

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



Физика и Техника Высоких Давлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 34
4 2024

Содержание

- ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., ВАРЮХИН В.Н., БЕЗУС Ю.А., ПЕТРЕНКО А.Г., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.* Бозе-эйнштейновская конденсация в молекулярных кристаллах при учете слабой экситон-фононной связи 5
- ДРАГУНОВ И.Е., ПИЛИПЕНКО Е.А.* Статические и динамические свойства ферромагнетика в криволинейных координатах 13
- ВАРЮХИН В.Н., МАЛАШЕНКО В.В.* Влияние плотности дислокаций на динамический предел текучести наводороженных металлов 30
- МЕЛЬНИК Т.Н., ЮРЧЕНКО В.М., ДАВЫДОВА И.М.* Особенности формирования метастабильных состояний при сегрегации примесей на свободной поверхности тонких пленок 37

<i>МЕТЛОВ Л.С., ДАХНО Е.Д.</i> Описание взаимодействия структурной и магнитной подсистем в термодинамических системах типа сплавов Гейслера при различных вкладах смешанных инвариантов 3-го и 5-го порядков	48
<i>НЕПОЧАТЫХ Ю.И., ВАРЮХИН В.Н., КОЛЕДОВ В.В., ЦАВРОВ В.Г.</i> Индуцирование автоколебаний намагниченности в поликристаллическом гадолинии.....	54
<i>САЙПУЛАЕВА Л.А., АБДУЛВАГИДОВ Ш.Б., ТЕБЕНЬКОВ А.В., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Структурные фазовые превращения в n -CdAs ₂ , индуцированные давлением: рентгеновские и электрофизические свойства	62
<i>ТИХИЙ А.А., ЖИХАРЕВ И.В.</i> Практические особенности определения эллипсометрических углов с помощью нуль-эллипсометра, построенного по схеме PCSA.....	74
<i>МЕЗИН Н.И.</i> Увеличение удельного фарадеевского вращения в пленках феррогранатов, выращенных методом ЖФЭ из слабо диссоциированного раствора-расплава.....	80
<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ХАЧАТУРОВА Т.А.</i> Гексагональный нитрид бора: от монослоя – к кристаллу. Первопринципный расчет	86
<i>ШЕМЧЕНКО Е.И., ТОКИЙ Н.В., ЛИХТЕНШТЕЙН И.Я., ВАРЮХИН В.Н.</i> Ветвление многослойных углеродных нанотрубок в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ с замещающими атомами азота.....	92
<i>БОЙЛО И.В.</i> Влияние частоты электрического тока на устойчивость резистивных переключений в мемристорах на основе лантан-кальциевого манганита	99
<i>БУКИН Г.В., БУКИНА К.Г., БОРЗЕНКО А.П., МАКМАК И.М.</i> Исследование распределения силы двойного лучепреломления ориентированной анизотропной пленки СВМПЭ в двух ортогональных направлениях	110
<i>ЯКОВЧЕНКО А.В., ДЕНИЩЕНКО П.Н., КРАВЦОВА С.И.</i> Исследование стабильного процесса прокатки несимметричного полосо-большого раската по ступенчатой калибровке.....	117
<i>ШАПОВАЛОВ В.В., УДОДОВ И.А., СВЕТЛАКОВ О.Ю., ЖУРАВЛЕВ С.В., КАПИТАНЧУК Е.Ю.</i> Прибор термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсом.....	126
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</i>	133

Contents

<i>ZAVOROTNEV Yu.D., VARYUKHIN V.N., BEZUS Yu.A., PETRENKO A.G., TOMASHEVSKAYA E.Yu.</i> Bose-Einstein condensation in molecular crystals with account of a weak exciton-phonon bond	5
<i>DRAGUNOV I.E., PILIPENKO E.A.</i> Static and dynamic properties of a ferromagnet in curvilinear coordinates	13
<i>VARYUKHIN V.N., MALASHENKO V.V.</i> Effect of dislocation density on the dynamic yield strength of hydrogenated metals	30
<i>MELNIK T.N., YURCHENKO V.M., DAVYDOVA I.M.</i> Specific features of formation of metastable states in the course of impurity segregation at the free surface of thin films	37
<i>METLOV L.S., DAKHNO E.D.</i> Interaction of the structural subsystem and the magnetic one in thermodynamic systems of Heusler alloys at varied contribution of the mixed invariants of the 3-rd and 5-th order	48
<i>NEPOCHATYKH Yu.I., VARYUKHIN V.N., KOLEDON V.V., SHAVROV V.G.</i> Excitation of self-oscillations of magnetization in polycrystalline gadolinium.....	54
<i>SAYPULAEVA L.A., ABDULVAGIDOV Sh.B., TEBENKOV A.V., MARENKIN S.F.</i> Pressure-induced structural phase transformations in <i>n</i> -CdAs ₂ : X-ray analysis and physical properties	62
<i>TIKHIY A.A., ZHIKHAREV I.V.</i> Practical features of ellipsometric angles determining using a null-ellipsometer built according to the PCSA scheme	74

<i>MEZIN N.I.</i> Enhancement of the specific Faraday rotation in the ferrogarnet films grown by LPE from weakly dissociated solution-melt.....	80
<i>BUT'KO V.G., GUSEV A.A., KHACHATUROVA T.A.</i> Hexagonal boron nitride: from the monolayer to the crystal. <i>Ab initio</i> calculation.....	86
<i>SHEMCHENKO E.I., TOKIY N.V., LIECHTENSTEIN I.Ya., VARYUKHIN V.N.</i> Branching of multilayered carbon nanotubes in the $CN_x:Eu_yO_z$ films with the substituting nitrogen atoms	92
<i>BOYLO I.V.</i> Effect of the electric current frequency on the stability of resistive switching in memristors based on lanthanum-calcium manganite	99
<i>BUKIN G.V., BUKINA K.G., BORZENKO A.P., MAKMAK I.M.</i> Study of the distribution of the force of double refraction of an oriented SHMPE film in two orthogonal directions	110
<i>YAKOVCHENKO A.V., DENISHCHENKO P.N., KRAVTSOVA S.I.</i> Investigation of the stable rolling of an asymmetric semi-bulbous roll by step calibration	117
<i>SHAPOVALOV V.V., UDODOV I.A., SVETLAKOV O.Yu., ZHURAVLEV S.V., KAPITANCHUK E.Yu.</i> Thermal analysis device with open hardware and software interface	126
<i>AUTHOR'S INDEX</i>	133

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

Ю.Д. Заворотнев¹, В.Н. Варюхин¹, Ю.А. Безус¹, А.Г. Петренко²,
Е.Ю. Томашевская³

БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ УЧЕТЕ СЛАБОЙ ЭКСИТОН-ФОНОННОЙ СВЯЗИ

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

²Донецкий государственный университет

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

Статья поступила в редакцию 26 июля 2024 года

Рассмотрено влияние слабого экситон-фононного взаимодействия на возможность бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) экситонов в молекулярных кристаллах. Учитывались экситон-экситонное и экситон-фононное взаимодействия третьего порядка по операторам квазичастиц, а также парное экситон-экситонное взаимодействие. Показано, что в пределе бесконечного объема кубический ангармонизм слабо влияет на процесс конденсации, но значительно переопределяет энергию конденсата. Возможность конденсации существенно зависит от знака и величины парного взаимодействия.

Ключевые слова: экситон, молекулярный кристалл, экситон-фононное взаимодействие, бозе-эйнштейновская конденсация

Введение

Конденсация бозе-частиц была предсказана в начале XX ст. Однако только в конце XX–начале XXI вв. были выполнены экспериментальные работы, подтверждающие такое поведение квазичастиц [1]. Основным препятствием при постановке этих экспериментов являлась необходимость достижения сверхнизких температур. Данное обстоятельство обусловлено большой массой используемых атомов. Более привлекательно получение БЭК в ансамбле квазичастиц (экситонов, поляритонов и т.д.), обладающих значительно меньшей массой [2–7]. Как указали Агранович и Тошич, возможна БЭК экситонов малого радиуса, сопоставимого с параметром решетки [8]. В связи с тем, что длина волны частицы обратно пропорциональна ее массе, температура конденсации экситонов значительно выше, чем у атомов, и, следовательно, существенно упрощаются требования к постановке экспериментов [9].

В основном изучались полупроводники, в которых реализуются экситоны большого радиуса (экситоны Ванье–Мотта), а также низкоразмерные полупроводниковые микрорезонаторы [10]. Однако регистрация эффекта оказалась затрудненной ввиду малого времени жизни квазичастиц. Основные

усилия при постановке экспериментов направлялись на увеличение этого параметра. В частности, такое изменение удалось осуществить путем разделения электрона и дырки некоторым барьером в двумерных структурах. Запрет на БЭК в двумерных структурах снимался за счет пространственного ограничения свободного движения квазичастиц [11] и путем создания различных неоднородностей, таких как квантовые ямы или энергетический беспорядок [12,13]. Полученные результаты представлены в обзоре [14].

На фоне этих работ оказались незаслуженно забытыми молекулярные кристаллы, в которых реализуются экситоны малого радиуса (экситоны Френкеля). Как отмечено в [14], дипольно-разрешенные экситоны обладают большими силами осцилляторов, на много порядков превосходящими силы осцилляторов водородоподобных экситонов в полупроводниках, что приводит к возникновению поляритонных состояний. Учет таких состояний позволяет выбирать оптимальные варианты макроскопического заполнения энергетического минимума поляритонной кривой. В частности, это могут быть различного рода комбинационные рассеяния, каскадные процессы, обусловленные взаимодействием с фононами, и т.д.

Стоит отметить, что учет ангармонизма при рассмотрении отдельного осциллятора приводит только к перенормировке собственных значений системы (и, соответственно, к изменению правил отбора). При рассмотрении же набора ангармонических осцилляторов, которые имеют место в кристалле, задача становится более сложной. Такой набор никаким выбором новых координат невозможно свести к совокупности независимых (невзаимодействующих) мод [15].

Теория бозе-эйнштейновской конденсации

Рассмотрим случай слабой экситон-фононной связи. Как указано в [16], в этом случае решетка кристалла «жесткая» и резонансное взаимодействие между молекулами более существенно, чем ван-дер-ваальсово. Выполнение данных условий приводит к возможности появления экситонных возбуждений без локальной деформации решетки. При этом имеет место деформация всего кристалла с сохранением трансляционной инвариантности. Необходимо отметить, что в случае сильной экситон-фононной связи инвариантность отсутствует. Если ограничиться одним экситонным и одним фононным уровнями, гамильтониан системы запишем в виде

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4. \quad (1)$$

Здесь

$$H_0 = \sum_k E(k)B^+(k)B(k) + \sum_k \hbar\Omega(k)b^+(k)b(k) \quad (2)$$

(где $E(k)$, $\Omega(k)$ – энергии соответственно экситона и фонона; $B^+(k)$, $B(k)$, $b^+(k)$, $b(k)$ – операторы рождения и уничтожения соответственно экситона и фонона);

H_1 и H_2 – операторы экситон-экситонного взаимодействия:

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{Q_1}{\sqrt{V}} \sum_{k,q} B^+(k)B(k-q)B(q) + \text{э.с.}, \\ H_2 &= \frac{Q_2}{V} \sum_{k_1,k_2,k_3} B^+(k_1)B^+(k_2)B(k_3)B(k_1+k_2-k_3) \end{aligned} \quad (3)$$

(где V – объем кристалла);

H_3 и H_4 – операторы экситон-фононного взаимодействия:

$$\begin{aligned} H_3 &= \frac{Q_3}{\sqrt{V}} \sum_{k,q} B^+(k)B(k-q) [b(q) + b^+(-q)], \\ H_4 &= \frac{Q_4}{\sqrt{V}} \sum_{k,q} B^+(k)B(k) [b(q) + b^+(-q)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Явный вид коэффициентов Q_i ($i=1-4$) приведен в [16,17]. Ввиду наличия в состоянии $k=0$ БЭК макроскопического числа экситонов при рассмотрении задачи в выражениях (2)–(4) можно не учитывать суммирование по волновым векторам k и экситонным уровням μ . Учитывая эти предположения, можно записать

$$Q_3 \sim \langle \mu | P_i | \mu \rangle \langle 0 | P_j | \mu \rangle A_{ij}(k=0),$$

где P_i – компонента вектора дипольного момента, $A_{ij}(k=0)$ – решеточная сумма [17]. Необходимо отметить, что в молекулярных кристаллах межмолекулярное взаимодействие аппроксимируется диполь-дипольным [17], поэтому в коэффициентах Q_i ($i=1-4$) появляются матричные элементы от компонент вектора дипольного момента.

Очевидно, что коэффициент Q_3 отличен от нуля только для светлых (дипольно-разрешенных) экситонов. Кроме этого, дополнительным ограничением является требование, чтобы в разложении квадрата неприводимого представления, по которому преобразуется волновая функция экситона, присутствовало дипольное представление. Аналогичные ограничения имеют место и для коэффициента Q_4 .

Поскольку, как показано в [16], оптические фононы распределены в основном в районе $q=0$, в операторе H_4 можно пренебречь суммированием по волновому вектору q фонона. В результате можно объединить слагаемые H_3 и H_4 . Коэффициент при слагаемых четвертого порядка по операторам рождения и уничтожения имеет вид

$$Q_2 \sim \langle \mu | P_i | \mu \rangle \langle \mu | P_j | \mu \rangle.$$

Отсюда следует, что Q_2 отличен от нуля, если в разложении квадрата неприводимого представления, по которому преобразуется волновая функция экситона, присутствует дипольное представление.

Предполагая, что кубический ангармонизм больше парного взаимодействия, с помощью методов функции Грина найдем экситонные состояния с учетом слабого экситон-фононного взаимодействия. Соответствующая функция Грина имеет вид

$$D(t) = -i \left\langle T \left(\tilde{B}(0,t) \tilde{B}^+(0,0) \right) \right\rangle_{H_0+H_1+H_3+H_4}. \quad (5)$$

Здесь операторы рождения и уничтожения экситонов, определенные в (2), записаны в представлении взаимодействия [18]. Переходя в ω -представление и разлагая S -матрицу в ряд, в лестничном приближении получаем уравнение Дайсона, графически представленное на рисунке.



Рис. Уравнение Дайсона: —, – ω -представление функций Грина соответственно экситонов $-i \left\langle T \left(\tilde{B}(0,t) \tilde{B}^+(0,0) \right) \right\rangle_{H_0}$ и фононов $-i \left\langle T \left(\bar{b}(t,0) \bar{b}^+(0,0) \right) \right\rangle_{H_0}$; ●, ○ – коэффициенты соответственно Q_1 , $(Q_3 + Q_4)$

Необходимо отметить, что в разложении отличными от нуля будут только слагаемые с четными степенями разложения операторов кубического ангармонизма. Решая уравнение Дайсона в лестничном приближении, для определения спектра получаем следующее уравнение третьего порядка:

$$\begin{aligned} & \hbar^3 \omega^3 - \hbar^2 \omega^2 \left[4E(0) + \hbar\Omega(0) \right] + \hbar\omega \left[5E^2(0) + 3E(0)\hbar\Omega(0) - \frac{Q_2^2}{V^2} - \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{V} \right] + \\ & + \left\{ 2E(0) \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{V} + \frac{Q_2^2}{V^2} \left[E(0) + \hbar\Omega(0) \right] - 2E^3(0) - 2E^2(0)\Omega(0) \right\} = 0. \quad (6) \end{aligned}$$

Это уравнение имеет три корня: E_1 находится в районе невозмущенного экситонного уровня, E_2 и E_3 – в окрестностях соответственно $E(0) + \hbar\Omega(0)$ и $2E(0)$. Как показывает исследование в математическом пакете MathCad, поведение перенормированных уровней различно при изменении величин Q_2 и $(Q_3 + Q_4)$ в отдельности. Рост значения Q_2 приводит к уменьшению значения первого уровня и увеличению значения второго. При этом значение третьего уровня практически не изменяется. Рост величины $(Q_3 + Q_4)$ приводит к «расталкиванию» значений первого и третьего уровней, и при этом фиксируется значение второго. Отсюда следуют соотношения

$$E_2 - E_1 > \hbar\Omega(0), \quad E_3 - E_1 > E(0). \quad (7)$$

Таким образом, учет любого из слагаемых кубического ангармонизма приводит к уменьшению величины энергии нижайшего уровня перенормированного экситона.

