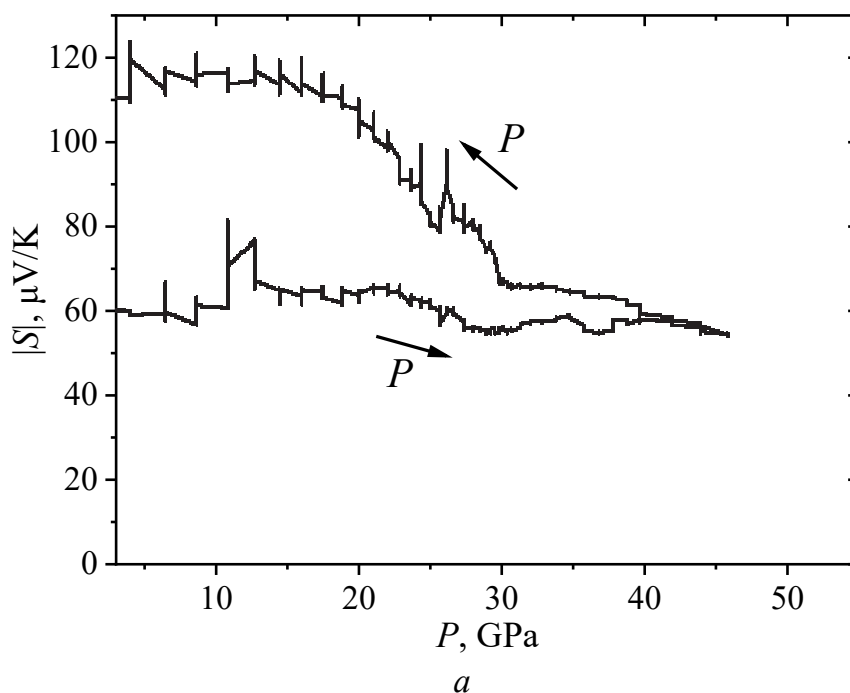
Результаты измерения термоЭДС приведены на рис. 20. В случае материалов с меньшим содержанием гранул  $\text{MnAs}$  в условиях давлений, превышающих  $3 \text{ GPa}$ , преобладающими являются дырочные носители зарядов. О сосуществовании дырочных и электронных носителей, об асим-

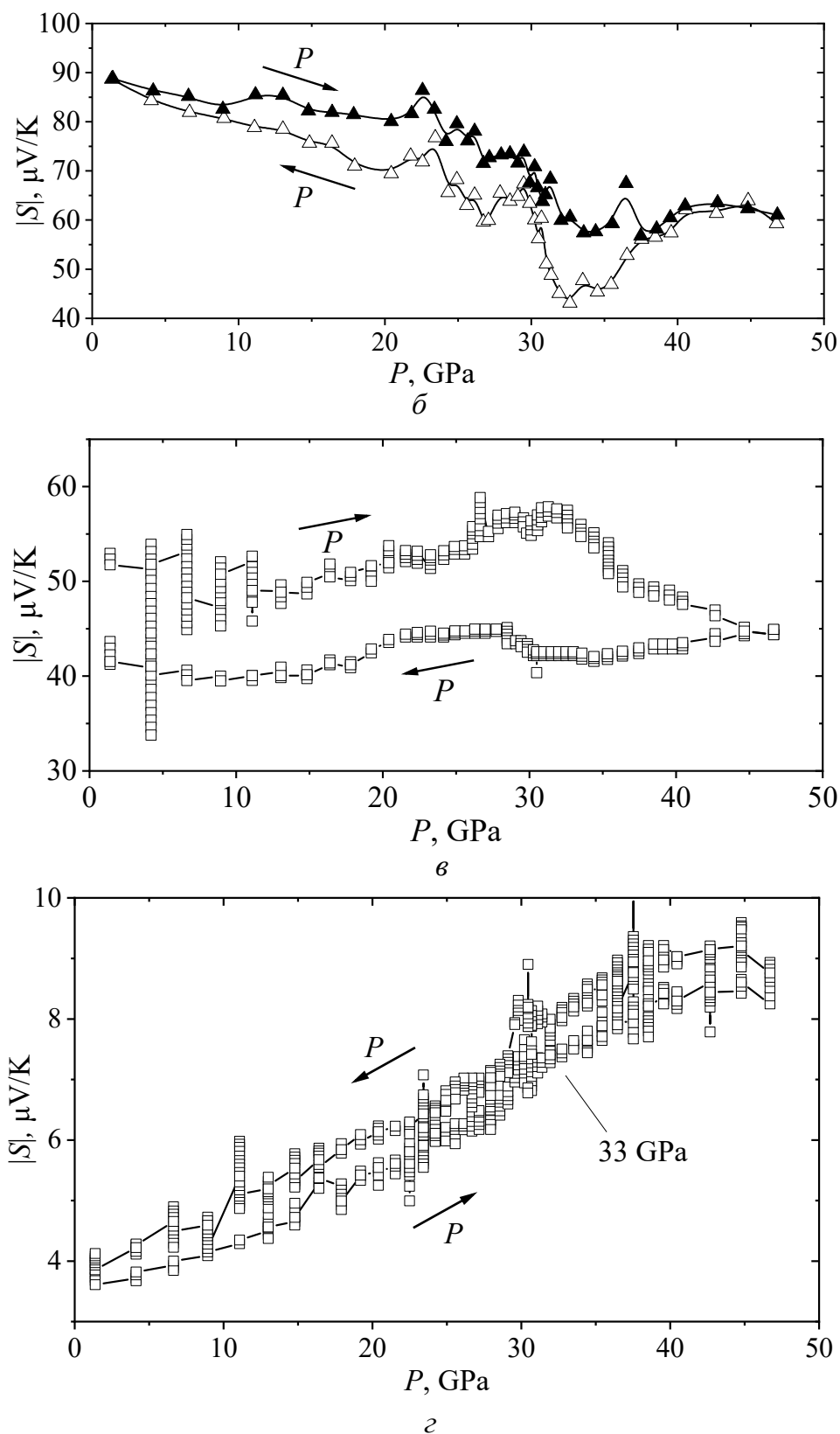


метрии в их подвижности при изучении свойств тонких (200–700 nm) монокристаллических пластин  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  сообщалось в работе [38], при исследовании тонких пленок – в [39], о теоретических исследованиях зонной структуры кристаллов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  – в [40]. Эффекты преобладания дырочных носителей на поверхности, а электронных – в объеме материала описаны авторами [40] при изучении транспортных свойств тонких пленок  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в условиях определенных конфигураций магнитных и электрических полей. Требуется дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования наблюдаемого эффекта преобладания дырочных носителей над электронными в ряде изучаемых композитов, основную роль в проявлении которого играют, вероятно, процессы в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , с учетом того, что толщина образца, изучаемого в условиях давлений до 50 GPa, составляет 10–30  $\mu\text{m}$ .

Все изученные материалы проявляют особенности в поведении термоЭДС (экстремумы, точки перегиба на кривых  $S(P)$  или гистерезис по давлению): при  $P = 28\text{--}35$  GPa для случаев  $n = 10$  и 20 mol% MnAs; при  $P = 20\text{--}35$  GPa – для  $n = 30$ ; при  $P = 30\text{--}35$  GPa – для  $n = 44.7$ . При давлении, превышающем 40 GPa, термоЭДС изменяется слабо или практически не изменяется как при увеличении, так и при последующем уменьшении давления.

На рис. 20,а в области давлений 20–35 GPa для образцов с  $n = 30$  mol% MnAs наблюдаются особенности в виде точек перегиба. Для образцов с другим содержанием MnAs (рис. 20,а,б) также зафиксированы подобного рода изменения в этом диапазоне давлений. Объяснить такое поведение можно структурным или электронным фазовым переходом, имеющим место в указанном интервале давлений.





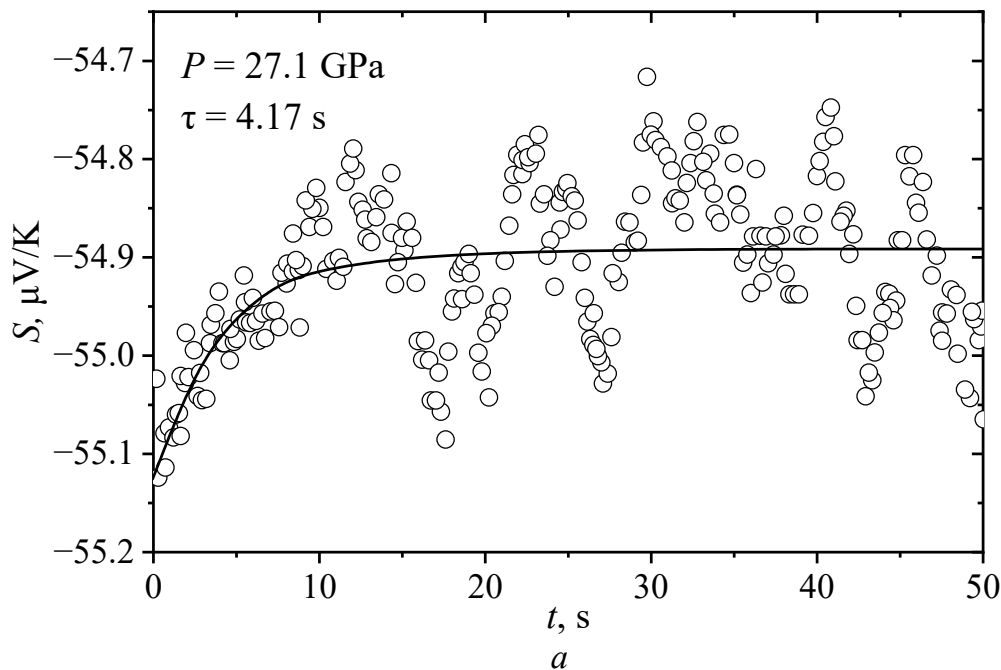
**Рис. 20.** Зависимости коэффициента Зеебека композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  с  $n = 10$  (a), 20 (б), 30 (в) и 44.7 (г) от монотонно возрастающего и убывающего давления [46]

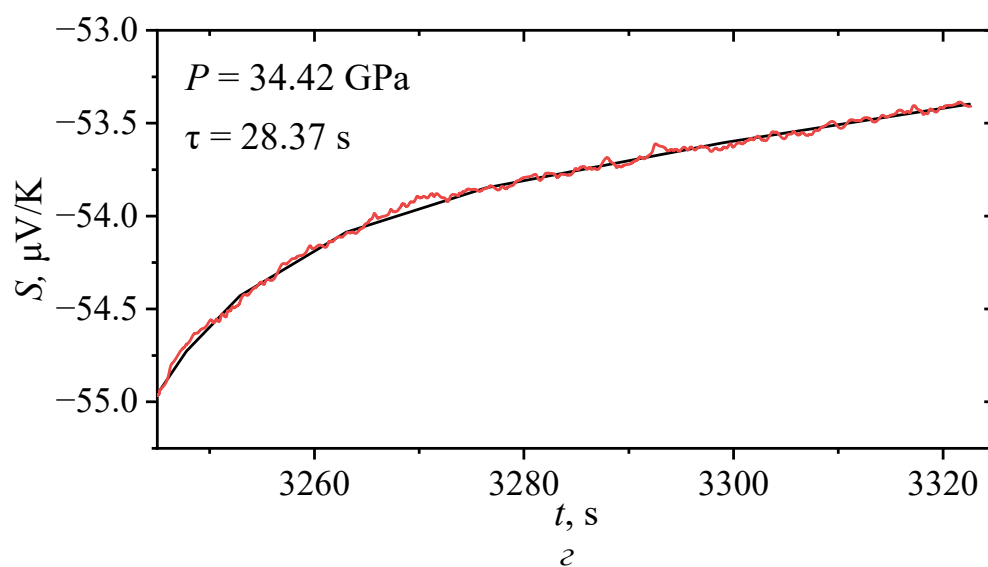
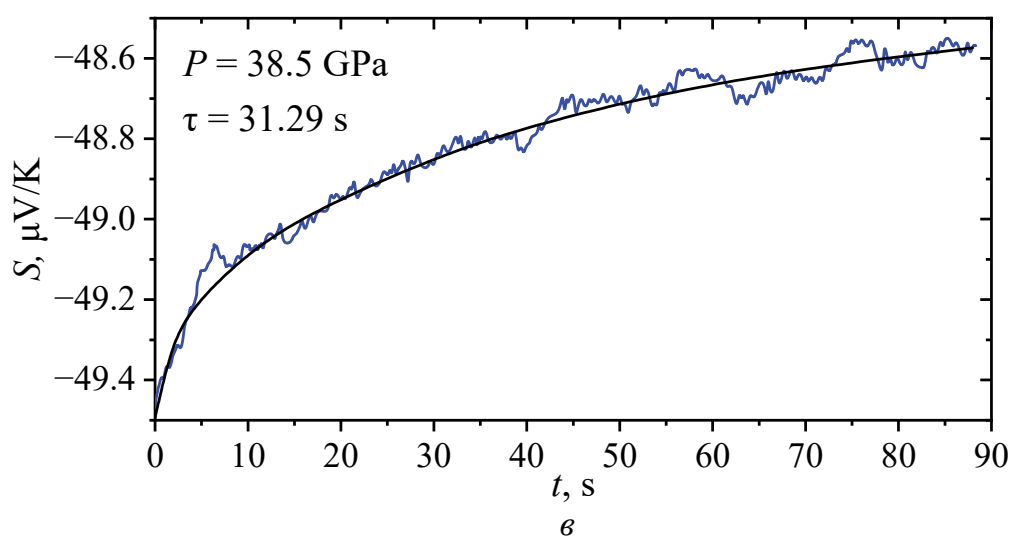
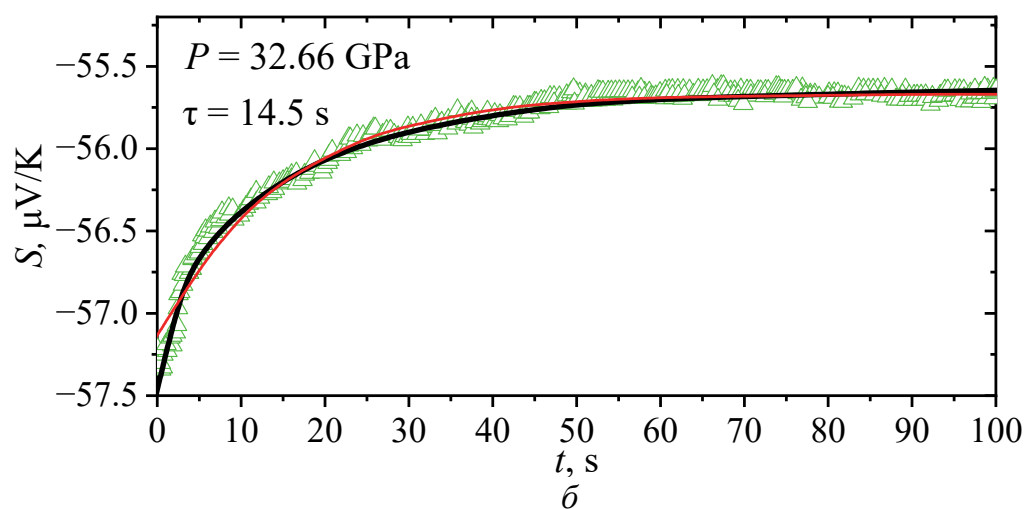
В случае приложения высокого гидростатического давления и нахождения системы при этом в электрическом поле наблюдается релаксация неравновесной системы и постепенный переход в равновесное состояние. Релаксационные процессы термоЭДС (рис. 21) хорошо описываются (коэффициент корреляции  $\sim 0.97$ ) экспоненциальной зависимостью

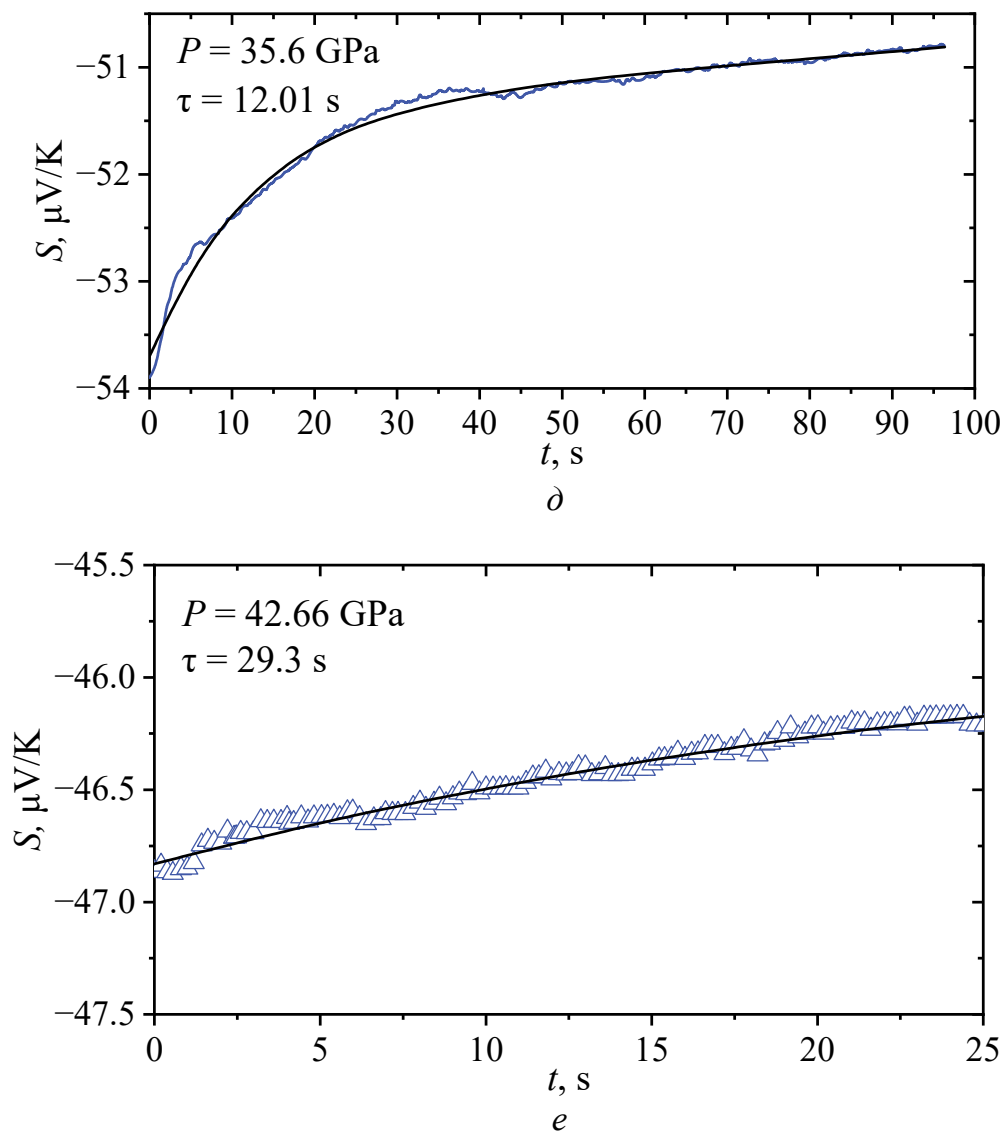
$$S = S_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

где  $t$  – время воздействия нагрузки,  $\tau$  – константа, равная времени релаксации.

Результаты исследования показали, что в интервале 30–33 GPa в композитах  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  наблюдается увеличение времени релаксации термоЭДС, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. В качестве примера на рис. 21 представлены зависимости  $S(t)$  для композита с 30 mol% MnAs. При соответствующей схеме подключения приборов в используемой установке отрицательный знак термоЭДС соответствует дырочным носителям. В диапазоне давлений от 4 до 30 GPa время установления постоянного значения термоЭДС очень мало (несколько секунд), при дальнейшем повышении давления оно увеличивается и остается на уровне 14–32 s до давления  $P \sim 42$  GPa, потом опять уменьшается до малого.

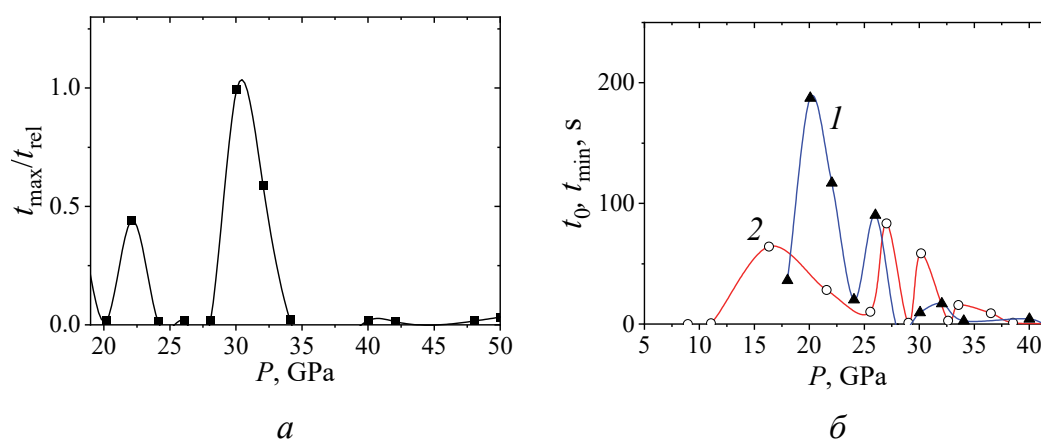






**Рис. 21.** Зависимости коэффициента Зеебека от времени выдержки  $t$  под давлением  $P$  для композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30 \text{ mol\% MnAs}$  [41] при указанных значениях давления и времени  $\tau$

В случае композита с 44.7 mol% MnAs максимальные значения времени релаксации электросопротивления наблюдались в районе 30–33 GPa (рис. 22,а). Зависимость электросопротивления от времени выдержки под давлением хорошо аппроксимируется двойной экспонентой  $R(T) = A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}$  [37]. Зависимости термоЭДС от времени при фиксированном давлении аппроксимируются лучше экспонентой первого порядка  $S(T) = A e^{-t/t_0}$ . При попытке аппроксимировать  $S(t)$  двойной экспонентой два времени  $t_{\min}$  и  $t_{\max}$  совпадают.



**Рис. 22.** Барические зависимости относительной величины времен релаксации электросопротивления  $t_{\max}/t_{\text{rel}}$  (а) и  $t_{\min}$  (б) для композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  (см. описание в тексте): кривая 1 – для  $t_{\min}$ , оцененного из зависимости электросопротивления от времени; кривая 2 – для  $t_0$ , оцененного для зависимости термоЭДС от времени

Можно предположить, что меньшее время  $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$ , оцененное из зависимостей электросопротивления от времени, соответствует релаксационным процессам, которые связаны с изменением ширины запрещенной зоны и концентрации носителей зарядов и вызваны изменением расстояния между атомами при увеличении давления. Большее время  $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$  связано с процессами релаксации кристаллической решетки.

При выдержке образца под определенным давлением изменение термоЭДС со временем характеризуется единственным временем релаксации при давлениях выше 23 GPa, а при давлениях 33 GPa и выше практически совпадает с наименьшим из двух оцениваемых времен  $t_{\min}$  из аппроксимации кривой релаксации для электросопротивления (рис. 22, б). Учитывая, что термоЭДС – наиболее чувствительный параметр, описывающий транспортные свойства материалов, меньшее время  $t_{\min}$ , оцененное из зависимостей  $R(t)$ , действительно характеризует процессы, связанные с носителями заряда (по данным исследований термоЭДС – с электронами). Большие времена  $t_{\max}$ , например, в районе 30–33 GPa, указывают на возможные существенно более длительные релаксационные процессы кристаллической решетки матрицы композита.

Электронный тип носителей характерен для исследуемого материала, представляющего собой полупроводниковую матрицу ( $\text{Cd}_3\text{As}_2$  – узкозонный полупроводник  $n$ -типа) с ферромагнитными гранулами. Релаксация удельного электросопротивления при высоком давлении связана с такими механизмами переноса заряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер и, возможно, прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Отметим, что при давлениях  $\sim 33$  GPa и выше (до  $\sim 45$  GPa) времена релаксации термоЭДС  $t_0$  и  $t_{\min}$  из оценки для электросопротивления близки друг к другу (при одних и тех же значениях давления) и составляют примерно 5–8 s.

С учетом поведения релаксации электросопротивления и термоЭДС в области давлений 30–33 GPa все эти наблюдаемые особенности интерпретированы нами как проявление второго барического фазового перехода в  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$ .

Изученные нами барические зависимости электросопротивления позволили установить наличие особенностей на кривых  $R(P)$  (таких, как резкое уменьшение на порядок электросопротивления при росте давления с выходом  $R$  практически на плато), либо в тех же интервалах давлений, либо вблизи интервалов, где наблюдали особенности поведения  $S(P)$  [37,41].

Таким образом, обобщая результаты исследования для всех изученных нами композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$ , можно сделать вывод, что в интервале 28–35 GPa наблюдаются особенности на зависимостях термоЭДС от давления, а в области давлений 30–33 GPa – значительное увеличение времени релаксации электросопротивления и в ряде композитов – времени релаксации термоЭДС, что связано с возможным структурным или электронным фазовым переходом.

### Заключение

В обзоре представлены результаты изучения электрических, магнитных и термоэлектрических свойств композитов  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  ( $n = 20, 30$  и  $44.7$ ) в широком интервале температур и давлений.

Исследования удельного сопротивления, коэффициента Холла и магнитосопротивления при гидростатических давлениях до 9 GPa и в магнитных полях до 5 kOe показали, что при увеличении давления в композитах формируются высокие значения ОМС. Так, в образцах с  $n = 20$  и  $30 \text{ mol\% MnAs}$  при давлениях соответственно  $P = 1\text{--}2.6 \text{ GPa}$  и  $P \approx 0.6 \text{ GPa}$  наблюдается максимальное значение ОМС  $\sim 1\%$ , а в образце с  $n = 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  при  $P \sim 7.8 \text{ GPa}$  – максимум ОМС составляет  $0.36\%$ . Также установлено наличие особенностей поведения положительного магнитосопротивления в области давлений, соответствующих обнаруженным ранее фазовым переходам в полупроводниковой матрице композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и в ферромагнитных гранулах MnAs.

Проведенный анализ барических зависимостей электро- и магнитосопротивления, а также термоЭДС позволил установить, что в интервале давлений  $P = 3.5\text{--}4.2$  и  $30\text{--}35 \text{ GPa}$  наблюдаются особенности поведения всех исследованных характеристик. Первый фазовый переход, обнаруженный нами, можно рассматривать как результат совмещенных фазовых переходов – структурного фазового перехода в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в области  $3.5 \text{ GPa}$  (от тетрагональной к моноклинной структуре [8,42]) и спин-переориентационного магнитного фазового перехода в нанокластерах при  $P = 3.8 \text{ GPa}$  [43]. В интервале давлений  $30\text{--}35 \text{ GPa}$  наблюдается второй фазовый переход, связанный с превращениями в электронной подсистеме.

Значительное увеличение времен релаксации электросопротивления и термоЭДС в области давлений  $30\text{--}35 \text{ GPa}$ , возможно, обусловлено структурным или электронным фазовым переходом. Учитывая, что особенности барических зависимостей времен релаксации, электросопротивления

и термоЭДС в первую очередь могут быть обусловлены изменениями характеристик электронной подсистемы матрицы композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , а также принимая во внимание устойчивость ее моноклинной кристаллической фазы до 50.9 GPa [20] и тот факт, что расстояние между ферромагнитными гранулами (между которыми могут туннелировать электроны) в композитах уменьшается при увеличении давления, можно говорить о наиболее вероятных превращениях при 30–35 GPa как о превращениях в электронной подсистеме композитов.

Особенности поведения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электросопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ mol\% MnAs}$  можно объяснить спиновой поляризацией делокализованных электронов из нанокластеров MnAs собственными носителями тока в зоне проводимости  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и переходом в состояние кластерного спинового стекла.

Вопрос об уточнении значений температуры, при которой осуществляется переход в состояние кластерного стекла, в том числе и в композитах с другим содержанием нанокластеров MnAs, требует дальнейшего исследования.

1. Z.K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z.J. Wang, Y. Zhang, H.M. Weng, D. Prabhakaran, S-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z.X. Shen, D.L. Feng, Z. Hussain, Y.L. Chen, *Nat. Mater.* **13**, 677 (2014).
2. S.M. Young, S. Zaheer, J.C.Y. Teo, C.L. Kane, E.J. Mele, A.M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 140405 (2012).
3. S.-Y. Xu, C. Liu, S.K. Kushwaha, R. Sancar, J.W. Krizan, I. Belopolski, M. Neupane, G. Bian, N. Alidoust, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, C.-Yi Huang, W.-F. Tsai, H. Lin, P.P. Shibayev, F.-C. Chou, R.J. Cava, M.Z. Hasan, *Science* **347**, 294 (2015).
4. I.Yu. Sklyadneva, I.P. Rusinov, R. Heid, K.-P. Bohnen, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, *Sci. Rep.* **6**, 24137 (2016).
5. I. Crassee, R. Sankar, W.-L. Lee, A. Akrap, M. Orlita, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 120302 (2018).
6. А.И. Пуль, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, А.Е. Кузько, Б.А. Аронзон, Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии **7**, № 2 (23), 120 (2017).
7. E.K. Arushanov, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **3**, 211 (1981).
8. L. He, Y. Jia, S. Zhang, X. Hong, C. Jin, S. Li, *npj Quantum Mater.* **1**, 16014 (2016).
9. F. Vidal, Y. Zheng, L. Lounis, L. Coelho, C. Laulhé, C. Spezzani, A. Ciavardini, H. Popescu, E. Ferrari, E. Allaria, J. Ma, H. Wang, J. Zhao, M. Chollet, M. Seaberg, R. Alonso-Mori, J.M. Glownia, M. Eddrief, M. Sacchi, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 145702 (2019).
10. D.H. Mosca, F. Vidal, V.H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125503 (2008).
11. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).



12. F.C. Nascimento, A.O. dos Santos, A. de Campos, S. Gama, L.P. Cardoso, *Mater. Res.* **9**, 111 (2006).
13. F. Moradiannejad, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *J. Comput. Methods Phys.* **23**, 879164 (2013).
14. R.H. Wilson, J.S. Kasper, *Acta Cryst.* **17**, 95 (1964).
15. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко, *ФНТ* **5**, 1219 (1979).
16. K. Maki, T. Kaneko, H. Hiroyoshi, K. Kamigaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 1361 (1998).
17. V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, K.M. Podurets, B.N. Savenko, V.A. Somenkov, *Crystallogr. Rep.* **48**, 54 (2003).
18. Л.А. Сайпулаева, Ш.Б. Абдулвагидов, М.М. Гаджиалиев, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, Е.А. Степанова, Д.О. Аликин, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, З.Ш. Пирмагомедов, *ФТВД* **29**, № 4, 48 (2019).
19. A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, L.A. Saipullaeva, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.I. Ril', *Russ. J. Inorg. Chem.* **62**, 90 (2017).
20. N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, G.V. Sukhanova, A.N. Babushkin, L.A. Saipullaeva, V.S. Zakhvalinskii, S.F. Gabibov, A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, *Solid State Phys.* **60**, 494 (2018).
21. S.F. Marenkin, V.M. Trukhan, I.V. Fedorchenko, S.V. Trukhanov, T.V. Shoukavaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **59**, 355 (2014); DOI: 10.1134/S0036023614040111.
22. А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, *Неорг. матер.* **52**, 402 (2016).
23. Л.А. Сайпулаева, В.С. Захвалинский, А.Г. Алибеков, З.Ш. Пирмагомедов, А.В. Кочура, М.М. Гаджиалиев, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, *ФТВД* **32**, № 4, 92 (2022).
24. L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin, *High Press Res* **24**, 371 (2004).
25. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, *High Temperatures–High Pressures* **6**, 499 (1974).
26. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 8659 (1993).
27. A.N. Babushkin, *High Press. Res.* **6**, 349 (1992).
28. Л.А. Сайпулаева, М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева, А.Г. Алибеков, Ш.Б. Абдулвагидов, Н.В. Мельникова, В.С. Захвалинский, С.Ф. Маренкин, *ЖТФ* **90**, 1128 (2020); DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49446.100-19.
29. Л.А. Сайпулаева, З.Ш. Пирмагомедов, М.М. Гаджиалиев, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, *ФТТ* **63**, 427 (2021); DOI: 10.1134/S1063783421040193.
30. V.V. Matveev, E. Ylinen, V.S. Zakhvalinskii, R. Laiho, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 226209 (2007).
31. A. Ney, T. Hesjedal, K.H. Ploog, *Phys. Rev.* **B72**, 212412 (2005).
32. Ч. Куттель, Введение в физику твердого тела, Мир, Москва (1978).
33. V.F. Sapega, M. Moreno, M. Ramsteiner, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev.* **B66**, 075217 (2002).

34. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
35. E.B. Myers, D.C. Ralph, J.A. Katine, R.N. Louie, R.A. Buhrman, *Science* **285**, 867 (1999).
36. S. Choi, H.J. Choi, J.M. Ok, Y. Lee, W.-J. Jang, A.T. Lee, Y. Kuk, S.B. Lee, A.J. Heinrich, S.-W. Cheong, Y. Bang, S. Johnston, J.S. Kim, J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 227001 (2017).
37. А.А. Отаев, Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Л.А. Сайпулаева, А.Н. Бабушкин, *Физическое образование в ВУЗах* **25**, 146 (2019).
38. C.-Z. Li, J.-G. Li, L.-X. Wang, L. Zhang, J.M. Zhang, D. Yu, Z.-M. Liao, *ACS Nano* **10**, 6020 (2016).
39. L. Galletti, T. Schumann, O.F. Shoron, M. Goyal, D.A. Kealhofer, H. Kim, S. Stemmer, *Phys. Rev.* **B97**, 115132 (2018).
40. A.C. Mosca, O. Pulci, F. Bechstedt, *Sci. Rep.* **7**, 45500 (2017).
41. Л.А. Сайпулаева, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, А.В. Тебеньков, Д.О. Аликин, М.М. Гаджиалиев, *ФТВД* **30**, № 3, 63 (2020).
42. Л.А. Сайпулаева, К.Ш. Хизриев, Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, А.Н. Бабушкин, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, *ФТТ* **63**, 1146 (2021); DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51169.061.
43. T.R. Arslanov, L.A. Saypulaeva, A.G. Alibekov, X.F. Zhao, A.I. Ril, S.F. Marrenkin, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 202406 (2022); DOI: 10.1063/5.0096672.
44. Л.А. Сайпулаева, А.И. Риль, А.М. Алиев, А.М. Гаджиев, М.Х. Аль-Онаизан, С.Ф. Маренкин, *Неорг. матер.* **58**, 1287 (2022); DOI: 10.31857/S0002337X22120119.
45. Л.А. Сайпулаева, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, А.В. Тебеньков, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, М.М. Гаджиалиев, *Физика конденсированных состояний: сб. тезисов II Международной конференции ФКС-2021, Черноголовка* (2021), с. 176.
46. Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, А.В. Тебеньков, М.М. Гаджиалиев, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейронные исследования* № 6, 82 (2022); DOI: 10.31857/S1028096022030190.
47. Л.А. Сайпулаева, Ш.Б. Абдулвагидов, Т.Р. Арсланов, А.Г. Алибеков, К.Ш. Хизриев, Н.В. Мельникова, М.М. Гаджиалиев, А.В. Тебеньков, А.Н. Бабушкин, В.С. Захвалинский, А.И. Риль, С.Ф. Маренкин, *ЖТФ* **91**, 1674 (2021); DOI: 10.21883/JTF.2021.11.51527.75-21.

L.A. Saypulaeva

# EFFECT OF MAGNETOSTRUCTURAL INHOMOGENEITIES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED DIRAC SEMIMETAL $\text{Cd}_3\text{As}_2$ IN A WIDE RANGE OF TEMPERATURE AND PRESSURE

A review of the studies of galvanomagnetic and thermoelectric properties of the samples of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol\% MnAs}$  ( $n = 20, 30$  and  $44.7$ ) is presented. The samples are matrices of Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  with embedded ferromagnetic granules of MnAs. In the course of testing, the composites were subjected to external effects like temperature, pressure and magnetic field. The analysis of baric dependences of electro-

and magnetoresistance, Hall coefficient, relaxation time of resistance and thermal EMF in the tested composites allowed making a conclusion that within the pressure ranges of  $P = 3.7\text{--}4.3$  and  $30\text{--}35$  GPa, specific features of all the studied characteristics were observed.

**Keywords:** high pressure, phase transition, resistivity, Hall coefficient, magnetic resistance, magnetic field

**Fig. 1.** SEM images ( $\times 200$ ) of the  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs chips:  $a - n = 10$ ,  $\bar{b} - 20$ ,  $\bar{c} - 30$ ,  $\bar{z} - 44.7$

**Fig. 2.** X-ray images of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs:  $1 - n = 10$ ,  $2 - 20$ ,  $3 - 30$ ,  $4 - 44.7$

**Fig. 3.** Size distribution of nanoclusters of MnAs in  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs and an example of SEM images of the chips

**Fig. 4.** Current-voltage characteristics of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs at varied temperature  $T$ , K:  $1 - 77$ ,  $2 - 173$ ,  $3 - 273$ ,  $4 - 373$  [28]

**Fig. 5.** Temperature dependence of thermal EMF on air

**Fig. 6.** Temperature dependences of magnetic susceptibility of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs, cooled in magnetic field of 100 Oe (FC) and without magnetic field (ZFC). On the inset – magnetic field dependence of the magnetic moment [29]

**Fig. 7.** Magnified fragment of the temperature dependence of specific magnetization of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs within the temperature range of  $10\text{--}350$  K. Curie temperature  $T_C = 325$  K is related to the flex point ( $\partial^2 I(T)/\partial T^2 = 0$ ) [29]

**Fig. 8.** Temperature dependence of resistivity of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs. The critical temperature of cluster glass is  $T_{cg} = 240$  K, Curie temperature is  $T_C = 325$  K [29]

**Fig. 9.** Isothermal dependences of resistance of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs on the voltage in ferromagnetic (curves  $1, 2$ ) and paramagnetic state (curves  $3, 4$ ) at varied temperature  $T$ , K:  $1 - 77$ ,  $2 - 172$ ,  $3 - 273.15$ ,  $4 - 373.15$  [29]

**Fig. 10.** Resistance of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20$  mol% MnAs within the temperature range from 4 to 300 K in magnetic field  $H$ , T:  $1 - 0$ ,  $2 - 2$ ,  $3 - 4$ ,  $4 - 8$  [44]

**Fig. 11.** Magnetic field dependences of resistance of  $\alpha''$ -  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20$  mol% MnAs [44]:  $a$  – within the temperature range of  $10\text{--}300$  K,  $H \perp I$ ;  $\bar{b}$  – at  $T = 4$  K and  $H \parallel I$  (curve  $1$ ) and  $H \perp I$  (curve  $2$ )

**Fig. 12.** Baric dependences of reduced resistivity (under rising and falling pressure)  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs [45]:  $1 - n = 20$ ,  $2 - 30$ ,  $3 - 44.7$

**Fig. 13.** Baric dependences of the resistance of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 30$  ( $a$ ) and  $44.7$  ( $\bar{b}$ ) under rising (curves  $1, 3$ ) and falling pressure (curves  $2, 4$ ) [47]

**Fig. 14.** Magnetic field induction dependences of magnetoresistance of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 30$  (*a*, *б*) and  $n = 44.7$  (*в*, *г*) at a fixed rising pressure (*a*, *в*) and falling one (*б*, *г*) [47]

**Fig. 15.** Baric dependences of magnetoresistance  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20$  mol% MnAs at fixed magnetic field  $H$ , kOe: 1 – 4, 2 – 3.2, 3 – 2.4, 4 – 1.6 [19]

**Fig. 16.** Magnetic field dependences of magnetoresistance of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 44.7$  (*a*) and 30 (*б*) at fixed pressure  $P$ , GPa [45]

**Fig. 17.** Baric dependences of magnetoresistance at fixed field in  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30$  mol% MnAs [19]

**Fig. 18.** Baric dependences of Hall coefficient of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 20$  (curve 1) and 30 (curve 2) [45]

**Fig. 19.** Baric dependences of mobility (*a*) and charge carrier concentration (*б*) in  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 20$  (curve 1) and 30 (curve 2) [45]

**Fig. 20.** Seebeck coefficient of  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$  mol% MnAs with  $n = 10$  (*a*), 20 (*б*), 30 (*в*) and 44.7 (*г*) under monotonic rising and falling pressure [46]

**Fig. 21.** Exposition time dependence of Seebeck coefficient under pressure  $P$  in  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30$  mol% MnAs [41] at fixed pressure and time  $\tau$

**Fig. 22.** Baric dependences of the ratio of relaxation time of resistance  $t_{\max}/t_{\text{rel}}$  (*a*) and  $t_{\min}$  (*б*) in  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  mol% MnAs (description in the text): curve 1 – for  $t_{\min}$ , estimated by the time dependence of the resistance; curve 2 – for  $t_0$ , estimated by time dependence of thermal EMF

PACS: 81.40.Lm, 91.55.Mb, 62.20.F–

Б.Б. Страумал<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Заворотнев<sup>3</sup>, Г.С. Давдян<sup>1</sup>, А.Г. Петренко<sup>4</sup>,  
Е.Ю. Томашевская<sup>5</sup>

## КРУЧЕНИЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ. II

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, Черноголовка

<sup>2</sup>Национальный университет науки и технологий (МИСиС), Москва

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>4</sup>Донецкий национальный университет

<sup>5</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2022 года

*Выполнено моделирование процессов формирования и распада пересыщенного твердого раствора. Модель построена для описания сплавов медь–кобальт во время кручения под высоким давлением (КВД). Она хорошо объясняет возникновение стационарного состояния при КВД, а также удовлетворительно предсказывает температуру  $\sim 750^\circ\text{C}$ , при которой растворимость кобальта в меди равна установившейся при КВД его концентрации в твердом растворе.*

**Ключевые слова:** кручение под высоким давлением, фазовые превращения, феноменологическая теория Ландау

### Введение

Кручение под высоким давлением вызывает целый ряд фазовых превращений. Особый интерес среди них представляет конкуренция процессов формирования и распада пересыщенного твердого раствора [1,2]. Динамическое равновесие между образованием и аннигиляцией дефектов при КВД приводит к достижению стационарного состояния, когда параметр решетки сплава, размер зерен, микротвердость и другие свойства материала остаются постоянными и более не изменяются с ростом числа оборотов плунжера. Объяснение поведения концентрации примеси и фазовой диаграммы двухкомпонентных растворов Cu–Ag, Cu–Sn представлено в работах [3,4]. При этом показано, что феноменологическая теория Ландау адекватно описывает протекающие при КВД процессы. В части I настоящей работы [5] приведены экспериментальные результаты, полученные при наложении КВД в соединении Cu–Co. В данной статье (часть II) с помощью феноменологической теории Ландау, применимость которой подтверждена в работах [3,4], рассмотрены особенности, возникающие в соединении Cu–Co при наложении КВД.

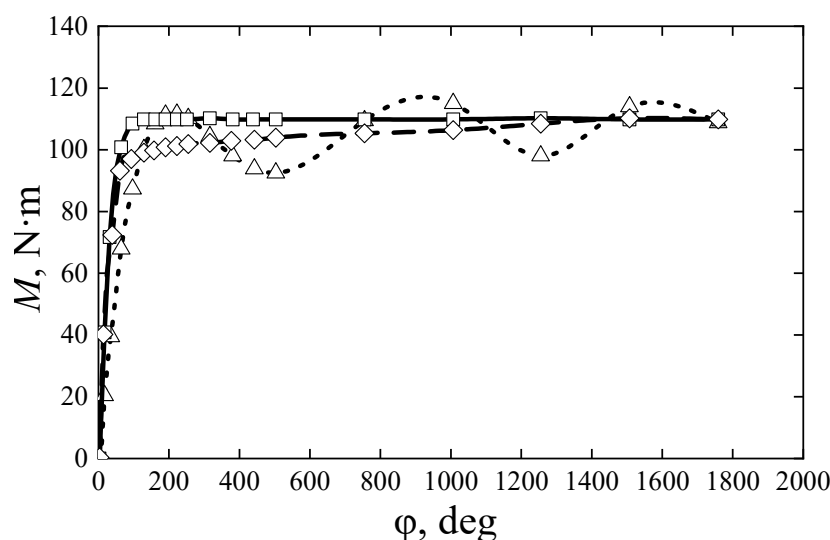
# 1. Эволюционная теория

Для применения феноменологической теории Ландау необходимо определить зависимости величины параметра порядка (ПП) от числа оборотов плунжера. В работе [6] на рис. 6 приведен график зависимости крутящего момента как функции от числа оборотов для сплава медь–кобальт, отожденного при разных температурах. Поскольку в представленной ниже теории изучается поведение наблюдаемых величин как функции от числа оборотов, для адекватного теоретического рассмотрения экспериментальных результатов необходимо выбрать наилучшую аппроксимацию зависимости величины крутящего момента  $M(N, T)$  от угла поворота  $\varphi$ .

Такую аппроксимацию можно осуществить различными способами. Для примера на рис. 1 приведено сравнение аппроксимаций с помощью гиперболического тангенса и полинома шестой степени. Далее везде в численных расчетах для  $M(N, T)$  будем использовать гиперболический тангенс, который приблизительно соответствует выходу системы к стационарному состоянию. Как видно из рис. 1, полиномы даже 6-го порядка дают сильно осциллирующую зависимость в области пластичности. Однако в этой области аппроксимирующая функция (гиперболический тангенс) имеет меньшую первую производную и большие значения, чем экспериментальная. Данное различие можно объяснить тем, что реальный переход из области упругости в пластическую осуществляется в разных областях кристалла неодномоментно. Также необходимо учесть, что величина крутящего момента зависит от температуры. В силу указанных причин для описания этой зависимости используем формулу

$$M(T, N) = \frac{\sigma_1 \tanh(\sigma_2 N)}{T_{\text{ann}}^{\sigma_3}}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  – феноменологические параметры,  $T_{\text{ann}}$  – температура отжига.



**Рис. 1.** Экспериментальная ( $\diamond$ ) [5] и теоретические зависимости величины крутящего момента от угла поворота  $\varphi$  ( $\square$  – формула (1),  $\triangle$  – полином 6-й степени)

Твердые растворы (замещения) не имеют строгой пространственной регулярности. Такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения [7]. При теоретическом рассмотрении проблемы используем модель виртуального кристалла (VCA) [8], в которой все структурные параметры усреднены в соответствии с составом и все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои «стандартные» (неизменные) размеры, объемы и др. Поскольку в модели VCA двухкомпонентный раствор имеет периодическую структуру, можно ввести обобщенный векторный ПП, который характеризует изменение линейных размеров и формы элементарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. Согласно феноменологической теории Ландау неравновесный термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \frac{-\alpha_1}{2} q^2 + \frac{\alpha_2}{4} q^4 + \frac{\alpha_3}{6} q^6 + \beta_1 \phi + \frac{\beta_2}{2} \phi^2 + \frac{\beta_3}{3} \phi^3 + \\ + \delta q^2 \phi + \gamma_1 M^s \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^r \left[ \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\delta$  – феноменологические параметры;  $\phi$  – плотность дефектов;  $M$  – момент кручения, ось которого направлена по оси  $OZ$ ;  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  – компоненты векторного ПП; слагаемые с производными описывают неоднородности структуры. Как показано в [9], разница значений показателей степени  $r - s = 4$ . Поэтому везде в дальнейшем полагаем  $r = 6$ ,  $s = 2$ .

Необходимо отметить, что в отсутствии внешнего воздействия в силу кристаллической симметрии инварианты Лифшица могут быть запрещены. Однако они появляются при наложении КВД, поскольку симметрия системы понижается. Временная зависимость ПП в процессе наложения КВД описывается с помощью уравнения Ландау–Халатникова в виде

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi}{\delta q_i} \quad (i = x, y), \quad (3)$$

где  $\gamma$  – феноменологический параметр;

$$\frac{\delta \Phi}{\delta q_i} = \sum_k (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} \frac{\partial \Phi}{\partial \left( \frac{\partial^k q_i}{\partial z^k} \right)} - \quad (4)$$

функциональная производная [10].

Решение уравнения (3) будем искать в виде

$$q_x = q(t) \cos(kz), \\ q_y = q(t) \sin(kz). \quad (5)$$

После подстановки (5) в (3) получаем автономное уравнение первого порядка относительно  $q(t)$ . В этом уравнении любую изоклину можно найти из соотношения

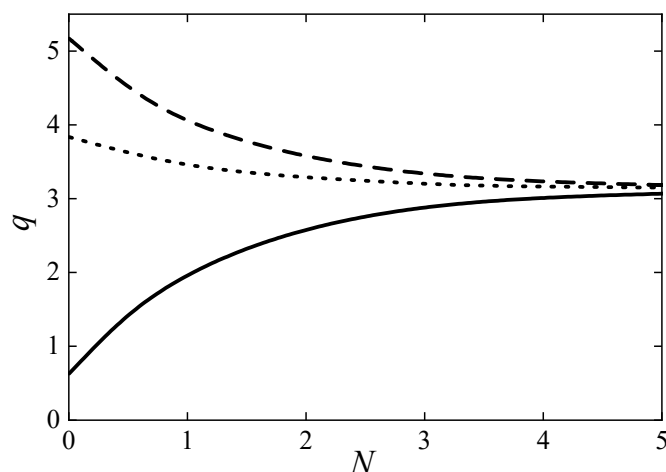


$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = s, \quad (6)$$

где  $s$  – тангенс угла наклона кривой  $q(t)$  к оси абсцисс, принимает любые значения действительной числовой оси. Поскольку время в явном виде отсутствует, это уравнение описывает семейство прямых линий, параллельных оси абсцисс. Необходимо отметить, что при  $a_2 > 0$  уравнение (6) имеет одно нулевое и одно вырожденное положительное решение  $q(t) = \text{const}$ . При  $s = 0$  существуют изоклины горизонтальных производных (одна из главных изоклин).

В теории дифференциальных уравнений доказано, что все интегральные кривые сходятся к стационарной точке, которая определяется как точка пересечения изоклин горизонтальных и вертикальных производных. В автономных уравнениях изоклины вертикальных производных смещаются по временной оси вправо на бесконечность, и, следовательно, стационарное состояние является асимптотой и недостижимо за конечный промежуток времени. Численное моделирование с помощью математического пакета MathLab показало, что состояние  $q(t) > 0$  отвечает устойчивому стационарному состоянию и является асимптотой для всех интегральных кривых, независимо от начальных условий.

На рис. 2 приведены графики зависимостей  $q(N)$  при разных температурных начальных условиях. Здесь предполагалось, что кручение линейно по времени, т.е.  $N \sim t$ . Кроме того, при проведении вычислений для простоты предполагалось, что параметры кристалла при различных температурах отжига  $T_{\text{ann}}$  не меняются, т.е. имеет место одно стационарное состояние. Как показано в [3,4], многие феноменологические параметры потенциала являются функцией  $T_{\text{ann}}$ . Поэтому стационарное состояние будет различным при разных  $T_{\text{ann}}$ , что приведет к уширению главной изоклины горизонтальных производных. Следовательно, при разных температурах отжига система будет приходить к разным стационарным состояниям. Величина расхождения определяется коэффициентом  $\gamma_1$ . Состояние  $q(t) = 0$  неустойчиво и в эксперименте не реализуется.



**Рис. 2.** Зависимости  $q(N)$  как функции от начальных условий при заданных значениях температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ , °C: — 570,  $\cdots$  – 700, --- – 1050. Величины  $q$  и  $N$  в относительных единицах



От величины  $\gamma$  в уравнении (3) зависит поведение  $q(t)$ . При больших значениях  $\gamma$  появляется минимум, аналогичный имеющему место в соединении  $\text{Fe}_3\text{Al}$  [11,12]. С уменьшением  $\gamma$  он исчезает, и кривая становится монотонной.

Поскольку все интегральные кривые уравнения (3) имеют асимптоту, оказалось затруднительным идентифицировать влияние изменения величины коэффициентов на ПП. Для прояснения этого вопроса необходимо рассмотреть статическую задачу.

## 2. Статическая теория

Будем предполагать, что скорость наложения деформации достаточно мала и в системе в каждый момент времени устанавливается равновесное состояние. Тогда ПП кристалла  $q$  можно считать зависящим только от числа оборотов  $N$ , т.е.  $q = q(N)$ .

Система уравнений Эйлера для потенциала (2) имеет вид

$$\begin{cases} 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} - 2\gamma_1 \frac{\partial q_y}{\partial z} + \alpha_1 q_x - \alpha_2 q_x^2 - \alpha_3 q_x^4 - 2\delta q_x \phi = 0, \\ 2\gamma_2 M^s \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2\gamma_1 \frac{\partial q_x}{\partial z} + \alpha_1 q_y - \alpha_2 q_y^2 - \alpha_3 q_y^4 - 2\delta q_y \phi = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь не приводим уравнение для нахождения величины дефектов как функции от числа оборотов. Эта зависимость будет аппроксимирована ниже для наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных результатов. Решение системы (7) будем искать в виде спиральной структуры

$$\begin{aligned} q_x &= q \cos kz, \\ q_y &= q \sin kz. \end{aligned} \quad (8)$$

В приближении постоянства модуля ПП получаем

$$-2\gamma_2 M^s k^2 - 2\gamma_1 M^r k + \alpha_1 - \alpha_2 q^2 - \alpha_3 q^4 - 2\delta \phi = 0. \quad (9)$$

Поскольку процесс равновесный, из (4) следует

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s}. \quad (10)$$

Уравнение (9) является биквадратным относительно модуля ПП. Подставляя (10) в (9), получаем квадратное уравнение относительно модуля ПП и физическое решение в виде

$$q^2 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 + 4\alpha_3 \left( \alpha_1 - 2\delta_1 \phi + \frac{\gamma_1^2 M^{2r-s}}{2\gamma_2} \right)}}{2\alpha_3}. \quad (11)$$

Поведение зависимостей  $q = q(N)$  на рис. 2 работы [6] различно. При температуре отжига  $570^\circ\text{C}$  кривая монотонно уменьшается, а при  $1060^\circ\text{C}$  – монотонно возрастает. Такое поведение приводит к выводу, что существует

температура, при которой решеточный параметр при кручении не изменяется. Поскольку соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, в силу симметричности приведенных кривых можно предположить, что искомая критическая температура  $T_{cr} \approx 750^\circ\text{C}$ . Как следует из (11), такое поведение возможно только при изменении знака коэффициента  $\gamma_2$  при прохождении образца через  $T_{cr}$ . В этой точке функция  $\gamma_2(T_{ann})$  должна иметь разрыв первого рода. Для расчетов была выбрана следующая аппроксимация:

$$\gamma_2 = \sigma_4 (750 - T_{ann})^{-1}, \quad (12)$$

где  $\sigma_4$  – феноменологический параметр, который подбирался для наилучшего согласия экспериментальных и теоретических результатов.

В процессе вычислений установлено, что для получения стационарного состояния, независимого от начальных условий, необходимо изменять показатель степени  $\sigma_3$  в формуле (1). Путем подбора выяснилось, что зависимость  $\sigma_3$  от температуры имеет вид, представленный на рис. 3. Аппроксимацию этой кривой проводили по методу наименьших квадратов, она представляет собой полином четвертой степени. Учитывая вышесказанное, для зависимости  $q = q(N)$  при разных температурах отжига получаем кривые, представленные на рис. 4. Видно, что при выбранных значениях параметров потенциала имеет место стационарное состояние, в которое система приходит независимо от начальных условий. Особенности этих кривых состоят в том, что при малых значениях  $N$  решеточный параметр изменяется слабо, что соответствует области упругости. Затем имеет место быстрое изменение, обусловленное увеличением доли пластичности. На рис. 2 работы [6] первая область отсутствует, что можно объяснить малым числом измерений (3 точки).

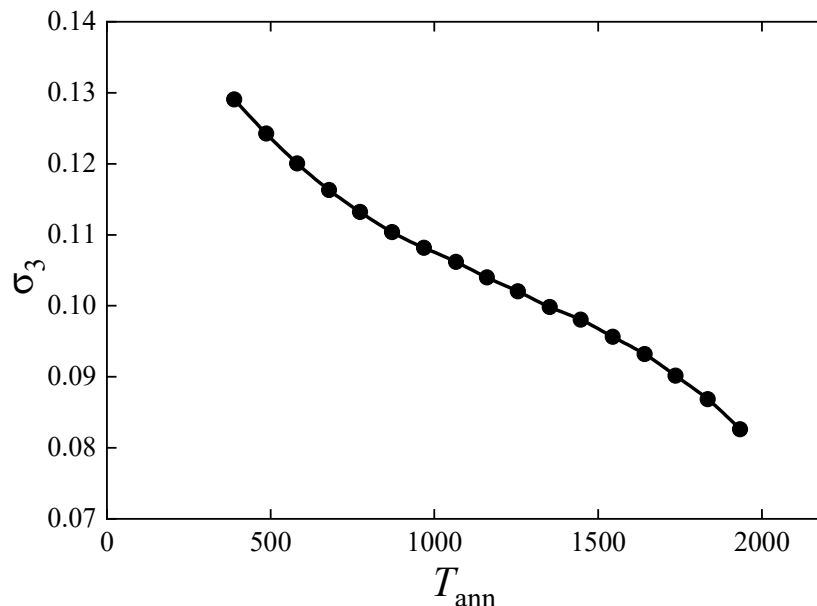
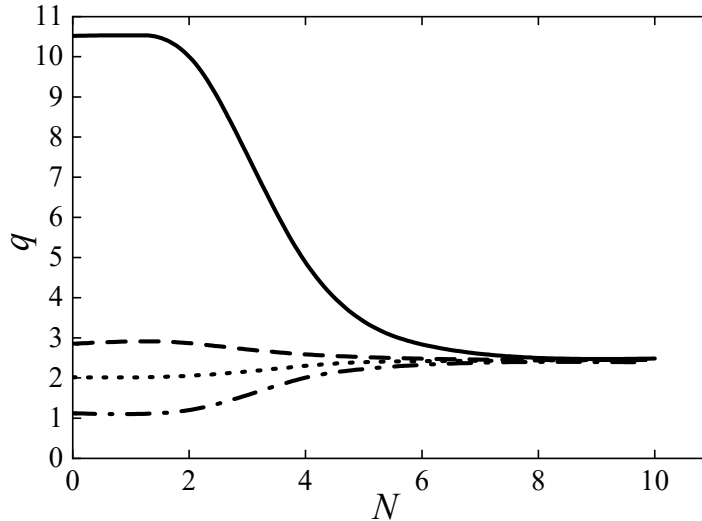


Рис. 3. Зависимость показателя степени  $\sigma_3$  от температуры отжига  $T_{ann}$



**Рис. 4.** Зависимости решеточного параметра  $q$  (в относительных единицах) от количества оборотов плунжера при разных температурах отжига  $T_{\text{ann}}$ , °C: — — 950, --- — 820, ..... — 800, -.-.- — 570

### 3. Распределение параметра порядка

Неизученным остался вопрос радиального распределения ПП, в качестве которого выступает линейная комбинация сдвигов атомов элементарной ячейки, при условии, что внешняя граница образца при КВД не закреплена. Будем предполагать, что момент кручения прикладывается не ко всей поверхности, а только в одной точке оси кручения.

Поставленная задача эволюционная, и для рассмотрения поведения ПП воспользуемся уравнением Ландау–Халатникова (3).

Плотность неравновесного термодинамического потенциала системы, в которой при воздействии КВД возникает кольцевой переходный процесс с моментом, направленным по оси  $OZ$ , имеет вид

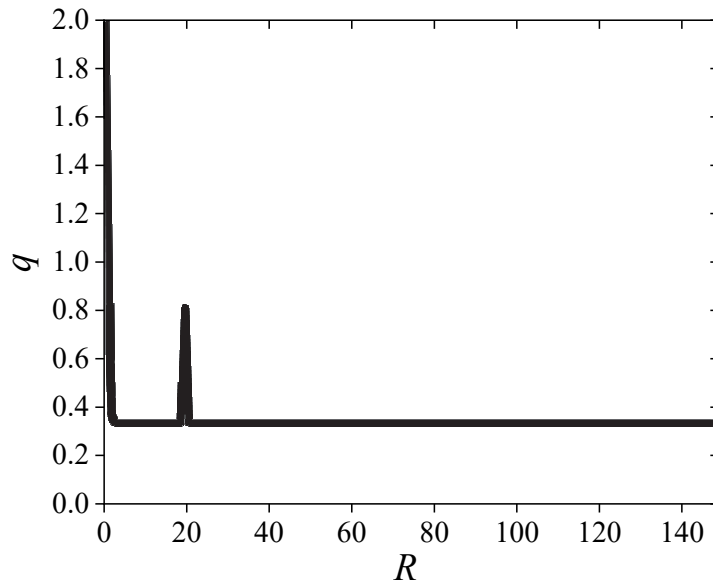
$$\begin{aligned} \Phi_0 = & \gamma_1 \left[ \left( \frac{\partial q(x, y)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial q(x, y)}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{\alpha_1}{2} q^2(x, y) + \frac{\alpha_2}{4} q^4(x, y) + \frac{\alpha_3}{6} q^6(x, y) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2(x, x + (-1)^i \Delta x, y) q^2(x, y) q^2(x + (-1)^i \Delta x, y) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2(x, y, y + (-1)^i \Delta y) q^2(x, y) q^2(x, y + (-1)^i \Delta y), \end{aligned} \quad (13)$$

где слагаемое с коэффициентом  $\gamma_1$  описывает неоднородности, возникающие при прохождении волны в плоскости  $XOY$ ; последние два слагаемых (константа  $\gamma_2$ ) определяют взаимодействия с окружением в приближении ближайших соседей ( $\Delta x \neq 0$ ,  $\Delta y \neq 0$ ). Необходимо отметить, что в потенциале (2) отсутствуют высшие инварианты. Их влияние на процесс будет рассмотрено в дальнейшем. Подставляя (13) в (3), после перехода к полярным координатам  $(r, \varphi)$  получаем уравнение

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q}{\partial t} = & -\gamma_{ii} \left[ -\gamma_1 \left( \frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q(r, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) \right] + \\
 & + \alpha_1 q(r, \varphi) + \alpha_2 (q(r, \varphi))^3 + \alpha_3 (q(r, \varphi))^5 + \\
 & + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( r, r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left( r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) + \\
 & + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left( r, \varphi, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left( r, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right). \quad (14)
 \end{aligned}$$

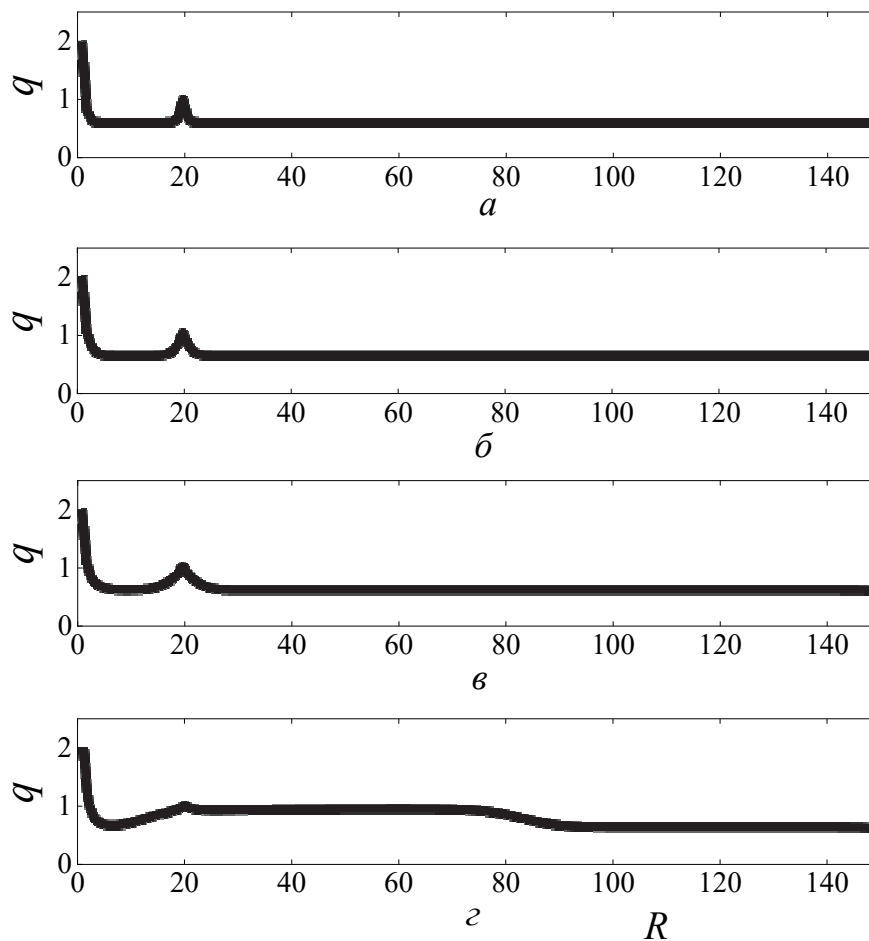
Уравнение (14) является уравнением первого порядка относительно времени  $t$ . Здесь также, как и в предыдущем случае, после наложения КВД в системе должно иметь место стационарное состояние при  $t \rightarrow \infty$ .