Если экситон-экситонное взаимодействие третьего порядка мало, то величиной Q_2 можно пренебречь. В этом случае уравнение (6) упрощается и после перегруппировки коэффициентов приобретает вид

$$\hbar^2 \omega^2 - \hbar \omega [2E(0) + \hbar \Omega(0)] + E(E + \hbar \Omega) - \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{V} = 0. \quad (8)$$

Учитывая, что $Q_3 + Q_4 \ll \hbar \Omega$, получаем следующие приближенные выражения для уровней энергии:

$$E_1 \approx E(0) - \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{\hbar \Omega(0)V}, \quad E_2 \approx E(0) + \hbar \Omega(0) + \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{\hbar \Omega(0)V}. \quad (9)$$

Очевидно, что учет экситон-фононного взаимодействия приводит, как указано выше, к уменьшению энергии нижайшего энергетического уровня, а также к выполнению первого из соотношений (7). Аналогичный вывод можно сделать и по отношению к кубическому ангармонизму (экситон-экситонному взаимодействию), т.е. учет любого слагаемого третьего порядка по операторам квазичастиц и их комбинаций понижает нижайший уровень системы. В пределе $V \rightarrow \infty$ добавка оставляет практически неизменными одночастичные уровни энергии, но изменяет многочастичные уровни, энергии которых не являются аддитивными. В случае наличия N_0 экситонов имеем

$$N_0 E_1 \approx N_0 E(0) - \frac{(Q_3 + Q_4)^2 n_0}{\hbar \Omega(0)}, \quad (10)$$

$$N_0 E_2 \approx N_0 E(0) + N_0 \hbar \Omega(0) + \frac{(Q_3 + Q_4)^2 n_0}{\hbar \Omega(0)},$$

где $n = \frac{N}{V}$ – плотность экситонов. Как следует из (10), энергия N_0 экситонов будет зависеть от их плотности.

Рассмотрим влияние парного взаимодействия на образование БЭК. После выполненных преобразований гамильтониан системы можно переписать в виде

$$H' = H'_0 + H'_1. \quad (11)$$

Здесь

$$H'_0 = \sum_k E'(k) B^+(k) B(k),$$

$$H'_1 = \frac{Q_2}{V} \sum_{k_1, k_2, k_3} B^+(k_1) B^+(k_2) B(k_3) B(k_1 + k_2 - k_3),$$

где $E'(k)$ – спектр перенормированных экситонов.

Следует отметить, что дальнейшие выкладки аналогичны приведенным нами в работе [19]. Для нахождения химического потенциала конденсата необходимо вычислить N_0 -частичную функцию Грина экситонов, перенормированных с учетом кубического ангармонизма:

$$D^{(N_0)}(t) = -i \left\langle T \left(\tilde{B}^{N_0}(0, t) \tilde{B}^{+N_0}(0, 0) \right) \right\rangle_{H'_0 + H'_1}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{B}(0, t) = \exp\left(\frac{i(H'_0 + H'_1)t}{\hbar}\right) B_\sigma(0) \exp\left(-\frac{i(H'_0 + H'_1)t}{\hbar}\right). \quad (13)$$

– операторы в представлении Гейзенберга [16]. Усреднение в функции (13) проводим по волновым функциям гамильтониана $H'_0 + H'_1$.

Задачу нахождения спектра системы (11) можно решить методом уравнений движения. Известно [18], что операторы в представлении Гейзенберга подчиняются уравнению движения

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{B}(0, t)}{\partial t} = [\tilde{B}(0, t), H'_0 + H'_1]. \quad (14)$$

Используя явный вид H'_0 (11), получаем

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{B}(0, t)}{\partial t} = E'(0) \tilde{B}(0, t) + [\tilde{B}(0, t), H'_1]. \quad (15)$$

Дифференцируя функцию $D^{(N_0)}(t)$ по времени, находим

$$\begin{aligned} \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - N_0 E'(0) \right] D^{(N_0)}(t) &= N_0! \delta(t) + \\ + \frac{2Q}{V} D^{(N_0)}(t) [(N_0 - 1) + (N_0 - 2) + \dots + 1]. \end{aligned} \quad (16)$$

После суммирования арифметической прогрессии в ω -представлении имеем

$$D^{(N_0)}(\omega) = \frac{N_0!}{\hbar\omega - N_0 E'(0) - \frac{Q_2}{V} N_0(N_0 - 1)}. \quad (17)$$

Следовательно, энергия N_0 конденсатных экситонов при учете только кубического по операторам квазичастиц экситон-фононного взаимодействия в двухуровневой системе имеет вид

$$E_{N_0}^{(1)} = N_0 E(0) - \frac{(Q_3 + Q_4)^2 n_0}{\hbar \Omega(0)} + Q_2 n_0 (N_0 - 1),$$

$$E_{N_0}^{(2)} = N_0 E(0) + N_0 \hbar \Omega(0) + \frac{(Q_3 + Q_4)^2 n_0}{\hbar \Omega(0)} + Q_2 n_0 (N_0 - 1),$$
(18)

где $n_0 = N_0 V^{-1}$ – плотность частиц в конденсате.

Из уравнений (18) следует, что кубические слагаемые гамильтониана дают вклад в энергию конденсата пропорционально его плотности. Слагаемые, обусловленные парным взаимодействием, пропорциональны квадрату числа квазичастиц и при определенной концентрации n_0 будут давать больший вклад, чем слагаемые кубического ангармонизма.

Вычислим химический потенциал для обеих уровней:

$$\mu^{(1)} = E(0) - \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{\hbar \Omega(0) V} + 2Q_2 n_0,$$

$$\mu^{(2)} = E(0) + \hbar \Omega(0) + \frac{(Q_3 + Q_4)^2}{\hbar \Omega(0) V} + 2Q_2 n_0.$$
(19)

БЭК экситонов на обеих ветвях в пределе $V \rightarrow \infty$ возможен, если выполняются соотношения

$$\mu^{(1)} \leq E(0), \quad \mu^{(2)} \leq E(0) + \hbar \Omega(0),$$
(20)

что удовлетворяется только в случае $Q_2 \leq 0$. Из (19) следует, что в пределе $V \rightarrow \infty$ кубическим ангармонизмом в химическом потенциале можно пренебречь. Однако в кристаллах конечного размера этот вклад может быть существенным при больших силах осцилляторов.

Заключение

Показано, что в пределе $V \rightarrow \infty$ кубический ангармонизм дает вклад только для светлых экситонов и его необходимо учитывать только при вычислении энергии многочастичных состояний. БЭК перенормированных частиц возможен на всех ветвях при условии, что постоянная парного взаимодействия является неотрицательной.

1. В. Кеттерле, УФН **173**, 1339 (2003).
2. С.А. Москаленко, ФТТ **4**, 276 (1962).
3. J.M. Blatt, K.W. Böer, W. Brandt, Phys. Rev. **126**, 1691 (1962).
4. R.C. Casella, J Phys Chem Solids **24**, 19 (1963).
5. Л.В. Келдыш, А.Н. Козлов, ЖЭТФ **5**, 238 (1967).
6. Л.В. Келдыш, А.Н. Козлов, ЖЭТФ **27**, 521 (1968).
7. Ч. Луцик, А. Луцик, ФТТ **60**, 1478 (2018).

8. М.М. Глазов, Р.А. Сурис, УФН **190**, 1121 (2020).
9. В.М. Агранович, Б.С. Тошич, ЖЭТФ **53**, 149 (1967).
10. А.И. Тартаковский, В.Д. Кулаковский, Ю.И. Коваль, Т.Б. Борзенко, А. Forchel, J.P. Reithmaier, ЖЭТФ **114**, 1329 (1998).
11. D.N. Krizhanovskii, K.G. Lagoudakis, M. Wouters, B. Pietka, R.A. Bradley, K. Guda, D.M. Whittaker, M.S. Skolnick, B. Deveaud-Pledran, M. Richard, R. Andre, L.S. Dang, Phys. Rev. **B80**, 045317 (2009).
12. M. Stern, V. Umansky, I. Bar-Joseph, Science **343**, 55 (2014).
13. L.V. Butov, ЖЭТФ **149**, 505 (2016).
14. В.Б. Тимофеев, ФТП **46**, 865 (2012).
15. С.В. Карнов, Фононы в кристаллах и гетероструктурах, СПбГУ, Санкт-Петербург (2010).
16. А.С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, Наука, Москва (1968).
17. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
18. А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, Москва (1962).
19. Yu.D. Zavorotnev, O.Yu. Popova, J. Photon. Mater. Technol. **1**, 10 (2015).

Yu.D. Zavorotnev, V.N. Varyukhin, Yu.A. Bezus, A.G. Petrenko, E.Yu. Tomashevskaya

BOSE-EINSTEIN CONDENSATION IN MOLECULAR CRYSTALS WITH ACCOUNT OF A WEAK EXCITON-PHONON BOND

The effect of a weak exciton-phonon interaction on possible Bose-Einstein condensation (BEC) of excitons in molecular crystals is considered. Exciton-exciton and exciton-phonon interactions of the third order with respect to the quasi-particle operators are taken into account, as well as the pair exciton-exciton interaction. It is shown that the cubic anharmonism weakly affects condensation in the limit of infinite volume but significantly redefines the condensate energy. Possibility of condensation depends on the sign and the magnitude of the pair interaction.

Keywords: exciton, molecular crystal, exciton-phonon interaction, Bose-Einstein condensation

Fig. Dyson equation: —, – ω -representation of the Green functions of excitons $-i\langle T(\tilde{B}(0,t)\tilde{B}^+(0,0))\rangle_{H_0}$ and phonons $-i\langle T(\bar{b}(t,0)\bar{b}^+(0,0))\rangle_{H_0}$, respectively; ●, ○ – coefficients of Q_1 and $(Q_3 + Q_4)$

PACS: 75.10.-b, 75.30.Ds, 75.50.-y, 75.70.Cn, 75.78.-n, 75.90.+w

И.Е. Драгунов, Е.А. Пилипенко

СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНЕТИКА В КРИВОЛИНЕЙНЫХ КООРДИНАТАХ

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

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2024 года

В произвольных криволинейных координатах получена система нелинейных дифференциальных уравнений для векторов намагниченности, позволяющая описывать статические и динамические свойства ферромагнетика в обменном приближении. Модифицированная магнитная энергия содержит комбинации индуцированных кривизной инвариантов Лифшица и анизотропии. В качестве примера рассмотрена специальная криволинейная система координат, которая дает возможность описывать статические и динамические свойства квазиодномерной (малой, но конечной толщины d) криволинейной ферромагнитной проволоки.

Ключевые слова: ферромагнетик, криволинейный магнетизм, спиновая динамика, плотность магнитной энергии, локальный базис, киральные взаимодействия, фундаментальный тензор

Введение

Достигнутый в последнее десятилетие прогресс в области материаловедения реализует концепцию расширения низкоразмерного магнетизма до трехмерного наномagnetизма [1–3]. В частности, распространение плоских двумерных структур в трехмерное пространство во многих дисциплинах, включая электронику, фотонику, плазмонику и магнетизм, стало общей тенденцией в криволинейных наноархитектурах [3–8]. Внедрение кривизны в качестве концепции дизайна в магнитных материалах требует комплексного подхода для расширенного моделирования, синтеза и визуализации характеристик, проверки свойств и поведения изогнутых магнитных структур.

Изогнутые геометрические объекты, такие как нанотрубки и гибкие мембраны, отличаются от плоских пленок внутренней деформацией, геодезическими путями для транспортных явлений и нарушением локальной инверсионной симметрии. В ферромагнетиках эти характеристики могут приводить к неожиданным эффектам, особенно когда радиус кривизны достигает собственных масштабов длины (ширины доменной стенки или длины волны магнонов). Модельные исследования показывают, что изогнутые ферромагнитные тонкие пленки проявляют магнитокиральные свойства, подобные взаимодействию Дзялошинского–Мория. Эти эффекты открывают новую область исследований, названную в [9] флексомагнетизмом. По ана-

логии с флексоэлектричеством появляется возможность контролируемым изгибом ферромагнитных мембран обеспечивать новый, обратимый и универсальный метод управления их магнитными свойствами [9].

Другое важное направление в физике конденсированного состояния, обусловленное деформациями, возникающими под действием внешних полей в мультислоях и гетероструктурах, называется стрейнтроники. В частности, одно из перспективных направлений стрейнтроники связано с магнитной электроникой. В качестве гетероструктуры здесь выступает магнитный слой (или мультислой), анизотропия которого определяется деформацией подложки. Изменения зонной структуры, магнитных, оптических и электрических свойств таких материалов открывают возможность реализации новых поколений устройств, применяемых в сенсорных и информационных технологиях [10].

Всплеск интереса к трехмерным наноструктурированным магнитным материалам [2] частично обязан теоретическим исследованиям, которые показывают, что процесс наноструктурирования предлагает новое средство управления расположением спинов в магнитоупорядоченных материалах. Это происходит за счет использования зависящих от геометрии магнитных энергий, вызванных более тонкими эффектами, обусловленными кривизной [1]. Кроме того, актуальны прикладные исследования с осознанием того, что трехмерные наноструктурированные магнитные материалы напрямую приводят к созданию нового типа памяти – памяти беговой дорожки [11]. Однако наноструктурирование функциональных магнитных материалов в сложные трехмерные геометрии до сих пор остается нетривиальной задачей.

В [12] предложен метод организации магнитных нанопроволок в 3D-решетки с использованием комбинации трехмерной полимерной нанопечати и металлического осаждения. Это исследование дает общую платформу для производства наноструктурированных магнитных 3D-материалов, позволяющих реализовывать устройства памяти беговой дорожки и трехмерные наноструктурированные системы, имитирующие объемные фрустрированные кристаллы.

В экспериментах на свернутых ферромагнитных катушках микроэлементов [13,14] реализованы различные искусственные комплексные гелимагнитоподобные конфигурации в зависимости от направления анизотропии. Такие магнитные структуры могут быть использованы в биотехнологиях, в частности для медицинских процедур или клеточной биологии [15–18]. В качестве простейшей системы, описывающей магнитные состояния в подобных объектах, является 3D-кривая в виде магнитной спирали [19].

В работах [20–27] разработан микромагнитный метод описания тонких двумерных магнитных оболочек произвольной формы и одномерных проводов. Предложен общий принцип вычисления энергии обмена для криволинейных одно- и двумерных систем – изогнутых оболочек и скрученных проводов. Показано, что в таких криволинейных системах появляются два эффективных магнитных взаимодействия: 1) эффективная анизотропия, индуцированная кривизной, которая является билинейной по отношению к кривизне и кручению; 2) эффективное взаимодействие, подобное взаимодействию Дзялошинского, линейное относительно кривизны и кручения. Для применимости такого метода необходимо, чтобы образец имел постоянную

толщину h вдоль нормали, а направление анизотропии \mathbf{e}_a не изменялось по толщине. Это означает, что распределение намагниченности однородно вдоль направления нормали к образцу. Еще одно ограничение состоит в том, что h должна быть намного меньше, чем характерный радиус кривизны R образца.

Согласно [27] существует два основных источника магнитных взаимодействий, определяемых геометрией. Во-первых, это пространственное изменение оси анизотропии $\mathbf{e}_a = \mathbf{e}_a(\mathbf{r})$, соответствующее геометрии образца в изогнутых магнетиках и определяющее направление магнитокристаллической анизотропии \mathbf{e}_a . Во-вторых, анизотропия формы с осью \mathbf{e}_a , повторяющая геометрию образца. Она индуцируется магнитостатическим взаимодействием в тонких, изогнутых нанообъектах и аналогична магнитокристаллической анизотропии.

Соответствующая теория [27] основана на том, что выбирается криволинейная система координат, которая следует геометрии образца (один из криволинейных базисных векторов определяется \mathbf{e}_a). Это позволяет для магнитной подсистемы обеспечить восстановление трансляционной инвариантности эффективной анизотропии [24]. В итоге использование специальных криволинейных систем отсчета, адаптированных к геометрии, дает возможность систематизировать геометрические эффекты. Такая систематизация приводит к перестройке всех членов магнитной энергии в соответствии с их локальной пространственной симметрией, отражающей симметрию исследуемого объекта [25].

В данной работе для описания статических и динамических свойств криволинейных ферромагнетиков используется произвольная криволинейная система координат с локальным, в общем случае неортонормированным базисом. В рамках обменного приближения в отсутствие внешнего магнитного поля плотность магнитной энергии выражается через ковариантные производные от намагниченности образца и компоненты метрического тензора. Варьирование магнитной энергии приводит к уравнениям для эффективного поля, которые формально имеют тот же вид, что и в декартовой системе координат.

В качестве примера рассмотрен случай ферромагнитного криволинейного провода малого, но конечного диаметра. Получены уравнения для описания статических и динамических свойств таких объектов в неортонормированном базисе. Кроме того, построен ортонормированный локальный базис, упрощающий описание.

1. Криволинейные координаты

Для того чтобы ввести криволинейную систему координат (ξ^1, ξ^2, ξ^3) , зададим радиус-вектор \mathbf{r} как дифференцируемую векторную функцию от трех переменных [28]:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\xi^1, \xi^2, \xi^3). \quad (1)$$

Векторное соотношение (1) эквивалентно трем скалярным:

$$\xi^i = \xi^i(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Равенства (2) означают, что задание координат фактически осуществляется посредством трех независимых скалярных функций радиус-вектора. С помощью функций (2) можно ввести два базиса. Первый связан с направлением вдоль координатных линий. Вектор смещения $d\mathbf{l}$ между двумя соседними точками при малом изменении координат представим в виде

$$d\mathbf{l} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \xi^i} d\xi^i = \partial_i \mathbf{r} d\xi^i \equiv \mathbf{e}_i d\xi^i,$$

что дает для векторов базиса \mathbf{e}_i соотношение

$$\mathbf{e}_i = \partial_i \mathbf{r}. \quad (3)$$

Как обычно, по дважды повторяющимся верхним и нижним индексам предполагается суммирование от 1 до 3. Базис \mathbf{e}_i составлен из векторов, касательных к координатным линиям, и он не ортонормирован.

Второй базис, который называется взаимным, строится на нормалях к координатным поверхностям. Координатная поверхность задается уравнением $\xi^i(\mathbf{r}) = \text{const}$, а нормаль к ней $\mathbf{e}^i = \nabla \xi^i(\mathbf{r})$ направлена по градиенту. Взаимный базис тоже не ортонормирован. Однако оба эти базиса взаимно ортонормированы, поскольку их скалярное произведение равно символу Кронекера: $\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_j^i$.

В каждой точке любой вектор $\mathbf{a}(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$ можно разложить в локальном базисе \mathbf{e}_i по контравариантным компонентам a^i : $\mathbf{a} = a^i \mathbf{e}_i$, а в базисе \mathbf{e}^j – по ковариантным компонентам a_j : $\mathbf{a} = a_j \mathbf{e}^j$. Сами же \mathbf{e}_i и \mathbf{e}^j называются соответственно ковариантным и контравариантным базисами. Связь троек векторов \mathbf{e}_i и \mathbf{e}^j осуществляется с помощью компонент $g_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$ ковариантного метрического тензора и обратного к нему контравариантного тензора с компонентами $g^{ij} = \mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j$ (по определению $g_{ik} g^{kj} = \delta_i^j$): $\mathbf{e}_i = g_{ij} \mathbf{e}^j$, $\mathbf{e}^i = g^{ij} \mathbf{e}_j$. Аналогичным образом выражаются ковариантные компоненты произвольного вектора \mathbf{a} через его контравариантные компоненты, и наоборот: $a_i = g_{is} a^s$, $a^j = g^{js} a_s$.

Между базисными векторами существует связь посредством векторных произведений:

$$\mathbf{e}_i = \sqrt{g} [\mathbf{e}^j \mathbf{e}^k], \quad \mathbf{e}^i = \frac{1}{\sqrt{g}} [\mathbf{e}_j \mathbf{e}_k], \quad (4)$$

где индексы i, j, k образуют правильную упорядоченную тройку, а $g = \det |g_{ij}|$ – определитель тензора g_{ij} .

Векторное произведение в криволинейной системе координат можно представить в двух эквивалентных записях:

$$[\mathbf{AB}] = [\mathbf{AB}]^k \mathbf{e}_k = \varepsilon^{kij} A_i B_j \mathbf{e}_k, \quad (5)$$

$$[\mathbf{AB}] = [\mathbf{AB}]_k \mathbf{e}^k = \varepsilon_{kij} A^i B^j \mathbf{e}^k. \quad (6)$$

Видно, что контравариантные компоненты векторного произведения выражаются через ковариантные компоненты сомножителей, и наоборот. Здесь $\varepsilon_{ijk} (\varepsilon^{ijk})$ – абсолютно антисимметричный модифицированный тензор Леви–Чевиты в ковариантном (контравариантном) представлении:

$$\varepsilon_{ijk} = (\varepsilon^{ijk}) = \begin{cases} \sqrt{g}; & \left(\frac{1}{\sqrt{g}} \right); & P(i, j, k) = +1; (1, 2, 3); (2, 3, 1); (3, 1, 2), \\ -\sqrt{g}; & \left(-\frac{1}{\sqrt{g}} \right); & P(i, j, k) = -1; (3, 2, 1); (1, 3, 2); (2, 1, 3), \\ 0; & (0); & i = j \vee j = k \vee k = j. \end{cases} \quad (7)$$

2. Магнитная энергия

В декартовой системе координат энергия ферромагнетика (в отсутствие магнитного поля) является функционалом от вектора намагниченности \mathbf{M} и ее градиентов (см., напр., [29]):

$$W = \int w \left(\mathbf{M}, \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_k} \right) d^3 r, \quad (8)$$

где интегрирование ведется по объему ферромагнетика. Плотность энергии $w \left(\mathbf{M}, \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_k} \right)$ можно представить в виде разложения в ряд по степеням вектора \mathbf{M} и его пространственных производных $\partial \mathbf{M} / \partial x_k$. Ограничимся обменным приближением, и в плотности магнитной энергии будем учитывать только неоднородное обменное взаимодействие w_{ex} .

Для простоты в дальнейшем рассмотрим ферромагнетик кубической симметрии. В декартовых координатах (x_1, x_2, x_3) плотность обменной энергии такого кристалла равна

$$w_{\text{ex}} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_i} \right)^2, \quad (9)$$

где α – константа неоднородного обменного взаимодействия.

В криволинейных координатах (ξ^1, ξ^2, ξ^3) функционал (8) примет вид

$$W = \int w \left(\mathbf{M}, \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \xi^k} \right) \sqrt{g} d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3, \quad (10)$$

а частные производные вектора \mathbf{M} преобразуются в ковариантные производные:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \xi^k} = \frac{\partial (M^j \mathbf{e}_j)}{\partial \xi^k} = \frac{\partial M^j}{\partial \xi^k} \mathbf{e}_j + M^j \frac{\partial \mathbf{e}_j}{\partial \xi^k} = \left(\frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} + \Gamma_{jk}^l M^j \right) \mathbf{e}_l. \quad (11)$$

Здесь мы разложили вектор \mathbf{M} по контравариантным компонентам M^j в локальном ковариантном базисе $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$. Преимущества последнего состоят в том, что его векторы \mathbf{e}_j непосредственно связаны с системой координат – они, как отмечалось выше, являются касательными к координатным линиям. В (11) введены символы Кристоффеля 2-го рода:

$$\Gamma_{jk}^l = \frac{g^{sl}}{2} \left(\frac{\partial g_{sk}}{\partial \xi^j} + \frac{\partial g_{js}}{\partial \xi^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial \xi^s} \right) = \Gamma_{kj}^l.$$

Плотность обменной энергии в криволинейных координатах будет

$$w_{\text{ex}} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \xi^k} \right)^2 = \left(\frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} + \Gamma_{jk}^l M^j \right) \left(\frac{\partial M^f}{\partial \xi^k} + \Gamma_{sk}^f M^s \right) \mathbf{e}_l \mathbf{e}_f. \quad (12)$$

После манипуляций с немymi индексами в (12) получим

$$w_{\text{ex}} = \frac{\alpha}{2} g_{lf} \left\{ \frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} \frac{\partial M^f}{\partial \xi^k} + 2M^s \frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} \Gamma_{sk}^f + M^j M^s \Gamma_{jk}^l \Gamma_{sk}^f \right\}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что в криволинейных координатах плотность обменной энергии w_{ex} зависит не только от векторного поля \mathbf{M} и его производных по координатам $\partial \mathbf{M} / \partial \xi^k$, но и от компонент g_{ij} метрического тензора и их производных.

Структура обменной энергии

Обсудим структуру обменной энергии в произвольной системе криволинейных координат. Первое слагаемое в (13)

$$w_{\text{ex}}^0 = \frac{\alpha}{2} g_{lf} \frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} \frac{\partial M^f}{\partial \xi^k} \quad (14)$$

хотя и отвечает кубическому кристаллу, но, тем не менее, является анизотропным. Эта анизотропия обусловлена метрикой пространства g_{lf} . В произвольной системе криволинейных координат нет никаких ограничений на компоненты метрического тензора. Однако для устойчивости ферромагнитного упорядочения выражение (14) должно быть существенно положительным. Поэтому главные значения симметричного тензора g_{lf} должны быть положительными. В ортогональной системе координат $g_{lf} = \delta_{lf}$, и соотношение (14) является аналогом неоднородного изотропного обменного взаимодействия (9) в декартовой системе координат.

Второе слагаемое в (13)

$$w_{\text{ex}}^1 = \alpha g_{lf} \Gamma_{sk}^f M^s \frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} \quad (15)$$

можно интерпретировать как взаимодействие, индуцированное метрикой g_{lf} . В декартовой системе координат это взаимодействие отсутствует, поскольку в ней все компоненты Γ_{jk}^l равны нулю.

Используя определение символов Кристоффеля, преобразуем выражение (15) для плотности энергии w_{ex}^1 :

$$w_{\text{ex}}^1 = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial g_{lk}}{\partial \xi^s} \left(\Lambda_{sl}^k + M^k \frac{\partial M^l}{\partial \xi^s} \right). \quad (16)$$

Антисимметричные дифференциальные формы Λ_{sl}^k , линейные по первым пространственным производным от намагниченности \mathbf{M} (первое слагаемое в скобках):

$$\Lambda_{sl}^k = M^s \frac{\partial M^l}{\partial \xi^k} - M^l \frac{\partial M^s}{\partial \xi^k}, \quad (17)$$

представляют собой комбинации инвариантов Лифшица [30]. В теории магнетизма они описывают обменно-релятивистские взаимодействия. Здесь же дифференциальные формы (17) индуцируются метрикой g_{lf} и возникают независимо от симметрии ферромагнитного кристалла. Величина этого взаимодействия определяется коэффициентами $\partial g_{lk} / \partial \xi^s$, которые в общем случае являются функциями координат.

Известно, что в нецентросимметричных магнитных системах антисимметричный обмен (17) (называемый взаимодействием Дзялошинского–Мория) вызывает особые магнитные неоднородные состояния [31]. Эти киральные взаимодействия стабилизируют двумерные и трехмерные локализованные структуры – магнитные скирмионы [32,33]. Такие топологические солитонные конфигурации поля существуют в магнитных системах для всех нецентросимметричных кристаллографических классов, допускающих инварианты Лифшица в магнитной энергии. Уникальный характер этих конфигураций обусловлен общей нестабильностью многомерных солитонных состояний в теориях поля [34,35]. Наличие в магнитной энергии слагаемых (17) должно приводить к существованию скирмионных состояний, индуцированных метрикой g_{lf} независимо от симметрии магнитного кристалла.

Третье слагаемое в (13) представляет собой билинейную форму относительно компонент вектора намагниченности \mathbf{M} :

$$w_{\text{ex}}^2 \equiv w_{\text{ex}}^{an} = K_{js} M^j M^s. \quad (18)$$

Здесь $K_{js} = \frac{\alpha g_{lf}}{2} \Gamma_{jk}^l \Gamma_{sk}^f$ – симметричный тензор второго ранга. В таком виде энергию (18) можно интерпретировать как энергию анизотропии для од-

но- и двухосных кристаллов, наведенную метрикой g_{if} . Следовательно, в криволинейных координатах помимо кристаллографической магнитной анизотропии возникает дополнительная анизотропия, индуцируемая компонентами метрического тензора.

Проведенный анализ показывает, что в криволинейных системах координат происходит перестройка магнитной энергии в соответствии с локальной пространственной симметрией. Тем самым использование специальных криволинейных систем отсчета, адаптированных к геометрии исследуемого объекта, позволяет учесть топологию и систематизировать геометрические эффекты [25]. В качестве примера рассмотрим одну из таких специальных криволинейных координатных систем.

3. Криволинейный ферромагнитный провод

Подробное исследование эффектов кривизны на статические и динамические свойства в одномерном ферромагнитном криволинейном проводе было проведено в [18]. Здесь мы обобщим описание на провод круглого сечения с малым, но конечным диаметром d .

Криволинейный провод представим как геометрическое место точек, образованное кругом при его движении вдоль пространственной кривой γ . Это движение происходит таким образом, что плоскость круга остается ортогональной к кривой γ и она пересекает круг в одной и той же точке [36].