Пусть в некоторой точке  $(r_0, \varphi_0)$  имеется аномальное значение ПП, отличное от ПП в остальных точках, которое может быть обусловлено наличием дефекта и поддерживается постоянным при внешнем воздействии. Исследуем распределение ПП при наложении КВД. Необходимо отметить, что в реальной ситуации ПП дефекта также изменяется при наложении КВД, однако в данной задаче в первом приближении этим изменением пренебрегаем. В точках, отличных от  $(r_0, \varphi_0)$ , ПП определяется из алгебраического уравнения, получаемого из (14) в случае равенства нулю всех производных как по времени, так и по пространству. Поскольку предполагаем, что внешняя граница образца не закреплена, невозмущенное значение ПП является одним из граничных условий уравнения (14). Это требование нарушается в точке  $(r_0, \varphi_0)$ , в которой граничным условием есть значение соответствующего ПП. Второе граничное условие определяется величиной момента КВД.



**Рис. 5.** Распределение величины  $q$  в начальный момент времени по радиусу  $R$  в направлении дефекта. Значения по осям в относительных единицах

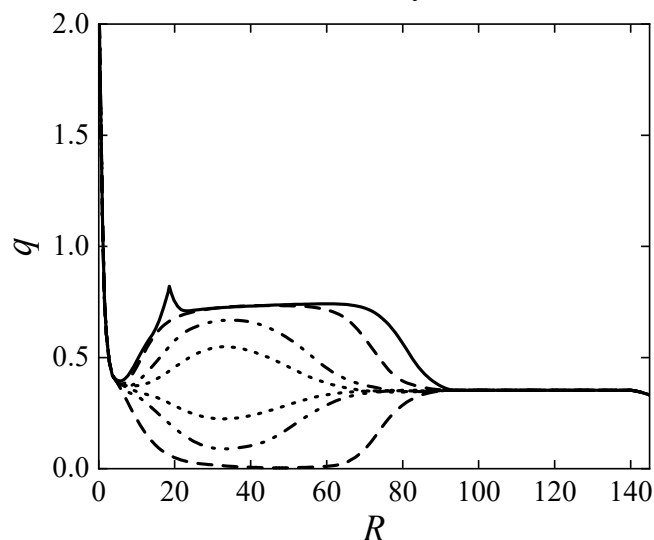
На рис. 5 показано распределение ПП при наложении КВД в начальный момент времени в направлении, в котором имеется дефект. Динамика изменения ПП в том же направлении через определенные промежутки времени представлена на рис. 6. Как видим, в первоначальные моменты времени аномалия практически не оказывает влияния на ближайшее окружение. Но по мере приближения к стационарному состоянию в радиальном направлении благодаря наличию взаимодействия между ближайшими соседями появляется полочка. Уменьшение постоянной  $\gamma_2$  по модулю приводит к тому, что в стационарном состоянии увеличиваются высота и длина полочки после дефекта, а также полуширина горба в районе дефекта. Очевидно, что в связи с малым размером дефекта имеет место сильная дифракция и тень не образуется.



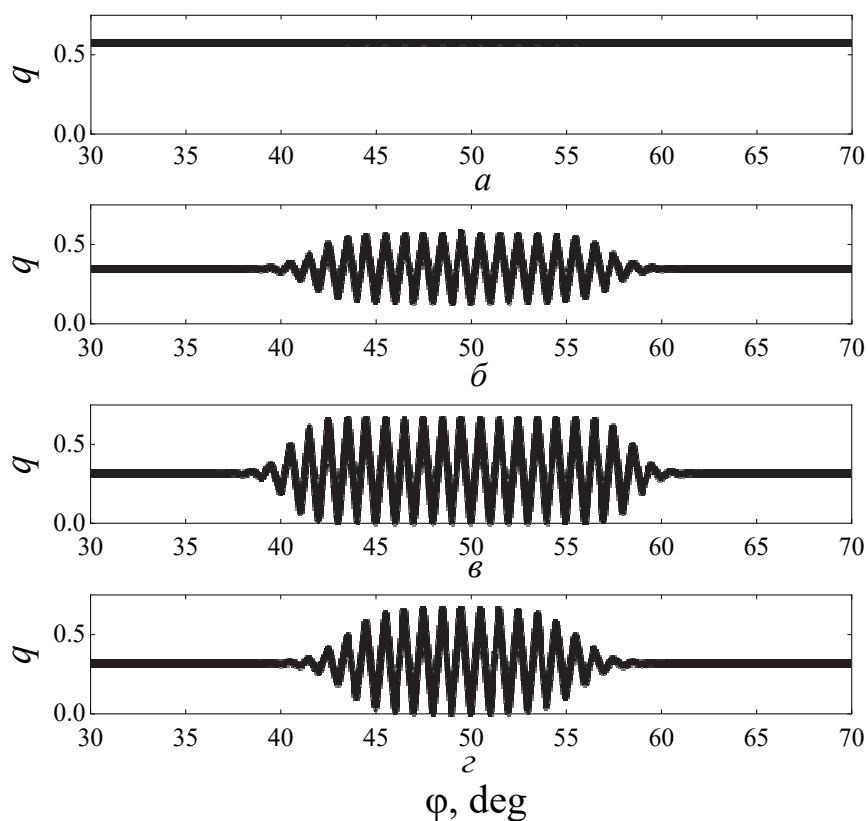
**Рис. 6.** Динамика распределения величины  $q$  в зависимости от времени по радиусу  $R$  в направлении дефекта. Рис.  $г$  соответствует стационарному состоянию. Значения по осям в относительных единицах

На рис. 7 представлена динамика распределения ПП при малом отклонении по углу от направления нахождения дефекта. Линиями одинакового начертания показаны изменения ПП с разницей половины градуса  $\Delta\varphi = \pm 0.5^\circ$  (длина дискретизации). Сплошной линией изображено распределение ПП по направлению нахождения дефекта, аналогичное графику на рис. 6,г. Видно,

что отстоящие на половину градуса распределения отличаются знаком относительно стационарной линии. Это обусловлено наличием в окрестности точки нахождения дефекта колебаний по углу, которые возникают благодаря учету тангенциального взаимодействия между ближайшими соседями.

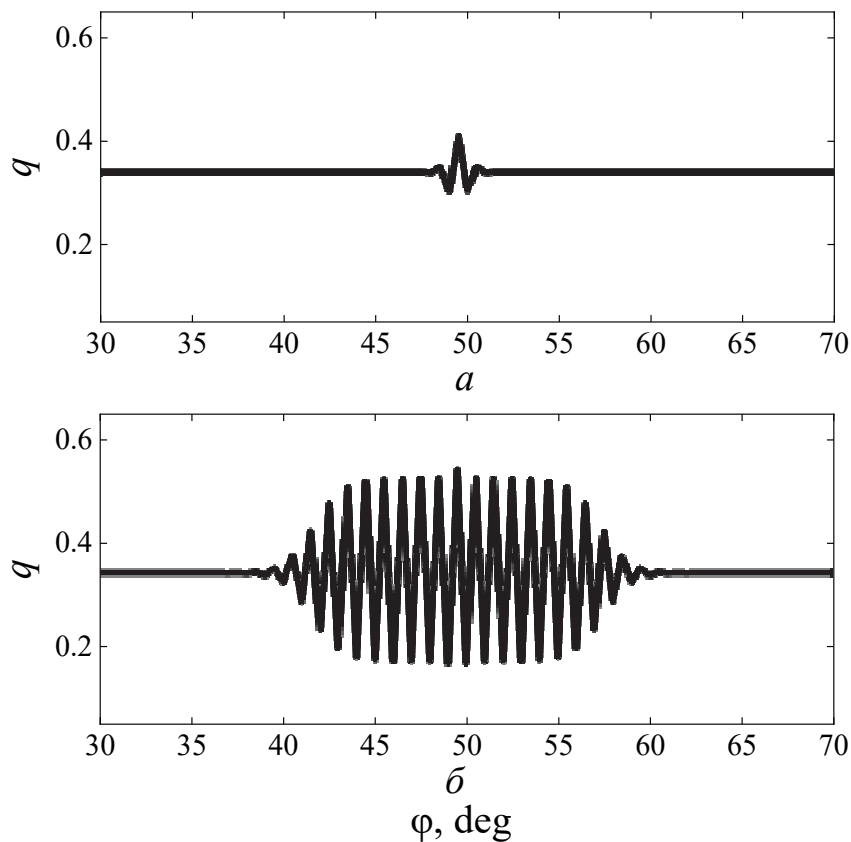


**Рис. 7.** Динамика распределения величины  $q$  в зависимости от угла отклонения от дефекта. Объяснение приведено в тексте



**Рис. 8.** Динамика распределения величины  $q$  в зависимости от полярного угла в окрестности дефекта при разных долях радиуса образца

Динамика изменения колебательного процесса в зависимости от величины полярного радиуса показана на рис. 8. Видно, что максимум колебаний наблюдается в районе нахождения дефекта (рис. 8,в). При больших или меньших значениях модуля полярного вектора имеет место сильное затухание этого процесса. На внешней границе колебания отсутствуют. Необходимо отметить, что в сдвиге положения дефекта ближе к границе и увеличении величины радиального взаимодействия на границе также могут наблюдаться незначительные колебания. Уменьшение величины модуля  $\gamma_3(r, \varphi, \varphi \pm \Delta\varphi)$  приводит к уменьшению ширины колебательного процесса как по углу, так и по радиусу. На рис. 9 представлена динамика изменения колебательного процесса в точке с углом, совпадающим с углом дефекта и радиус-вектором, меньшим соответствующего вектора дефекта.



**Рис. 9.** Динамика изменения колебательного процесса во времени:  $a$  – начальный момент,  $b$  – конечный (стационарное состояние)

В потенциале (13) учтены изменения ПП в зависимости от температуры и давления, а также возникновение неоднородности при наложении КВД. Однако в веществе имеют место разного рода взаимодействия, описываемые инвариантами высших порядков. Один из типов взаимодействия можно представить в виде произведения ПП на его производную. Таким образом, новый неравновесный термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1. \quad (15)$$

Здесь  $\Phi_0$  задается выражением (13);

$$\Phi_1 = \gamma_3 q^2(r, \varphi) \left( \frac{\partial q(r, \varphi)}{\partial r} \right)^2 + \gamma_4 q^2(r, \varphi) \left( \frac{\partial q(r, \varphi)}{\partial \varphi} \right)^2, \quad (16)$$

где  $\gamma_3, \gamma_4$  – феноменологические константы.

При  $\gamma_4 = 0, \gamma_3 < 0$  распределение ПП вдоль направления дефекта незначительно деформируется по отношению к случаю  $\gamma_4 = 0, \gamma_3 = 0$  (см. рис. 7). В районе дефекта полуширина пика уменьшается, и он становится более острым. Все кривые на графике приобретают менее «грушевидную» форму. При этом также снижается размах изменений по радиусу в районе дефекта. В случае  $\gamma_4 = 0, \gamma_3 > 0$  пик начинает расплываться и кривые приобретают более «грушевидную» форму. Увеличивается также размах изменения ПП по радиусу в окрестности точки дефекта.

Если  $\gamma_4 > 0, \gamma_3 = 0$ , то соответствующие кольца на рис. 7 сжимаются и, следовательно, уменьшаются размах и область колебаний по радиусу по сравнению с рис. 8. При  $\gamma_4 < 0, \gamma_3 = 0$  кольца расширяются и увеличивается область колебаний по радиусу. Соответственно растет размах колебаний. Отсюда можно сделать вывод, что учет высших инвариантов приводит только к количественным изменениям распределения ПП и не дает качественно новых результатов.

### Выводы

Теоретически показано, что независимо от начальных условий, определяемых температурой отжига, при наложении КВД система приходит в стационарное состояние. При этом как в динамическом, так и в статическом случаях в пределе имеет место одно и то же значение ПП.

Изучены особенности, возникающие при наложении КВД в плоскости, перпендикулярной вектору распространения деформации кручения. При этом предполагалось, что внешняя граница не закреплена и в некоторой точке имеется дефект. Оказалось, что в окрестности дефекта возникают осцилляции как в радиальном, так и тангенциальном направлениях.

1. B.B. Straumal, A.R. Kilametov, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, B. Baretzky, Y.O. Kucheev, P. Zięba, A. Korneva, D.A. Molodov, Mater. Lett. **118**, 111 (2014).
2. B.B. Straumal, A.R. Kilametov, B. Baretzky, O.A. Kogtenkova, P.B. Straumal, L. Lityńska-Dobrzyńska, R. Chulist, A. Korneva, P. Zięba, Acta Mater. **195**, 184 (2020).
3. Ю.Д. Заворотнев, Л.С. Метлов, Е.Ю. Томашевская, ФТВД **31**, № 3, 82 (2021).
4. B. Straumal, A. Kilametov, A. Korneva, P. Zięba, Yu. Zavorotnev, L. Metlov, O. Popova, B. Baretzky, Crystals **11**, 766 (2021).
5. Б.Б. Страумал, Ю.Д. Заворотнев, Г.С. Давдян, ФТВД **32**, № 4, 5 (2022).
6. A. Mazilkin, B. Straumal, A. Kilametov, B. Baretzky, P. Straumal, Mater. Trans. **60**, 1489 (2019).



7. А.В. Шубников, Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, ч. 85, вып. 1, 108 (1956).
8. Г. Эренрейх, Л. Шварц, Электронная структура сплавов, Мир, Москва (1979).
9. Yu.D. Zavorotnev, E.H. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, O.Yu. Popova, J. Magn. Magn. Mater. **349**, 244 (2014).
10. Е.М. Лифшиц, Д.П. Питаевский, Теоретическая физика. Том 10. Физическая кинетика, Наука, Москва (1979), с. 516–518.
11. A.M. Glezer, A. Timshin, I.V. Shchetinin, M.V. Gorshenkov, R.V. Sundeev, A.G. Ezhova, J. Alloys Compd. **744**, 791 (2018).
12. Yu.D. Zavorotnev, L.S. Metlov, A.Yu. Zakharov, O.Yu. Popova, Physica B Condens. Matter **567**, 138 (2019).

B.B. Straumal, Yu.D. Zavorotnev, G.S. Davdyan, A.G. Petrenko, E.Yu. Tomashevskaya

## HIGH-PRESSURE TORSION AND PHASE TRANSFORMATIONS IN METAL ALLOYS. II

Formation and decomposition of a super-saturated solid solution are modeled. The model is derived for the description of copper-cobalt alloys in the course of high-pressure torsion (HPT). The emergence of a stationary state at HPT is explained. The temperature value is satisfactory predicted ( $\sim 750^\circ\text{C}$ ), when cobalt solubility in copper is equal to the concentration in solid solution formed in the course of HPT.

**Keywords:** high-pressure torsion, phase transformations, phenomenological theory by Landau

**Fig. 1.** Experimental ( $\diamond$ ) [5] and theoretical dependences of torsion moment on the rotation angle  $\phi$  ( $\square$  – formula (1),  $\triangle$  – polynomial of the 6-th degree)

**Fig. 2.** Dependences  $q(N)$  as functions of the initial conditions at annealing temperature  $T_{\text{ann}}$ ,  $^\circ\text{C}$ : — – 570,  $\cdots$  – 700, --- – 1050. Values  $q$  and  $N$  are presented in arbitrary units

**Fig. 3.** Dependence of the power index  $\sigma_3$  on the annealing temperature  $T_{\text{ann}}$

**Fig. 4.** Lattice parameter  $q$  (in arbitrary units) vs rotation number of the plunger at the annealing temperature  $T_{\text{ann}}$ ,  $^\circ\text{C}$ : — – 950, --- – 820,  $\cdots$  – 800, -.-.- – 570

**Fig. 5.** Distribution of  $q$  at the initial moment over radius  $R$  in the defect direction. The axis are marked in arbitrary units

**Fig. 6.** Time dependence of distribution of  $q$  over radius  $R$  in the defect direction. Fig. 2 is related to the stationary state. The axis are marked in arbitrary units

**Fig. 7.** Deviation angle dependence of distribution of  $q$ . The explanation is presented in the text

**Fig. 8.** Polar angle dependence of distribution of  $q$  in the vicinity of a defect at varied part of the sample radius

**Fig. 9.** Dynamics if the oscillation process:  $a$  – initial moment,  $\bar{o}$  – final moment (stationary state)

PACS: 61.43.Er, 64.60.Bd, 64.70.pe, 81.05.Kf

С.В. Терехов

## ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

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

Статья поступила в редакцию 11 января 2022 года

*На примере размытого фазового перехода, наблюдаемого при кристаллизации аморфного сплава, проведен сравнительный анализ термодинамической и вероятностно-геометрической моделей, а также кинетических моделей для независимо изменяющихся параметров плотной упаковки и порядка в рамках квазихимического подхода. Показана эквивалентность теоретического описания изменений объемной доли кристаллической фазы во времени различными моделями. Указано на необходимость проведения дополнительных экспериментов (в частности, определения временной зависимости объемной доли «фазы пустоты») для выбора той или иной имитации реальной системы.*

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, кристаллизация, размытый фазовый переход, термодинамическая и кинетическая модели

Зачастую системы, различающиеся химическим составом, обладают одинаковой структурой, демонстрируют схожие физические свойства [1], а исследуемые зависимости описываются геометрически тождественными кривыми. Структурное подобие связано с почти полной идентичностью вида и характера взаимодействий между частицами в таких сплавах. Схожесть физических свойств определяется операциями симметрии, относительно которых кристаллическая решетка не изменяется, т.е. состояния кристалла до и после преобразования координат неразличимы. Геометрическая тождественность получаемых зависимостей, по-видимому, задается сочетанием значений тех или иных параметров в устанавливаемых функциональных связях.

Цель настоящей работы – демонстрация эквивалентности описания экспериментальных данных различными теоретическими построениями и необходимости введения дополнительного критерия для выбора реальной модели.

Одним из признаков, по которому системы объединяют в один класс эквивалентности, является наличие: 1) размытого фазового перехода (РФП) с отсутствием химических реакций между компонентами; 2) размытых фазовых превращений с образованием химических соединений (РФПХ) [2]. В случае РФПХ протекание эндо- и экзотермических реакций дает вклад в тепловой баланс процесса, изменяет состав и условия физико-химического рав-

новесия в окрестности выделенной локальной области, способствует появлению новых фаз. Своеобразие РФП / РФПХ состоит в том, что они осуществляются не при фиксированном значении внешнего параметра, а в некотором интервале его изменения [2,3]. Указанные переходы наблюдают в магнетиках (переход антиферромагнетик–ферромагнетик [2]), сегнетоэлектриках-релаксорах [4–8], мультиферроиках [9], аморфных сплавах [10–12] и других системах. РФП сопровождается преобразованием фазы с беспорядком (возможен лишь ближний порядок в расположении компонентов) в фазу с дальним порядком.

«Как известно, всякая физическая модель лишь приблизительно описывает реальное физическое явление и обладает рядом недостатков, присущих моделям» [13, с. 62]. Математическое моделирование РФП, во-первых, базируется на феноменологическом подходе разложения некоторой характеристической функции системы в ряд по малому параметру порядка, а, во-вторых, оно применяет теорию дифференциальных операторов и умение получать эквивариантные векторные поля в кольце полиномов [14–16]. При использовании разложения Тейлора обычно ограничиваются каким-либо членом ряда (для этого отсутствует строгое научное обоснование). В результате возникают структурно неустойчивые модели, которые приносят в физику РФП / РФПХ нефизические выводы, а порой и ошибочные результаты. Иной подход является логически более последовательным, так как параметры порядка выбираются в качестве независимых переменных, «...а феноменологические коэффициенты являются управляющими параметрами, т.е. параметрами, зависящими от физических величин, варьируемых в эксперименте...» [13, с. 63].

Физико-математические модели [17–21] используют вероятностно-геометрический подход, предложенный Колмогоровым для описания кинетической кривой изменения объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  с течением времени  $t$  согласно формуле

$$x_1 = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где  $k$  – кинетический коэффициент,  $n$  – показатель степени. Как показано в работе [22], сочетание значений  $k$  и  $n$  описывает экспоненциальный («медленная» кристаллизация) или логистический («быстрый» РФП) рост величины  $x_1$ . Отметим, что формулу (1) часто применяют для сравнения теоретической и экспериментальной кривых (см., напр., [10–12]).

Экспериментальные исследования кристаллизации аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [12] показали, что при скорости нагрева материала более 100 K/min наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика, построенного по уравнению (1) с кинетическим коэффициентом, вычисленным по данным о скоростях зарождения и роста кристаллитов. Кроме того, теория Колмогорова [17] и ее последующие модификации [18–20] не учитывают особенности неупорядоченной среды: ближний порядок в расположе-

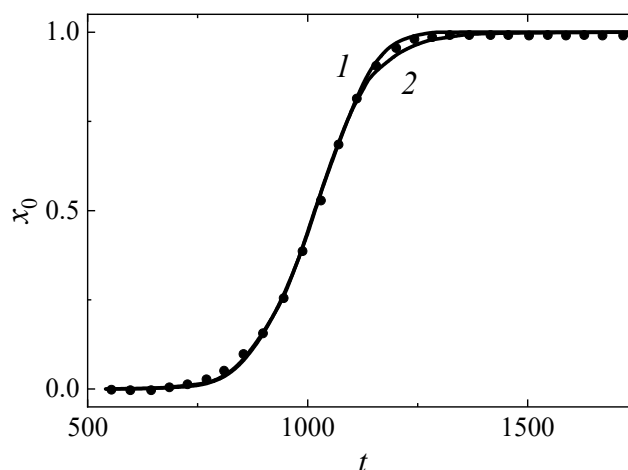
нии частиц, упругую напряженность состояния сплава, наличие свободного объема («разреженные» области пространства; «фаза пустоты» с объемной долей  $x_0$ , которая уменьшается в процессе кристаллизации), возникновение условий для локального фазового равновесия и т.д.

Приложение термодинамической теории Гиббса к локально-равновесной области без учета [23] или с учетом [24] «фазы пустоты» дало возможность получить для величины  $x_1$  выражение [25]:

$$x_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{th} \left( b \frac{t - t_x}{t_x} \right) \right], \quad (2)$$

где параметры модели  $b$  и  $t_x$  определяются путем минимизации квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных [12].

Использование авторской термодинамической модели [23] позволило описать одно- и многостадийную кристаллизацию в различных аморфных сплавах [25–27]. В частности, для аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  на рис. 1 показаны теоретические зависимости в рамках модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) (по формуле (1)  $k = 3 \cdot 10^{-11}$ ,  $n = 4.9$ ) и термодинамической модели [23] (в формуле (2)  $b = -7.0$ ,  $t_x = 1012$ ). Как видим, теоретические кривые не только достоверно описывают экспериментальные данные [12], но и практически совпадают между собой. Наиболее заметное расхождение между линиями наблюдается в области объемной доли кристаллической фазы, превышающей значение 0.9, что обусловлено видами функциональных зависимостей (1) и (2).



**Рис. 1.** Теоретические зависимости объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  от времени  $t$  при изотермической кристаллизации аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в рамках модели КДМА (1) и термодинамической модели (2): температура выдержки  $T = 695$  К, точки – данные [12]

В качестве второго примера исследуем совокупность моделей с двумя независимо изменяющимися параметрами, которые можно применить для описания кинетических кривых процесса кристаллизации. Изменения объ-

емных долей фазовых областей с течением времени будем описывать с помощью параметров [22]:

плотной упаковки  $\varepsilon$ :

$$x_1 + x_2 = \varepsilon = 1 - x_0 \quad (3)$$

и порядка  $\xi$ :

$$x_1 - x_2 = \xi, \quad (4)$$

где  $x_2$  – объемная доля материнской фазы.

Из уравнения (3) видно, что стремление параметра  $\varepsilon$  к единице соответствует в указанном пределе состоянию конденсированной среды без «фазы пустоты», т.е. в таких моделях пренебрегают свободным объемом в аморфном сплаве. В обратном пределе, когда параметр  $\varepsilon$  стремится к нулю, система переходит в разреженное (газообразное) состояние. Параметр (4) принимает значения из интервала от  $-1$  ( $x_1 = 0$ ) до  $+1$  ( $x_1 = 1$ ). Просуммировав (3) и (4), а также вычислив их разность, получим

$$x_1 = \frac{\varepsilon + \xi}{2}, \quad x_2 = \frac{\varepsilon - \xi}{2}, \quad x_0 = 1 - \varepsilon. \quad (5)$$

Воспользовавшись квазихимическим подходом к описанию кристаллизации аморфного сплава, проанализируем 4 системы дифференциальных уравнений первого порядка для независимо изменяющихся величин (3) и (4):

$$\begin{aligned} \text{I} \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon), \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi). \end{cases} & \quad \text{II} \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon), \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi^2). \end{cases} \\ \text{III} \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon^2), \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi). \end{cases} & \quad \text{IV} \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon^2), \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi^2). \end{cases} \end{aligned} \quad (6)$$

Решения систем (6), в частности, имеют вид (положим  $a(t) = knt^{n-1}$ ):

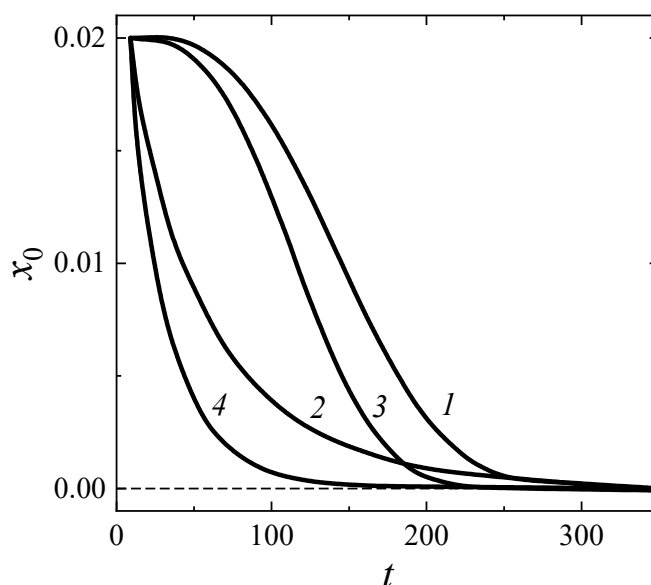
$$\begin{aligned} \text{I} \begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-kt^n), \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-kt^n). \end{cases} & \quad \text{II} \begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-kt^n), \\ \xi = \text{th}(C_2 + kt^n). \end{cases} \\ \text{III} \begin{cases} \varepsilon = \text{th}(C_1 + kt^n), \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-kt^n). \end{cases} & \quad \text{IV} \begin{cases} \varepsilon = \text{th}(C_1 + kt^n), \\ \xi = \text{th}(C_2 + kt^n). \end{cases} \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $C_p$  ( $p = 1, 2$ ) – постоянные интегрирования, значения которых определяются по начальным условиям.

Выберем начальные условия в виде [28–30]:

$$x_1(0) = 0.00, \quad x_2(0) = 0.98, \quad x_0(0) = 0.02. \quad (8)$$

Тогда для каждой из систем (7) получим коэффициенты, представленные в таблице. Построение зависимостей объемных долей кристаллической {1} и аморфной {2} фаз от времени демонстрирует эквивалентность пар систем I и III, II и IV, а также практически совпадающие графики для этих пар (графики аналогичны приведенным на рис. 1). В этой связи возникает вопрос о критерии выбора модели, описывающей реальный сплав. В качестве дополнительного ограничения на предлагаемую имитацию исследуемой системы может служить зависимость объемной доли «фазы пустоты» от времени (рис. 2).



**Рис. 2.** Теоретические зависимости 1–4 объемной доли «фазы пустоты»  $x_0$  от времени  $t$  для моделей I–IV соответственно

Таблица

**Значения кинетических коэффициентов  
и постоянных интегрирования для систем I–IV**

Параметры	I	II	III	IV
$k \cdot 10^4$	0.004	310	0.0044	296
$n$	2.9	0.87	2.88	0.88
$C_1$	0.02	0.02	2.3	2.3
$C_2$	1.98	–2.3	1.98	–2.3

Таким образом, в работе продемонстрирована математическая эквивалентность различных теоретических моделей и показана необходимость в дополнительном физическом критерии для выбора имитации, которая отображает реальные сплавы. Следовательно, математическая модель является необходимой, но не достаточной для описания реальной системы. Для признания модели в виде базовой теории требуется сравнение ее следствий с другими физическими данными.

1. Ю.М. Гуфан, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
2. Б.Н. Ролов, в сб.: Размытые фазовые переходы, вып. 1, ЛГУ им. П. Стучки, Рига (1970), с. 3–12.
3. А.А. Боков, ЖЭТФ **111**, 1817 (1997).
4. А.Н. Цоцорин, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, ВГТУ, Воронеж (1999).
5. С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капранов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников, ЖТФ **74**, вып. 9, 72 (2004).
6. В.А. Шихова, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, УрГУ, Екатеринбург (2011).
7. И.П. Александрова, А.А. Суховский, Ю.Н. Иванов, И.П. Раевский, ФТТ **54**, 298 (2012).
8. К.П. Гужаковская, Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Воронеж (2014).
9. Н.В. Тер-Оганесян, Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук, Ростов-на-Дону (2015).
10. S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, A.S. Aronin, E.A. Pershina, V.I. Tkatch, J. Alloys Compd. **869**, 159285 (2021).
11. В.И. Парфений, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев, В.И. Ткач, Труды Кольского научного центра РАН. Химия и металловедение **3**, 270 (2019).
12. О.В. Коваленко, С.В. Васильев, А.И. Лимановский, В.И. Ткач, ФТВД **29**, № 4, 27 (2019).
13. С.В. Павлов, Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия № 2, 62 (2016).
14. В.И. Арнольд, А.Н. Варченко, С.М. Гусейн-Заде, Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. Классификация критических точек, каустик и волновых фронтов, Наука, Москва (1982).
15. Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.В. Павлов, УФН **161**, № 6, 109 (1991).
16. С.В. Павлов, Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов, МГУ, Москва (1993).
17. А.Н. Колмогоров, Известия АН СССР. Сер. математ. **1**, № 3, 355 (1937).
18. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
19. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
20. В.З. Беленький, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
21. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
22. С.В. Терехов, ФТВД **31**, № 4, 8 (2021).
23. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 2, 74 (2018).
24. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, № 3, 65 (2018).
25. С.В. Терехов, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
26. С.В. Терехов, ФТВД **30**, № 1, 5 (2020).
27. S.V. Terekhov, Phys. Met. Metallogr. **121**, 664 (2020).
28. Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, Физика и химия стекла **26**, 84 (2000).
29. Ю.В. Аграфонов, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Физика классических неупорядоченных систем, БурГУ, Улан-Удэ (2001).
30. Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, А.Б. Баинова, Ультразвук и термодинамические свойства вещества № 29, 123 (2003).

*S.V. Terekhov*

# EQUIVALENCE OF THEORETICAL MODELS BY THE EXAMPLE OF A BLURRED PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS ALLOYS

By the example of a blurred phase transition observed during the crystallization of an amorphous alloy, a comparative analysis of thermodynamic and probabilistic-geometric models has been carried out. Besides, kinetic models for independently varying parameters of dense packing and order in the framework of a quasi-chemical approach have been analyzed. The equivalence of the theoretical description of changes in the volume fraction of the crystal phase over time by different models is shown. It is pointed out that additional experiments are necessary (in particular, to determine the time dependence of the volume fraction of the «void phase») to select one or another simulation of a real system.

**Keywords:** amorphous alloys, crystallization, blurred phase transition, thermodynamic and kinetic models

**Fig. 1.** Theoretical time dependences of volume fraction of the crystal  $x_1$  at isothermal crystallization of amorphous alloy  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  in KDMA model (1) and in thermodynamic model (2): thermal retardation at  $T = 695$  K, the points are data of [12]

**Fig. 2.** Theoretical time dependences of the volume fraction of the void phase  $x_0$  (1–4) for models I–IV, respectively



PACS: 05.70.Fh, 64.70.Kb

Л.С. Метлов<sup>1,2</sup>, Е.Н. Блинова<sup>3</sup>, М.А. Либман<sup>3</sup>

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

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

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

<sup>3</sup>Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

Статья поступила в редакцию 15 марта 2023 года

*Осуществлено компьютерное моделирование ряда этапов воздействия на сплавы, склонные к мартенситным фазовым переходам, включая этапы механического (деформационного) и теплового (лазерного) воздействий. Продемонстрирована возможность существования замкнутого цикла, когда в результате воздействий различной природы материал возвращается в исходное состояние.*

**Ключевые слова:** мартенсит, аустенит, мартенситные фазовые переходы, параметр порядка, хромоникелевые стали, сплавы Гейслера, лазерное воздействие

Хромоникелевые и марганцевые сплавы являются объектом пристального изучения [1–7], в частности, в связи с трибологическими задачами [3]. В зависимости от химического состава (соотношения компонент) и температуры хромоникелевые сплавы могут находиться в мартенситном или аустенитном состоянии [7].

В последнее время большой интерес представляет создание в таких сплавах неоднородных структур, состоящих из областей аустенита, сформированных с помощью локального лазерного воздействия в мартенситной матрице [7–11]. Сначала материал, находящийся после выплавки и горячей пластической деформации в аустенитном состоянии, с помощью холодной прокатки (растягивающая сила) с большими степенями обжатия переводили в мартенситное состояние. После некоторой релаксации образец подвергали локальному лазерному нагреву в интервале температур обратного мартенситного превращения, что переводило его снова в аустенитное состояние. Затем образец охлаждался до исходной температуры, оставаясь при этом в аустенитном состоянии. Весь цикл преобразований материала возможен, если исходная температура образца находится в области сосуществования аустенитной и мартенситной фаз.

Представляет интерес промоделировать указанные этапы в рамках одной из моделей мартенситных переходов. Для изучения флуктуационных и релаксационных процессов в материалах, обладающих эффектом памяти

формы, а именно в сплавах Гейслера, ранее одним из авторов был проведен ряд исследований [12–15]. Ввиду физической общности протекания процессов при мартенситных переходах имеет смысл использовать данную модель для исследования указанных этапов, наблюдаемых и для хромоникелевых сплавов.

Структурную часть свободной энергии для материала, испытывающего тетрагональные искажения при фазовом переходе, можно записать в виде

$$\Phi_S = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \sigma_2e_2 + \sigma_3e_3, \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры модели;  $e_2$ ,  $e_3$  – соответственно сдвиговая, отвечающая за ромбические искажения, и дилатансионная составляющие деформации (вторичные параметры порядка), которые связаны с тензором деформации в декартовых координатах соотношениями [16]:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}; \quad (2)$$

$\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  – компоненты тензора внешних напряжений. Кроме того, в духе теории Ландау будем полагать следующую критическую зависимость коэффициента  $a$  от температуры  $T$ :

$$a = a_0 \left( \frac{T}{T_M} - 1 \right), \quad (3)$$

где  $a_0$  – новый коэффициент модели,  $T_M$  – температура мартенситного перехода.

Отметим, что согласно (2) реальному сжатию соответствуют значения: вдоль оси  $z$  ( $e_{xx} = e_{yy} = 0$ ,  $e_{zz} \neq 0$ ):

$$e_2 = 0, \quad e_3 = 2e_{zz}/\sqrt{6}, \quad (4)$$

вдоль оси  $y$  ( $e_{xx} = e_{zz} = 0$ ,  $e_{yy} \neq 0$ ):

$$e_2 = -e_{yy}/\sqrt{2}, \quad e_3 = -e_{yy}/\sqrt{6}, \quad (5)$$

вдоль оси  $x$ :

$$e_2 = e_{xx}/\sqrt{2}, \quad e_3 = -e_{xx}/\sqrt{6}. \quad (6)$$

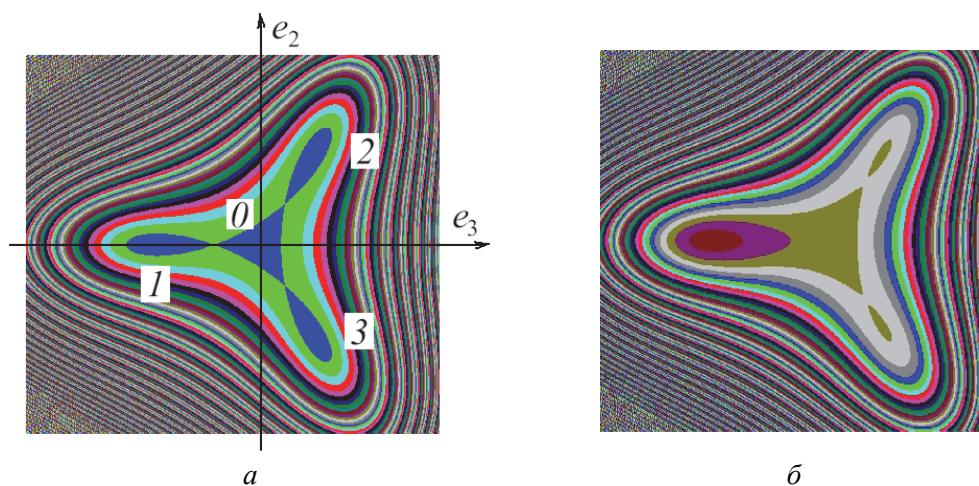
Для расчетов выберем значения параметров модели  $a_0 = 0.7$ ,  $b = 0.333$ ,  $c = 1$ ,  $T_M = 150$  К [12–15]. Для этих параметров модели температуры прямого и обратного мартенситных переходов различаются и равны соответственно  $T_M = 150$  К и  $T_A = 156$  К, что обеспечивает температурный интервал лабильности 6 К. Важно подчеркнуть, что величины температур  $T_M$  и  $T_A$ , а также интервала лабильности не являются критическими для моделирования процесса.

На рис. 1,а приведен рельеф свободной энергии для температуры  $T_{eq} = 155$  К, для которой потенциальные ямы трех мартенситных

минимумов (для каждой из ориентировок мартенсита) и одного аустенитного (в центре плоскости параметров порядка) имеют одинаковую глубину. Согласно соотношениям (4)–(6) минимум 1 соответствует сжатию материала вдоль оси  $Z$ , минимумы 2 и 3 – его сжатию вдоль осей  $Y$  и  $X$ .

Расчет эволюции параметра порядка осуществляем в приближении уравнения Ландау–Халатникова, которое в силу его общеизвестности здесь специально не приводим [12–15]. В качестве исходной температуры для компьютерного моделирования выберем температуру  $T = T_{\text{eq}} = 155$  К, при которой устойчивости мартенситной и аустенитной фаз фактически одинаковые. Кроме того, будем считать, что в начальный момент времени образец находится не в строгом минимуме свободной энергии, а в некотором произвольном состоянии с ненулевым значением параметра порядка. Из данного состояния в процессе эволюции образец переходит в ближайший минимум свободной энергии. При выбранных параметрах задачи им оказывается минимум, соответствующий аустенитному состоянию (минимум 0 на рис. 1,а). На рис. 2 представлена зависимость параметров фазового перехода (параметр порядка  $e_3$ ) от времени протекания процесса. При этом область I соответствует этапу релаксации из произвольного начального состояния.

В момент времени 0.0125 arb. unit включается внешняя сжимающая сила, направленная вдоль оси  $Z$ , т.е. в направлении минимума 1 свободной энергии. Учет этой силы приводит к изменению в рельефе свободной энергии (см. рис. 1,б). Минимумы 0, 2 и 3 при этом подавляются, а минимум 1 усиливается (углубляется). В процессе эволюции система переходит в этот минимум (область II на рис. 2,а). В системе возникает индуцированное внешней сжимающей силой мартенситное состояние.



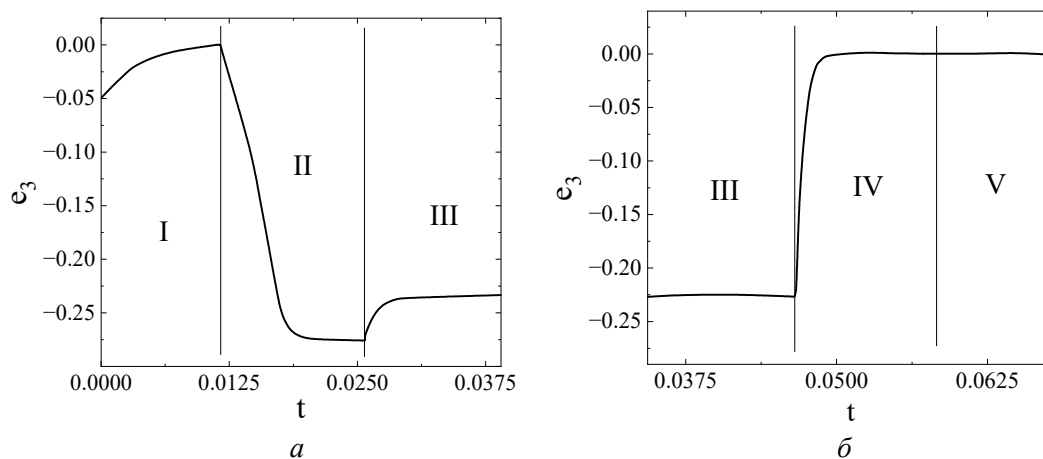
**Рис. 1.** Рельеф свободной энергии в отсутствие сжимающей силы (а) и при сжатии образца (б): 0–3 – минимумы свободной энергии

Если в момент времени чуть выше 0.025 arb. unit отключить внешнюю силу, то рельеф свободной энергии вновь совпадает с исходным (см. рис. 1,а). Поскольку минимум 1 на рис. 1,а расположен на меньшем

расстоянии от центра плоскости  $e_3$ – $e_2$  по сравнению с минимумом, соответствующим ему на рис. 1,б, релаксация к нему приводит к уменьшению по абсолютной величине параметра порядка  $e_3$  (область III на рис. 2). Если в некоторый момент времени включить лазерный нагрев выше температуры  $T_A$ , то система начнет эволюционировать к аустенитному состоянию с  $e_3 = 0$  (область IV на рис. 2,б). Дальнейшее охлаждение до исходной температуры оставляет аустенитное состояние без изменений (область V на рис. 2,б).

Таким образом, в результате замкнутого цикла материал возвращается в исходное устойчивое состояние, соответствующее его состоянию на границе областей I и II. Дальнейший повтор последовательности воздействий с тем же результатом можно осуществлять до бесконечности. Для моделирования этого цикла был выбран достаточно малый объем материала, так что весь процесс протекает гомогенно. Если же объем материала большой, то открывается возможность локального воздействия лазерным лучом на отдельные его участки и формирования неоднородной структуры.

Физика процессов, приведенных на рис. 2, заключается в том, что система в каждой из областей I–V релаксирует к тому равновесному состоянию, которое складывается в результате внешних воздействий, указанных выше: I – простая релаксация из некоторого произвольного начального состояния; II – релаксация в период действия внешнего сжимающего напряжения; III – снова простая релаксация в свободном состоянии из начального состояния, сложившегося на предыдущем этапе (рис. 2,а); IV – релаксация в условиях резкого повышения температуры в результате лазерного воздействия; V – релаксация при охлаждении до начальной температуры образца (рис. 2,б).



**Рис. 2.** Эволюция параметров порядка на различных стадиях воздействия на образец: *а* – область механического сжатия и релаксации, *б* – область лазерного нагрева и охлаждения

В заключение отметим, что свойства аустенитной фазы в начальном состоянии и после цикла механо-лазерной обработки существенно отличаются в сторону их улучшения [6–11]. Это обусловлено возможной генерацией структурных дефектов, аналогичной той, что происходит при

мегапластической деформации. В связи с этим представляет интерес в будущем проверить экспериментально зависимость свойств материала от количества таких циклов обработки или повторного лазерного нагрева одних и тех же локальных областей, а также определить, за сколько циклов плотность дефектов и свойства материала выйдут на стационарный режим. В этом контексте весьма перспективным для описания процессов генерации и аннигиляции структурных дефектов является применение метода неравновесной эволюционной термодинамики [17–20].

1. Б.М. Эфрос, В.В. Березовская, И.П. Конакова, Я.Е. Бейгельзимер, Н.Б. Эфрос, В.С. Тютенко, ФТВД **10**, № 3, 39 (2000).
2. Н.Б. Эфрос, В.П. Пилюгин, Б.М. Эфрос, А.М. Пацелов, Е.Г. Чернышев, Л.В. Лоладзе, ФТВД **14**, № 3, 82 (2004).
3. A.I. Deryagin, V.A. Zavalishin, V.V. Sagaradze, V.N. Varyukhin, B.M. Efros, Russian Metallurgy (Metally) **2005**, 478 (2005).
4. B.M. Efros, V.P. Pilyugin, A.M. Patselov, S.V. Gladkovskii, N.B. Efros, L.V. Loladze, in: Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Y.T. Zhu, V. Varyukhin (Eds.), Springer, Dordrecht, Netherlands (2006), pp. 121–126.
5. М.Л. Линдеров, Дис. ... канд. физ.-мат. наук, ФГБОУ ВО ТГУ, Тольятти (2017).
6. В.М. Финкель, Физические основы торможения разрушения, Металлургия, Москва (1977).
7. Е.Н. Блинова, М.А. Либман, В.Н. Петровский, Е.В. Пименов, П.П. Умнов, В.П. Филиппова, Т.Р. Чуева, Н.А. Шурыгина, Известия РАН. Сер. Физическая **85**, 984 (2021).
8. М.П. Галкин, М.А. Либман, Э.И. Эстрин, Материаловедение № 3, 25 (2014).
9. А.О. Андреев, М.П. Галкин, М.А. Либман, В.Д. Миронов, В.Н. Петровский, Э.И. Эстрин, МнТОМ № 1, 50 (2014).
10. E.N. Blinova, A.M. Glezer, M.A. Libman, E.I. Estrin, Russ. Phys. J. **57**, 429 (2014).
11. Е.Н. Блинова, М.А. Либман, В.Н. Петровский, Е.В. Пименов, Сталь № 11, 46 (2021).
12. Л.С. Метлов, ФТВД **29**, № 1, 28 (2019).
13. Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов, ФТВД **28**, № 1, 62 (2018).
14. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Ю.В. Техмелев, А.Г. Петренко, ФТВД **31**, № 2, 28 (2021).
15. Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, ФТВД **28**, № 1, 46 (2018).
16. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
17. L.S. Metlov, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
18. L.S. Metlov, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
19. L.S. Metlov, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
20. A.V. Khomenko, D. Troshchenko, L.S. Metlov, Phys. Rev. **E100**, 022110 (2019).

*L.S. Metlov, Ye.N. Blinova, M.A. Libman*

COMPUTER MODELING OF MARTENSITIC PHASE TRANSITIONS  
DETERMINED BY PLASTIC DEFORMATION AND LASER EXPOSURE

Computer modeling of a number of stages of exposure of the alloys tending to martensitic phase transitions including mechanical (deformation) and thermal (laser) exposure is performed. A possibility of the existence of a closed cycle is demonstrated when the material is returned to the initial state as a result of exposure of different nature.

**Keywords:** martensite, austenite, martensitic phase transitions, order parameter, chrome nickel steel, Geissler alloy, laser exposure

**Fig. 1.** Relief of free energy without compressing ( $a$ ) and under compressing ( $\bar{o}$ ): 0–3 – the minima of the free energy

**Fig. 2.** Evolution of the order parameters at different stages of the exposure:  $a$  – area of mechanical compressing and relaxation,  $\bar{o}$  – area of laser heating and cooling



PACS: 02.10.Yn, 02.10.Ud, 02.30.Em

Д.А. Червинский, В.В. Шелест

## ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСЧИСЛЕНИЯ ВНЕШНИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ФОРМ

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

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2022 года

*Продemonстрированы некоторые алгебраические и геометрические аспекты исчисления внешних дифференциальных форм. Проведено сравнение определений элементарной площади, а также процедур замены переменных в двойном интеграле с позиций прямых и внешних дифференциальных форм. Дано сопоставление традиционного векторного анализа и интегрального исчисления в трехмерном евклидовом пространстве (формулы Стокса, Грина и др.) с методами исчисления внешних дифференциальных форм.*

**Ключевые слова:** прямое и внешнее дифференциальное исчисление, якобиан, дифференциальные формы, двойной интеграл, замена переменных, векторное исчисление, теория поля

### Введение

Физические проблемы часто приобретают ясные очертания, когда в исследованиях сочетаются алгебраические и геометрические принципы [1–13, 19–23]. Например, это наглядно проявляется при использовании в термодинамике функциональных определителей (якобианов), эквивалентных условным дробям, частями которых являются соответствующие дифференциальные формы [14–23]. Наиболее ярко сочетание алгебры и геометрии наблюдается в термодинамике, где широко используются геометрические образы (точки, линии, площади и т.д.) на плоскостях термодинамических переменных из множества  $(P, V, T, S)$ , к которым могут присоединяться также и иные физические величины. Рассмотрим данный вопрос с наиболее общей, абстрактной точки зрения.

### 1. Алгебраическая и геометрическая интерпретации замены переменных в исчислениях прямых и внешних дифференциальных форм

Для наглядности рассмотрим на плоскости переменных  $(u, v)$  два семейства прямых:  $x$ -семейство  $x(u, v) = \text{const}$  и  $y$ -семейство  $y(u, v) = \text{const}$ , где  $x$  и  $y$  определяются линейными выражениями (рис. 1, а)

$$\begin{aligned}x &= Au + Bv, \\y &= Cu + Dv.\end{aligned}\quad (1.1)$$

Здесь  $A, B, C, D$  – коэффициенты преобразований.

На плоскости переменных  $(x, y)$  можно рассмотреть семейства прямых  $u(x, y) = \text{const}$  и  $v(x, y) = \text{const}$  (рис. 1, б). Таким образом, будем иметь систему линейных уравнений с другими коэффициентами  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}$ :

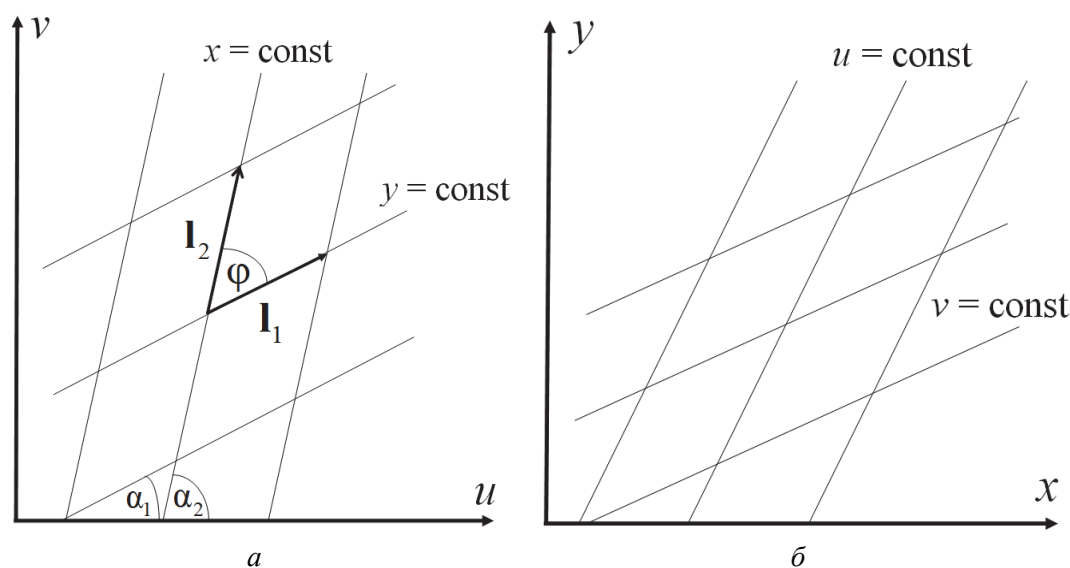
$$\begin{aligned}u &= \tilde{A}x + \tilde{B}y, \\v &= \tilde{C}x + \tilde{D}y.\end{aligned}\quad (1.2)$$

В терминологии тензорного исчисления системы (1.1) и (1.2) представляются в виде

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{A} & \tilde{B} \\ \tilde{C} & \tilde{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Очевидно, что матрицы преобразований в (1.3) и (1.4) взаимно обратны.



**Рис. 1.** Схематическое разбиение плоскостей переменных  $(u, v)$  (а) и  $(x, y)$  (б)

Определим на плоскости  $(u, v)$  площадь выделенного параллелограмма на векторах  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$  (рис. 1, а). Пусть

$$\begin{aligned}\mathbf{l}_1 &= l_{1u}\mathbf{i} + l_{1v}\mathbf{j} + 0\cdot\mathbf{k}, \\ \mathbf{l}_2 &= l_{2u}\mathbf{i} + l_{2v}\mathbf{j} + 0\cdot\mathbf{k}.\end{aligned}\quad (1.5)$$



Запишем очевидные соотношения для проекций этих векторов:

$$\begin{aligned}l_{1u} &= l_1 \cos \alpha_1 = \Delta u_y, \\l_{1v} &= l_1 \sin \alpha_1 = \Delta v_y, \\l_{2u} &= l_2 \cos \alpha_2 = \Delta u_x, \\l_{2v} &= l_2 \sin \alpha_2 = \Delta v_x.\end{aligned}\tag{1.6}$$

По определению площадь выделенного параллелограмма вычисляется как модуль векторного произведения

$$\Delta S = \left| [\mathbf{l}_1 \times \mathbf{l}_2] \right|.\tag{1.7}$$

С одной стороны, данная площадь может быть рассчитана как

$$\begin{aligned}\Delta S &= l_1 l_2 \sin \varphi = l_1 l_2 \sin(\alpha_2 - \alpha_1) = l_1 l_2 \{ \sin \alpha_2 \cos \alpha_1 - \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \} = \\&= l_2 \sin \alpha_2 \cdot l_1 \cos \alpha_1 - l_1 \sin \alpha_1 \cdot l_2 \cos \alpha_2.\end{aligned}\tag{1.8}$$

С другой стороны, через компоненты векторов площадь выражается так:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ l_{1u} & l_{1v} & 0 \\ l_{2u} & l_{2v} & 0 \end{vmatrix} = |\mathbf{k}| \cdot \begin{vmatrix} l_{1u} & l_{1v} \\ l_{2u} & l_{2v} \end{vmatrix} = l_{1u} l_{2v} - l_{1v} l_{2u} = \\&= l_1 \cos \alpha_1 \cdot l_2 \sin \alpha_2 - l_1 \sin \alpha_1 \cdot l_2 \cos \alpha_2.\end{aligned}\tag{1.9}$$

Видно, что оба способа приводят к одинаковому результату. Следовательно, исходя из (1.8) и (1.9), заключаем, что элементарная площадь на плоскости  $(u, v)$  может быть вычислена как

$$\Delta S = \Delta u_x \Delta v_y - \Delta v_x \Delta u_y.\tag{1.10}$$

Рассмотрим преобразования (1.1) и (1.2), а также выражение (1.10) в пределе бесконечно малых  $\Delta x \rightarrow 0$ ,  $\Delta y \rightarrow 0$ . Очевидно, что соотношения для дифференциалов будут иметь ту же форму, что и (1.1) и (1.2):

$$\begin{aligned}dx &= Adu + Bdv = \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v du + \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)_u dv, \\dy &= Cdu + Ddv = \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v du + \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)_u dv.\end{aligned}\tag{1.11}$$

$$\begin{aligned}du &= \tilde{A}dx + \tilde{B}dy = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy, \\dv &= \tilde{C}dx + \tilde{D}dy = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dy.\end{aligned}\tag{1.12}$$

Таким образом, соответствующие разности, определяющие площадь по формуле (1.10), в вышеуказанном пределе выражаются как

$$\begin{aligned}\Delta u_x &= \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx, & \Delta u_y &= \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy, \\ \Delta v_x &= \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y dx, & \Delta v_y &= \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dy.\end{aligned}\quad (1.13)$$

Поэтому соответствующий предел для площади будет иметь вид

$$\begin{aligned}\Delta S \rightarrow dS &= \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x dx dy - \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dx dy = \\ &= \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \right\} dx dy = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx dy = \begin{vmatrix} \tilde{A} & \tilde{B} \\ \tilde{C} & \tilde{D} \end{vmatrix} dx dy.\end{aligned}\quad (1.14)$$

В исчислении внешних дифференциальных форм равенство, аналогичное (1.14), приобретает форму

$$\tilde{d}S = \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v. \quad (1.15)$$

Докажем это утверждение.

По определению 1-формы, входящие в выражение для площади, имеют вид

$$\begin{aligned}\tilde{d}u &= \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y, \\ \tilde{d}v &= \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y.\end{aligned}\quad (1.16)$$

Составим из них 2-форму и преобразуем ее, опираясь на правила исчисления внешних дифференциальных форм [1–18, 21–23]:

$$\begin{aligned}\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v &= \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \right\} \wedge \left\{ \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \right\} = \\ &= \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}x \wedge \tilde{d}x + \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y + \\ &\quad + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \tilde{d}y \wedge \tilde{d}x + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \tilde{d}y \wedge \tilde{d}y = \\ &= \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \right\} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \tilde{d}x \wedge \tilde{d}y.\end{aligned}\quad (1.17)$$

Сравнивая выражения (1.17) и (1.14), делаем вывод об их эквивалентности.

Кроме этого, замечаем, что в прямом дифференциальном исчислении элементарная площадь в общем случае не равна произведению дифференци-

алов ( $dS \neq du dv$ ). Такое неравенство проявляется при замене переменных в двойном интеграле (см. ниже) [19–22]. В то же время в исчислении внешних дифференциальных форм эта же площадь определяется как 2-форма  $\tilde{d}S = \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v$ . В смысле геометрических приложений мы можем условно приравнять  $dS = \tilde{d}S$ . Кроме того, с точки зрения векторного исчисления можно считать, что  $dS = \|\mathbf{du} \times \mathbf{dv}\|$ .

## 2. Формализм замены переменных в двойном интеграле с точки зрения прямых и внешних дифференциальных форм

Формализуя выводы раздела 1, в трехмерном пространстве с декартовыми координатами  $(x, y, z)$  и ортами  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  введем векторные поля (дифференциал)  $\mathbf{du} = \mathbf{i} du_x + \mathbf{j} \cdot 0 + \mathbf{k} \cdot 0$  и  $\mathbf{dv} = \mathbf{i} dv_x + \mathbf{j} dv_y + \mathbf{k} \cdot 0$ . Составим из них векторное произведение, модуль которого определяет элементарную площадь:

$$\begin{aligned} dS = \|\mathbf{du} \times \mathbf{dv}\| &= \left\| \det \begin{pmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ du_x & 0 & 0 \\ dv_x & dv_y & 0 \end{pmatrix} \right\| = \\ &= |0 \cdot \mathbf{i} + 0 \cdot \mathbf{j} + du_x dv_y \mathbf{k}| = du_x dv_y = \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial v_y}{\partial y} \right)_x dx dy. \end{aligned} \quad (2.1)$$

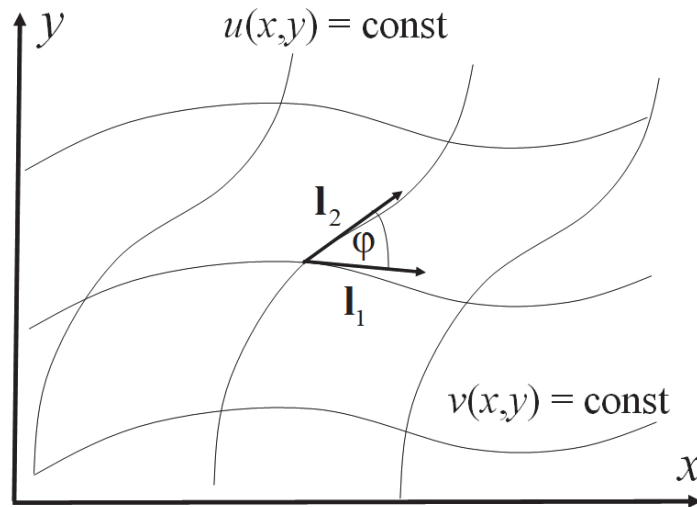
Из (2.1) видно, что только в частном случае элементарная площадь равна произведению дифференциалов координат. В общем же случае, когда  $\mathbf{dv} = \mathbf{i} dv_x + \mathbf{j} dv_y + \mathbf{k} \cdot 0$ , площадь будет равна

$$dS = \frac{\partial(u_x, v_y)}{\partial(x, y)} dx dy. \quad (2.2)$$

В терминологии внешних дифференциальных форм для скалярных полей  $u$  и  $v$  площадь вычисляется как  $dS = |\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v| = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} |\tilde{d}x \wedge \tilde{d}y|$ .

Рассмотрим вышеизложенное с геометрической точки зрения. На рис. 2 изображена плоскость переменных  $(x, y)$ , которая разбита на элементарные площади, образованные пересекающимися кривыми новых переменных  $(u, v)$ . Упомянутые площади могут быть построены на элементарных векторах  $\mathbf{du}$  и  $\mathbf{dv}$ . В символике внешних дифференциальных форм такие векторы – это  $\tilde{d}u$  и  $\tilde{d}v$ . С точки зрения векторного исчисления величина элементарной площади – это модуль вектора  $dS = \|\mathbf{du} \times \mathbf{dv}\|$ . Тогда как в концепции внешних дифференциальных форм скалярная величина площади выражается формулой  $\tilde{d}S = \tilde{d}u \wedge \tilde{d}v$ . При изменении направления обхода в первом случае мы имеем смену направления вектора площади  $[\mathbf{du} \times \mathbf{dv}] = -[\mathbf{dv} \times \mathbf{du}]$ , а во втором – смену знака скалярной площади. То есть антикоммутирующие

свойства внешнего произведения  $\tilde{d}u \wedge \tilde{d}v = -\tilde{d}v \wedge \tilde{d}u$  соответствуют смене направления обхода.



**Рис. 2.** Схематическое изображение функций  $u(x, y)$  и  $v(x, y)$  на плоскости

По правилам исчисления прямых дифференциальных форм замена переменных осуществляется посредством якобиана [19–21], а именно

$$\iint_D f(u, v) du dv = \iint_D f(x, y) \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} dx dy. \quad (2.3)$$

Аналогичная формула исчисления внешних дифференциальных форм [21–23]

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

более точно соответствует геометрическому образу (элементарной площадке). В то же время метод вычисления двойного интеграла зависит от формы области  $D$ , которую в сложных случаях можно разбить на подобласти двумя способами [19,20].

В первом варианте, когда граница области  $D$  пересекается всякой вертикальной прямой не более двух раз, она может быть задана неравенствами  $a \leq u \leq b$  и  $\varphi_1(u) \leq v \leq \varphi_2(u)$ :

$$\iint_D f(u, v) dS = \int_a^b du \int_{\varphi_1(u)}^{\varphi_2(u)} f(u, v) dv. \quad (2.5)$$

Во втором варианте, когда граница  $D$  пересекается с любой горизонтальной прямой не более чем в двух точках, область задается неравенствами  $c \leq v \leq d$  и  $\psi_1(v) \leq u \leq \psi_2(v)$ , и интеграл вычисляется как

$$\iint_D f(u, v) dS = \int_c^d dv \int_{\psi_1(v)}^{\psi_2(v)} f(u, v) du. \quad (2.6)$$

*Замечания.* Связь внешних дифференциальных форм с традиционным векторным дифференциальным и интегральным исчислением раскрыта в прил. 1–3.

Фундаментальным примером применения исчисления внешних дифференциальных форм в термодинамике служит так называемое калибровочное равенство 2-форм  $\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V$  [11–18]. В зависимости от условий задачи его можно трактовать как соответствующую замену переменных  $(P, V) \leftrightarrow (T, S)$ . Формально его можно представить с помощью условных дробей

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

Следуя содержанию формулы (2.2), упомянутое калибровочное равенство удобно записать как

$$\tilde{d}T \wedge \tilde{d}S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V \text{ либо } \tilde{d}P \wedge \tilde{d}V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \tilde{d}T \wedge \tilde{d}S.$$

Исходя из алгебры якобианов и 2-форм, делается вывод, что

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

Из калибровочного равенства, а также из эквивалентных ему уравнений для 2-форм и их связи с теорией якобианов в предыдущих работах авторов [21,22] были получены известные и ранее неизвестные связи между термодинамическими коэффициентами.

Подчеркнем, что определение и вычисление площади, замена переменных и другие особенности прямого дифференциального векторного исчисления более точно отражены в методологии внешних дифференциальных форм (по сравнению с обычными методами), которая, по мнению авторов, наиболее достоверно описывает физическую реальность.