Для феноменологического описания магнитных состояний введем криволинейные координаты (ξ^1, ξ^2, ξ^3) посредством задания радиус-вектора \mathbf{r} равенством

$$\mathbf{r} = \gamma(\xi^1) + \xi^2 \mathbf{e}_2 + \xi^3 \mathbf{e}_3. \quad (19)$$

В качестве кривой $\gamma(\xi^1)$ выберем среднюю линию внутри провода, проходящую вдоль него. Кривая $\gamma(\xi^1)$ является гладкой без точек спрямления. Тогда координата ξ^1 будет длиной дуги s вдоль кривой: $\gamma(\xi^1) \equiv \gamma(s)$, а координаты (ξ^2, ξ^3) лежат в плоскости круга, ограничивающего провод в поперечном направлении. Далее с кривой $\gamma(s)$ свяжем подвижный ортонормированный базис: $\mathbf{t}(s)$, $\mathbf{n}(s)$, $\mathbf{b}(s)$, согласно соотношениям [37]:

$$\mathbf{t} = \partial_s \gamma, \quad \mathbf{n} = \frac{\partial_s \mathbf{t}}{|\partial_s \mathbf{t}|}, \quad \mathbf{b} = [\mathbf{tn}]. \quad (20)$$

Здесь $\mathbf{n} = \mathbf{n}(s)$ – нормаль, $\mathbf{b} = \mathbf{b}(s)$ – бинормаль, $\mathbf{t} = \mathbf{t}(s)$ – касательная к кривой $\gamma(s)$, $\partial_s \equiv \partial/\partial s$. Связь между этими векторами и их производными по s задается формулами Френе:

$$\partial_s \mathbf{t} = \kappa \mathbf{n}, \quad \partial_s \mathbf{n} = \sigma \mathbf{b} - \kappa \mathbf{t}, \quad \partial_s \mathbf{b} = -\sigma \mathbf{n}, \quad (21)$$

где $\kappa(s) = |\partial_s \mathbf{t}|$ – геометрическая кривизна, а $\sigma(s) = \mathbf{t} \cdot [\partial_s \mathbf{t} \partial_s^2 \mathbf{t}] \kappa^{-2}(s)$ – геометрическое кручение кривой $\gamma(s)$. Внутреннее кручение провода учитывать не будем. Окончательно радиус-вектор представим в виде [36,38]:

$$\mathbf{r}(\xi^1, \xi^2, \xi^3) = \gamma(s) + \xi^2 \mathbf{n} + \xi^3 \mathbf{b}. \quad (22)$$

Векторы локального базиса $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ выбранной системы координат будут следующими:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \partial_s \mathbf{r} = (1 - \kappa \xi^2) \mathbf{t} - \sigma \xi^3 \mathbf{n} + \sigma \xi^2 \mathbf{b}, \\ \mathbf{e}_2 &= \partial \mathbf{r} / \partial \xi^2 \equiv \partial_2 \mathbf{r} = \mathbf{n}, \\ \mathbf{e}_3 &= \partial \mathbf{r} / \partial \xi^3 \equiv \partial_3 \mathbf{r} = \mathbf{b}. \end{aligned} \quad (23)$$

Используя определение, получим ковариантный метрический тензор в виде

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} (1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 ((\xi^2)^2 + (\xi^3)^2) & -\sigma \xi^3 & \sigma \xi^2 \\ -\sigma \xi^3 & 1 & 0 \\ \sigma \xi^2 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Если определитель метрического тензора отличен от нуля $g = \det(g_{ij}) = (1 - \kappa \xi^2)^2 \neq 0$, то существует контравариантный метрический тензор $g^{ij} = (g_{ij})^{-1}$, обратный g_{ij} :

$$g^{ij} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} 1 & \sigma \xi^3 & -\sigma \xi^2 \\ \sigma \xi^3 & (1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^3)^2 & -\sigma \xi^2 \xi^3 \\ -\sigma \xi^2 & -\sigma \xi^2 \xi^3 & (1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2 \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Как уже отмечалось выше, локальный базис (23) не ортонормирован, что следует из вида тензора (24). Однако для точек, принадлежащих кривой $\gamma(s)$, базис (23) ортонормирован, поскольку на ней $\xi^2 = \xi^3 \equiv 0$. Условие $g \neq 0$ приводит к соотношению $(1 - \kappa \xi^2) \neq 0$ или $\xi^2 \neq 1/\kappa = R$. Иными словами, координата ξ^2 не должна равняться радиусу кривизны R . Если диаметр провода меньше радиуса кривизны $d < R$, это соотношение будет всегда выполняться.

Непосредственные вычисления плотности энергии (13) с учетом значе- ний компонент метрического тензора (24) дают следующие соотношения. В дальнейшем, для частных производных по координатам мы будем использо- вать обозначения $\partial_i \equiv \partial/\partial\xi^i$ ($i = 2, 3$).

Первое слагаемое в (13) приобретает вид

$$w_{\text{ex}}^0 = \frac{\alpha}{2} \left\{ \left[(1 - \kappa\xi^2)^2 + \sigma^2 \left((\xi^2)^2 + (\xi^3)^2 \right) \right] \left(\partial_k M^1 \right)^2 + \left(\partial_k M^2 \right)^2 + \left(\partial_k M^3 \right)^2 \right\} + \alpha \sigma \left(\xi^2 \partial_k M^1 \partial_k M^3 - \xi^3 \partial_k M^1 \partial_k M^2 \right). \quad (26)$$

Здесь и далее предполагается суммирование по индексу k от 1 до 3.

Для второго слагаемого в (13) имеем

$$w_{\text{ex}}^1 = \alpha \left[\kappa - (\kappa^2 + \sigma^2) \xi^2 \right] \left(M^1 \partial_1 M^2 - M^2 \partial_1 M^1 + M^1 \partial_2 M^1 \right) + \alpha \sigma \left(M^2 \partial_1 M^3 - M^3 \partial_1 M^2 \right) + \alpha \sigma M^1 \left(\partial_2 M^3 - \partial_3 M^2 \right) + \alpha \sigma^2 \xi^3 \left(M^3 \partial_1 M^1 - M^1 \partial_1 M^3 + M^1 \partial_3 M^1 \right) + \alpha \sigma' M^1 \left(\xi^2 \partial_1 M^3 - \xi^3 \partial_1 M^2 \right) + \alpha \left[-\kappa' \xi^2 + \kappa \kappa' (\xi^2)^2 + \sigma \sigma' \left((\xi^2)^2 + (\xi^3)^2 \right) \right] M^1 \partial_1 M^1, \quad (27)$$

где введены обозначения $\kappa' = \partial_s \kappa$, $\sigma' = \partial_s \sigma$. Анализ этого выражения пока- зывает, что оно содержит слагаемые, отвечающие разным элементам сим- метрии. Так, например, слагаемое $\alpha \sigma \left(M^2 \partial_1 M^3 - M^3 \partial_1 M^2 \right)$ относится к группе симметрии D_n , слагаемое $\alpha \sigma^2 \xi^3 \left(M^3 \partial_1 M^1 - M^1 \partial_1 M^3 \right)$ – к группе C_{nv} для одноосных ферромагнетиков, а слагаемое $\alpha \sigma M^1 \left(\partial_2 M^3 - \partial_3 M^2 \right)$ можно отнести к кубическому кристаллу без центра инверсии.

И, наконец, последнее слагаемое в (13) равно

$$w_{\text{ex}}^{\text{an}} = \frac{\alpha}{2} \left\{ (M^1)^2 \left[2(\kappa^2 + \sigma^2)(1 - \kappa\xi^2) - 2\kappa\sigma'\xi^3 + \left((\kappa^2 + \sigma^2)^2 + (\kappa')^2 + (\sigma')^2 \right) (\xi^2)^2 + \left(\sigma^4 + \kappa^2\sigma^2 + (\sigma')^2 \right) (\xi^3)^2 + 2\kappa(\kappa\sigma' - \kappa'\sigma)\xi^2\xi^3 \right] + (M^2)^2 \left[\kappa^2 + \sigma^2 \right] + (M^3)^2 \sigma^2 + 2M^1 M^2 \left[(\kappa\kappa' + \sigma\sigma')\xi^2 - \sigma(\kappa^2 + \sigma^2)\xi^3 \right] + 2M^1 M^3 \left[-\sigma\kappa + \sigma(\kappa^2 + \sigma^2)\xi^2 + \sigma\sigma'\xi^3 \right] \right\}. \quad (28)$$

Необходимо иметь в виду, что координаты $\{\xi^2, \xi^3\}$ изменяются в малой области, ограниченной диаметром провода, поэтому $\xi^2 \sim \xi^3 \sim d$, а производные по этим координатам имеют порядок величины $\partial_2 \sim \partial_3 \sim d^{-1}$.

Найдем плотность магнитной энергии для бесконечно тонкого провода (1D-провод). В этом случае $(\xi^1, \xi^2, \xi^3) \Rightarrow (\xi^1, 0, 0) \Rightarrow (s, 0, 0)$, $\partial_i \Rightarrow \partial_s$, и формулы (26)–(28) принимают вид

$$w_{\text{ex}}^0 = \frac{\alpha}{2} \left[(\partial_s M^1)^2 + (\partial_s M^2)^2 + (\partial_s M^3)^2 \right], \quad (29)$$

$$w_{\text{ex}}^1 = \alpha \kappa (M^1 \partial_s M^2 - M^2 \partial_s M^1) + \alpha \sigma (M^2 \partial_s M^3 - M^3 \partial_s M^2), \quad (30)$$

$$w_{\text{ex}}^2 = \frac{\alpha}{2} \left[\kappa^2 (M^1)^2 + (\kappa^2 + \sigma^2) (M^2)^2 + \sigma^2 (M^3)^2 - 2\kappa \sigma M^1 M^2 \right]. \quad (31)$$

Соотношения (29)–(31) в точности совпадают с формулами, полученными в работах [24–27].

4. Уравнения магнитной динамики

Статические и динамические свойства ферромагнетика определяются из уравнения Ландау–Лифшица, которое запишем в виде

$$\frac{\partial(M^i \mathbf{e}_i)}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{M} \mathbf{H}_{\text{eff}}]^i \mathbf{e}_i, \quad (32)$$

где γ – гиромагнитная постоянная, а производная в левой части берется по времени t . Эффективное поле \mathbf{H}_{eff} можно найти, приравняв нулю вариацию функционала (10) при дополнительном условии $|\mathbf{M}(\xi^1, \xi^2, \xi^3, t)|^2 = M_0^2 = \text{const}$ (M_0 – намагниченность насыщения). При вычислении вариации функционала (10) следует иметь в виду, что входящие в него величины g_{ij} рассматриваются нами как заданные функции от координат. Это означает, что при варьировании функционала (10) сами функции g_{ij} не варьировуются [39]. Таким образом, уравнения для эффективного поля имеют формально тот же вид, что и в декартовой системе координат:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\partial w}{\partial \mathbf{M}} + \frac{\partial}{\partial \xi^k} \frac{\partial w}{\partial \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \xi^k} \right)}. \quad (33)$$

Из этого соотношения можно вычислить компоненты эффективного поля, используя выражения (14), (16), (18) для плотности магнитной энергии. В итоге для контравариантных компонент из (33) получим

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^1 = \alpha \left\{ \left[\left(1 - \kappa \xi^2 \right)^2 + \sigma^2 \left(\left(\xi^2 \right)^2 + \left(\xi^3 \right)^2 \right) \right] \partial_k^2 M^1 - \sigma \xi^3 \partial_k^2 M^2 + \sigma \xi^2 \partial_k^2 M^3 + \right. \\
 + 2 \left[-\kappa' \xi^2 + \left(\kappa \kappa' + \sigma \sigma' \right) \left(\xi^2 \right)^2 + \sigma \sigma' \left(\xi^3 \right)^2 \right] \partial_1 M^1 + \\
 + \left[-\kappa + 2 \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \xi^2 \right] \partial_2 M^1 + \sigma^2 \xi^3 \partial_3 M^1 + \\
 + 2 \left[-\kappa + \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \xi^2 \right] \partial_1 M^2 - 2 \sigma^2 \xi^3 \partial_1 M^3 + \\
 + \left[-2 \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) + \left(2 \kappa \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) - \kappa'' \right) \xi^2 + \right. \\
 + 2 \kappa \sigma' \xi^3 + \left. \left(\kappa \kappa'' + \sigma \sigma'' - \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right)^2 \right) \left(\xi^2 \right)^2 + \right. \\
 + \left. \sigma \left(\sigma'' - \sigma^3 - \kappa^2 \sigma \right) \left(\xi^3 \right)^2 + 2 \kappa \left(\kappa' \sigma - \kappa \sigma' \right) \xi^2 \xi^3 \right] M^1 + \\
 + \left[-\kappa' + \left(\kappa \kappa' + \sigma \sigma' \right) \xi^2 + \sigma \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \xi^3 \right] M^2 + \\
 \left. + \left[\kappa \sigma - \sigma \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \xi^2 + \sigma \sigma' \xi^3 \right] M^3 \right\}, \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^2 = \alpha \left\{ -\sigma \xi^3 \partial_k^2 M^1 + \partial_k^2 M^2 + \right. \\
 + 2 \left[\kappa - \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \xi^2 - \sigma' \xi^3 \right] \partial_1 M^1 - \sigma \partial_3 M^1 - 2 \sigma \partial_1 M^3 + \\
 \left. + \left[\kappa' - 3 \left(\kappa \kappa' + \sigma \sigma' \right) \xi^2 + \left(\sigma \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) - \sigma'' \right) \xi^3 \right] M^1 - \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) M^2 - \sigma' M^3 \right\}, \quad (35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^3 = \alpha \left\{ \sigma \xi^2 \partial_k^2 M^1 + \partial_k^2 M^3 + \left(\left(\sigma + \sigma' \right) \xi^2 - 2 \sigma^2 \xi^3 \right) \partial_1 M^1 + 2 \sigma \partial_2 M^1 + \right. \\
 \left. + 2 \sigma \partial_1 M^2 + \left[\kappa \sigma + \left(\sigma'' - \sigma \left(\kappa^2 + \sigma^2 \right) \right) \xi^2 - \sigma \sigma' \xi^3 \right] M^1 + \sigma' M^2 - \sigma^2 M^3 \right\}. \quad (36)
 \end{aligned}$$

Для вычисления векторного произведения в правой части уравнения (32) воспользуемся соотношением (5). В итоге для векторного произведения имеем

$$\left[\mathbf{M} \mathbf{H}_{\text{eff}} \right]^i \mathbf{e}_i = \frac{1}{\sqrt{g}} \left\{ F_1 \mathbf{e}_1 + F_2 \mathbf{e}_2 + F_3 \mathbf{e}_3 \right\}, \quad (37)$$

где $F_1 = M_2 H_3 - M_3 H_2$, $F_2 = M_3 H_1 - M_1 H_3$, $F_3 = M_1 H_2 - M_2 H_1$.

Теперь нужно выразить ковариантные компоненты векторов \mathbf{M} и \mathbf{H}_{eff} через их контравариантные компоненты. С учетом явного вида компонент метрического тензора (24) получим для функций F_i соотношения

$$\begin{aligned}
 F_1 = M^2 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^2 + \sigma \xi^2 \left(M^2 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^2 \right) + \\
 + \sigma \xi^3 \left(M^3 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^3 \right), \quad (38)
 \end{aligned}$$

$$F_2 = \left[(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^3)^2 \right] (M^3 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^3) + \sigma \xi^3 (M^2 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^2) + \sigma^2 \xi^2 \xi^3 (M^2 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^2), \quad (39)$$

$$F_3 = \left[(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2 \right] (M^1 H_{\text{eff}}^2 - M^2 H_{\text{eff}}^1) + \sigma \xi^2 (M^3 H_{\text{eff}}^2 - M^2 H_{\text{eff}}^3) + \sigma^2 \xi^2 \xi^3 (M^1 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^1). \quad (40)$$

С учетом полученных выражений уравнения (34) в компонентах имеют вид

$$\dot{M}^1 = -\frac{\gamma}{1 - \kappa \xi^2} \left\{ M^2 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^2 + \sigma \xi^2 (M^2 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^2) + \sigma \xi^3 (M^3 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^3) \right\}, \quad (41)$$

$$\dot{M}^2 = -\frac{\gamma}{1 - \kappa \xi^2} \left\{ \left[(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^3)^2 \right] (M^3 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^3) + \sigma \xi^3 (M^2 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^2) + \sigma^2 \xi^2 \xi^3 (M^2 H_{\text{eff}}^1 - M^1 H_{\text{eff}}^2) \right\}, \quad (42)$$

$$\dot{M}^3 = -\frac{\gamma}{1 - \kappa \xi^2} \left\{ \left[(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2 \right] (M^1 H_{\text{eff}}^2 - M^2 H_{\text{eff}}^1) + \sigma \xi^2 (M^3 H_{\text{eff}}^2 - M^2 H_{\text{eff}}^3) + \sigma^2 \xi^2 \xi^3 (M^1 H_{\text{eff}}^3 - M^3 H_{\text{eff}}^1) \right\}. \quad (43)$$

Уравнения (41)–(43) описывают динамику намагниченности в криволинейном проводе конечного радиуса в отсутствие релаксации. Мы не будем выписывать явный вид этих уравнений из-за их громоздкости. Заметим лишь, что процедура определения спиновой динамики, как обычно, состоит в следующем [40]. Сначала решается система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных $[\mathbf{M}H_{\text{eff}}] = 0$ с соответствующими граничными условиями. Решения этой системы дают распределения вектора намагниченности \mathbf{M} , которые удовлетворяют минимуму магнитной энергии и являются основным состоянием криволинейного ферромагнитного провода. Затем на фоне этого основного состояния находятся решения уравнений (32).

В общем виде, без явного вида функций $\kappa(s)$ и $\sigma(s)$, решить систему уравнений (41)–(43) не представляется возможным. Необходимо конкретизировать форму провода, которая будет определять зависимость кривизны κ и кручения σ от координаты s . Так, например, в работе [41] в модели спирального ферромагнитного провода нулевой толщины были детально исследованы статика и линейная динамика намагниченности. Рассматривался ферромагнитный провод в форме спирали радиуса r и с постоянным шагом P . Кривизна и кручение такого провода постоянны и равны соответственно $\kappa = r / (r^2 + p^2)$, $\sigma = p / (r^2 + p^2)$, $p = P / 2\pi$. В этом случае кривизна и кру-

чение не зависят от координат. Было установлено, что кручение σ нарушает симметрию спектра спиновых волн относительно направления их распространения. Этот эффект полностью аналогичен эффекту асимметрии дисперсии спиновых волн, возникающему ввиду естественного взаимодействия Дзялошинского в магнитных пленках [42]. Максимальное значение кручения $\sigma = (2r)^{-1}$ достигается при условии $r = p$. Это оказывается важным, поскольку величина эффекта невзаимности для спиновых волн в спирали пропорциональна кручению σ [42].

Если рассматривать провода, сформированные на плоской поверхности, то они описываются плоскими кривыми. Одной из направляющих их поперечного сечения является нормаль к поверхности, что означает равенство нулю геометрического (как и внутреннего) кручения $\sigma \equiv 0$. В качестве примера можно привести плоскую кривую в форме змейки $y = a \sin bx$. В точке x кривизна этой кривой $\kappa = -ab^2 \sin bx / (1 + a^2 b^2 \cos^2 bx)^{3/2}$ и зависит от координат. В работе [43] рассматривалась близкая к такой кривой меандровая проволока в форме периодически повторяющихся полукругов радиуса R . Было показано, что эта форма реализует новый тип магнитных кристаллов, индуцированных кривизной с типичной зонной структурой.

5. Ортонормированный базис

Как мы уже отмечали, уравнения спиновой динамики (41)–(43) были получены в неортонормированном базисе, что приводит к определенным сложностям при их решении. В частности, мы не можем применить известный прием с переходом к сферическим координатам для вектора намагниченности \mathbf{M} . Данный прием позволяет перейти к угловым переменным и упростить уравнения. Тем не менее, если в n -мерном евклидовом пространстве известен какой-нибудь базис, то в этом пространстве всегда можно найти и ортонормированный базис [44].

Посредством стандартной процедуры [44] на основе базиса (23) удалось построить ортонормированный базис. Его векторы имеют следующий вид:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{-\sigma \xi^3 \mathbf{n} + \sigma \xi^2 \mathbf{b} + (1 - \kappa \xi^2) \mathbf{t}}{\sqrt{(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 \left[(\xi^2)^2 + (\xi^3)^2 \right]}}, \quad (44)$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{\left[(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2 \right] \mathbf{n} + \sigma^2 \xi^2 \xi^3 \mathbf{b} + \sigma \xi^3 (1 - \kappa \xi^2) \mathbf{t}}{\sqrt{(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2} \sqrt{(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 \left[(\xi^2)^2 + (\xi^3)^2 \right]}}, \quad (45)$$

$$\mathbf{e}_3 = \frac{(1 - \kappa \xi^2) \mathbf{b} - \sigma \xi^2 \mathbf{t}}{\sqrt{(1 - \kappa \xi^2)^2 + \sigma^2 (\xi^2)^2}}. \quad (46)$$

При выводе уравнений спиновой динамики здесь удобно использовать плотности магнитной энергии в виде

$$w_{\text{ex}} = \frac{\alpha}{2} \left\{ g_{ij} \frac{\partial M^i}{\partial \xi^k} \frac{\partial M^j}{\partial \xi^k} + 2M^i \frac{\partial M^j}{\partial \xi^k} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \xi^k} \mathbf{e}_j \right) + M^i M^j \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \xi^k} \frac{\partial \mathbf{e}_j}{\partial \xi^k} \right) \right\}. \quad (47)$$

Все выводы, сделанные при анализе структуры обменной энергии (13), остаются в силе и для выражения (47). Результаты исследования спиновой динамики в базисе (44)–(46) будут представлены в другой работе.

Заключение

Относительно недавний успех расширения низкоразмерного магнетизма до трехмерного наномагнетизма [1–3] основан на внедрении кривизны в качестве концепции дизайна в новых магнитных материалах. Это требует комплексного подхода в расширенном моделировании и синтезе для проверки свойств и поведения изогнутых магнитных структур. Ввиду огромных научных возможностей и проблем, связанных с добавлением кривизны в качестве критического параметра к магнитным материалам, особый интерес представляет использование кривизны для трехмерного наномагнетизма [45].

В настоящей работе предложена теория трехмерного ферромагнетизма в криволинейных координатах в рамках обменного приближения. Показано, что в криволинейных координатах плотность энергии содержит слагаемые, аналогичные асимметричному обменному взаимодействию, содержащему инварианты Лифшица. Кроме этого, в энергию входят также слагаемые, индуцированные компонентами фундаментального тензора, ответственные за наведенную одно- и двухосную анизотропию. Следовательно, нарушение инверсионной симметрии, вызванное кривизной, концептуально аналогично возникающему взаимодействию Дзялошинского–Мория. Это означает, что топологические состояния могут создаваться и управляться исключительно кривизной [46] без необходимости внутреннего нарушения инверсионной симметрии.

В качестве приложения теории представлена модель криволинейного ферромагнитного провода малого, но конечного диаметра d . В пределе одномерного провода результаты совпадают с найденными в [26]. Для уравнений спиновой динамики мы использовали неортонормированный базис, что приводило к известным трудностям при их решении. Поэтому для получения возможности применения угловых переменных был построен ортонормированный базис.

Вопрос учета магнитодипольного взаимодействия в одно- и двумерных наноразмерных ферромагнетиках обосновывался на основе работ [21,22]. В них было показано, что нелокальное магнитостатическое взаимодействие для тонких проволок круглого и квадратного сечений полностью сводится к локальной эффективной легкоосной касательной анизотропии. По утверждению авторов [21,22], этот вывод сохранится для случая изогнутых проводов. Таким образом, магнитостатическое взаимодействие можно учесть как дополнительную двухосную анизотропию. В общем случае трехмерного наномагнетика вопрос учета магнитодипольного взаимодействия требует отдельного исследования.

1. R. Streubel, P. Fischer, F. Kronast, V.P. Kravchuk, D.D. Sheka, Y. Gaididei, O.G. Schmidt, D. Makarov, *J. Phys.* **D49**, 363001 (2016).
2. A. Fernández-Pacheco, R. Streubel, O. Fruchart, R. Hertel, P. Fischer, R.P. Cowburn, *Nat. Commun.* **8**, 15756 (2017).
3. P. Fischer, D. Sanz-Hernández, R. Streubel, A. Fernández-Pacheco, *APL Mater.* **8**, 010701 (2020).
4. D. Makarov, M. Melzer, D. Karnaushenko, O.G. Schmidt, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 011101 (2016).
5. D. Karnaushenko, T. Kang, O.G. Schmidt, *Adv. Mater. Technol.* **4**, 1800692 (2019).
6. M. Melzer, D. Makarov, O.G. Schmidt, *J. Phys.* **D53**, 083002 (2020).
7. *Three-Dimensional Magnonics: Layered, Micro- and Nanostructures*, G. Gubbiotti (Ed.), Jenny Stanford Publishing (2019).
8. E.Y. Vedmedenko, R.K. Kawakami, D. Sheka, P. Gambardella, A. Kirilyuk, A. Hirohata, C. Binek, O.A. Chubykalo-Fesenko, S. Sanvito, B. Kirby, J. Grollier, K. Everschor-Sitte, T. Kampfrath, C.-Y. You, A. Berger, *J. Phys.* **D53**, 453001 (2020).
9. R. Hertel, *SPIN* **3**, 1340009 (2013).
10. А.А. Бухарев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов, *УФН* **188**, 1288 (2018).
11. S.S.P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas, *Science* **320**, 190 (2008).
12. A. May, M. Hunt, A. Van Den Berg, Alaa Hejazi, S. Ladak, *Commun. Phys.* **2**, 13 (2019); DOI: 10.1038/s42005-018-0104-6
13. E.J. Smith, D. Makarov, S. Sanchez, V.M. Fomin, O.G. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 097204 (2011).
14. E.J. Smith, D. Makarov, O.G. Schmidt, *Soft Matter* **7**, 11309 (2011).
15. K.E. Peyer, S. Tottori, F. Qiu, L. Zhang, B.J. Nelson, *Chem. Eur. J.* **19**, 28 (2012).
16. B. Wang, K. Kostarelos, B.J. Nelson, L. Zhang, *Adv. Mater.* **33**, 2002047 (2021).
17. H. Zhou, C.C. Mayorga-Martinez, S. Pané, L. Zhang, M. Pumera, *Chem. Rev.* **121**, 4999 (2021).
18. N. Ebrahimi, C. Bi, D.J. Cappelleri, G. Ciuti, A.T. Conn, D. Faivre, N. Habibi, A. Hošovský, V. Iacovacci, I.S.M. Khalil, V. Magdanz, S. Misra, C. Pawashe, R. Rashidifar, P.E.D. Soto-Rodriguez, Z. Fekete, A. Jafari, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2005137 (2021).
19. D.D. Sheka, V.P. Kravchuk, K.V. Yershov, Y. Gaididei, *Phys. Rev.* **B92**, 054417 (2015).
20. V. Slastikov, *Math. Models Methods Appl. Sci.* **15**, 1469 (2005).
21. V.V. Slastikov, C. Sonnenberg, *IMA J. Appl. Math.* **77**, 220 (2012).
22. G.D. Fratta, C.B. Muratov, F.N. Rybakov, V.V. Slastikov, *SIAM J. Math. Anal.* **52**, 3580 (2020).
23. G.D. Fratta, *Z. Angew. Math. Phys.* **71**, 111 (2020).
24. Y. Gaididei, V.P. Kravchuk, D.D. Sheka, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 257203 (2014).
25. D.D. Sheka, O.V. Pylypovskiy, P. Landeros, Y. Gaididei, A. Kakay, D. Makarov, *Commun. Phys.* **3**, 128 (2020).
26. D.D. Sheka, V.P. Kravchuk, Y. Gaididei, *J. Phys.* **A48**, 125202 (2015).

27. *D.D. Sheka*, Appl. Phys. Lett. **118**, 230502 (2021).
28. *Б.Е. Победра*, Лекции по тензорному анализу, Изд-во МГУ, Москва (1979).
29. *А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков*, Магнитные колебания и волны, Физматлит, Москва (1994).
30. *Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников*, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984).
31. *И.Е. Дзялошинский*, ЖЭТФ **19**, 960 (1964).
32. *А.Н. Богданов, Д.А. Яблонский*, ЖЭТФ **68**, 101 (1989).
33. *U.K. Röbber, A.N. Bogdanov, C. Pfleiderer*, Nature **442**, 797 (2006).
34. *G.H. Derrick*, J. Math. Phys. **5**, 1252 (1964).
35. *А. Богданов*, Письма в ЖЭТФ **62**, 231 (1995).
36. *Л.И. Магарил, М.В. Энтин*, ЖЭТФ **123**, 867 (2003).
37. *П.К. Рашиевский*, Курс дифференциальной геометрии, Гос. изд-во технико-теоретической лит., Москва, Ленинград (1950).
38. *R.C.T. da Costa*, Phys. Rev. **A23**, 1982 (1981).
39. *В.А. Фок*, Теория пространства, времени и тяготения, Гос. изд-во технико-теоретической лит., Москва (1955).
40. *У.Ф. Браун*, Микромагнетизм, Наука, Москва (1979).
41. *D.D. Sheka, V.P. Kravchuk, K.V. Yershov, Y. Gaididei*, Phys. Rev. **B92**, 054417 (2015).
42. *K. Zakeri, Y. Zhang, J. Prokop, T.-H. Chuang, N. Sakr, W.X. Tang, J. Kirschner*, Phys. Rev. Lett. **104**, 137203 (2010).
43. *A. Korniienko, V.P. Kravchuk, O.V. Pylypovskyi, D.D. Sheka, Jeroen van den Brink, Y. Gaididei*, SciPost Phys. **7**, 035 (2019).
44. *В.И. Ильин, Э.Г. Поздняк*, Линейная алгебра, Наука, Москва (1979).
45. *R. Streubel, E.Y. Tsybal, P. Fischer*, J. Appl. Phys. **129**, 210902 (2021).
46. *V.P. Kravchuk, D.D. Sheka, A. Kákay, O.M. Volkov, U.K. Röbber, J. van den Brink, D. Makarov, Y. Gaididei*, Phys. Rev. Lett. **120**, 067201 (2018).

I.E. Dragunov, E.A. Pilipenko

STATIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF A FERROMAGNET IN CURVILINEAR COORDINATES

In arbitrary curvilinear coordinates, a system of nonlinear differential equations for magnetization vectors is obtained, which makes it possible to describe the static and dynamic properties of a ferromagnet in the exchange approximation. The modified magnetic energy contains combinations of curvature-induced Lifshitz invariants and anisotropy. As an example, a special curvilinear coordinate system is considered, which allows description of the static and dynamic properties of a quasi-one-dimensional (with small but finite thickness d) curvilinear ferromagnetic wire.

Keywords: ferromagnet, curvilinear magnetism, spin dynamics, magnetic energy density, local basis, chiral interactions, fundamental tensor

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НАВОДОРОЖЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Статья поступила в редакцию 3 октября 2024 года

Выполнен теоретический анализ надбарьерного скольжения дислокаций в наводороженных металлах в условиях интенсивных внешних воздействий. Получена зависимость динамического предела текучести наводороженного металла от плотности дислокаций. Показано, что эта зависимость является немонотонной и имеет минимум. Сформулированы условия нарушения соотношения Тейлора в металлах с высокой концентрацией водорода. Выполнены численные оценки значений концентрации атомов водорода, при которых нарушается соотношение Тейлора.