## Выводы

В работе продемонстрированы алгебраические и геометрические особенности исчисления внешних дифференциальных форм. Даны соответствующие интерпретации перехода от одних переменных к другим на плоскости. Показана связь внешних дифференциальных форм с традиционным дифференциальным и интегральным исчислением. Продemonстрировано, что внешние дифференциальные формы наиболее точно и адекватно физической реальности описывают скалярные и векторные поля.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1. Сопоставление внешнего дифференциального исчисления с традиционным векторным анализом в трехмерном евклидовом пространстве

Будем придерживаться математических положений, изложенных в [5–8, 19–22].

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 абстрактный вектор определяется как

$$\mathbf{A} \equiv (a_1, a_2, a_3) = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + a_3 \mathbf{e}_3. \quad (\text{П1.1})$$

В частности, векторный дифференциальный оператор  $\nabla$  (набла) имеет вид

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right) = \mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \mathbf{e}_3 \frac{\partial}{\partial x_3}. \quad (\text{П1.2})$$

В таком пространстве векторное произведение множителей  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$ , определенных согласно (П1.1), может быть выражено следующим образом:

$$\begin{aligned} [\mathbf{A} \times \mathbf{B}] &= \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_2 & A_3 \\ B_2 & B_3 \end{vmatrix} \mathbf{e}_1 + \begin{vmatrix} A_3 & A_1 \\ B_3 & B_1 \end{vmatrix} \mathbf{e}_2 + \begin{vmatrix} A_1 & A_2 \\ B_1 & B_2 \end{vmatrix} \mathbf{e}_3 = \\ &= (A_2 B_3 - A_3 B_2) \mathbf{e}_1 + (A_3 B_1 - A_1 B_3) \mathbf{e}_2 + (A_1 B_2 - A_2 B_1) \mathbf{e}_3 \equiv \\ &\equiv A_{23} \mathbf{e}_1 + A_{31} \mathbf{e}_2 + A_{12} \mathbf{e}_3. \end{aligned} \quad (\text{П1.3})$$

Операции дифференцирования определяются (в том числе с применением оператора  $\nabla$ ) как

$$\text{grad} f \equiv \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x_1} \mathbf{e}_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \mathbf{e}_2 + \frac{\partial f}{\partial x_3} \mathbf{e}_3, \quad (\text{П1.4})$$

$$\text{div} \mathbf{A} \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3}, \quad (\text{П1.5})$$

$$\begin{aligned} \text{rot} \mathbf{A} \equiv \nabla \times \mathbf{A} &= \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{vmatrix} = \left( \frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \mathbf{e}_1 + \\ &+ \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \mathbf{e}_2 + \left( \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \mathbf{e}_3 \equiv a_{23} \mathbf{e}_1 + a_{31} \mathbf{e}_2 + a_{12} \mathbf{e}_3. \end{aligned} \quad (\text{П1.6})$$

Каждая 1-форма вида

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{dx}_1 + a_2 \tilde{dx}_2 + a_3 \tilde{dx}_3 \quad (\text{П1.7})$$

определяет поле векторов (П1.1).

Каждая 2-форма вида

$$\omega^{(2)} = a_{12} \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 + a_{23} \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3 + a_{31} \tilde{dx}_3 \wedge \tilde{dx}_1 \quad (\text{П1.8})$$

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

$$\mathbf{k} = a_{23} \mathbf{e}_1 + a_{31} \mathbf{e}_2 + a_{12} \mathbf{e}_3. \quad (\text{П1.9})$$

Напомним, что 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 знака при отражении координатных осей. Раскрывая физико-математическое представление указанных векторов, сделаем уточнение. По определению полярный вектор – истинный вектор, который характеризуется величиной (длиной), направлением и точкой приложения (полусом). В физике – это радиус-вектор, скорость, ускорение, сила и др. В основном такие векторы связывают с описанием поступательного движения. Аксиальный вектор характеризуется длиной, направлением и осью вращения (как правило, они являются скользящими векторами). Как пример можно привести угловую скорость вращения точки либо тела. На самом деле аксиальный вектор – это трехмерный антисимметричный тензор второго ранга (псевдовектор). Основополагающая разница между полярными и аксиальными векторами наблюдается при зеркальном отражении. Компоненты полярного вектора, параллельные плоскости отражения, не меняются, а перпендикулярные – меняют знак. Для аксиального же вектора ситуация обратная. Таким образом, характер изменения общего направления векторов одного и другого типов различен.

Рассмотрим следующие дифференциальные формы:

$$\omega^{(0)} = f, \quad (\text{П1.10})$$

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{dx}_1 + a_2 \tilde{dx}_2 + a_3 \tilde{dx}_3, \quad (\text{П1.11})$$

$$\varphi^{(1)} = b_1 \tilde{dx}_1 + b_2 \tilde{dx}_2 + b_3 \tilde{dx}_3, \quad (\text{П1.12})$$

$$\omega^{(2)} = c_1 \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3 + c_2 \tilde{dx}_3 \wedge \tilde{dx}_1 + c_3 \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2, \quad (\text{П1.13})$$

$$\omega^{(3)} = a \tilde{dx}_1 \wedge \tilde{dx}_2 \wedge \tilde{dx}_3. \quad (\text{П1.14})$$

Величина  $f$  и коэффициенты в формулах (П1.11)–(П1.14) являются функциями координат.

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

$$\Psi(\omega^{(1)}) = \mathbf{A}, \quad (\text{П1.15})$$

$$\Psi(\omega^{(2)}) = \mathbf{C}, \quad (\text{П1.16})$$

$$\Psi(\omega^{(3)}) = a. \quad (\text{П1.17})$$

Тогда в традиционных терминах векторного анализа можно записать как

$$\Psi(\omega^{(1)} \wedge \phi^{(1)}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B}, \quad (\text{П1.18})$$

$$\Psi(\omega^{(1)} \wedge \omega^{(2)}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}. \quad (\text{П1.19})$$

В соответствии с правилами исчисления внешних дифференциальных форм имеем

$$\Psi(\tilde{d}f) \equiv \Psi(\tilde{d}\omega^{(0)}) = \Psi(\omega^{(1)}) = \text{grad}f = \mathbf{A}, \quad (\text{П1.20})$$

$$\Psi(\tilde{d}\omega^{(1)}) = \Psi(\omega^{(2)}) = \text{rot}\mathbf{A}, \quad (\text{П1.21})$$

$$\Psi(\tilde{d}\omega^{(2)}) = \Psi(\omega^{(3)}) = \text{div}\mathbf{A}, \quad (\text{П1.22})$$

где

$$a = \text{div}\mathbf{A}, \quad (\text{П1.23})$$

$$\mathbf{C} = \text{rot}\mathbf{A}. \quad (\text{П1.24})$$

В [21,22] показано, что имеют место следующие соответствия между тождествами стандартного векторного исчисления и исчисления внешних дифференциальных форм:

$$\tilde{d}(\tilde{d}f) = 0 \rightarrow \text{rot}(\text{grad}f) \equiv \nabla \times (\nabla f) = 0, \quad (\text{П1.25})$$

$$\tilde{d}(\tilde{d}\omega^{(1)}) = 0 \rightarrow \text{div}(\text{rot}\mathbf{A}) \equiv \nabla \cdot [\nabla \times \mathbf{A}] = 0, \quad (\text{П1.26})$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(fg) &= f\tilde{d}g + g\tilde{d}f \rightarrow \text{grad}(fg) \equiv \nabla(fg) = \\ &= g \cdot \text{grad}f + f \cdot \text{grad}g \equiv g\nabla f + f\nabla g, \end{aligned} \quad (\text{П1.27})$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(f\omega^{(1)}) &= \tilde{d}f \wedge \omega^{(1)} + f\tilde{d}\omega^{(1)} \rightarrow \text{rot}(f\mathbf{A}) \equiv \nabla \times (f\mathbf{A}) = \\ &= (\text{grad}f) \times \mathbf{A} + f \cdot \text{rot}\mathbf{A} \equiv (\nabla f) \times \mathbf{A} + f\nabla \times \mathbf{A}, \end{aligned} \quad (\text{П1.28})$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}(f\omega^{(2)}) &= \tilde{d}f \wedge \omega^{(2)} + f\tilde{d}\omega^{(2)} \rightarrow \text{div}(f\mathbf{C}) \equiv \nabla \cdot (f\mathbf{C}) = \\ &= f \cdot \text{div}\mathbf{C} + \mathbf{C} \cdot \text{grad}f \equiv f(\nabla \cdot \mathbf{C}) + \mathbf{C} \cdot \nabla f. \end{aligned} \quad (\text{П1.29})$$

Здесь применены обозначения, смысл которых раскрыт в [21,22].



## Приложение 2. Внешнее интегральное исчисление в трехмерном евклидовом пространстве. Обобщенная формула Стокса

При изложении материала будем придерживаться положений, представленных в [6–10,21,22].

Основной интегральной формулой исчисления внешних дифференциальных форм является обобщенная формула Стокса

$$\int_{\partial V_p} \omega^{(p-1)} = \int_{V_p} \tilde{d}\omega^{(p-1)} \equiv \int_{V_p} \varphi^{(p)}. \quad (\text{П2.1})$$

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

Рассмотрим теперь частные примеры применения формулы (П2.1).

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

$$\int_{V_1} \tilde{d}f = \int_{\partial V_1} f'(x) \tilde{d}x = f(B) - f(A), \quad (\text{П2.2})$$

которая при  $n=1$  обращается в стандартную

$$\int_{[a,b]} \tilde{d}f = \int_a^b f'(x_1) \tilde{d}x_1 = f(b) - f(a). \quad (\text{П2.3})$$

Пусть теперь  $p=2$ . Тогда

$$\omega^{(1)} = \sum_{i=1}^n a_i \tilde{d}x_i, \quad (\text{П2.4})$$

и согласно (П2.1) будем иметь

$$\int_{\partial V_2} \sum_{i=1}^n a_i \tilde{d}x_i = \int_{V_2} \sum_{i=1}^n \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \int_{V_2} \sum_{i < k} \left( \frac{\partial a_i}{\partial x_k} - \frac{\partial a_k}{\partial x_i} \right) \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_k. \quad (\text{П2.5})$$

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

$$\varphi^{(2)} \equiv \tilde{d}\omega^{(1)} = \sum_{i=1}^2 \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \sum_{i,j=1}^2 \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = \left( \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (\text{П2.6})$$

Тогда формула (П2.1) принимает вид

$$\int_{\partial V_2} (a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2) = \int_{V_2} \left( \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2, \quad (\text{П2.7})$$

что представляет собой классическую формулу Грина.

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

$$\omega^{(1)} = a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3, \quad (\text{П2.8})$$

соответствующая 2-форма будет иметь вид

$$\begin{aligned} \varphi^{(2)} \equiv \tilde{d}\omega^{(1)} &= \sum_{i=1}^3 \tilde{d}a_i \wedge \tilde{d}x_i = \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial a_i}{\partial x_j} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_j = \\ &= \left( \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 + \left( \frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \\ &+ \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1. \end{aligned} \quad (\text{П2.9})$$

В силу этого из (П2.1) следует стандартная формула Стокса

$$\begin{aligned} \int_{\partial V_2} (a_1 \tilde{d}x_1 + a_2 \tilde{d}x_2 + a_3 \tilde{d}x_3) &= \int_{V_2} \left( \frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 + \\ &+ \int_{V_2} \left( \frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \int_{V_2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \right) \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1. \end{aligned} \quad (\text{П2.10})$$

Если  $p = n$ , то

$$\omega^{(p-1)} = \sum_{k=1}^n a_k \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_{k-1} \wedge \tilde{d}x_{k+1} \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n, \quad (\text{П2.11})$$

$$\begin{aligned} \tilde{d}\omega^{(p-1)} &= \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{\partial a_k}{\partial x_i} \tilde{d}x_i \wedge \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_{k-1} \wedge \tilde{d}x_{k+1} \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n = \\ &= \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \frac{\partial a_k}{\partial x_k} \tilde{d}x_1 \wedge \dots \wedge \tilde{d}x_n. \end{aligned} \quad (\text{П2.12})$$

В частности, при  $n = 3$  имеем

$$\omega^{(3)} = a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2, \quad (\text{П2.13})$$

$$\tilde{d}\omega^{(3)} = \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3, \quad (\text{П2.14})$$

что в соответствии с (П2.1) приводит к формуле Остроградского–Гаусса (см. также ниже).

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

$$\omega^{(2)} = a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2. \quad (\text{П2.15})$$

Соответственно 3-форма

$$\begin{aligned} \varphi^{(3)} \equiv \tilde{d}\omega^{(2)} &= \tilde{d}a_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + \tilde{d}a_2 \wedge \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + \\ &+ \tilde{d}a_3 \wedge \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 = \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \end{aligned} \quad (\text{П2.16})$$

Следовательно, согласно (П2.1) имеет место равенство, называемое теоремой Остроградского–Гаусса

$$\begin{aligned} \int_{\partial V_3} (a_1 \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3 + a_2 \tilde{d}x_3 \wedge \tilde{d}x_1 + a_3 \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2) = \\ = \int_{V_3} \left( \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \right) \tilde{d}x_1 \wedge \tilde{d}x_2 \wedge \tilde{d}x_3. \end{aligned} \quad (\text{П2.17})$$

Традиционное изложение вышеприведенных интегральных теорем дано в прил. 3 (см. также [21,22]).

### Приложение 3. Основные интегральные теоремы теории поля в терминах стандартных дифференциальных форм

При изложении материала будем опираться на информацию, приведенную в [10,19–23].

Согласно общим положениям теории поля сформулируем основные интегральные теоремы.

*Теорема Стокса:* циркуляция векторного поля  $\mathbf{V}$  по замкнутой кривой (контур)  $C$  равна потоку ротора этого поля через любую поверхность  $\Sigma$ , натянутую на такой контур:

$$\oint_C (\mathbf{V} \cdot d\mathbf{r}) = \iint_{\Sigma} (\text{rot} \mathbf{V} \cdot d\mathbf{S}). \quad (\text{П3.1})$$

В развернутом виде в декартовых координатах формула (П3.1) примет вид

$$\begin{aligned} \oint_C (V_x dx + V_y dy + V_z dz) = \iint_{\Sigma} \left\{ \left( \frac{\partial V_z}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) dydz + \right. \\ \left. + \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) dx dz + \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) dx dy \right\}. \end{aligned} \quad (\text{П3.2})$$

*Формула Грина, или теорема Стокса для плоскости:*

$$\oint_C (V_x dx + V_y dy) = \iint_{\Sigma} \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) dx dy. \quad (\text{П3.3})$$

*Теорема Остроградского–Гаусса:* скалярный поток векторного поля  $\mathbf{V}$  через замкнутую поверхность  $\Sigma$  равен интегралу от дивергенции  $\mathbf{V}$  по объему  $U$ , заключенному внутри этой поверхности:

$$\oint_{\Sigma} \mathbf{V} \cdot d\mathbf{S} = \iiint_U \operatorname{div} \mathbf{V} dU. \quad (\text{ПЗ.4})$$

В декартовых координатах имеем

$$\oint_{\Sigma} (V_x dydz + V_y dx dz + V_z dx dy) = \iiint_U \left( \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z} \right) dx dy dz. \quad (\text{ПЗ.5})$$

Как в основной части статьи, так и в приложениях наглядно продемонстрирована полная адекватность исчисления внешних дифференциальных форм прямому (общепринятому). Показано, что первые с алгебраической и геометрической точек зрения позволяют более компактно и определенно сформулировать важнейшие математические положения, применяемые при описании основных равенств теории поля.

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).
20. Н.С. Пискунов, Дифференциальное и интегральное исчисления, Физматгиз, Москва (1961).
21. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, Проблемы искусственного интеллекта № 4(23), 22 (2021).
22. Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **31**, № 4, 25 (2021).
23. А.В. Христов, Д.А. Червинский, В.В. Шелест, ФТВД **32**, № 1, 78 (2022).

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

#### BASIC PHYSICAL AND MATHEMATICAL ASPECTS OF EXTERNAL DIFFERENTIAL FORM CALCULUS

Some algebraic and geometrical aspects of external differential form calculus have been demonstrated. The comparison of definitions of elementary area and change of variables in a double integral with using direct and external differential forms has been carried out. The method of external differential forms is contrasted with conventional vector analysis and integral calculus in 3D Euclid space (Stokes, Green formulas etc.).

**Keywords:** direct and external differential calculus, Jacobean, differential forms, double integral, change of variables, vector calculus, field theory

**Fig. 1.** Schematic partition of the planes of variability  $(u,v)$  (a) and  $(x,y)$  (б)

**Fig. 2.** Schematic representation of functions  $u(x,y)$  and  $v(x,y)$  in the plane

PACS: 75.50.Ss, 75.60.-d, 75.70.Kw

Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Н.И. Мезин

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПЛЁНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА НА ДОМЕННУЮ СТРУКТУРУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ СЕНСОРОВ

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

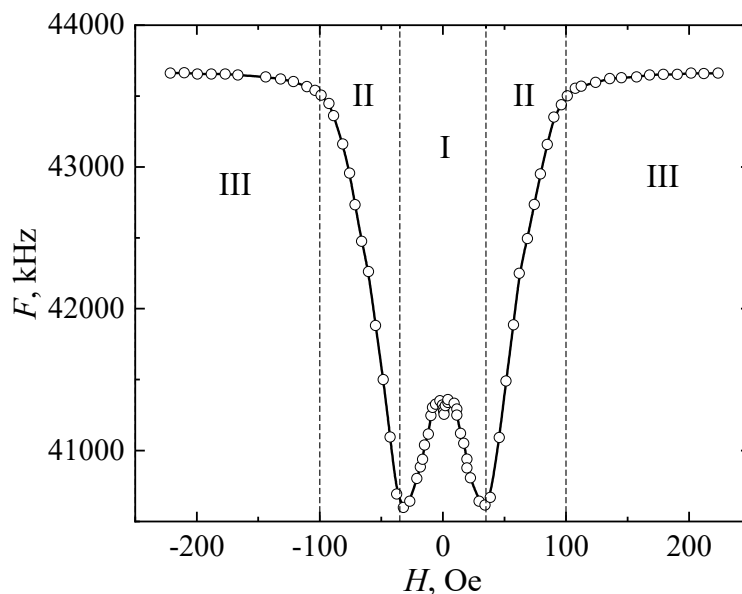
Статья поступила в редакцию 13 февраля 2023 года

*Экспериментально изучены сенсорные характеристики плёнок на основе железо-иттриевого граната (ЖИГ) прямоугольной формы в зависимости от соотношения их длины и ширины. Установлено, что коэффициент преобразования изменений магнитного поля в рабочую частоту сенсора регулярно зависит от формы плёнок. Показана возможность формирования монотонной зависимости магнитной восприимчивости от поля подмагничивания путём оптимального выбора размеров и формы плёнок, при которых не реализуется доменная структура «лабиринтного» типа в области относительно малых магнитных полей, что существенно улучшает эксплуатационные характеристики сенсора.*

**Ключевые слова:** сенсор магнитного поля, эпитаксиальные плёнки железо-иттриевого граната, магнитная восприимчивость, доменная структура

Эпитаксиальные плёнки на основе ЖИГ представляют собой магнитомягкий материал с высокой величиной магнитной восприимчивости, которая существенно зависит от величины внешнего магнитного поля. Это позволяет изготавливать на основе таких плёнок высокочувствительные сенсоры, в том числе с использованием принципа прямого преобразования величины поля в рабочую частоту устройства [1,2]. Данный принцип успешно применяется в системах пространственного позиционирования магнитоактивных предметов [3].

Магнитный сенсор представляет собой высокочастотный автогенератор, в катушке резонансного контура которого размещена плёночная структура в виде эпитаксиальной плёнки ЖИГ на подложке гадолиний-галлиевого граната (ГГГ). Изменение магнитной проницаемости плёнки под действием внешнего магнитного поля регистрируется по вариации рабочей частоты генератора. Зависимость частоты автогенератора от магнитного поля при комнатной температуре для случая плёнки круглой формы диаметром 16 mm приведена на рис. 1.



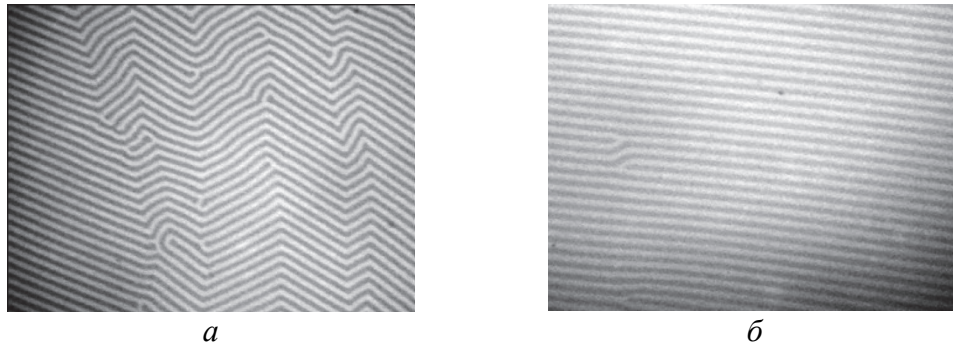
**Рис. 1.** Зависимость рабочей частоты сенсора от величины внешнего магнитного поля: I, II и III – области, соответствующие «лабиринтной», «полосовой» и «монокристаллической» структурам

Исследуемая плёнка ЖИГ была выращена методом жидкофазной эпитаксии на монокристаллической подложке ГГГ с ориентацией (111). Катионный состав материала плёнки имеет небольшой избыток железа. Как было показано ранее [1], плёнка наследует структуру подложки и в случае плёнки в виде диска магнитные свойства в её плоскости характеризуются ярко выраженной анизотропией. При использовании такой конфигурации, когда магнитные поля – фиксированное постоянное  $H_0$  (поле подмагничивания) и высокочастотное  $h$  – имеют коллинеарное направление, в зависимости от угла между этим направлением и кристаллографическими осями в плоскости плёнки наблюдаются значительные (60-градусные) изменения магнитной восприимчивости  $\chi$ . Причем максимальные значения данной характеристики достигаются в направлении оси «трудного» намагничивания, которое смещено по отношению к оси «лёгкого» намагничивания на угол  $30^\circ$ . Отметим, что оси «лёгкого» намагничивания соответствуют проекциям на плоскость плёнки кристаллографических осей семейства [100] [1,4].

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные домены в плёнке ЖИГ относительно большой площади (например,  $1 \times 1$  см) выстраиваются в виде так называемой «лабиринтной» структуры. «Лабиринтная» (или, как её ещё называют, «паркетная») доменная структура представляет собой многочисленные отдельные области, в которых линейные участки полосовых доменов направлены вдоль разных осей «лёгкого» намагничивания. Известно, что внешнее магнитное поле изменяет вид доменной структуры, а при достаточной величине реализует «монокристаллическую» структуру, когда все элементарные магнитные моменты ориентированы вдоль поля.

Как видно на рис. 1, в зависимости от величины поля магнитная проницаемость плёнки изменяется немонотонно. Ранее мы установили соответствие между участками немонотонной зависимости магнитной восприимчи-

ности и изменением вида доменной структуры [1,2]. На рис. 1 область изменений магнитного поля разделена на три части. В области I по мере роста относительно малых значений поля идёт процесс преобразования доменной структуры от «лабиринтной» к «полосовой» (рис. 2). В области II происходит постепенный переход от «полосовой» к «монодоменной» структуре путём увеличения объёма энергетически выгодных полосовых доменов за счёт невыгодных, имеющих противоположное направление. Эта «монодоменная» структура сохраняется в области III.



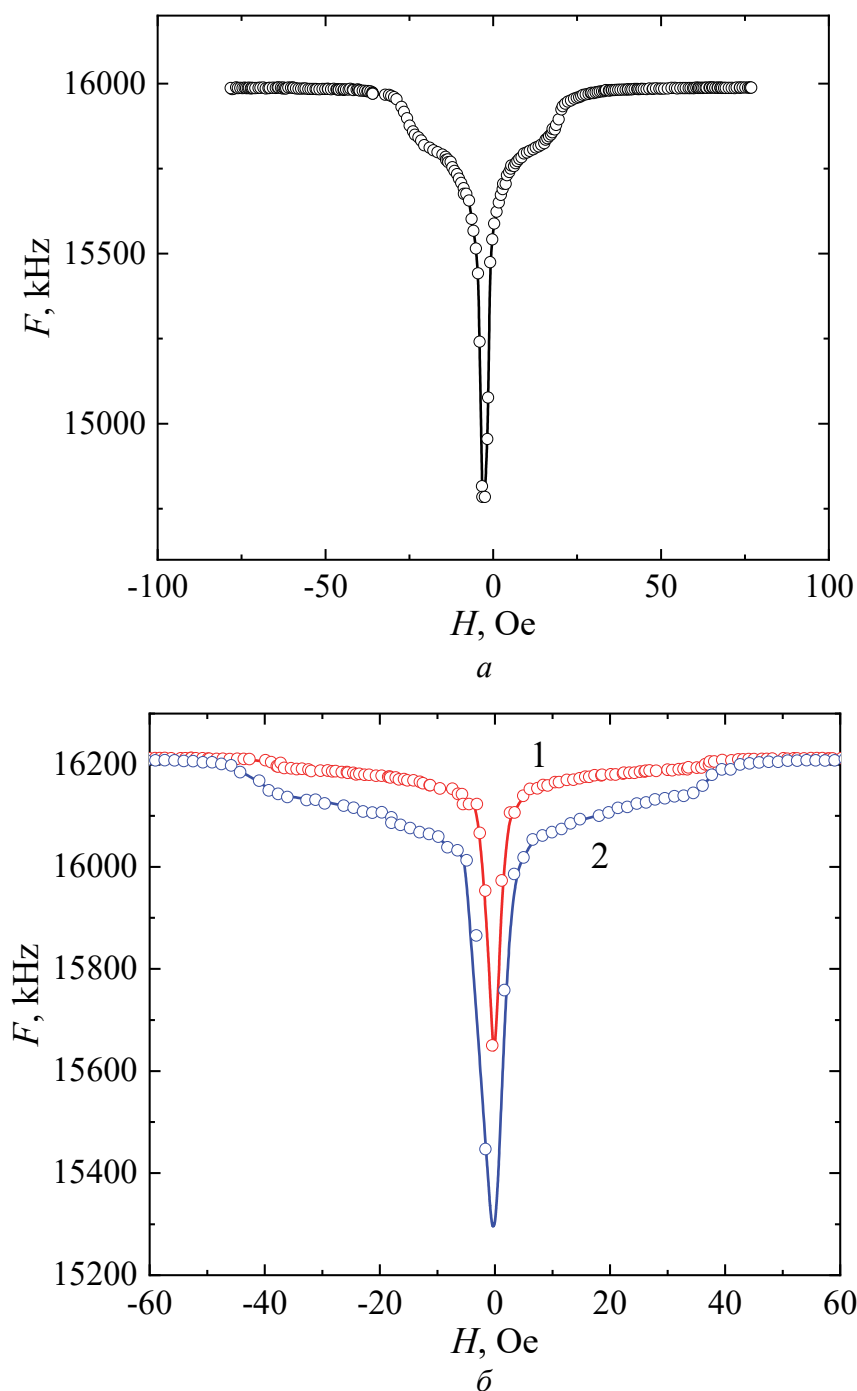
**Рис. 2.** Вид «лабиринтной» (а) и преимущественно «полосовой» (б) структур эпитаксиальной плёнки  $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$

Теперь перейдём к рассмотрению характеристик магнитных сенсоров. Ранее было установлено, что конфигурация полей  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}_0$  является наиболее выгодной для обеспечения максимального коэффициента преобразования величины магнитного поля в рабочую частоту сенсора. Вектор поля при использовании плёнки круглой формы должен совпадать по направлению с осью «трудного» намагничивания. Кроме этого, в устройстве сенсора должна быть предусмотрена возможность изменения величины поля подмагничивания для оптимального выбора рабочей точки на кривой  $F(H)$ .

Следует отметить, что немонотонность зависимости  $\chi(H)$  составляет принципиальный недостаток, поскольку при вариации поля подмагничивания  $H_0$  может изменяться не только величина, но и знак коэффициента преобразования сенсора  $dF/dH$ . В данной работе мы описываем установленную нами возможность получения монотонной зависимости  $\chi(H)$  за счёт оптимизации размеров плёнки прямоугольной формы. С целью таких исследований использованы плёночные структуры в виде плёнки ЖИГ на подложке ГТГ размером  $1.5 \times 9 \text{ mm}$ . Плёнки были вырезаны из одной структуры большой площади, изначально выращенной на двух внешних поверхностях монокристаллической подложки ГТГ толщиной  $0.55 \text{ mm}$  с ориентацией кристаллографических осей (111). Толщина плёнок оценена величиной  $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Плёнки № 1 и № 2 отличаются ориентацией кристаллографических осей, которые направлены вдоль длинных сторон плёночных структур и являются осями соответственно «лёгкого» и «трудного» намагничивания. В эксперименте эти оси имели коллинеарное направление с векторами постоянного  $\mathbf{H}_0$  и высокочастотного  $\mathbf{h}$  полей. На рис. 3 показаны изменения резонансной частоты высокочастотного контура в зависимости от величины постоянного магнитного поля. Как видно,



диапазон таких изменений  $\Delta F = F(H = 0) - F(50 \text{ Oe})$  для двусторонних плёнок № 1 и № 2 отличается примерно на 20%. При использовании плёнки круглой формы в зависимости от угла между осью «лёгкого» намагничивания и полем подмагничивания  $H_0$  амплитуда кривой  $F(H)$  и соответственно коэффициент преобразования  $dF/dH$  изменяются в разы [1].

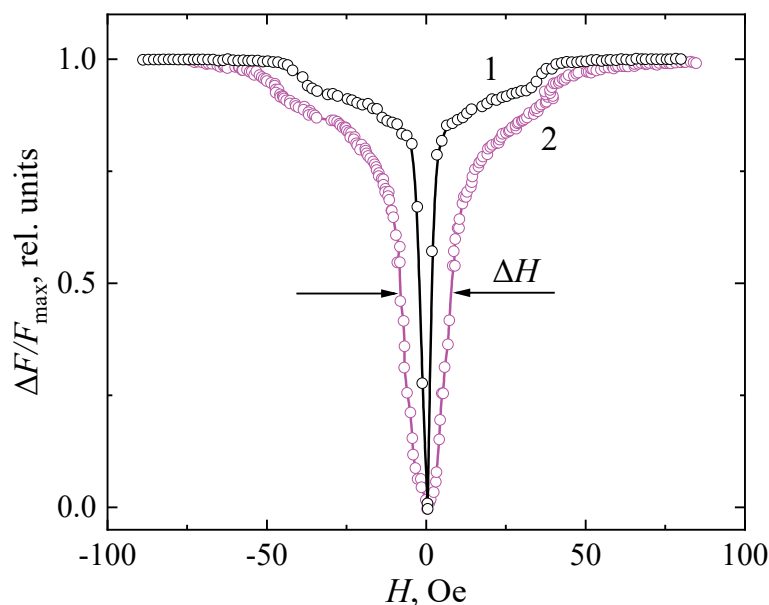


**Рис. 3.** Магнитополевые зависимости резонансной частоты автогенератора для плёнок № 1 (а) и № 2 (б): кривые 1 и 2 – соответственно одно- и двусторонняя плёнки

При изготовлении высокочувствительных сенсоров наиболее важным отличием зависимости  $F(H)$  в плёнках № 1 и № 2 по сравнению со случаем применения плёнки круглой формы является её монотонность в области малых значений магнитного поля. Можно предположить, что в плёнке такой вытянутой формы, когда её длина во много раз превышает ширину, «лабиринтная» доменная структура при отсутствии внешнего магнитного поля не реализуется.

Для более подробного выяснения степени влияния формы плёнки на вид зависимости  $F(H)$  проведены дополнительные эксперименты. В плёнке № 2 с ориентацией оси «трудного» намагничивания вдоль длинной стороны прямоугольника была механически сошлифована плёнка ЖИГ со второй стороны подложки. Далее одностороннюю плёнку с помощью неглубоких прорезей в подложке тонкой алмазной фрезой последовательно разделяли по длине на несколько участков одинаковой формы с целью изменения отношения  $L_1/L_2$  (где  $L_1$  и  $L_2$  – соответственно изменяемая длина и постоянная ширина цельных участков плёнки, см. вставку на рис. 5).