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

Введение

Исследование взаимодействия водорода с атомами металлов является весьма важной задачей и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения [1–5], особенно в свете необходимости решения проблем развития водородной энергетики. Последняя считается энергетикой будущего и может стать одним из главных источников энергии на нашей планете, поскольку запасы углеводородов ограничены и постоянно уменьшаются. Присутствие в металле даже небольшого количества водорода может оказывать весьма существенное влияние на его механические свойства. Это влияние может быть как положительным (увеличение пластичности), так и отрицательным (растрескивание, повышение хрупкости, разрушение).

Существует группа металлов с весьма высокой растворимостью водорода. Особенно больших значений она достигает в палладии, который является модельным металлом при изучении взаимодействия металл–водород. К металлам с высокой растворимостью водорода относятся также тантал, ниобий, ванадий и некоторые другие. На стадии изготовления изделий и в процессе их эксплуатации эти металлы могут подвергаться интенсивным внешним воздействиям (высокоскоростная и лазерная обработка, прессование, резка) [6–11]. В результате в металлах и сплавах реализуется высокоскоростная деформация, при этом дислокации как основные носители пластической деформации разгоняются до огромных скоростей – десятков и сотен метров в се-

кунду. Это так называемая динамическая область скоростей. Кинетическая энергия дислокаций в данной области превышает энергию взаимодействия с неподвижными структурными дефектами, что позволяет движущимся дислокациям преодолевать поля таких дефектов динамическим образом, т.е. без помощи тепловых флуктуаций. Скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}$ в динамической области может достигать значений от 10^3 до 10^9 s^{-1} .

На формирование механических свойств деформируемых металлов значительное влияние оказывает не только концентрация структурных дефектов, преодолеваемых дислокациями в процессе скольжения, но и плотность самих дислокаций. В условиях квазистатической деформации зависимость механических свойств металлов от плотности дислокаций (в частности, предела текучести) может быть удовлетворительно описана соотношением Тейлора [12]:

$$\tau_T = \alpha \mu b \sqrt{\rho}. \quad (1)$$

Здесь α – безразмерный коэффициент порядка единицы, μ – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргера, ρ – плотность дислокаций.

Выполнение этого соотношения при ударно-волновом нагружении меди и аустенитной нержавеющей стали было зафиксировано в работе [13]. Однако при определенных условиях высокоскоростное деформирование приводит к нарушению соотношения Тейлора. Как было показано в работах [14,15], это происходит, в частности, в чистых металлах при высоких значениях скорости пластической деформации и плотности дислокаций: $\dot{\epsilon} = 10^8\text{--}10^9 \text{ s}^{-1}$, $\rho = 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

Цель настоящей работы – получение аналитической зависимости динамического предела текучести наводороженных металлов от плотности дислокаций при высокоскоростной деформации и определение условий нарушения соотношения Тейлора в этих металлах.

Теоретическая часть

Исследован динамический диапазон скоростей дислокационного движения, который согласно [16] может быть задан следующими неравенствами:

$$c \sqrt{\frac{\sigma_s}{\mu}} < v \ll c, \quad (2)$$

где c – скорость звука в металле, σ_s – стартовое напряжение начала дислокационного движения, v – скорость скольжения дислокации.

Согласно [12] стартовое напряжение σ_s составляет $(10^{-3}\text{--}10^{-4})\mu$. Нижний предел данного скоростного интервала определяется из указанного выше условия: дислокационная кинетическая энергия должна быть больше потенциала межатомного взаимодействия, от которого зависит напряжение старта. Верхний предел связан с тем обстоятельством, что при скоростях порядка скорости звука дислокационное скольжение не может быть описано в рамках линейной теории упругости. Кроме того, при выводе используемых ниже формул отношение v/c рассматривалось как малый параметр. Более точно динамический диапазон скоростей был определен в работе [17]:

$$10^{-2}c \leq v \ll c. \quad (3)$$

Поскольку скорость звука в металле по порядку величины составляет 10^3 m/s, речь идет о скоростях дислокаций порядка десятков и сотен метров в секунду: $10 \text{ m/s} \leq v \leq 10^2 \text{ m/s}$.

Нарушение соотношения Тейлора при высокоскоростной деформации связано прежде всего с изменением механизма диссипации и возрастанием роли коллективных динамических эффектов. Анализ высокоскоростного деформирования наводороженных металлов выполнен в рамках теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [18–23], которая адекватно описывает влияние коллективных эффектов на неупругие процессы в деформируемых кристаллических материалах. Эта теория доказала свою эффективность при решении ряда задач дислокационной динамики и объяснении экспериментальных данных по высокоскоростному деформированию.

Пусть ансамбль бесконечных краевых дислокаций перемещается в наводороженном металле вдоль оси OX со скоростью v под действием постоянного внешнего напряжения σ_{xy}^0 . Линии дислокаций параллельны оси OZ . Плоскости скольжения параллельны плоскости XOZ . Положение k -й дислокации определяется функцией

$$X_k(z, t) = vt + w_k(z, t), \quad (4)$$

где $w_k(z, t)$ – случайная величина, которая описывает поперечные дислокационные колебания.

Уравнение движения k -й дислокации с вектором Бюргерса, равным по модулю b , имеет вид

$$m \left(\frac{\partial^2 X_k}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X_k}{\partial z^2} \right) = b \left(\sigma_{xy}^H + \sigma_{xy}^0 + \sigma_{xy}^{\text{dis}} \right) - B \frac{\partial X_k}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь m – линейная плотность дислокационной массы; σ_{xy}^H , σ_{xy}^{dis} – компоненты тензора напряжений, создаваемых на линии рассматриваемой дислокации соответственно атомами водорода и другими дислокациями ансамбля; B – константа динамического торможения дислокации фононами.

Атомы водорода случайным образом распределены по всему объему металла. При вычислении силы динамического торможения дислокации водородными атомами выполняем усреднение как по хаотическому распределению атомов водорода, так и по длине дислокации:

$$\langle F(r_i) \rangle = \frac{1}{L} \int_L dz \int_V F(r_1) \frac{dr_1}{V} \int_V F(r_2) \frac{dr_2}{V} \int_V F(r_3) \frac{dr_3}{V} \dots \int_V F(r_N) \frac{dr_N}{V}, \quad (6)$$

где V – объем кристалла, N – число атомов водорода в металле, L – длина дислокации. Выполняя процедуру усреднения, устремляем к бесконечности величины N и V , отношение которых равно объемной концентрации водородных атомов.

Считая поперечные колебания дислокации малыми и воспользовавшись результатами теории ДВД, вклад атомов водорода в динамический предел текучести металла можем вычислить по формуле

$$\tau_H = \frac{n_V^H b}{8\pi^2 m} \int d^3 q |q_x| \cdot \left| \sigma_{xy}^H(\mathbf{q}) \right|^2 \delta \left[q_x^2 v^2 - \omega^2(q_z) \right]. \quad (7)$$

Здесь n_V^H – объемная концентрация атомов водорода; $\sigma_{xy}^H(\mathbf{q})$ – фурье-образ компоненты тензора напряжений, созданных атомом водорода; $\omega(q_z)$ – спектр поперечных колебаний дислокации.

Говоря о динамическом пределе текучести, следует отметить, что эта величина в научной литературе не имеет столь четкого определения, как статический предел текучести. Фактически под динамическим пределом текучести понимается величина деформирующих напряжений, обеспечивающих пластическую деформацию с заданной скоростью $\dot{\epsilon}$, которая согласно [12] связана со средней скоростью движения дислокаций соотношением $\dot{\epsilon} = \rho b v$.

Чтобы устранить расходимость интегралов, обусловленную тем, что мы пренебрегаем конечными размерами атома водорода, вводим обрезание напряжений, созданных водородным атомом, на расстояниях порядка его радиуса:

$$\sigma_{ik}^H(\mathbf{r}) = \mu R^3 \chi^H \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{1 - e^{-r/R}}{r}, \quad (8)$$

где R – радиус водородного атома; χ^H – параметр его несоответствия, равный отношению разности радиусов атомов матрицы и водорода к радиусу атома матрицы.

Фурье-образ этой компоненты тензора имеет вид

$$\sigma_{xy}^H(\mathbf{q}) = 4\pi\mu R^3 \chi^H \frac{q_x q_y}{q^2} \frac{R^{-2}}{q^2 + R^{-2}}. \quad (9)$$

Особенностью теории ДВД является то, что она предлагает довольно простой способ описания коллективного взаимодействия структурных дефектов с дислокацией. Такое взаимодействие предполагает, что за время преодоления дислокацией одного атома водорода она успевает почувствовать на себе влияние многих других водородных атомов. Это коллективное взаимодействие приводит к тому, что дислокация совершает свои поперечные колебания, находясь в параболической потенциальной яме, которая перемещается по металлу вместе с дислокацией [23]. Результатом существования такой ямы является возникновение щели Δ_H в спектре дислокационных колебаний, величина которой оказывает существенное влияние на эффективность возбуждения колебаний, а следовательно, и на величину силы динамического торможения, и на механические свойства металла. Спектр колебаний дислокации становится при этом нелинейным [19]:

$$\omega^2(q_z) = c^2 q_z^2 + \Delta_H^2. \quad (10)$$

Сравнивая вклады коллективного взаимодействия атомов водорода и других дислокаций ансамбля с данной дислокацией аналогично тому, как это было сделано в работе [22], получим условие, при котором вклад атомов водорода в формирование спектральной щели является доминирующим:

$$n_0^H > (\rho b^2 / \chi_H)^2, \quad (11)$$

где n_0^H – безразмерная концентрация атомов водорода в металле.

Выполним численные оценки. Для плотности дислокаций $\rho = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и параметра несоответствия $\chi_H = 10^{-1}$ получаем, что вклад атомов водорода в формирование щели будет доминирующим при значении концентрации $n_0^H = 10^{-4}$ и выше. При этом спектральная щель определяется выражением [20]:

$$\Delta_H = \sqrt[4]{n_0^H \chi_H^2} (c / b). \quad (12)$$

Как было показано в работе [23], область коллективного взаимодействия точечных дефектов с дислокацией определяется неравенством $v < b\Delta$. Воспользовавшись выражением (12), получим, что взаимодействие атомов водорода с дислокацией имеет коллективный характер при значении концентрации

$$n_0^H > n_c = \left(\frac{v}{c}\right)^4 \frac{1}{\chi^2}. \quad (13)$$

Чтобы определить концентрацию водородных атомов, обеспечивающую коллективный характер взаимодействия во всем рассматриваемом интервале скоростей, возьмем для оценки предельно высокую допустимую скорость $v = 10^{-1}c$. Получим, что такая ситуация может быть реализована при концентрации $n_0^H > 10^{-2}$.

После выполнения необходимых вычислений по формуле (7) выражение зависимости динамического предела текучести наводороженного металла от плотности дислокаций примет следующий вид:

$$\tau = \tau_T + \tau_H = \mu b \left(\alpha \sqrt{\rho} + \frac{K}{\rho} \right), \quad (14)$$

где $K = \dot{\epsilon} \frac{\chi \sqrt{n_0^H}}{b^2 c}$.

Анализ полученного выражения показывает, что в исследуемом нами случае соотношение Тейлора нарушается. Зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций становится немонотонной и имеет минимум, положение которого определяется следующим выражением:

$$\rho_{\min} = \sqrt[3]{\left(\frac{2K}{\alpha}\right)^2}. \quad (15)$$

Оценим численное значение найденной величины. Для значений $c = 3 \cdot 10^3$ m/s, $\chi = 10^{-1}$, $n_0^H = 10^{-2}$, $\mu = 4 \cdot 10^{10}$ Pa, $\dot{\epsilon} = 10^6$ s $^{-1}$, $b = 3 \cdot 10^{-10}$ m получаем $\rho_{\min} = 10^{13}$ m $^{-2}$.

Заключение

Проведенный анализ показывает, что в наводороженных металлах соотношение Тейлора может нарушаться, а зависимость динамического предела текучести от плотности дислокаций становится немонотонной и имеет минимум. Такая ситуация реализуется благодаря высокой концентрации водорода в палладии, ниобии, ванадии, тантале. Высокая растворимость водорода в этих металлах приводит к тому, что коллективное взаимодействие атомов водорода с движущимися дислокациями вносит главный вклад в формирование спектральной щели в колебательном спектре дислокаций, которая оказывает существенное влияние на неупругие процессы в наводороженных металлах.

Результаты данной работы могут быть использованы при изучении механического поведения наводороженных металлов в условиях высокоэнергетических внешних воздействий.

1. Г. Алефельд, М. Фёлькль, Водород в металлах. Том 1. Основные свойства, Мир, Москва (1981).
2. Д.Н. Карпинский, С.В. Санников, ФТТ **42**, 2171 (2000).
3. М.П. Пещеренко, В.В. Русаков, Ю.Л. Райхер, ФММ **97**, 17 (2004).
4. Н.М. Власов, В.А. Зазноба, ФТТ **41**, 451 (1999).
5. В.К. Носов, Б.А. Колачев, Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов, Металлургия, Москва (1986).
6. H. Fan, Q. Wang, J.A. El-Awady, Nat. Commun. **12**, 1845 (2021).
7. D. Batani, EPL **114**, 65001 (2016).
8. R.W. Armstrong, S.M. Walley, Int. Mater. Rev. **53**, 105 (2008).
9. D. Tramontina, E. Bringa, P. Erhart, J. Hawreliak, T. Germann, R. Ravelo, A. Higginbotham, M. Suggit, J. Wark, N. Park, A. Stukowski, Y. Tang, High Energy Density Phys. **10**, 9 (2014).
10. D. Batani, H. Stabile, A. Ravasio, G. Lucchini, F. Strati, T. Desai, J. Ullschmied, E. Krouscky, J. Skala, L. Juha, B. Kralikova, M. Pfeifer, Ch. Kadlec, T. Mocek, A. Präg, H. Nishimura, Y. Ochi, Phys. Rev. **E68**, 067403 (2003).
11. P.N. Mayer, A.E. Mayer, J. Appl. Phys. **120**, 075901 (2016).
12. Дж. Хирт, И. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
13. С.В. Разоренов, Г.В. Гаркушин, Е.Г. Астафурова, В.А. Москвина, О.Н. Игнатова, А.Н. Мальшев, М.И. Ткаченко, Физическая мезомеханика **20**, 43 (2017).
14. H. Fan, Q. Wang, J. A. El-Awady, D. Raabe, M. Zaiser, Nat. Commun. **12**, 1845 (2021).
15. В.В. Малашенко, ФТТ **64**, 1012 (2022).
16. А.М. Косевич, Дислокации в теории упругости, Наукова думка, Киев (1978).

17. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, УФН **115**, 3 (1975).
18. V.V. Malashenko, Physica B Condens. Matter **404**, 3890 (2009).
19. В.Н. Варюхин, В.В. Малашенко, Известия РАН. Серия физическая **82**, 37 (2018).
20. В.В. Малашенко, ФТТ **64**, 1804 (2022).
21. В.В. Малашенко, ФТТ **65**, 1792 (2023).
22. В.В. Малашенко, ФТТ **66**, 1403 (2024).
23. V.V. Malashenko, V.L. Sobolev, B.I. Khudik, Phys. Status Solidi **B143**, 425 (1987).

V.N. Varyukhin, V.V. Malashenko

EFFECT OF DISLOCATION DENSITY ON THE DYNAMIC YIELD STRENGTH OF HYDROGENATED METALS

The paper presents a theoretical analysis of the above-barrier slip of dislocations in hydrogenated metals under intense external influences. The dislocation density dependence of the dynamic yield strength of hydrogenated metal is obtained. It is shown that the dependence is non-monotonic with the minimum. The conditions for the violation of the Taylor relation in metals with a high hydrogen concentration are formulated. Numerical estimates of the hydrogen concentration values at which the Taylor relation is violated are made.