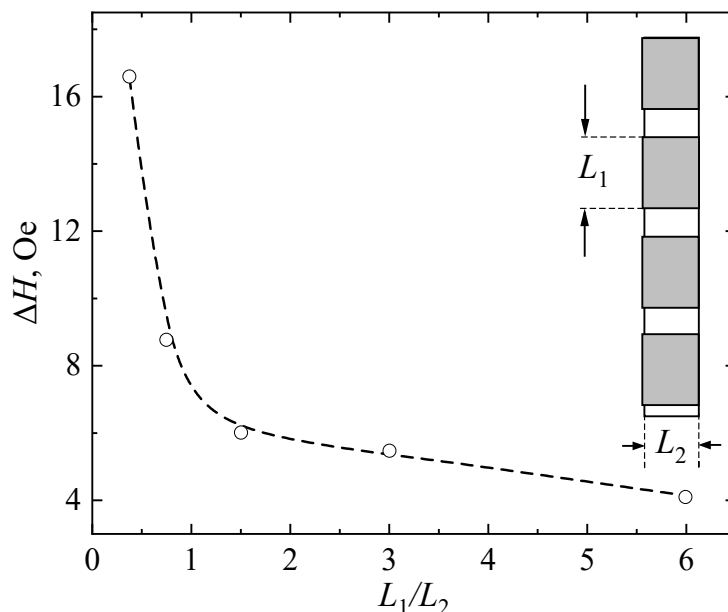
Как и предполагалось, изменение формы плёнки оказывает существенное влияние на вид кривых  $F(H)$ . На рис. 4 показаны изменения вида кривой  $F(H)$  при вариации значений параметра  $k$ . Поскольку при уменьшении объёма плёнки изменяется коэффициент заполнения катушки резонансного контура, для наглядной характеристики формы кривых на рисунке использованы относительные величины  $F/F_{\max}$ . Ширину кривых  $\Delta H$ , которая приблизительно характеризует изменение коэффициента преобразования величины магнитного поля в частоту автогенератора, будем определять на уровне 0.5 полной амплитуды кривой.



**Рис. 4.** Изменение ширины кривой  $F/F_{\max}(H)$  на уровне 0.5 амплитуды при изменении параметра  $k = L_1/L_2$ : для кривых 1 и 2 значение  $k = 6$  и  $0.4$  соответственно

На рис. 5 приведена полученная авторами зависимость  $\Delta H(k)$ , которая имеет регулярный вид. Как видим, ширина кривой  $F(H)$  уменьшается с ростом параметра  $k$ , характеризующего отношение длины к ширине плёнки прямоугольной формы. Следовательно, с помощью изменения формы плёнки можно

управлять в некоторых пределах коэффициентом преобразования величины магнитного поля в рабочую частоту сенсора.



**Рис. 5.** Зависимость ширины кривой  $F/F_{\max}(H)$  от параметра  $k$ . На вставке схематично показан результат механического формирования отдельных участков плёнки с разным значением  $k$

Высокие значения коэффициента преобразования необходимы для получения максимальной чувствительности сенсора, но при этом возрастают требования к стабильности величины поля подмагничивания, которое в известной конструкции для серии датчиков магнитного поля создается с помощью постоянных магнитов [3]. Таким образом, можно заключить, что механизм управления характеристиками сенсора с помощью формы плёнки является полезным для технических применений.

С точки зрения физики влияние формы образцов ЖИГ на магнитные характеристики хорошо известно на примере различий объёмных и плёночных образцов. В относительно тонких плёнках нормальная к поверхности составляющая магнитного момента значительно подавлена. Однако именно она обеспечивает возможность реализации эффекта Фарадея и наблюдения доменной структуры плёнок, приведенных на рис. 2. В то же время с увеличением внешнего магнитного поля, направленного в плоскости плёнки, нормальная составляющая быстро уменьшается, что не позволяет наблюдать доменную структуру в относительно больших полях области II, показанной на рис. 1. Но толщина по величине отличается от линейных размеров плёнки на два-три порядка, а в нашем случае максимальное отношение  $L_1/L_2 = 6$ . Тем не менее эффект наблюдается.

Наибольший интерес вызывает вопрос о достаточных условиях для формирования монотонной зависимости  $F(H)$ . Дело в том, что в плёнке относительно большой площади с «лабиринтной» доменной структурой размер отдельных областей, имеющих направление вдоль одной из осей «лёгкого» намагничивания, составляет  $\sim 0.1 \text{ nm}$ . Тем не менее в плёнках прямоугольной формы размером  $1 \times 9 \text{ nm}$  наблюдается монотонная зависимость  $F(H)$ , что косвенно сви-

детельствует об отсутствии в ней ярко выраженной «лабиринтной» доменной структуры в области малых значений магнитного поля. Можно предположить, что данному эффекту способствует не только удлинённая форма плёнки, но и её небольшая ширина. С учетом того, что при отсутствии макроскопических дефектов на внешних краях плёнки магнитные домены (исходя из энергетических соображений) должны выстраиваться вдоль границы, уменьшение ширины плёнки будет способствовать наблюдаемому эффекту. Для выяснения этого обстоятельства необходимы дополнительные исследования.

1. Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, Н.Б. Эфрос, В.И. Каменев, ФТВД **24**, № 3–4, 73 (2015).
2. Ю.М. Николаенко, Н.И. Мезин, В.В. Кононенко, Н.Б. Эфрос, ФТВД **27**, № 4, 101 (2017).
3. Патент України на корисну модель № 38698. Магнітометр для контролю малих змін магнітного поля, М.І. Мезін, Ю.М. Ніколаєнко, Бюл. № 1 від 12.01.2009.
4. S.B. Ubizskii, J. Magn. Magn. Mater. **219**, 127 (2000).

*Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, N.I. Mezin*

#### INFLUENCE OF THE SHAPE OF YTTRIUM-IRON GARNET FILMS ON THE DOMAIN STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF MAGNETIC SENSORS

Sensor characteristics of the rectangular-shaped films based on yttrium-iron garnet with respect to the length-width ratio are tested. It is found that the coefficient of transformation of magnetic field changes to the operation frequency of the sensor depends on the film shape regularly. Possibility of formation of monotonic dependence of magnetic susceptibility on the magnetization field by optimum choice of the size and the shape of the film is demonstrated. Realization of domain structure of labyrinth type can be suppressed in the range of respectively small magnetic field that substantially improves operation characteristics of a sensor.

**Keywords:** magnetic field sensor, epitaxial films of yttrium-iron garnet, magnetic susceptibility, domain structure

**Fig. 1.** External magnetic field dependence of the operation frequency of the sensor: I, II and III are the areas related to «labyrinth», «stripe» and «single-domain» structures

**Fig. 2.** Appearance of «labyrinth» (a) and dominating «stripe» (b) structure of the epitaxial film of  $\text{Y}_5\text{Fe}_3\text{O}_{12}$

**Fig. 3.** Magnetic field dependences of resonance frequency of self-excited oscillator for films № 1 (a) and № 2 (b): curves 1 and 2 are related to single-sided and double-sided films, respectively

**Fig. 4.** Width of curve  $F/F_{\max}(H)$  at the level of 0.5 of the amplitude at varied parameter  $k = L_1/L_2$ : for curves 1 and 2, the value of  $k = 6$  and  $0.4$ , respectively

**Fig. 5.** Dependence of the width of curve  $F/F_{\max}(H)$  on  $k$ . On the inset: scheme of the result of mechanical formation of separate areas of the film with different  $k$

PACS: 78.20.-e, 68.55.-a, 81.15.Aa

А.А. Тихий<sup>1</sup>, Ю.М. Николаенко<sup>2</sup>, Е.А. Свиридова<sup>2,3</sup>, И.В. Жихарев<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ НАПЫЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЁНОК ОКСИДА ИНДИЯ

<sup>1</sup>Луганский государственный педагогический университет

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>3</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Статья поступила в редакцию 8 августа 2022 года

*Представлены результаты рентгеноструктурных, эллипсометрических и спектральных исследований серии плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$  с различным временем напыления. Плёнки получены на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) методом  $dc$ -магнетронного распыления в атмосфере аргон–кислород при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Описаны закономерности изменения размеров кристаллитов и шероховатости поверхности плёнки с увеличением её толщины. Показано, что исследованные плёнки на границе с подложкой имеют переходный слой с высоким коэффициентом экстинкции, свойства которого не зависят от времени напыления.*

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, оксид индия, рентгеноструктурный анализ, эллипсометрия, оптическое пропускание

### Введение

Актуальность исследований плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$  в настоящее время обусловлена перспективами их использования в качестве датчиков различных газов. Электропроводность  $\text{In}_2\text{O}_3$  очень чувствительна к составу окружающей атмосферы, а легирование его различными примесями позволяет достичь селективности отклика [1–4]. В чистом виде данный материал наиболее чувствителен к  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_x$ . Легирование позволяет использовать его для создания кондуктометрических датчиков  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Среди прочих бинарных оксидов металлов, применяемых в качестве чувствительных элементов кондуктометрических газовых датчиков, оксид индия отличается меньшими рабочими температурами ( $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ) и хорошей совместимостью с существующими технологиями производства интегральных микросхем [5]. Значительная шероховатость поверхности плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которая естественным образом формируется в процессе их роста, обеспечивает большую площадь контакта с окружающей средой, тем самым существенно повышая их чувствительность.

В зависимости от метода и режимов получения структура поверхности плёнок может быть различной [6]. В отличие от других методов используе-

мый нами метод магнетронного распыления приводит к формированию более шероховатых поверхностей плёнок. При этом он является масштабируемым и обеспечивает хорошую воспроизводимость параметров плёнок.

Использование сапфировых подложек для создания газовых сенсоров оправдано ввиду их высокой термической и химической стабильности. На них возможно формирование как эпитаксиальных, так и поликристаллических плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В большинстве работ, посвящённых изучению плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$  на сапфировых подложках, рассматриваются эпитаксиальные плёнки [7–10], в то время как для нанесения поликристаллических плёнок они применяются редко.

Для исследования полученных плёнок нами применялись неразрушающие методы: рентгеноструктурный анализ, эллипсометрия и оптическое пропускание. Поскольку влияние параметров материала на результаты эллипсометрических измерений снижается с ростом расстояния от него до поверхности, а для величины оптического пропускания такой зависимости нет, данные методы дополняют друг друга. Их сочетание позволило нам построить модели структуры и оптических свойств исследованных плёнок, которые согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

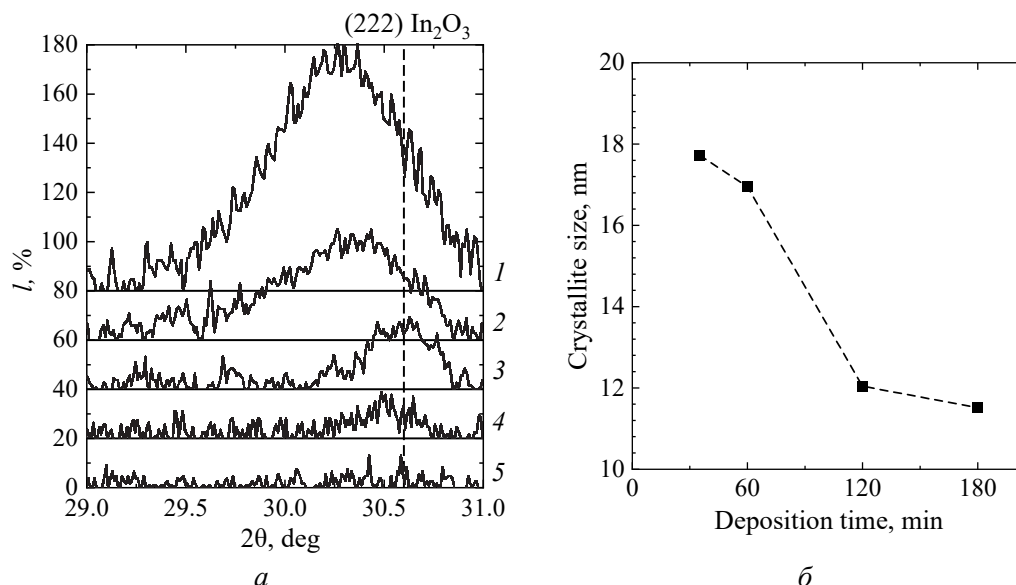
## 1. Методика эксперимента

Плёнки получены на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) методом *dc*-магнетронного распыления мишени  $\text{In}_2\text{O}_3$  [11]. Напыление осуществляли в течение 15–180 min при токе 50 mA, напряжении 300 V и температуре подложек 600°C.

Эллипсометрические измерения проведены с помощью многоуглового PCSA-эллипсометра на длине волны 632.8 nm. Оптическое пропускание измерено на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 в диапазоне длин волн от 200 до 900 nm. Спектральная ширина щели 5 nm. Рентгеновские измерения выполняли с использованием излучения  $\text{Cu } K_\alpha$  на дифрактометре ДРОН-3, оснащённом модернизированной системой автоматического управления и регистрации данных.

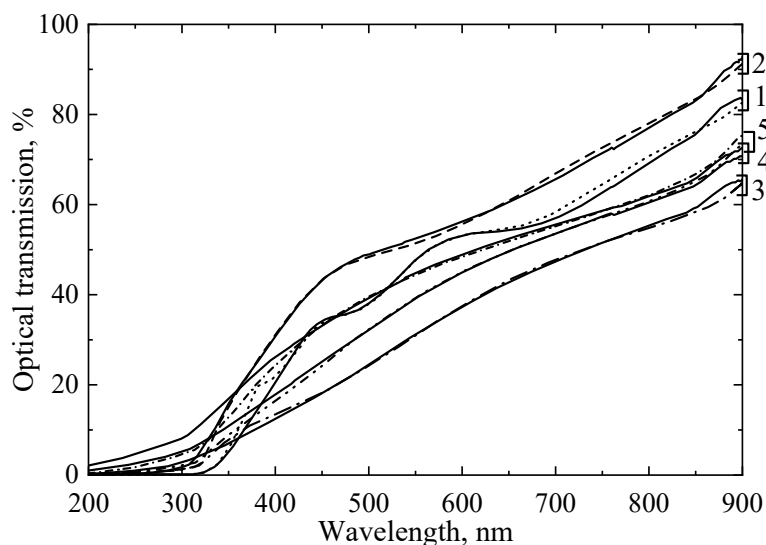
## 2. Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа исследованные плёнки являются поликристаллическими [12]. Они демонстрируют рефлекс, соответствующий плоскости (222) кубической модификации  $\text{In}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ) [13] (рис. 1,а). Из рисунка видно, что при сокращении времени напыления положение рефлекса смещается с 30.3 до 30.6°, а полуширина рефлекса уменьшается. Исходя из неё, можно оценить размер кристаллитов, который (как показано на рис. 1,б) уменьшается с 17 до 11 nm при увеличении времени напыления с 35 до 180 min.



**Рис. 1.** Результаты рентгеноструктурных исследований плёнок  $\text{In}_2\text{O}_3$ : *a* – вид рефлекса от плоскости (222) материала плёнок с различным временем напыления, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15 (штриховой линией отмечено положение данного рефлекса согласно результатам работы [13]); *б* – зависимость размера кристаллитов от времени напыления

Измерения оптического пропускания указывают на его аномальное уменьшение с сокращением длины волны [12]. Однако даже в области низкого пропускания на кривых для плёнок с большим временем напыления наблюдается интерференционная картина (рис. 2). Объяснить это можно наличием некоего слоя с большим коэффициентом экстинкции, расположенного между плёнкой и подложкой. Спектр поглощения данного слоя наилучшим образом описывается законом фундаментального поглощения в полупроводнике с шириной запрещённой зоны  $E_g = 1.39 \text{ eV}$  для прямых переходов.



**Рис. 2.** Экспериментальные (сплошные кривые) и расчётные (прерывистые кривые) спектры оптического пропускания исследованных плёнок с различным временем напыления, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15

Для нахождения толщин этого слоя, поверхностного шероховатого слоя и собственно материала плёнки оптические свойства последнего приняты соответствующими кубической модификации  $\text{In}_2\text{O}_3$  (пространственная группа  $1a\bar{3}$ ) согласно [14]. Поверхностная шероховатость смоделирована как однородный слой, оптические свойства которого рассчитаны в соответствии с уравнением Клаузиуса–Моссотти исходя из свойств основного слоя при коэффициенте заполнения 0.5 [15,16].

Толщины указанных слоёв были определены по данным эллипсо- и спектрофотометрических измерений (таблица) [17]. В первом случае поиск параметров модели осуществляли с помощью минимизации целевой функции [18]:

$$G(d_1, d_2, d_3, n_3) = \sum_{i=1}^M \left( \frac{[\Psi_i^e - \Psi_i^c(d_1, d_2, d_3, n_3, \varphi_i)]^2}{(\Psi_i^e)^2} + \frac{[\Delta_i^e - \Delta_i^c(d_1, d_2, d_3, n_3, \varphi_i)]^2}{(\Delta_i^e)^2} \right).$$

Здесь индексы «е» и «с» соответствуют экспериментальным и расчётным значениям эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ ,  $M$  – число измерений при различных углах падения зондирующего излучения  $\varphi$ . Минимизацию проводили методом полного перебора в разумно выбранных диапазонах значений параметров модели. Анизотропию показателя преломления подложки не учитывали благодаря специальному выбору её ориентации при проведении измерений.

Таблица

**Зависимость параметров слоёв модели исследованных плёнок от времени напыления**

Параметры слоёв модели	Время напыления, min				
	15	35	60	120	180
По результатам эллипсометрических измерений					
$d_1$	20	11	6	7	6
$d_2$	7	21	30	180	355
$d_3$	26	25	25	22	25
$n_3$	3	3	3	2,9	3
По результатам измерений оптического пропускания					
$d_1$	60	60	40	60	70
$d_2$	5	25	60	105	290
$d_3$	32	40	40	28	32

*Примечание:*  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  – толщины соответственно поверхностного шероховатого слоя, собственно материала плёнки и переходного слоя на границе с подложкой, nm;  $n_3$  – показатель преломления переходного слоя на границе с подложкой.

Для описания экспериментальных спектров пропускания толщину всех слоёв подбирали вручную до достижения соответствия рассчитанных спектров пропускания экспериментальным. Пропускание модели вычисляли с помощью матрицы рассеяния для системы плоскопараллельных однородных изотропных слоёв:

$$\hat{S} = \hat{I}_{0,1} \hat{F}_1 \hat{I}_{1,2}, \dots, \hat{I}_{L-1,L} \hat{F}_L \hat{I}_{L,L+1}.$$



Здесь индекс 0 соответствует внешней среде, а  $L + 1$  – подложке,  $\hat{I}$  и  $\hat{F}$  – матрицы соответственно преломления и набега фаз:

$$\hat{I}_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{pmatrix},$$

где  $r_{j,j+1}$ ,  $t_{j,j+1}$  – амплитудные коэффициенты Френеля соответственно отражения и пропускания;

$$\hat{F}_j = \begin{pmatrix} e^{i\delta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta_j} \end{pmatrix},$$

где  $\delta_j$  – набег фазы в  $j$ -м слое [18].

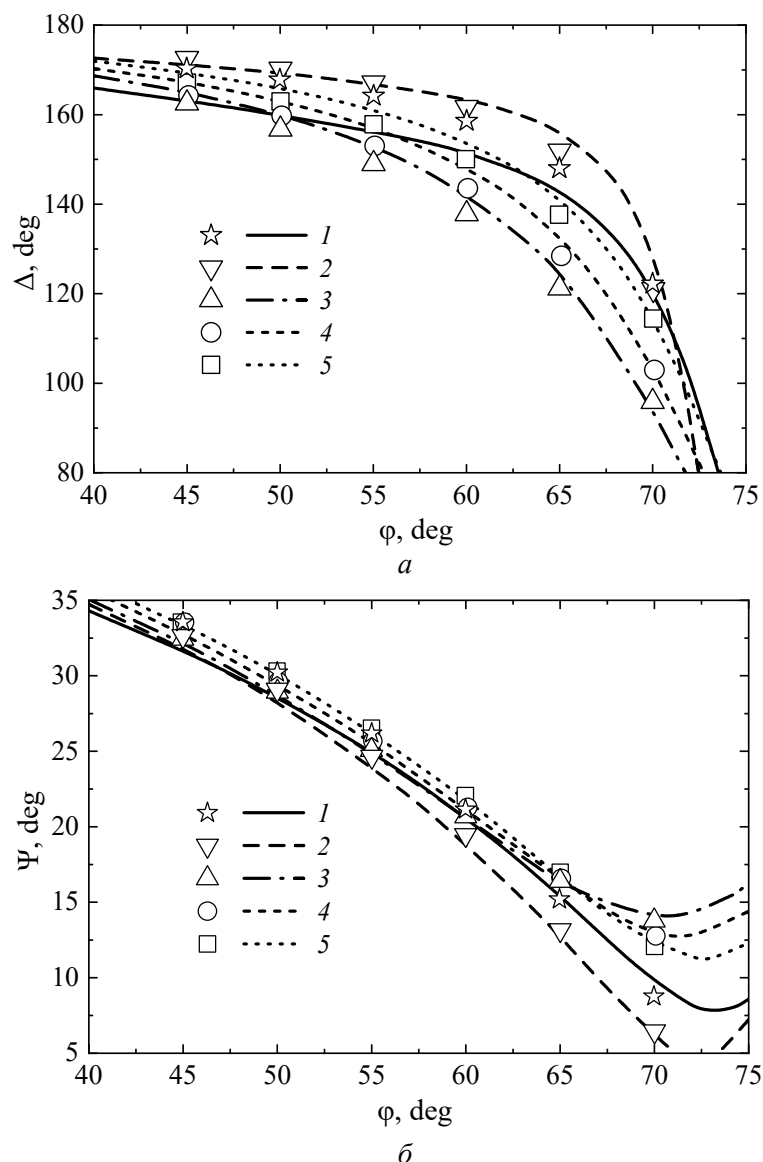
В расчёте также учитывали немонахроматичность зондирующего излучения, соответствующую использованной спектральной ширине щели спектрофотометра (5 nm).

В целом полученные данные согласуются друг с другом, однако в результатах эллипсометрических измерений прослеживается закономерность в изменении соотношения толщин шероховатого поверхностного слоя  $d_1$  и основного массива плёнки  $d_2$  с ростом времени напыления (таблица). Эта закономерность согласуется с результатами рентгеноструктурных измерений и позволяет предположить, что в начале процесса напыления на поверхности подложки формируются крупные частицы материала, а затем в процессе напыления размеры возникающих кристаллитов уменьшаются, и они заполняют промежутки между более крупными частицами. В дальнейшем же (60–180 min) толщина поверхностного слоя сохраняется, а общая толщина плёнки растёт – процесс формирования плёнки выходит на стационарный режим.

Отличия в значениях толщин, найденных указанными методами, могут быть обусловлены различным характером чувствительности последних, а также отличиями структуры реальных плёнок от предложенной модели.

Кроме того, по результатам эллипсометрических измерений удалось определить показатель преломления  $n_3$  слоя на границе плёнки с подложкой. Полученные значения согласуются с оценками показателя преломления для полупроводника с шириной запрещённой зоны 1.39 eV, выполненными согласно [19].

Сравнение величин оптического пропускания, вычисленных для параметров модели, приведенных в таблице, с экспериментальными значениями представлено на рис. 2, а сравнение эллипсометрических углов – на рис. 3. Как видно из рисунков, имеется хорошее согласие расчётных значений с результатами измерений.



**Рис. 3.** Сравнение расчётных (кривые) зависимостей эллипсометрических углов  $\Delta$  (а) и  $\Psi$  (б) от угла падения  $\phi$  с экспериментальными (точки) для плёнок с различным временем напыления, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15

### Закключение

Для объяснения результатов оптических измерений потребовалось использование трехслойной модели исследованных плёнок. Толщины слоёв этой модели, найденные по результатам эллипсометрических измерений и измерений оптического пропускания, в целом согласуются друг с другом, за исключением оценки толщины шероховатого слоя на поверхности плёнки. Последнее может быть связано с профилем шероховатости. При этом результаты эллипсометрических измерений лучше согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Структура и свойства двух внешних слоёв материала плёнок соответствуют структуре и свойствам таких плёнок, представленным в литературе.

По результатам эллипсометрических измерений значение показателя преломления переходного слоя на границе плёнки с подложкой близко к 3, что хорошо согласуется с оценкой показателя преломления для полупроводника с шириной запрещённой зоны 1.39 eV, найденной на основании измерений оптического пропускания. Возникновение этого слоя может быть связано с размытием запрещённой зоны из-за большого количества дефектов в кристаллической структуре, а также ввиду образования примесных уровней внутри запрещённой зоны, что не требует большого нарушения стехиометрии плёнки. Поскольку толщина данного слоя  $d_3$  практически не зависит от времени напыления, его появление, вероятно, обусловлено влиянием поверхности подложки.

Сопоставление результатов рентгеноструктурных и эллипсометрических измерений позволяет предположить, что в процессе формирования плёнки размеры возникающих кристаллитов уменьшаются в течение двух часов с 20–30 до 11 nm, после чего рост плёнки выходит на стационарный режим. Такое поведение размеров кристаллитов, вероятно, обусловлено не собственными свойствами плёнок, а является особенностью метода получения.

1. J. Liu, W. Guo, F. Qu, C. Feng, C. Li, L. Zhu, J. Zhou, S. Ruan, W. Chen, *Ceram. Int.* **40**, 6685 (2014).
2. A.K. Yewale, K.B. Raulkar, A.S. Wadatkar, G.T. Lamdhade, *J. Electron Devices* **11**, 544 (2011).
3. K. Arshak, K. Twomey, *Sensors* **2**, 205 (2002).
4. D. Manno, M. Di Giulio, T. Siciliano, E. Filippo, A. Serra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2097 (2001).
5. G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, Springer, New York (2013).
6. M.Z. Jarzebski, *Phys. Status Solidi* **A71**, 13 (1982).
7. S.K. Yadav, S. Das, N. Prasad, B.K. Barick, S. Arora, D.S. Sutar, S. Dhar, *J. Vac. Sci. Technol.* **A38**, 033414 (2020).
8. M. Nistor, W. Seiler, C. Hebert, E. Matei, J. Perrière, *Appl. Surf. Sci.* **307**, 455 (2014).
9. X. Du, J. Yu, X. Xiu, Q. Sun, W. Tang, B. Man, *Vacuum* **167**, 1 (2019).
10. S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 01AC02 (2012).
11. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, *ЖТФ* **80**, 115 (2010).
12. А.А. Тухий, Ю.М. Николаенко, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев, *Оптика и спектроскопия* **128**, 1544 (2020).
13. H.E. Swanson, N.T. Gilfrich, G.M. Ugrinic, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, Circular of the Bureau of Standards Circular no. 539 volume 5, National Bureau of Standards, Washington (1955).
14. A. Schleife, M.D. Neumann, N. Esser, Z. Galazka, A. Gottwald, J. Nixdorf, R. Goldhahn, M. Feneberg, *New J. Phys.* **20**, 053016 (2018).
15. D. Lehmann, F. Seidel, D.R.T. Zahn, *SpringerPlus*. **3**, 82 (2014).
16. А.А. Тухий, Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Е.А. Свиридова, Ю.И. Жихарева, И.В. Жихарев, *Журнал прикладной спектроскопии* **86**, 942 (2019).

17. *A.A. Tikhii, E.A. Свиридова, Ю.И. Жухарева, И.В. Жухарев*, Журнал прикладной спектроскопии **88**, 743 (2021).
18. *H.G. Tompkins, E.A. Irene*, Handbook of Ellipsometry, William Andrew (2005).
19. *N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi*, Infrared Phys Technol **50**, 21 (2007).

*A.A. Tikhii, Yu.M. Nikolaenko, Ye.A. Svyrydova, I.V. Zhikharev*

#### EFFECT OF DEPOSITION TIME ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INDIUM OXIDE FILMS

The results of X-ray diffraction, ellipsometric and spectral studies of a series of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  films with different deposition times are presented. The films were deposited on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (012) substrates by dc-magnetron sputtering in argon-oxygen atmosphere at the temperature of 600°C. The regularities of the change in the size of crystallites and the roughness of the film surface with an increase in its thickness are described. It is shown that the investigated films have a transition layer with a high extinction coefficient at the substrate-film interface. The properties of the layer do not depend on the deposition time.

**Keywords:** thin films, indium oxide, X-ray analysis, ellipsometry, optical transmission

**Fig. 1.** Results of X-ray studies of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  films:  $a$  – reflex of (222) plane of the film material with varied deposition time, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15 (dashed line marks the position of the reflex by [13]);  $b$  – deposition time dependence of the crystallite size

**Fig. 2.** Experimental (solid curves) and calculated (dashed curves) spectra of optical transmission of the films with varied deposition time, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15

**Fig. 3.** Comparison of calculated dependences (curves) of ellipsometric angles  $\Delta$  ( $a$ ) and  $\Psi$  ( $b$ ) on incidence angle  $\varphi$  and experimental ones (dots) for the films with varied deposition time, min: 1 – 180, 2 – 120, 3 – 60, 4 – 35, 5 – 15

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

С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, С.А. Костыря<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>

## ОЦЕНКА СКЛОННОСТИ РАСПЛАВОВ $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ И $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ К АМОРФИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАГРАММ ВРЕМЯ–ТЕМПЕРАТУРА–ПРЕВРАЩЕНИЕ

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

<sup>2</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Статья поступила в редакцию 14 марта 2023 года

*Описан теоретический базис, использованный для анализа кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , в рамках которого были определены значения термодинамических и кинетических параметров, контролирующих процессы гомогенного зарождения и линейного роста кристаллов. С использованием температурных зависимостей скоростей зарождения и роста рассчитаны времена образования 1% доли кристаллической фазы в изотермических условиях в диапазоне температур плавления и стеклообразного перехода – диаграммы время–температура–превращение (ВТП). Рассчитанные по В–Т–П-диаграммам критические скорости охлаждения, обеспечивающие аморфизацию расплавов  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , составили соответственно 52770 и 30930 K/s для стационарной скорости зарождения и 22250 и 13000 K/s – для нестационарной. Учет неизотермического характера процесса затвердевания снижает значения критических скоростей охлаждения примерно в два раза, однако они остаются на порядок более высокими по сравнению с экспериментальными оценками (1000 и 630 K/s соответственно). Обсуждены возможные причины некорректных оценок критических скоростей охлаждения по В–Т–П-диаграммам.*

**Ключевые слова:** металлические стекла, стационарное и нестационарное гомогенное зарождение, линейный рост, аморфизация, В–Т–П-диаграммы, критическая скорость охлаждения

### Введение

Высокий уровень ряда физических свойств (прочности, износостойкости, коррозионной стойкости удельного электросопротивления, магнитной проницаемости и др.) и их уникальные сочетания, характерные для металлических стекол [1–3], обусловили повышенный интерес к анализу режимов охлаждения расплавов, при которых подавляется процесс кристаллизации. Одним из первых подходов, используемых и в настоящее время, является построение временных зависимостей температур, при которых формируется некоторая минимальная (как правило,  $10^{-6}$ – $10^{-2}$ ) доля кристаллической фазы. Эти графики, получившие название «диаграммы время–температура–

–превращение» [4,5], строятся путем расчета времен формирования минимальной доли кристаллической фазы  $X_c$  при различных температурах по соотношению

$$X_c(T) = (\pi/3) J(T) U(T)^3 t_c^4, \quad (1)$$

где  $J$  и  $U$  – скорости соответственно зарождения и роста кристаллов. Правая часть этого соотношения представляет собой расширенный объем из классического уравнения кинетики массовой кристаллизации, полученного в 1937 г. Колмогоровым [6] и несколько позднее выведенного в работах Джонсона–Мэла [7] и Аврами [8]. Температурные зависимости скоростей гомогенного зарождения и линейного роста в переохлажденном расплаве рассчитывались по классическим уравнениям [9] с использованием ряда упрощающих предположений [4,5]. Рассчитанные в диапазоне температур  $T_m < T < T_g$  ( $T_m$  и  $T_g$  – температуры соответственно плавления и стеклообразного перехода) кривые  $X_c(T)$  в зависимости от времени имеют С-образную форму. Координаты выступа ( $T_n, t_n$ ) используются для оценки скорости охлаждения  $q_{cr} = (T_m - T_n)/t_n$ , при которой в расплаве формируется определенная доля кристаллической фазы  $X_c$ . В ранних работах Ульмана и Дэвиса [4,5] пороговая величина  $X_c$  принималась равной  $10^{-6}$  как предел детектирования кристаллической фазы в электронно-микроскопических исследованиях. Однако в более поздних работах [10,11] использовалась более реалистичная величина  $10^{-2}$ , которая представляет собой границу чувствительности метода рентгенографического анализа.