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

PACS: 61.72.Ss, 66.30.Jt

Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, И.М. Давыдова

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

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

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2024 года

Проведен анализ кинетики перераспределения примеси в тонкой пленке и накопления в сегрегационном слое на ее поверхности. Установлено, что в пленках, как и в массивном материале, содержащем примесь, могут наблюдаться изменение скорости сегрегации и формирование метастабильных состояний системы пленка–сегрегационный слой, где концентрация примеси на свободной поверхности пленки отличается от равновесной. Уточнен диапазон толщины пленки, в котором существование подобных метастабильных состояний становится возможным.

Ключевые слова: диффузия, сегрегация, тонкая пленка, метастабильное состояние

Введение

Прогресс в области разработки микро- и наноразмерных электронных устройств стимулирует неослабевающий интерес к изучению особенностей процессов массопереноса в твердых телах ограниченных и малых размеров. При этом особое внимание уделяется перемещению примесей в пленочных структурах, которые являются базовыми объектами многих современных технологий. Эффекты, встречающиеся при изготовлении и эксплуатации тонких металлических и полупроводниковых пленок, привлекают к себе более активное внимание исследователей.

Явления, вызванные сегрегацией примесей на поверхностях раздела в тонких пленках, могут быть самыми разнообразными. К примеру, ниобат калия и натрия $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ в настоящее время привлекает большое внимание как пьезоэлектрический перовскит с хорошими пьезоэлектрическими свойствами и высокой температурой Кюри [1]. Допирование литием усиливает пьезоэлектрические свойства и уменьшает утечки. Однако, если пленка $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ изготовлена методом импульсного лазерного напыления при высокой температуре, подвижные атомы лития формируют поверхностный сегрегационный слой и градиент концентрации по толщине пленки. Это явление сопровождается деградацией электрических свойств.

Взаимодействие атомов бора и остаточного кислорода существенно влияет на результат сегрегации бора на границах зерен в германии, который

остаётся популярным материалом в электронике [2]. Этот эффект необходимо учитывать для контроля содержания бора в объёме кристаллов германия и управления их свойствами.

Сегрегация основных донорных примесей (As, Sb и P) в кремнии значительно осложняет получение необходимых для многих приборных приложений селективно легированных областей толщинами от единиц (так называемых δ -легированных слоев) до нескольких сотен нанометров. Оригинальный метод селективного легирования кремниевых структур в процессе их молекулярно-пучковой эпитаксии основан на контролируемом использовании сегрегации примеси, а именно резкой температурной зависимости коэффициента сегрегации примеси при переходе от режима равновесной сегрегации к режиму кинетически ограниченной сегрегации. Предлагаемый метод экспериментально реализован на примере сурьмы (Sb), наиболее часто используемой донорной примеси в молекулярно-пучковой эпитаксии [3].

Сегрегация сурьмы в пленках Ge(001) демонстрирует существенную зависимость коэффициента сегрегации Sb в Ge от температуры, при которой выращивается пленка. Увеличение коэффициента сегрегации Sb на пять порядков в относительно небольшом температурном диапазоне 180–350°C позволяет формировать обогащенные слои Ge:Sb с резкими границами и высоким качеством кристаллической структуры при помощи метода температурного переключения, использовавшегося ранее для структур на основе Si. Эта технология применяется для изготовления структур германия *n*-типа, которые используются в качестве сильно допированных пленок n^+ -Ge с δ -легированными слоями [4].

Изучение состава поверхности осажденных тонких пленок Ag–Pd и Au–Pd при помощи электронной оже-спектроскопии показало, что при температурах до 323 К состав поверхности не отличается от состава пленки в объёме. Но при отжиге до 873 К наблюдается значительное обогащение поверхности атомами Ag или Au. Наиболее заметно обогащение было при малых или средних объемных концентрациях сегрегантов, что может быть объяснено отталкивающим межатомным взаимодействием примеси на поверхности. Эти результаты указали на важность исследования сегрегации для понимания каталитических свойств материалов [5].

Тонкие пленки Cu(Ag), полученные электрохимическим осаждением, имеют хороший потенциал в качестве основы будущих электронных устройств ввиду их большого срока жизни и надежности по сравнению с медными пленками. В пленках Cu(Ag) происходят процессы эволюции зерен, включая встраивание серебра в решетку и сегрегацию. Добавка серебра предотвращает термическую рекристаллизацию. Серебро накапливается как в виде слоя на поверхности пленки, так и в виде сферических частиц внутри зерен Cu(Ag) [6].

Сегреганты являются весьма полезными при формировании усложненной структуры тонких пленок, предназначенных для магнитных записывающих устройств. Так, пленка FePt–BN состоит из основной фазы-матрицы $L1_0$ FePt и сегрегантов BN и C на границах зерен. Аморфный BN обладает достаточной механической прочностью для поддержания колоновидного роста FePt. Кроме того, бор диффундирует в качестве примеси замещения в решетку FePt. Добавка переходных нитридов VN и ZrN замещает часть сегрегантов BN в

пленках FePt(BN, Ag, C): при этом поведение сегрегантов существенно изменяется. Число неупорядоченных зерен в пленке FePt–BN–ZrN по сравнению с FePt–BN–VN увеличивается, что приводит к большей намагниченности в плоскости пленки и большей ширине петли магнитного гистерезиса в направлении сильной оси [7].

Таким образом, вышеупомянутые исследования, как и большое число других, свидетельствуют о несомненной важности теоретического моделирования массопереноса в тонких пленках, позволяющего адекватно описывать и прогнозировать кинетику и результаты сегрегации в различных ситуациях.

Существует достаточное количество теоретических моделей, позволяющих описать перемещение и накопление примесей на границах раздела в твердом теле. Выбор конкретной модели зависит от геометрических параметров задачи, начальных концентраций примесей, энергетических параметров взаимодействия атомов примеси с атомами матрицы и между собой. Значительную роль играет и доступность тех или иных экспериментальных данных об особенностях протекания сегрегации в каждом конкретном материале. В зависимости от этого, расчеты могут быть выполнены методом Монте-Карло [8], в рамках классических диффузионных моделей [9], в квазихимическом приближении или в приближении модели Даркена [10] и т.д. Следует отметить, что развитый аппарат классических уравнений массопереноса позволяет эффективно описывать и прогнозировать появление специфических черт сегрегации примесей в системах, характеризующихся малыми размерами зерен (в поликристаллах) или малой толщиной пленки. В свою очередь, уровень сегрегации компонентов на поверхностях раздела или иных структурных дефектах существенно влияет на эксплуатационные характеристики пленок.

Переход от объемного образца к тонкой пленке обнаруживает особенности протекания сегрегации даже в хорошо изученных модельных материалах, каким, к примеру, является сплав Ni–Cu [11], где атомы меди выходят на поверхность раздела вне зависимости от их начальной концентрации. Но в случае тонкопленочной конфигурации образца ограниченный запас сегреганта сказывается на уровне и скорости его накопления на поверхности раздела. Авторы [11] использовали для описания размерных эффектов модель Даркена, основанную на идее послойного расчета концентрации компонент сплава. Они отмечают наличие размерного эффекта в пленке, его снижение при росте энергии сегрегации (оцененной как 18 kJ/mol) и начальной концентрации меди, увеличение времени достижения равновесной концентрации по мере уменьшения толщины пленки. Однако те же размерные эффекты адекватно описываются в рамках непрерывного подхода при учете латерального взаимодействия атомов примеси на границе раздела и ограниченности его резерва в материале.

Подобный подход на основе модели Даркена использовали в [12] для описания термодинамики и кинетики поверхностной и внутренней сегрегаций в ультратонких пленках на инертных подложках. Принимали во внимание эффекты ограниченного размера системы, межслоевого атомного взаимодействия и гетероэпитаксиальные напряжения. В качестве примера моде-

лировали равновесную поверхностную сегрегацию в ультратонкой пленке Cu(111)–0.25 at.% Ag на сапфировой подложке и кинетику ее эволюции.

С другой стороны, модели, основанные на послойном описании состава пленки, включают в себя большее число микроскопических параметров, трудно определяемых экспериментально. Классические модели массопереноса опираются на обобщенные параметры (к примеру, коэффициент диффузии или степень покрытия поверхности), которые одновременно позволяют достаточно точно описать процесс перемещения примеси и могут быть установлены (прямо или косвенно) в эксперименте. Этот факт является несомненным аргументом в пользу применения хорошо развитых феноменологических моделей к объектам малых размеров, представляющим практическую важность с современной точки зрения.

1. Основные соотношения

Рассмотрим сегрегацию примеси на границе тонкого слоя вещества, разделяющего два разнородных твердотельных материала. Предположим, что примесь выходит только на одну из двух поверхностей раздела. К примеру, в системе подложка–пленка примесь скапливается на внешней поверхности пленки.

На конечный результат сегрегации оказывают влияние несколько параметров. В первую очередь, это энергетические характеристики взаимодействия атома примеси с матрицей и интерфейсом. Речь идет о разности энергий атома примеси в глубине материала и на его границе, а также об энергии взаимодействия между примесными атомами в сегрегационном слое. Кроме того, имеет место ограниченная емкость сегрегационного слоя, т.е. максимально возможное число мест на границе, доступных для примесных атомов.

Перейдем к непосредственному рассмотрению процесса перемещения примеси в вышеописанной системе. Будем полагать, что толщина пленки d , и на ее внешней поверхности формируется сегрегационный слой толщиной δ . Обычно предполагается, что толщина сегрегационного слоя намного меньше толщины слоя материала и составляет величину порядка межатомного расстояния: $d \gg \delta$. Начало координат разместим на границе пленка–подложка и будем рассматривать одномерную задачу о движении примеси в направлении, перпендикулярном внешней границе.

Перемещение примеси описывается уравнением диффузии

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

где $c(x,t)$ – концентрация примеси в слое, D – коэффициент диффузии. Далее на внешней границе пленки в силу закона сохранения количества примеси в системе выполняется соотношение

$$\frac{dc_s(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

(где $c_s(t)$ – концентрация примеси в сегрегационном слое при $x = d$), а на границе пленка–подложка

$$\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0. \quad (3)$$

Положим, что в начальный момент примесь распределена в объеме пленки равномерно с концентрацией c_0 , а концентрации примесей на ее границах равны нулю (для простоты). Если учитывается ограниченная емкость и взаимодействие между атомами примеси в сегрегационном слое, то в полубесконечном образце в качестве граничного условия используется изотерма Фаулера [13]:

$$c(d,t) = \frac{c_s(t)}{1-c_s(t)} \frac{1}{K(T)} \exp\left(-\frac{z|u_s|}{T} c_s(t)\right), \quad (4)$$

где z – координационное число в поверхностной решетке, которое могут занимать атомы примеси; u_s – энергия взаимодействия между примесными атомами в сегрегационном слое; $K(T)$ – коэффициент обогащения границы, определяемый величиной энергии взаимодействия примеси с границей:

$$K(T) = \exp(|u|/T) \quad (5)$$

(u – разность энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое).

В пленке ограниченной толщины изотерма определяется выражением

$$c(d,t) = \frac{2\delta}{d} c_s(t) + \frac{c_s(t)}{1-c_s(t)} \exp\left(-\frac{T_k}{T} [\gamma + 4c_s(t)]\right), \quad (6)$$

где $T_k \equiv \frac{z|u_s|}{4}$ и $\gamma \equiv \frac{4}{z} \left| \frac{u}{u_s} \right|$.

В работах [13,14] был подробно рассмотрен вопрос о том, насколько ли отличается равновесное значение концентрации примеси в объеме материала от начального ее значения, и при каких условиях слой можно считать «тонким» (не располагающим достаточно большим количеством примеси для заполнения границ без существенного понижения количества примеси в объеме материала) или «толстым» (в котором по окончании сегрегационного процесса изменение значения концентрации много меньше ее начального значения). Однако есть и другие аспекты применения изотермы Фаулера, которые следует рассмотреть.

2. Анализ кинетики сегрегации

Форма изотермы определяет не только равновесные величины концентраций в объеме пленки и на ее поверхности, но и кинетику процесса. Для простоты здесь и далее координата измеряется в единицах δ , а время – в единицах δ^2 / D . Точные значения этих масштабов зависят от исследуемого

материала. Характерные же величины можно оценить благодаря данным для диффузии примесей (фосфора, сурьмы, бора и др.) в кремнии, широко используемом производственном материале. Поскольку толщина сегрегационного слоя полагается близкой к межатомному расстоянию (в кремнии оно равно 0.235 nm), а коэффициент диффузии примесей в кремнии при температуре до 500 К не превышает 10^{-18} cm²/s, масштаб времени δ^2 / D можно оценить в 500 с.

Точное решение задачи (1)–(4) является довольно громоздким. При этом нет необходимости в отслеживании эволюции концентрационного профиля в толще пленки. Однако, как отмечалось в [13,14], концентрация примеси в сегрегационном слое на поверхности может быть описана интегральным уравнением

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(d, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau, \quad (7)$$

где

$$c_m(t) = c_0 - \frac{\delta}{d} c_s(t) \quad (8)$$

– средняя концентрация примеси в материале в данный момент времени.

Равновесные значения концентраций определяются из системы уравнений

$$\begin{cases} \delta c_s^e + d c_m^e = c_0 d, \\ c_m^e = \frac{c_s^e}{(1 - c_s^e) K(T)} \exp\left(-\frac{z|u_s|}{T} c_s^e\right). \end{cases} \quad (9)$$

Поэтому представляется целесообразным проанализировать форму изотермы подробнее.

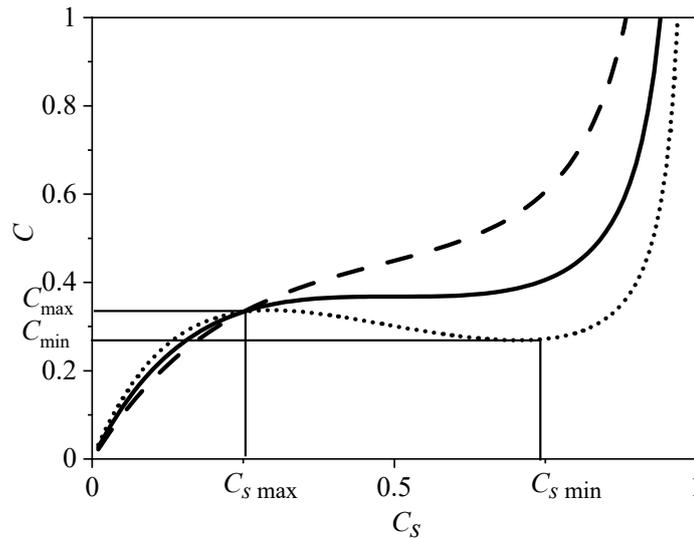


Рис. 1. Изотерма Фаулера, рассчитанная для полубесконечного образца: — — $T = T_k$, — — — — $T > T_k$, ···· — $T < T_k$

На рис. 1 представлена изотерма Фаулера, рассчитанная для полубесконечного образца (для определенности здесь положено $\gamma = 1$). У всех этих кривых есть вертикальная асимптота $c_s = 1$. В полубесконечном образце кривые, для которых $T > T_k$, изображают монотонно возрастающие функции, а при $T < T_k$ имеется падающий участок между точками

$$c_{s_{\max}}(T) = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{T_k - T}{T_k}} \right) \text{ и } c_{s_{\min}}(T) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{T_k - T}{T_k}} \right). \quad (10)$$

При $T = T_k$ на кривой есть лишь точка перегиба, соответствующая $c_s = 1/2$. Точкам $c_{s_{\max}}$ и $c_{s_{\min}}$ соответствуют объемные концентрации $c_{\max}(T)$ и $c_{\min}(T)$.