Следует отметить, что наряду с расчетами В–Т–П-диаграммы строятся экспериментально. В частности, низкотемпературные ветви представляют собой времена начала кристаллизации металлических стекол при различных температурах изотермических отжигов [4,5,12,13], а для ряда металлических сплавов, склонных к объемной аморфизации, диаграммы были построены во всем интервале температур от  $T_g$  до  $T_m$  [14,15]. Но только в редких случаях критические скорости охлаждения, рассчитанные по экспериментальным В–Т–П-диаграммам, совпадают с экспериментальными оценками  $R_{cr}$  [14]. При этом до настоящего времени рассчитанные во многих работах В–Т–П-диаграммы используются не для оценки критических скоростей охлаждения, а для выбора моделей, описывающих механизмы зарождения и роста кристаллов в стеклах, и оценки параметров.

Одними из основных причин отмеченных несоответствий величин критических скоростей охлаждения, оцененных из В–Т–П-диаграмм, экспериментальным значениям являются нечетко установленные механизмы кристаллизации и разброс значений параметров соответствующих моделей, а также возможные различия механизмов кристаллизации стекла и переохлажденного расплава [16]. По этой причине представлялось интересным построить В–Т–П-диаграммы для сплавов, кристаллизация аморфных фаз в которых описана количественно в рамках адекватных

теоретических моделей и для которых экспериментально установлены критические скорости охлаждения.

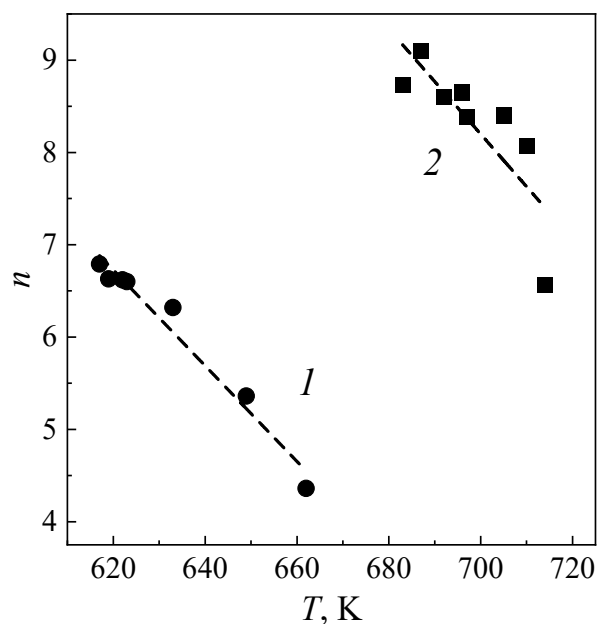
В качестве таких объектов исследования в настоящей работе были выбраны сплавы металл–металлоид (Me–X)  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , обладающие высоким уровнем магнитно-мягких свойств в аморфном состоянии и склонные к объемной аморфизации. Первый из этих сплавов выпускается в промышленных масштабах под маркой MG2826 [17], и исследованиям его кристаллизации посвящены десятки работ. В то же время стекло  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  с более высокими уровнями индукции насыщения и термической устойчивости является относительно новым материалом [18]. Оба стекла кристаллизуются по эвтектическому механизму путем нестационарного гомогенного зарождения интерметаллических фаз  $\text{Me}_3\text{X}$  и последующего линейного изотропного роста двухфазных колоний, содержащих кристаллы твердых растворов на основе ГЦК  $\gamma\text{-Fe}$  и ОЦК  $\alpha\text{-Fe}$  в сплавах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  соответственно. Для этих сплавов В–Т–П-диаграммы рассчитаны с применением результатов количественного анализа процесса кристаллизации стекол, полученных в ряде недавних работ [19–23]. Отметим, что результаты анализа процесса кристаллизации стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , представленные в работах [21–23], согласуются со многими литературными данными, что подтверждает корректность использованных методов анализа.

## 1. Модель и параметры

Процесс кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  изучали экспериментально путем комбинации кинетических и структурных методов. Кинетику формирования кристаллической фазы при постоянной температуре исследовали методом измерения электросопротивления, а в условиях непрерывного нагрева – методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Размеры зерен (эвтектических колоний) в образцах, частично или полностью закристаллизованных в различных условиях, определяли методами просвечивающей электронной и оптической микроскопии.

Для предварительной оценки механизма кристаллизации экспериментально измеренные изотермические кинетические кривые  $X(t)$  стекол были аппроксимированы в рамках уравнения Аврами [8] в форме  $X(t) = 1 - \exp(-X_{\text{ex}}) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$  (где  $K$  и  $n$  – постоянные, зависящие соответственно от скоростей зарождения и роста и от механизма кристаллизации) путем перестройки в координатах  $\ln[-\ln(1-X)]$  от  $\ln t$ . Полученные таким образом зависимости были линейными с зависящими от температуры отжига наклонами (показателями Аврами)  $n > 4$  (6.8–4.4 для  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [22,23] и 9.1–6.6 для  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [20]) (рис. 1), что указывает на нестационарный характер процесса зарождения [9].





**Рис. 1.** Показатели Аврами  $n$ , характеризующие степень отклонения скоростей гомогенного зарождения от стационарных значений (при  $n = 4$ ) в стеклах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2). Штриховые линии приведены для лучшей визуализации

С учетом этого обстоятельства экспериментальные кинетические кривые кристаллизации стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , измеренные в диапазонах температур соответственно 617–662 и 683–714 К, были подогнаны с использованием модели [24], представляющей комбинацию интегральной формы уравнения Колмогорова [6] и модели Кэщиева [25], описывающей приближение скорости зарождения к стационарному значению. Последняя модель

$$J(t) = J_{\text{st}} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{\text{ns}}) \right] \quad (1)$$

содержит один параметр – характерное время нестационарности  $\tau_{\text{ns}}$ , имеющее экспоненциальную зависимость от температуры  $\tau_{\text{ns}}(T) = \tau_0^{\text{ns}} \exp(Q_{\text{ns}} / T)$  [25]. Существенным неудобством процесса подгонки с применением модели Кэщиева является оценка числа членов знакопередающего ряда, обеспечивающих достаточную точность, которое зависит от степени отклонения скорости зарождения от стационарного значения. Для устранения этого недостатка проведен анализ модели Кэщиева и получены кинетические уравнения, обеспечивающие необходимую точность при использовании только первых членов разложения в условиях малых и больших отклонений от скорости зарождения от стационарного значения [26]:



$$X_{\text{ext}}(t) \approx Z^4 \begin{cases} \theta^4 - \frac{2\pi^2}{3}\theta^3 + \frac{7\pi^4}{30}\theta^2 - \frac{31\pi^6}{630}\theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48\exp(-\theta), & 4 \leq \langle n \rangle \leq 5.3; \\ \left[ \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\theta}\right) \left[ \pi^6 + 40\pi^4\theta + 348\pi^2\theta^2 + 384\theta^3 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{105} \pi^2 \left[ \pi^6 + 42\pi^4\theta + 420\pi^2\theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right], & \langle n \rangle \geq 4.8. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $\theta$  – безразмерное время,  $\theta = t/\tau_{\text{ns}}$ ;  $Z$  – параметр нестационарности, равный отношению времен нестационарности и кристаллизации  $\tau_{\text{ns}}/\tau_c$ , где  $\tau_c = [(\pi/3)J_{\text{st}}U^3]^{-1/4}$ . Анализ, проведенный в работах [20,23], показал, что модель (2) корректно аппроксимирует форму экспериментальных кинетических кривых  $X(t)$  кристаллизации стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Путем подгонки были рассчитаны значения обоих свободных параметров  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$ .

В свою очередь, входящие в выражение для  $\tau_c$  численные значения скорости роста  $U(T)$  исследованных стекол определены по результатам анализа микроструктуры частично или полностью закристаллизованных образцов [19,21]. По полученным значениям скоростей роста и характерных времен кристаллизации рассчитаны значения стационарных скоростей зарождения кристаллов в стеклах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Как установлено в работах [19,22], найденные таким образом значения  $J_{\text{st}}$  и  $U$  корректно описываются классическими уравнениями для скоростей гомогенного зарождения и линейного изотропного роста [9]:

$$J_{\text{st}}(T) = \frac{N_0 D_0}{a_0^2} \exp\left(-\frac{Q_D}{T}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\sigma(T)^3 V_m^2}{3kT\Delta G(T)^2}\right] \quad (3)$$

и

$$U(T) = [D_{\text{eff}}(T)/a_0] \{1 - \exp[-\Delta G(T)/RT]\}, \quad (4)$$

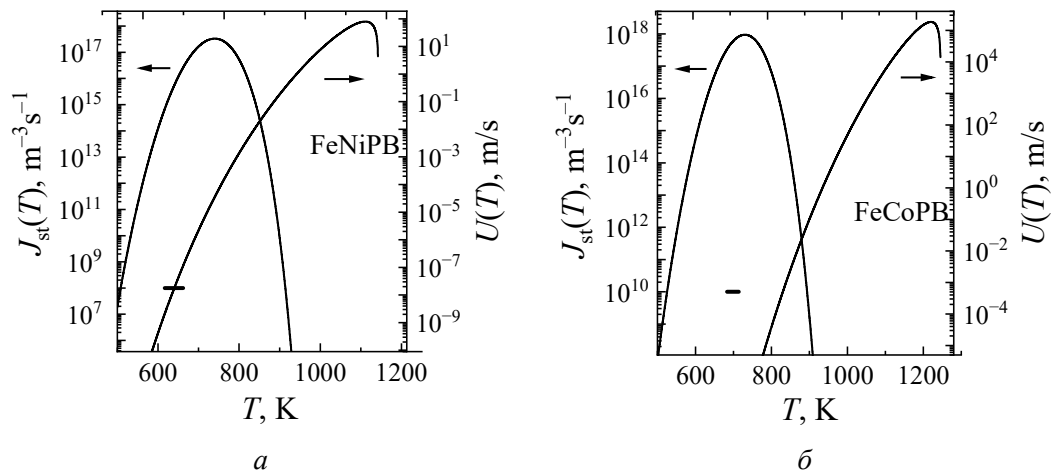
где  $N_0$  – число атомов в единице объема;  $a_0$  – расстояние диффузионного прыжка, равное среднему атомному диаметру;  $D_0$  и  $Q_D$  – соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации коэффициента эффективной диффузии атомов на границе раздела кристаллической и аморфной фаз  $D_{\text{eff}}$ ;  $\sigma$  – удельная свободная энергия границы аморфной и кристаллической фаз;  $V_m$  – молярный объем аморфной фазы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Delta G$  – разность термодинамических потенциалов Гиббса аморфной и кристаллической фаз;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Разность свободных энергий рассчитана по приближенному двухпараметрическому уравнению Томсона–Спейпена [27]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (5)$$

где  $\Delta H_m$  – скрытая теплота,  $T_m$  – температура плавления.

Проведенное в работах [20,21] сопоставление экспериментальных данных с уравнениями (3) и (4) позволило определить значения всех параметров, входящих в эти соотношения, которые для сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  составили:  $N_0 = 8.9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ,  $V_m = 6.77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma(T) = 0.141 + 2.80 \cdot 10^{-5} T \text{ J/m}^2$ ,  $D_0 = 2.56 \cdot 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q_D = 41196 \text{ K}$ ,  $a_0 = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $T_m = 1180 \text{ K}$ ,  $\Delta H_m = 10270 \text{ J/mol}$ ; для сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ :  $N_0 = 8.9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ,  $V_m = 6.77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma(T) = 0.043 + 1.62 \cdot 10^{-4} T \text{ J/m}^2$ ,  $D_0 = 1.014 \cdot 10^{18} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q_D = 58984 \text{ K}$ ,  $a_0 = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $T_m = 1265 \text{ K}$ ,  $\Delta H_m = RT_m$ .

Температурные зависимости скоростей гомогенного стационарного зарождения и линейного изотропного роста кристаллов в сплавах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  показаны на рис. 2. Расчетные зависимости  $J_{\text{st}}(T)$  и  $U(T)$  имеют форму кривых с максимумами, соответствующими классическим представлениям. Как обсуждалось ранее [23], представленные на рис. 2,а значения скоростей зарождения и роста кристаллов в стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  хорошо согласуются с экспериментальными оценками этих параметров, приведенными в работе [12]. Данные для сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в литературе отсутствуют.



**Рис. 2.** Температурные зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов в сплавах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (а) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (б), рассчитанные по уравнениям (3) и (4) соответственно (значения параметров приведены в тексте). Горизонтальными отрезками показаны диапазоны температур изотермических отжигов

Ранее отмечалось, что для описания перехода скорости зарождения в стационарный режим в настоящей работе использована модель Кэшиева [25], имеющая вид

$$J(t) = J_{\text{st}} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{\text{ns}}) \right] = J_{\text{st}} I_{\text{ns}}(t / \tau_{\text{ns}}). \quad (6)$$

Как показано в работах [26,28], эта модель для малых и больших отклонений от стационарности может быть представлена в виде

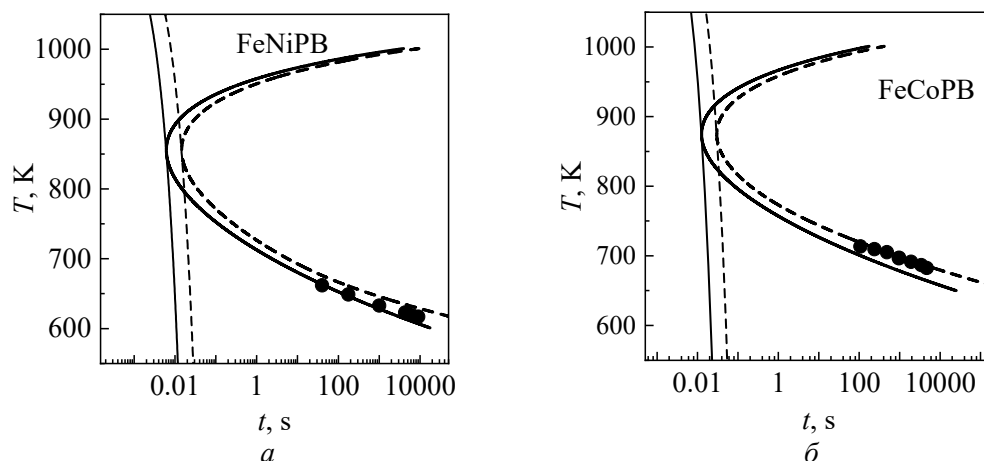
$$J(t) \approx I_{\text{ns}}^{\text{app}}(t) J_{\text{st}}(T) = J_{\text{st}}(T) \begin{cases} 1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ns}}}\right), & t \geq \theta^* \tau_{\text{ns}}, \\ \left(\frac{4\pi\tau_{\text{ns}}}{t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi^2\tau_{\text{ns}}}{4t}\right), & t < \theta^* \tau_{\text{ns}}, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\theta^* = 2.337796(1)$ . Соотношения (7) в сочетании с определенными подгонкой аррениусовскими температурными зависимостями характерных времен  $\tau_{\text{ns}}$  с параметрами  $\tau_0^{\text{ns}} = 1.95 \cdot 10^{-46}$  с,  $Q_{\text{ns}} = 70648$  К для  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\tau_0^{\text{ns}} = 1.8 \cdot 10^{-38}$  с,  $Q_{\text{ns}} = 65540$  К для  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  были использованы в расчетах В–Т–П-диаграмм для учета влияния нестационарности скорости зарождения на время формирования доли закристаллизованного объема  $X_c$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Рассчитанные по соотношению  $t(T) = \left\{ 0.01 / \left[ (\pi/3) J_{\text{st}}(T) U(T)^3 \right] \right\}^{1/4}$

В–Т–П-диаграммы для сплавов  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  показаны на рис. 3. Критические скорости охлаждения  $R_{\text{cr}}$ , соответствующие этим диаграммам и рассчитанные как  $(T_m - T_n)/t_n$ , составляют 52770 и 30930 К/с соответственно. Полученное для сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  значение  $R_{\text{cr}}$  заметно ниже аналогичной оценки  $\sim 10^5$  К/с по В–Т–П-диаграмме этого сплава, построенной в работе [12] по экспериментально оцененным значениям скоростей зарождения и роста. Однако авторами [29] и [30] было экспериментально установлено, что устранение центров гетерогенного зарождения в расплавах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (обработка флюсом  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) позволило получить в аморфном состоянии прутки диаметрами 1.0 и 1.6 мм соответственно, т.е. при значительно более низких скоростях охлаждения.



**Рис. 3.** Расчетные В–Т–П-диаграммы и критические кривые охлаждения для сплавов  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (а) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (б). Сплошные линии рассчитаны для стационарной скорости зарождения, штриховые – для нестационарной. Точками показаны экспериментально определенные времена начала кристаллизации стекол в изотермических условиях

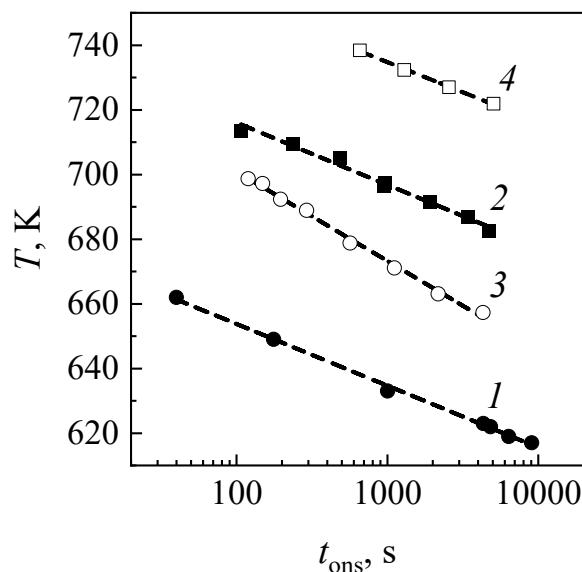
Для оценки критических скоростей охлаждения по диаметру быстроохлажденных прутков был использован приведенный в работе [3] набор значений критических толщин (диаметров)  $D_{cr}$  и критических скоростей охлаждения  $R_{cr}$  для ряда объемных металлических стекол. Анализ показал, что связь между этими параметрами может быть удовлетворительно аппроксимирована эмпирическим уравнением  $R_{cr} = 10.58 + 989.05 D_{cr}^{-1}$ , из которого следует, что скорости охлаждения прутков с толщинами 1.0 и 1.6 mm составляют  $\sim 1000$  и  $630$  K/s соответственно.

Учет нестационарного характера зарождения приводит к сдвигу С-кривых вправо (в сторону больших времен) (рис. 3), хотя температуры выступов (856 и 875 K) для FeNi- и FeCo-сплавов остаются неизменными. Рассчитанные по этим кривым критические скорости охлаждения заметно ниже (22250 и 13000 K/s для сплавов соответственно  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  и  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ ), что свидетельствует о том, что нестационарный характер процесса зарождения не только повышает термическую устойчивость неупорядоченных структур в металлических сплавах [20,23], но и способствует аморфизации расплавов. Тем не менее критические скорости охлаждения, оцененные по изотермическим диаграммам, рассчитанным для нестационарного зарождения, приблизительно в два десятка раз превышают экспериментальные значения  $R_c$ , хотя корректно отражают различия склонности сплавов к аморфизации.

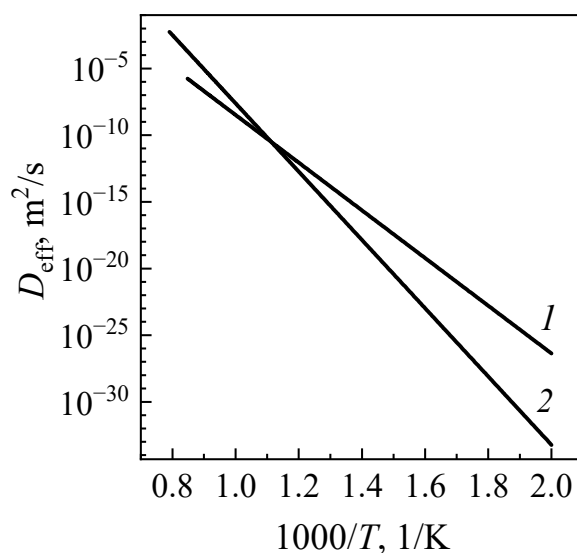
Одной из причин отмеченного несоответствия является использование изотермических диаграмм для анализа неизотермического процесса затвердевания расплавов. Для устранения этого недостатка используется предложенный Грэнджем и Кифером [31] графический метод перестройки изотермических диаграмм превращения в диаграммы, характеризующие превращения в условиях непрерывного охлаждения (Н–О–П-диаграммы). Использование данного метода показало [13], что критические скорости охлаждения, рассчитанные по Н–О–П-диаграммам, в среднем примерно в два раза ниже значений  $R_{cr}$ , рассчитанных по изотермическим В–Т–П-диаграммам. Применение поправки на неизотермичность к диаграммам, приведенным на рис. 3, даст для сплавов Грэнджем и Кифером значения  $R_{cr}$ , равные соответственно 11125 и 6500 K/s, которые практически на порядок величины выше экспериментальных оценок.

Хорошее согласие линий, рассчитанных для пороговой доли кристалличности  $10^{-2}$ , с экспериментально определенными временами начала кристаллизации  $t_{ons}$  стекол, обозначенных точками на рис. 3, свидетельствует о корректности расчетов. Более того, как видно, экспериментальные оценки, соответствующие несколько более высокой доле кристалличности (до 4–5% [32]), в стекле  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  лежат ближе к кривой, рассчитанной для стационарного режима зарождения, в то время как для стекла  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$  с более высоким уровнем нестационарности скорости зарождения значения  $t_{ons}$  лежат на штриховой линии.

Из сравнения времен начала кристаллизации (рис. 4) видно, что термическая устойчивость аморфной фазы в сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  с более высокой склонностью к аморфизации существенно выше, чем в стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Основной причиной более низкой скорости формирования кристаллических фаз в сплаве  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при охлаждении расплава и нагреве аморфной фазы являются более низкие значения эффективных коэффициентов диффузии при температурах ниже  $\sim 900$  К (рис. 5), т.е. ниже температур выступов, при которых скорости кристаллизации максимальны.



**Рис. 4.** Температуры и времена начала кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1, 3) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2, 4) в изотермических условиях (темные символы) и при нагреве с постоянной скоростью (светлые символы). Штриховые линии проведены для визуализации



**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициентов эффективной диффузии, контролирующей переход атомов через границу раздела аморфной (жидкой) и кристаллической фаз в сплавах  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2)

Представлялось интересным сравнить значения  $t_{\text{ons}}$  с временами начала кристаллизации этих стекол в условиях нагрева с постоянной скоростью  $t_{\text{ons}}^h$ . Значения  $t_{\text{ons}}^h$  рассчитывали по экспериментально измеренным температурам начала кристаллизации  $T_{\text{ons}}$  при нагреве со скоростями  $R$  как  $(T_{\text{ons}} - 300)/R$ . Для стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при  $R = 5\text{--}200$  K/min и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при  $R = 5\text{--}40$  K/min значения  $T_{\text{ons}}$  были взяты из работ [21] и [28] соответственно, а полученные значения  $t_{\text{ons}}^h$  показаны светлыми символами на рис. 4. Как видно из приведенных данных, при одних и тех же температурах времена начала кристаллизации в неізотермических условиях лежат заметно выше времен начала изотермической кристаллизации. Это означает, что нижние ветви диаграмм превращения, построенные по значениям  $t_{\text{ons}}^h$ , будут лежать выше, чем ветви диаграмм, показанных на рис. 2, и соответственно будут предсказывать более низкие значения  $R_{\text{cr}}$ . В работе [33] описаны отмеченные различия диаграмм на примере объемно кристаллизующегося сплава  $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{23}$  и установлено, что критическая скорость охлаждения значительно ниже критической скорости нагрева, при которой стекло переходит в жидкое состояние без кристаллизации. Это, в частности, обусловлено различными соотношениями скоростей зарождения и роста в окрестностях температур  $T_m$  и  $T_g$  ( $\sim 0.6T_g$ ) (см. рис. 2).

В принципе, причиной отличия критической скорости охлаждения, рассчитанной из В–Т–П-диаграммы, может быть различие моделей, описывающих кристаллизацию аморфной и жидкой фаз, или значений входящих в них термодинамических и кинетических параметров. Однако численное моделирование условий затвердевания расплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  в рамках модели стационарного гомогенного зарождения с параметрами, близкими к приведенным выше, показало, что критическая толщина затвердевающего слоя расплава на подложке составляет 0.25 mm [11], что соответствует значению  $R_c = 2000$  K/s. С учетом описанного выше влияния нестационарности на критическую скорость результат моделирования близок к экспериментальной оценке, что указывает на корректность использования моделей и параметров, характеризующих кристаллизацию стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , к описанию кристаллизации расплава.

Таким образом, проведенный в настоящей работе анализ для склонных к объемной аморфизации сплавов  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  продемонстрировал, что расчетные В–Т–П-диаграммы предсказывают корректное соотношение между критическими скоростями охлаждения, хотя их абсолютные значения примерно на порядок величины превышают экспериментальные оценки  $R_{\text{cr}}$ . С геометрической точки зрения это означает, что выступы расчетных С-кривых находятся или ниже, или левее позиций, которые обеспечивают согласие с экспериментальными оценками. Примечательно, что расчетная В–Т–П-диаграмма для объемно-аморфизирующегося сплава  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  [15] расположена при более низких температурах, чем диаграмма для этого сплава, построенная по экспериментальной дан-

ным, которая дает правильное значение  $R_{cr}$  [16]. Вероятной причиной такого различия могут быть завышенные значения скоростей зарождения и роста кристаллов в области температур выступа, полученные экстраполяцией величин, оцененных в области кристаллизации аморфных фаз. Это означает, что расчетные В–Т–П-диаграммы могут использоваться только для сравнительной оценки склонности расплавов к аморфизации, но не для расчетов критических скоростей охлаждения.

### Заключение

В предположении о неизменности механизма превращения в диапазоне температур  $T_m$ – $T_g$  (нестационарное гомогенное зарождение и линейный изотропный рост эвтектических колоний), установленного для кристаллизации металлических стекол  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  и  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ , и с использованием количественных теоретических моделей процессов зарождения и роста рассчитаны изотермические В–Т–П-диаграммы. Анализ полученных диаграмм показал, что критическая скорость охлаждения у расплава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  выше, чем у  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$  (52770 и 30930 K/s соответственно) и что учет нестационарного характера зарождения в сплавах приводит к значительному снижению  $R_{cr}$  (до 22250 и 13000 K/s соответственно).

Используемые в литературе поправки на неизотермичность процесса затвердевания снижают полученные значения  $R_{cr}$  в два раза, однако они остаются практически на порядок больше, чем известные из литературы критические скорости охлаждения этих расплавов (1000 и 630 K/s соответственно). На основании анализа литературных данных высказано предположение, что отмеченные различия обусловлены завышенными значениями скоростей зарождения и роста кристаллов, экстраполированных в область температур выступа из диапазона температур кристаллизации аморфных фаз. Корректное соотношение расчетных критических скоростей охлаждения для сплавов  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  и  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$  свидетельствует о возможности использования В–Т–П-диаграмм для сравнительного анализа склонности сплавов к аморфизации.

1. D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, in: Handbook of Magnetic Materials. Vol. 21, Elsevier (2013), pp. 131–171.
2. G. Abrosimova, A. Aronin, in: Progress in Metallic Alloys (2016), Ch. 3, pp. 45–83.
3. A. Inoue, A. Takeuchi, Mater. Trans. **43**, 1892 (2002).
4. D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids **7**, 337 (1972).
5. Х.А. Дэвис, в кн.: Аморфные металлические сплавы, Металлургия, Москва (1987), с. 16.
6. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. мат. **1**, 355 (1937).
7. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
8. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
9. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1, Мир, Москва (1978).



10. R. Sellger, W. Loser, *Acta Metall.* **34**, 831 (1986).
11. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.V. Popov, S.A. Kostyrya, *J. Phys. Conf. Ser.* **98**, 052011 (2008).
12. D.G. Morris, *Acta Metall.* **29**, 1213 (1981).
13. P.M. Anderson III, J. Steinberg, A.E. Lord Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 267 (1979).
14. Y.J. Kim, R. Busch, W.L. Johnson, A.J. Rulison, W.K. Rhim, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2136 (1994).
15. Y.J. Kim, R. Busch, W.L. Johnson, A.J. Rulison, W.K. Rhim, *J. Appl. Phys.* **68**, 1057 (1996).
16. J.F. Löffler, J. Schroers, W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 681 (2000).
17. Metglass alloy 2826, in: *Alloy Digest*. Nov. (1976), pp. 4–5.
18. V.I. Tkatch, S.G. Rassolov, V.V. Popov, V.Yu. Kameneva, O.A. Petrenko, *Mater. Lett.* **58**, 2988 (2004).
19. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Е.А. Першина, А.С. Аронин, О.В. Коваленко, В.И. Ткач, *ФТТ* **62**, 2012 (2020).
20. S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, A.S. Aronin, E.A. Pershina, V.I. Tkatch, *J. Alloys Compd.* **869**, 159285 (2021).
21. S.V. Vasiliev, O.V. Kovalenko, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch, *J. Mater. Sci.* **54**, 5788 (2019).
22. S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, V.I. Tkatch, *J. Alloys Compd.* **824**, 153926 (2020).
23. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, *J. Alloys Compd.* **744**, 141 (2018).
24. С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков, *ФТВД* **27**, № 1, 63 (2017).
25. D. Kashchiev, *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969).
26. С.В. Васильев, *ФТВД* **30**, № 4, 34 (2020).
27. C.V. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metall.* **22**, 1855 (1979).
28. S.V. Vasiliev, K.A. Svyrydova, N.V. Vasylyeva, V.I. Tkatch, *Acta Mater.* **244**, 118558 (2023).
29. T.D. Shen, R.B. Schwarz, *Acta Mater.* **49**, 837 (2001).
30. H. Ling, Q. Li, H. Li, J. Zhang, Y. Dong, C. Chang, Y. Seonghoon, *J. Appl. Phys.* **118**, 204901 (2014).
31. R.A. Grange, J.M. Kiefer, *Trans. ASM.* **29**, 85 (1941).
32. V.I. Tkatch, S.V. Vasiliev, K.A. Svyrydova, *J. Non-Cryst. Solids* **463**, 102 (2017).
33. J. Schroers, R. Busch, S. Bossuyt, W.L. Johnson, *Mater. Sci. Eng.* **A304–306**, 287 (2001).

S.V. Vasiliev, S.A. Kostyrya, V.I. Tkatch

#### ESTIMATION OF GLASS FORMING ABILITY OF $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ AND $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ MELTS WITH USING OF TIME–TEMPERATURE–TRANSFORMATION DIAGRAMS

The theoretical basis applied to the analysis of crystallization of the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glasses is described. The values of the thermodynamic and kinetic parameters controlling homogeneous nucleation and linear growth of the crystals are



found. With using the temperature dependencies of both nucleation and crystal growth rates, the time required for formation of 1% of crystalline fraction at isothermal conditions in the range between melting and glass transition temperature (time-temperature-transformation diagrams) are calculated. The calculated from TTT diagrams critical cooling rates required for amorphization of the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  melts are respectively 52770 and 30930 K/s in the case of steady-state nucleation and 22250 and 13000 K/s for the transient rate of nucleation. An account for non-isothermal behavior of solidification decreases the values of critical cooling rates about two times. However, they remain about one order of magnitude larger than the experimental estimates (1000 and 630 K/s, respectively). Possible reasons of incorrect estimations of the critical cooling rates from TTT diagrams are discussed.

**Keywords:** metallic glasses, steady-state and transient homogeneous nucleation, linear growth, amorphization, TTT diagrams, critical cooling rate

**Fig. 1.** Avrami exponents  $n$  characterizing the level of deviation of homogeneous nucleation rates from the steady-state values (at  $n = 4$ ) in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1) and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2) glasses. Dashed lines are given for better visualization

**Fig. 2.** Temperature dependencies of crystal nucleation and growth rates in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (a) и  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (б) alloys calculated from equations (3) and (4), respectively (the parameters are given in the text). Horizontal lines characterize the ranges of annealing temperatures

**Fig. 3.** Calculated TTT diagrams and the critical cooling curves for the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (a) and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (б) alloys. The solid curves are calculated for steady-state nucleation rate, the dashed curves are relate to the non-stationary one. The points represent the experimentally determined onset crystallization time at isothermal conditions

**Fig. 4.** Onset crystallization temperatures and times of metallic glasses  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1, 3) and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2, 4) at isothermal conditions (dark symbols) and under constant rate heating (open symbols). Dashed lines are given for better visualization

**Fig. 5.** Temperature dependencies of the effective diffusion coefficients governing atomic transitions through amorphous (liquid)/crystalline phase interface in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (1) and  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (2) alloys

PACS: 07.20.Me, 07.55.Db, 84.32.Hh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, В.Н. Солёный, Л.Н. Прокофьева

## СВЕРХПРОВОДНИКОВЫЕ СОЛЕНОИДЫ С МАКСИМАЛЬНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И УЛУЧШЕННОЙ ОДНОРОДНОСТЬЮ

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

Статья поступила в редакцию 10 февраля 2023 года

*Приведены конструкции сверхпроводниковых соленоидов (СПС), обеспечивающие высокую эффективность получения сильного магнитного поля улучшенной однородности. В первой конструкции для повышения величины и однородности магнитного поля используются две корректирующие обмотки (КО), которые установлены с торцов основной обмотки и имеют по сравнению с ней более высокую плотность витков. Вторая конструкция обеспечивает получение максимального магнитного поля при горизонтальном расположении соленоида в цилиндрическом криостате с вертикальной осью симметрии.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, магнитное поле, однородность поля, корректирующие обмотки, 5-секционный соленоид, криостат с вертикальной осью симметрии

### Введение

Сильные магнитные поля получают с помощью сверхпроводниковых соленоидов. Для повышения однородности магнитного поля СПС используются корректирующие элементы (КЭ) – поперечная щель, полость, внутренний и наружный пазы [1–3]. Такой элемент представляет собой пустоту в обмотке соленоида, и при расчете однородности поля она рассматривается как результат наложения обмоток соленоида и КЭ с противоположным направлением тока. Магнитные поля СПС и КЭ направлены встречно друг другу, в результате чего поле соленоида уменьшается. Размеры КЭ выбирают из условия сокращения одного или нескольких членов разложения магнитного поля соленоида в степенной ряд.

Недостатком таких конструкций СПС является уменьшение эффективности получения сильного магнитного поля за счет присутствия в обмотке пустоты, что приводит к снижению величины поля. Для компенсации такого снижения увеличивают наружный диаметр или длину обмотки соленоида, что ведет к дополнительным затратам сверхпроводникового провода и жидкого гелия при эксплуатации.

## 1. Сверхпроводниковый соленоид с однородным магнитным полем

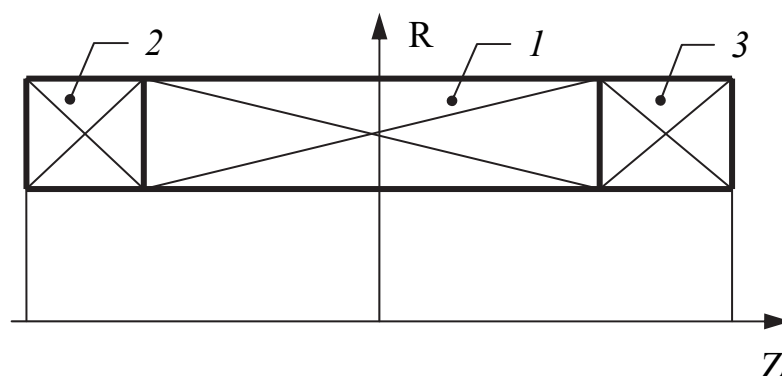
В настоящем разделе представлена конструкция СПС, обеспечивающая высокую эффективность получения сильного магнитного поля улучшенной однородности. В этом соленоиде для улучшения однородности поля в качестве КЭ использованы две корректирующие обмотки, установленные на торцах основной. С основной обмоткой КО соединены согласно, имеют с ней одинаковые внутренний и наружный диаметры, а плотность витков в них больше плотности витков основной обмотки. В таком СПС магнитные поля основной и корректирующих обмоток направлены в одну сторону и складываются, а не вычитаются. Равенство внутренних и наружных диаметров всех обмоток соленоида упрощает процесс их изготовления, поскольку для их намотки используется одна технологическая оснастка.

Выполнение КО с большей плотностью витков, чем у основной обмотки СПС, позволяет повысить как величину, так и однородность магнитного поля за счет того, что профиль поля двух КО вдоль оси имеет обратную кривизну по сравнению с кривизной профиля поля основной обмотки и в то же время их магнитные поля направлены в одну сторону и складываются. Плотность витков в крайних КО выбирают такой, чтобы в центральной зоне вдоль оси СПС кривизна профилей магнитного поля основной обмотки и двух корректирующих была одинакова по абсолютной величине. В результате суперпозиции полей происходит выравнивание магнитного поля в центральной зоне и, следовательно, повышается его однородность.

В силу того, что корректирующие обмотки расположены на торцах основной, где величина магнитного поля меньше, чем в центре, и с учетом зависимости критического тока сверхпроводника  $I_c$  от индукции магнитного поля  $B$  (увеличение  $I$  при уменьшении  $B$ ), эти обмотки наматывают сверхпроводником меньшего диаметра и соответственно с большей плотностью витков, чем у основной. Тем самым увеличивают число витков в КО и, как следствие, повышают величину магнитного поля СПС. Варьируя плотность витков и длину КО, улучшают однородность магнитного поля.

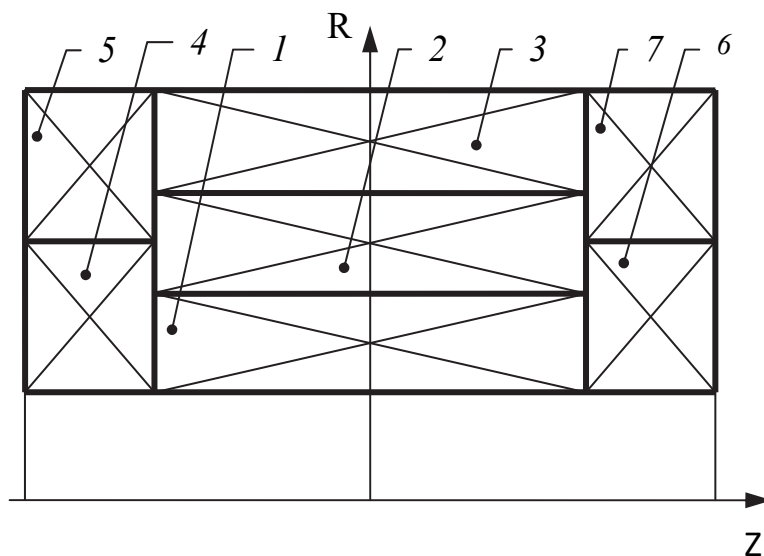
Длина однородного участка магнитного поля в центральной зоне соленоида увеличивается за счет того, что КО установлены с торцов основной обмотки СПС, а известно, что длина однородного участка поля прямо пропорциональна длине КЭ. В данной конструкции соленоида длина КЭ равна длине основной обмотки.

Односекционный СПС (рис. 1) содержит основную обмотку 1 с плотностью витков  $n_1$  и корректирующие обмотки 2 и 3 с плотностью витков  $n_2$ , которые установлены на торцах основной обмотки. Корректирующие обмотки находятся в области более слабого магнитного поля, чем основная, поэтому их наматывают сверхпроводником с меньшей критической плотностью тока и соответственно проводом меньшего диаметра, имеющим бóльшую плотность витков  $n_2$ , чем плотность витков основной обмотки  $n_1$ , т.е.  $n_2 > n_1$ .



**Рис. 1.** Схема односекционного соленоида: 1 – основная обмотка; 2, 3 – корректирующие

На рис. 2 показана схема СПС с основной обмоткой, состоящей из трех коаксиальных секций 1, 2, 3, плотности витков в которых (начиная с первой внутренней) выбирают из условия  $n_1 < n_2 < n_3$ . Внутреннюю секцию 1, которая находится в максимальном магнитном поле соленоида, изготавливают из сверхпроводника с высоким значением критического тока, что достигается за счет использования проводника большего диаметра, имеющего плотность витков  $n_1$ . Секция 2 находится в более слабом поле, чем секция 1, поэтому ее изготавливают из сверхпроводника меньшего диаметра с большей плотностью витков  $n_2$ . В еще более слабом магнитном поле находится секция 3, поэтому для нее используют сверхпроводник значительно меньшего диаметра с плотностью витков  $n_3$ . Тем самым выполняется условие  $n_3 > n_2 > n_1$  [4].



**Рис. 2.** Схема многосекционного соленоида: 1–3 – секции основной обмотки, 4–7 – секции двух корректирующих обмоток

Кроме того, каждую КО можно разбить на несколько коаксиальных секций, например две. Так, левая обмотка состоит из секций 4 и 5, а правая – из секций 6 и 7. В секциях 4 и 6 плотность витков  $n_4$  одинаковая, в секциях 5 и 7 плотность витков  $n_5$  также одинаковая. При этом выполняется условие

$n_5 > n_4$ . Средняя плотность витков корректирующих обмоток  $(S_4 n_4 + S_5 n_5)/2S_{\text{КО}}$  больше средней плотности витков основной обмотки  $(S_1 n_1 + S_2 n_2 + S_3 n_3)/3S_{\text{main}}$ , (где  $S_1, S_2$  и  $S_3$  – площади поперечного сечения коаксиальных секций основной обмотки,  $S_4$  и  $S_5$  – площади поперечного сечения секций КО,  $S_{\text{main}}$  и  $S_{\text{КО}}$  – общие площади сечения соответственно основной и корректирующих обмоток).

При расчете магнитного поля тонкого СПС, когда  $a_1 > (a_2 - a_1)$  (где  $a_1, a_2$  – соответственно внутренний и наружный радиусы обмотки соленоида), можно использовать усредненные значения плотностей витков секций основной и корректирующих обмоток. При этом погрешность вычисления поля составляет не более 2%. Если обмотка соленоида толстая:  $a_1 < (a_2 - a_1)$ , то необходимо выполнять расчет магнитного поля от каждой секции основной и корректирующих обмоток.

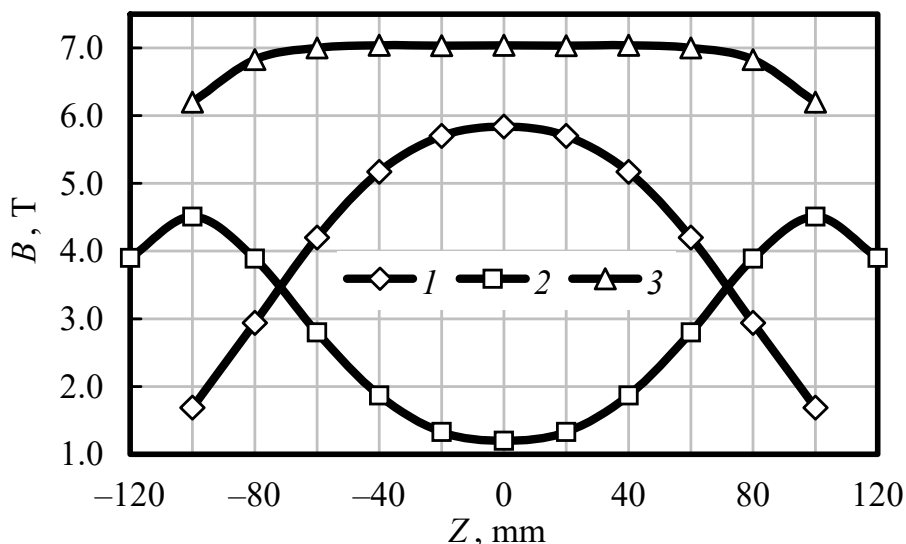
При коррекции однородности магнитного поля 1-секционного СПС с помощью КО (см. рис. 1) имеются две степени свободы (две свободные переменные) – длина КО и плотность витков в них  $n_2$ . Варьируя их, можно скомпенсировать или существенно уменьшить два первых наибольших члена  $FE_2$  и  $FE_4$  разложения магнитного поля в ряд основной обмотки соленоида [1]. Если основная обмотка СПС состоит из трех коаксиальных секций, а КО – из двух (рис. 2), то имеются три свободные переменные – длина КО и плотности витков в секциях  $n_4$  и  $n_5$ . Это также позволяет скомпенсировать или уменьшить три члена разложения поля основной обмотки в степенной ряд и тем самым повысить его однородность.

В связи с тем, что все обмотки СПС соединены последовательно и подключаются к одному источнику питания, при вводе тока магнитные поля основной и корректирующих обмоток направлены в одну сторону и складываются, увеличивая тем самым суммарное магнитное поле.

По предложенному техническому решению был разработан СПС для возбуждения сильного магнитного поля улучшенной однородности на большой длине вдоль его оси. Соленоид имеет диаметр внутреннего отверстия 80 mm, внешний диаметр 128 mm, длину 264 mm и относится к классу тонких. Основная центральная обмотка длиной 144 mm состоит из трех коаксиальных секций одинаковой толщины, которые изготовлены из сверхпроводникового провода сплава НТ-50 диаметрами 0.85, 0.7 и 0.5 mm с плотностью витков соответственно 120, 170 и 325 coil/cm<sup>2</sup>. Средняя плотность витков обмотки равна 205 в coil/cm<sup>2</sup>. Каждая КО длиной 60 mm состоит из двух коаксиальных секций: внутренние изготовлены из сверхпроводника диаметром 0.7 mm, наружные – из провода диаметром 0.5 mm. При расчете величины и однородности магнитного поля СПС средняя плотность витков КО варьировалась от 230 до 270 coil/cm<sup>2</sup>.

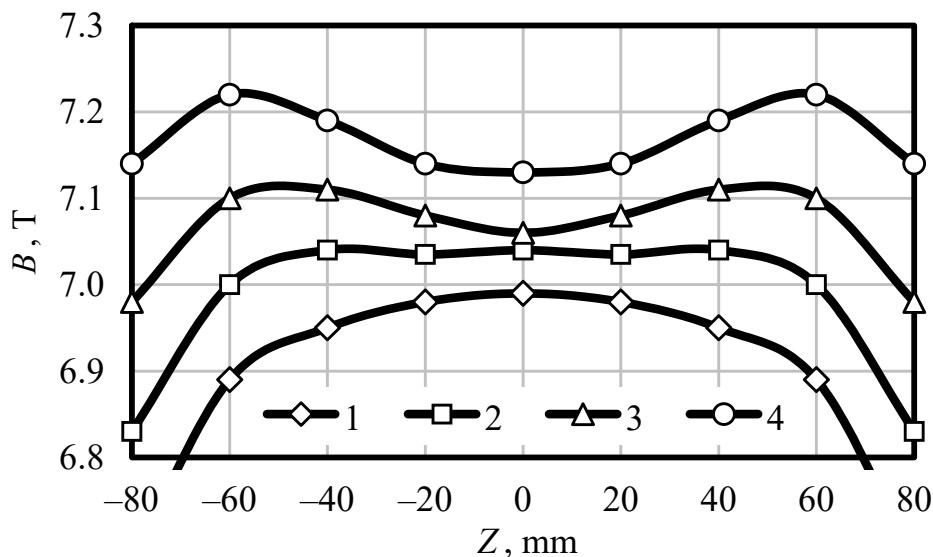
Распределение магнитного поля вдоль оси  $Z$  такого соленоида представлено на рис. 3: для основной обмотки со средней плотностью витков 205 coil/cm<sup>2</sup> (кривая 1) и для двух крайних КО со средней плотностью витков 250 coil/cm<sup>2</sup> (кривая 2). Суммарное магнитное поле СПС вдоль оси  $Z$  ха-

рактируется кривой 3. Однородность поля составила  $2 \cdot 10^{-5}$  rel. units на длине 40 mm и  $3 \cdot 10^{-4}$  rel. units – на длине 100 mm. При токе 120 А соленоид создает магнитное поле 7 Т.



**Рис. 3.** Распределение магнитного поля вдоль оси  $Z$  многосекционного соленоида при токе 120 А: 1 – основной обмотки; 2 – корректирующих обмоток; 3 – последовательно включенных основных и корректирующих обмоток

На рис. 4 показано распределение магнитного поля СПС вдоль оси  $Z$  в зависимости от плотности витков в КО. Из хода кривых 1–4 видно, что, изменяя плотность витков в КО, можно в широких пределах регулировать профиль и однородность магнитного поля.



**Рис. 4.** Распределение магнитного поля многосекционного соленоида в зависимости от плотности витков в корректирующих обмотках: 1, 2, 3 и 4 – соответственно 240, 250, 260 и 270 coil/cm<sup>2</sup>. Плотность витков в основной обмотке 205 coil/cm<sup>2</sup>

## 2. Сверхпроводниковый соленоид, горизонтально расположенный в цилиндрическом криостате с вертикальной осью симметрии

Во многих исследованиях [5–7] используются криомагнитные системы со сверхпроводниковыми соленоидами, ось симметрии которых расположена горизонтально. Сами соленоиды установлены в цилиндрическом криостате с вертикальной осью симметрии. Основные ограничения на их размеры накладывает диаметр гелиевой емкости криостата. То есть соленоид с горизонтальной осью должен быть вписан в окружность цилиндрического криостата.

Задачей исследований является разработка конструкции СПС, обеспечивающей максимальную эффективность получения магнитного поля при горизонтальном его расположении в цилиндрической гелиевой емкости криостата с вертикальной осью симметрии.

В качестве основного параметра при расчете соленоида выбрано отношение  $\alpha_0 = R_0/a_1$  (где  $R_0$  и  $a_1$  – радиусы соответственно гелиевой емкости криостата и отверстия соленоида), а варьируемым параметром является угол  $\theta$  (рис. 5).

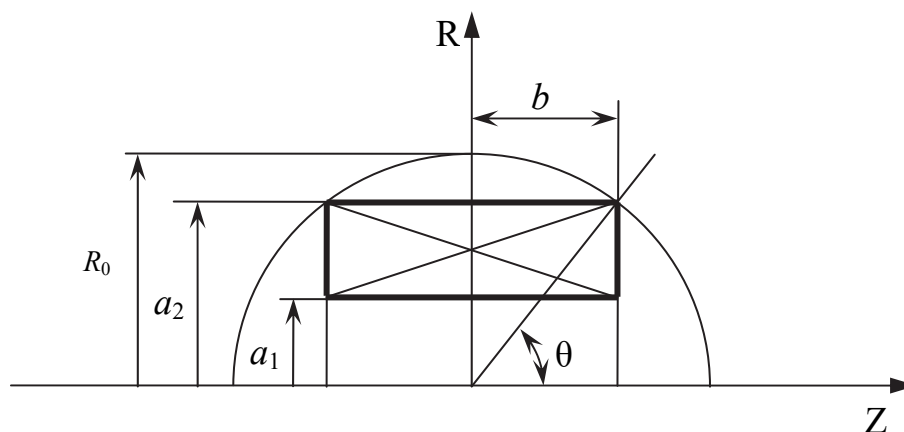


Рис. 5. Геометрические параметры 1-секционного соленоида

Тогда приведенные к внутреннему радиусу  $a_1$  размеры соленоида запишем в виде

$$\alpha = a_2 / a_1 = R_0 \sin \theta, \quad (1)$$

$$\beta = b / a_1 = R_0 \cos \theta, \quad (2)$$

где  $a_2$  и  $b$  – соответственно наружный радиус и полудлина обмотки соленоида [7].

При горизонтальном расположении оси соленоида в криостате используют 1-, 3-, 5- и более секционные соленоиды различного наружного радиуса и длины. На рис. 6 в качестве примера показан 5-секционный соленоид.

Наружные радиусы и длины секций соленоида характеризуются углами  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$ , тангенсы которых равны отношению наружного радиуса к полудлине обмотки. Эти соленоиды имеют разные по величине форм-факторы  $F(\alpha, \beta)$  [1] и соответственно создают разные по величине магнитные поля.

Используя известное выражение для форм-фактора, можно построить зависимость  $F(\alpha, \beta)$  от угла  $\theta$ .

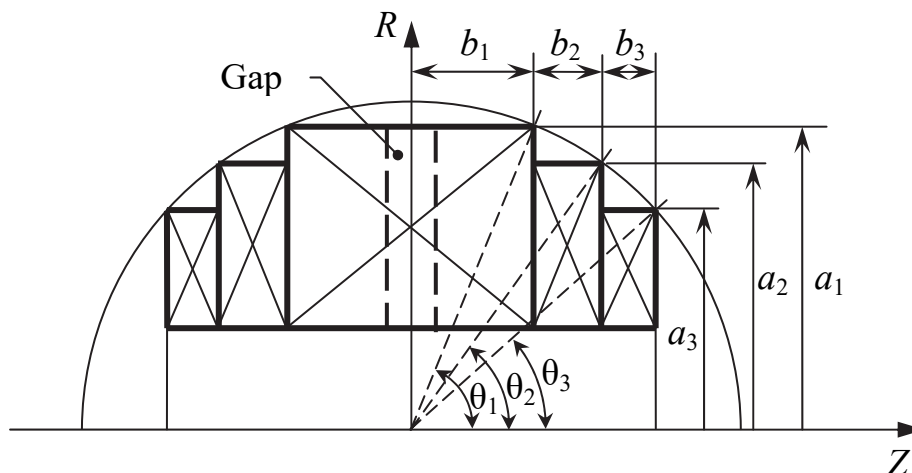


Рис. 6. Геометрические параметры 5-секционного соленоида

На рис. 7 представлена эта зависимость для 1-секционного СПС при  $\alpha_0 = 5$ . Из хода кривой видно, что при некотором значении угла  $\theta$  форм-фактор  $F(\alpha, \beta)$  СПС достигает максимальной величины: для 1-секционного СПС – при угле  $\theta = 57^\circ$ , для 3-секционного – при углах  $\theta_1 = 68^\circ$  и  $\theta_2 = 51^\circ$ , а для 5-секционного – при  $\theta_1 = 69^\circ$ ,  $\theta_2 = 51^\circ$  и  $\theta_3 = 37^\circ$ . Наружные радиусы секций (начиная с центральной)  $a_1, a_2, a_3$  и их полудлины  $b_1, b_2, b_3$  определяются через радиус гелиевой емкости криостата  $R_0$  следующим образом:  $a_1 = 0.94R_0$ ,  $a_2 = 0.79R_0$ ,  $a_3 = 0.60R_0$ ,  $b_1 = 0.34R_0$ ,  $b_2 = 0.27R_0$  и  $b_3 = 0.20R_0$ . Кроме того, наружные радиусы и полудлины секций СПС можно рассчитать из соотношений:  $\theta_1 = \arctg(a_1/b_1)$ ,  $\theta_2 = \arctg[a_2/(b_1 + b_2)]$  и  $\theta_3 = \arctg[a_3/(b_1 + b_2 + b_3)]$  [8].

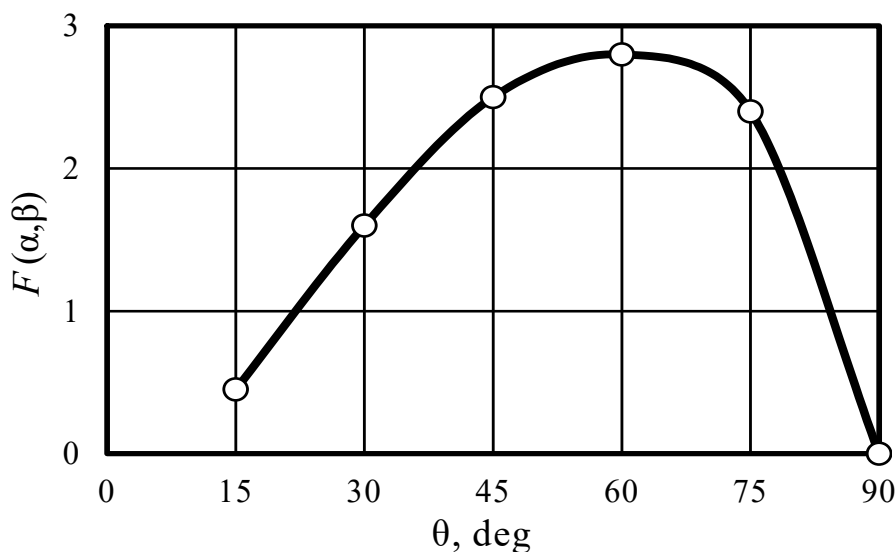


Рис.7. Зависимость форм-фактора  $F(\alpha, \beta)$  от угла  $\theta$  1-секционного соленоида при  $\alpha_0 = 5$



Как видно из рис. 7, с ростом количества секций форм-фактор  $F(\alpha, \beta)$  соленоида медленно увеличивается.

Напряженность магнитного поля в центре СПС определяется выражением [1]:

$$H = a_1 n F(\alpha, \beta) I, \quad (3)$$

где  $n$  – плотность витков,  $I$  – ток в обмотке. Из выражения (3) следует, что при заданных значениях  $a_1$ ,  $n$  и  $I$  максимальная величина магнитного поля достигается при максимальном форм-факторе  $F(\alpha, \beta)$ .

Как отмечалось выше, в СПС максимальное значение магнитного поля имеет место на **внутренних** слоях обмотки, а с удалением от центра в радиальном и осевом направлениях оно уменьшается. Поэтому внутренние слои обмотки соленоида наматывают сверхпроводниковым проводом с большей критической плотностью тока и соответственно большего диаметра, имеющего меньшую плотность витков. Последующие слои обмотки наматывают проводом с меньшей критической плотностью тока и меньшего диаметра, который имеет большую плотность витков. То есть выполняют секционирование обмотки СПС.

В 5-секционном СПС (см. рис. 6) боковые секции удалены от центральной в направлении оси соленоида. Магнитное поле в них меньше, чем в центральной, поэтому их изготавливают из сверхпроводникового провода меньшего диаметра с большей плотностью витков. Из выражения (3) следует, что чем выше плотность витков обмотки СПС, тем более сильное магнитное поле он создает. Поэтому при намотке соленоида с переменной плотностью витков как в радиальном, так и осевом направлениях магнитное поле в центральной зоне соленоида всегда будет больше, чем при одинаковой плотности витков, что увеличивает эффективность получения сильного поля.

Для повышения однородности магнитного поля в обмотке центральной секции СПС выполнена поперечная щель (рис. 6), которая, кроме того, может использоваться для доступа в рабочую зону соленоида в радиальном направлении.

В качестве рабочего варианта был разработан 5-секционный СПС с диаметром внутреннего отверстия 40 mm, ось которого располагается горизонтально в гелиевой емкости криостата диаметром 150 mm с вертикальной осью симметрии. Центральная секция имеет внешний диаметр 140 mm и длину 54 mm. Первая пара одинаковых секций установлена с торцов центральной и имеет внешний диаметр 120 mm и длину секции 20 mm. Вторая пара, установленная с торцов первой, имеет внешний диаметр 90 mm и длину секции 13 mm.

Центральная секция разбита в радиальном направлении на две подсекции, намотанные сверхпроводящим проводом сплава НТ-50 диаметрами 0.7 и 0.5 mm с плотностью витков соответственно 170 и 325 coil/cm<sup>2</sup>. Обмотки первой пары секций намотаны проводом 0.5 mm, но с коэффициентом заполнения по сверхпроводнику 50 и 30% соответственно для внутренней и наружной подсекций, и имеют плотность витков 325 coil/cm<sup>2</sup>. Обмотки второй пары секций намотаны проводом диаметрами 0.5 и 0.38 mm и имеют

плотность витков соответственно 325 и 540 coil/cm<sup>2</sup>. Поперечная щель выполнена в центральной секции и имеет ширину 5 mm. Магнитная постоянная СПС составляет 0.112 Т/А. При токе 75 А соленоид позволяет возбуждать магнитное поле с индукцией до 8.5 Т. Однородность магнитного поля в центральной зоне вдоль оси соленоида составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  arb. unit на длине 20 mm и  $2 \cdot 10^{-3}$  arb. unit – на длине 40 mm.

### Выводы

Описаны конструкции соленоидов, обеспечивающие высокую эффективность получения сильного магнитного поля улучшенной однородности. В первой конструкции для повышения однородности поля соленоида с внутренним диаметром 80 mm, внешним 126 mm и длиной 264 mm используются две корректирующие обмотки, установленные с торцов основной и соединенные с ней последовательно. Плотность витков в корректирующей обмотке больше, чем в основной, поэтому в результате суперпозиции полей растет величина и выравнивается профиль поля вдоль оси  $Z$  и соответственно повышается его однородность. СПС создает магнитное поле с индукцией 7 Т и однородностью  $2 \cdot 10^{-5}$  arb. unit на длине 40 mm и  $3 \cdot 10^{-4}$  arb. unit – на длине 100 mm вдоль оси  $Z$ .

Соленоид второй конструкции с внутренним диаметром 40 mm при его горизонтальном расположении в цилиндрической гелиевой емкости криостата диаметром 150 mm с вертикальной осью симметрии обеспечивает получение максимального магнитного поля. Наружные радиусы и полудлины секций СПС, состоящего, например, из пяти обмоток, характеризуются оптимальными углами  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$ , тангенсы которых равны отношению наружного радиуса к полудлине обмотки и при которых обеспечивается максимальное значение магнитного поля. Соленоид обеспечивает магнитное поле с индукцией до 8.5 Т. Выполнение в обмотке поперечной щели шириной 5 mm позволяет повысить однородность магнитного поля в центральной зоне до  $3 \cdot 10^{-4}$  arb. unit на длине 20 mm и до  $2 \cdot 10^{-3}$  arb. unit – на длине 40 mm.

1. Д. Монтомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
2. В.В. Сухой, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, В.В. Шапаренко, в сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость, ХФТИ АН УССР, Харьков (1976), вып. 1(4), с. 46-49.
3. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, А.Я. Лаптиенко, Д.О. Федюк, ПТЭ № 3, 95 (2021).
4. Н.В. Таряник, Д.В. Варюхин, Д.О. Федюк, ПТЭ № 4, 94 (2022).
5. И.И. Засавицкий, Б.Н. Мацонашвили, А.П. Шотов, ПТЭ № 2, 219 (1970).
6. Н. Nomura, К. Takahisa, К. Koyama, Т. Sakai, Cryogenics 17, 471 (1977).
7. Н.С. Шеставин, В.В. Пермяков, Н.В. Таряник, в сб.: Вопросы технической сверхпроводимости, Черноголовка (1979), вып. 111, с. 108–111.
8. Патент України на винахід N 123848, H01L 39/00, F25D 3/00, F17C 3/08, Д.В. Варюхін, М.В. Таряник, Д.О. Федюк.

*N.V. Taryanik, D.V. Varyukhin, V.N. Solenyi, L.N. Prokofieva*

# SUPERCONDUCTING SOLENOIDS CHARACTERIZED BY THE MAXIMUM MAGNETIC FIELD AND ADVANCED UNIFORMITY

The constructions of superconducting solenoids (SCS) providing high effectiveness of generation of strong magnetic field of advanced uniformity are reported. To increase the magnitude and the uniformity of magnetic field, the first construction incorporates two correction windings (CW) located at the ends of the main winding and characterized by a higher density of convolutions. The second construction provides the maximum magnetic field at horizontal position of the solenoid within a cylindrical cryostat with the vertical symmetry axis.

**Keywords:** superconducting solenoid, magnetic field, field uniformity, correction windings, 5-section solenoid, cryostat with vertical symmetry axis

**Fig. 1.** Scheme of a single-section solenoid: 1 – main winding; 2, 3 – correction windings

**Fig. 2.** Scheme of a multi-section solenoid: 1–3 – sections of the main winding, 4–7 – sections of two correction windings

**Fig. 3.** Magnetic field distribution along Z-axis of a multi-sectional solenoid at the current of 120 A: 1 – main winding; 2 – correction windings; 3 – daisy-chain of the main and correction windings

**Fig. 4.** Magnetic field distribution of a multi-section solenoid with respect to density of convolutions of correction windings: 1, 2, 3 and 4 – 240, 250, 260 and 270 coil/cm<sup>2</sup>, respectively. Convolution density of the main winding is 205 coil/cm<sup>2</sup>

**Fig. 5.** Geometry parameters of the 1-section solenoid

**Fig. 6.** Geometry parameters of the 5-section solenoid

**Fig. 7.** Angular dependence of form-factor  $F(\alpha, \beta)$  of the 1-section solenoid at  $\alpha_0 = 5$

### 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 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 «ехр», 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. Минаков*, 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 *М.В. Сноведская*

Государственное бюджетное учреждение  
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»  
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ГБУ ДонФТИ  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 283050  
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017 г.

Подп. в печать 22.03.2023 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.03. Уч.-изд. л. 10.84. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.