В образце ограниченного размера (примесесодержащей пленке, зерне в поликристалле) изотерма, описываемая формулой (6), существенно изменяет свою форму при соотношении $\delta/d \sim 0.1$, как показано на рис. 2. Видно, что если толщина пленки превышает толщину адсорбционного слоя не на один, а на 2–3 порядка, линия изотермы практически сливается с таковой, относящейся к полубесконечному образцу. Поэтому об изменении формы изотермы имеет смысл говорить только при рассмотрении переноса примеси в крайне тонких пленках и нанозернах. Оценка толщины пленки, которую можно считать тонкой ($\delta/d = 0.001$) [14], представляется завышенной.

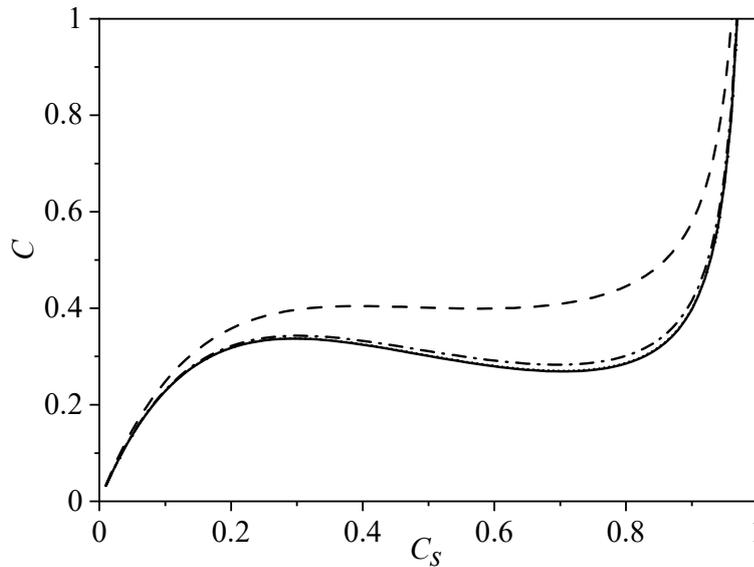


Рис. 2. Изотерма Фаулера, рассчитанная для ограниченного образца при $T < T_k$: — — полубесконечный образец, \cdots — $\delta/d = 0.001$, $-\cdot-\cdot-$ — 0.01 , $-----$ 0.1

Кинетика накопления примеси в сегрегационном слое на поверхности пленки при температуре ниже критической также имеет черты, присущие сегрегации в полубесконечном образце. В большинстве случаев концентрация примеси вначале растет по закону $\sim t^{1/2}$, а затем приближается к равновесному значению как $t^{-1/2}$. Если начальная концентрация c_0 незначительна

превышает c_{\max} , т.е. $(c_0 - c_{\max}(T)) \ll c_0$, наблюдается замедление сегрегации на промежуточной стадии по закону

$$c_s(t) \approx c_s^e \left[1 - \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} \left(c_s^e \frac{\partial^2 c}{\partial c_s^2} \right)^{-1/2} t^{-1/4} \right], \quad (11)$$

что было подробно описано в [13].

Если c_0 превышает максимум на изотерме при $T < T_k$, точка равновесия переходит на правую восходящую ветвь (подобный процесс экспериментально зафиксирован в [8]). Тогда на кривой $c_s(t)$ формируется плато (рис. 3), длительность которого оценивается как

$$t_* \sim \frac{1}{\pi} (c_s^e)^2 [c_0 - c_{\max}(T)]^{-2}. \quad (12)$$

Видно, что по мере удаления начальной концентрации от максимума изотермы при критической температуре продолжительность метастабильного состояния уменьшается.

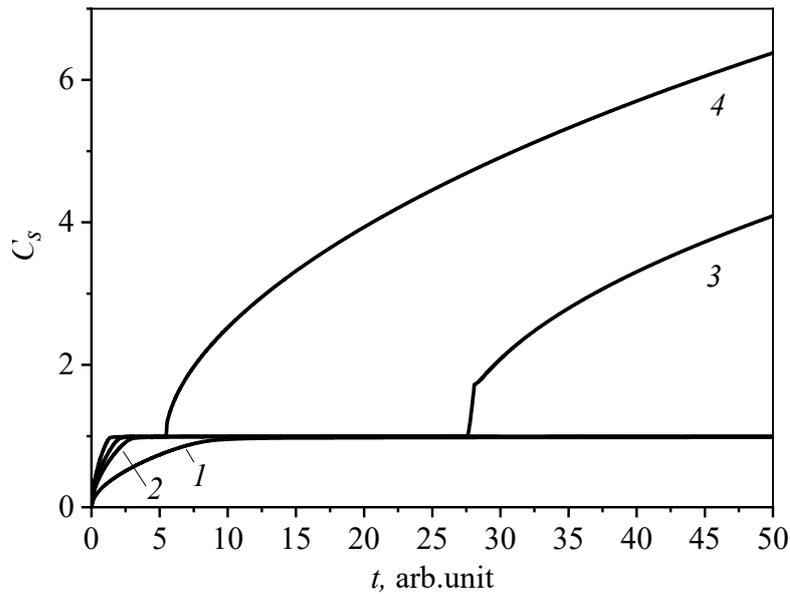


Рис. 3. Сегрегация примеси в полубесконечном образце при $T_k/T = 1.2$ и различных начальных концентрациях c_0 : 1 – 0.2; 2 – $c_0 = c_{\max} = 0.337$; 3 – 0.4; 4 – 0.5

Если теперь сравнить кинетические кривые сегрегации, рассчитанные для пленки, то видно, что только крайне тонкая пленка с $\delta/d = 0.1$ демонстрирует отсутствие плато на графике. В более массивных пленках сегрегация при $T < T_k$ проходит по пути формирования промежуточных метастабильных состояний (рис. 4).

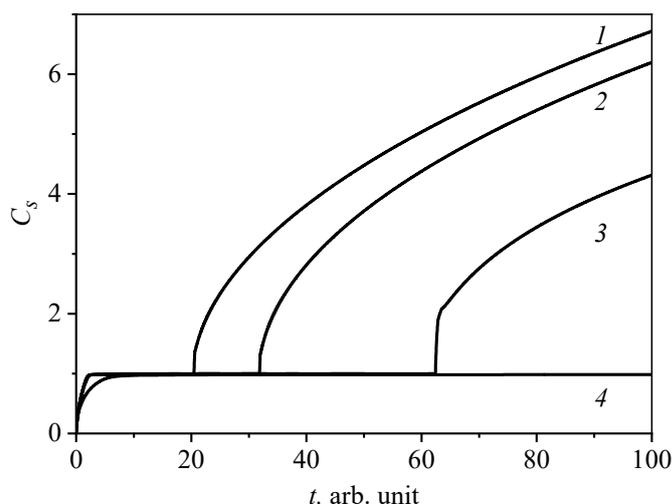


Рис. 4. Сегрегация примеси на поверхности пленок различной толщины при $c_0 = 0.4$ и $T_k / T = 1.2$: 1 – $\delta / d = 0.0001$, 2 – 0.001, 3 – 0.01, 4 – 0.1

Следовательно, при $T < T_k$ в определенном диапазоне начальной концентрации примеси и энергетических параметров взаимодействия атомов примеси с границей раздела и друг с другом в пленке также реализуется метастабильное состояние, существующее тем дольше, чем ближе начальная концентрация к максимуму изотермы.

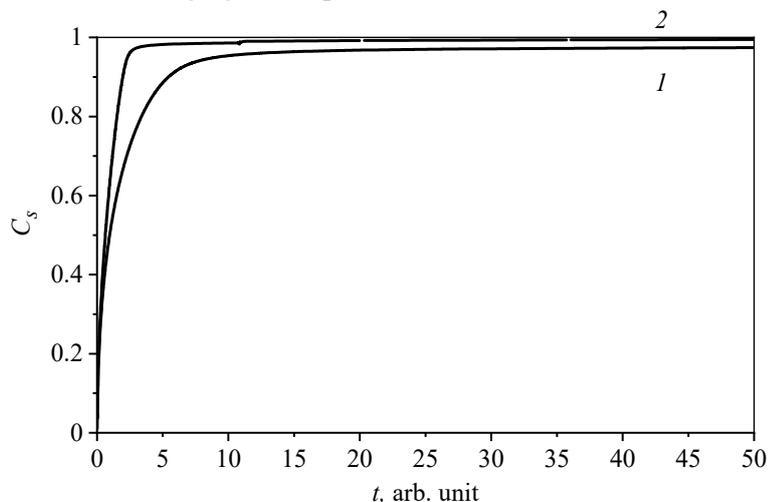


Рис. 5. Сегрегация примеси на поверхности пленки при $T > T_k$, $c_0 = 0.4$: 1 – $\delta / d = 0.1$, 2 – 0.01

При $T > T_k$, как и в крайне тонкой пленке, подобные особенности на зависимости концентрации примеси в сегрегационном слое не наблюдаются (рис. 5).

Выводы

Анализ кинетики накопления примеси на свободной поверхности тонкой пленки показал, что в большинстве случаев скорость и результат сегрегации совпадают с теми, что рассчитываются в модели полубесконечного материа-

ла. Исключение составляют особо тонкие пленки (когда толщина моноатомного сегрегационного слоя всего на порядок меньше толщины пленки) или случаи малого запаса примеси. Низкое начальное содержание примеси не позволит сформироваться полностью заполненному сегрегационному слою с концентрацией, определяемой соответствующей изотермой.

При малой толщине пленки форма изотермы искажается (упрощается) и не формируются метастабильные состояния с концентрацией примеси в сегрегационном слое значительно ниже равновесной. Тем не менее существует область параметров, в которых реализация промежуточных состояний, отличных от равновесных, становится возможной, что подтверждается доступными экспериментальными данными. Этот факт целесообразно учитывать при прогнозировании эксплуатационных характеристик пленок и устройств на их основе.

1. *C. Groppi, S. Vangelista, E. Ravizza, S. Spadoni, F. Maspero, M. Asa, P. Ferrarini, L. Castoldi, R. Bertacco*, *Thin Solid Films* **763**, 139576 (2022).
2. *T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga*, *Thin Solid Films* **518**, 2409 (2010).
3. *D.V. Yurasov, M.N. Drozdov, A.V. Murel, M.V. Shaleev, N.D. Zakharov, A.V. Novikov*, *J. Appl. Phys.* **109**, 113533 (2011).
4. *D.V. Yurasov, A.V. Antonov, M.N. Drozdov, V.B. Schmagin, K.E. Spirin, A.V. Novikov*, *J. Appl. Phys.* **118**, 145701 (2015).
5. *R. Anton, H. Eggers, J. Veletas*, *Thin Solid Films* **226**, 39 (1993).
6. *S. Strehle, S. Menzel, K. Wetzig, J.W. Bartha*, *Thin Solid Films* **519**, 3522 (2011).
7. *J. Tsai, J. Lin, T. Chen, Y. Lin, L. Liu, M. Hsieh, J. Chen*, *Thin Solid Films* **798**, 140376 (2024).
8. *K. Watanabe, M. Hashiba, T. Yamashina*, *Surf. Sci.* **61**, 483 (1976).
9. *Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, Zs. Tôkei, D.L. Beke, Cs. Cserháti, A. Rolland*, *Surf. Sci.* **496**, 129 (2002).
10. *L. Zhang, L.H. Zhang, M.L. Sui, J. Tan, K. Lu*, *Acta Mater.* **54**, 3553 (2006).
11. *X.L. Yan, J.Y. Wang*, *Thin Solid Films* **529**, 483 (2013).
12. *Y. Yan, S. Lian, L. Klinger, E. Rabkin, J. Wang, C. Xu*, *Appl. Surf. Sci.* **562**, 150050 (2021).
13. *Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко*, *МФ и НТ* **21**, 4, 28 (1999).
14. *A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams*, *Surf. Sci.* **515**, 36 (2002).

T.N. Melnik, V.M. Yurchenko, I.M. Davydova

SPECIFIC FEATURES OF FORMATION OF METASTABLE STATES IN THE COURSE OF IMPURITY SEGREGATION AT THE FREE SURFACE OF THIN FILMS

The analysis of the kinetics of impurity redistribution and accumulation in the surface segregation layer in a thin film has been carried out. It is found that both the doped films and the bulk materials can demonstrate changes in the segregation rate and formation of metastable states of the film-substrate system with the surface concentration of the impurity differing from the equilibrium one. The range of the film thickness is specified where the metastable states can exist.

Keywords: diffusion, segregation, thin film, metastable state

Fig. 1. Fowler isotherm calculated for a semi-infinite sample: — — $T = T_k$, - - - - $T > T_k$,
⋯⋯ — $T < T_k$

Fig. 2. Fowler isotherm calculated for a film at $T < T_k$: — — semi-infinite sample,
⋯⋯ — $\delta/d = 0.001$, -·-·-·- 0.01, - - - - 0.1

Fig. 3. Impurity segregation in a semi-infinite sample at $T_k / T = 1.2$ and varied initial
concentration c_0 : 1 — 0.2; 2 — $c_0 = c_{\max} = 0.337$; 3 — 0.4; 4 — 0.5

Fig. 4. Impurity segregation at the surface of the film of varied thickness at $c_0 = 0.4$ and
 $T_k / T = 1.2$: 1 — $\delta/d = 0.0001$, 2 — 0.001, 3 — 0.01, 4 — 0.1

Fig. 5. Impurity segregation at the surface of a film at $T > T_k$, $c_0 = 0.4$: 1 — $\delta/d = 0.1$,
2 — 0.01

PACS: 64.70.Kb

Л.С. Метлов¹, Е.Д. Дахно

ОПИСАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУКТУРНОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВКЛАДАХ СМЕШАННЫХ ИНВАРИАНТОВ 3-го и 5-го ПОРЯДКОВ

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

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2024 года

В рамках теории фазовых переходов Ландау в общем случае проанализированы условия равновесия термодинамических систем типа сплавов Гейслера в высоко- и низкосимметричных структурных состояниях в зависимости от выбора потенциала взаимодействия магнитной и структурной подсистем.

Ключевые слова: теория фазовых переходов Ландау, термодинамика, фазовые переходы, сплавы Гейслера

Введение

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау сохранила свою актуальность до настоящего времени. Например, ее идеи реализованы в теории фазовых полей, которая, хотя и не имеет глубокого симметричного обоснования, тем не менее получила очень широкое распространение в современных публикациях (см. [1–3] и др.). Первоначально теория Ландау применялась для описания чисто магнитных [4] или чисто сегнетоэлектрических [5] фазовых переходов. При этом для обоснования базовых соотношений привлекались соображения симметрии [4]. Однако симметрия кристаллической решетки неизбежно связана с ее структурным состоянием (что впервые, пожалуй, отметил Инденбом [6]), откуда следует, что магнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы некорректно рассматривать в отрыве от структурного состояния и соответственно от структурных фазовых переходов. Наиболее яркий пример такой связи был исследован Холаковским в форме так называемого триггерного эффекта [7].

Полностью же идея Инденбома работает в случае описания фазовых переходов в сплавах Гейслера, для которых имеются чисто структурные (мартенситные) и магнитные фазовые переходы [8]. Эти переходы в целом равноправны между собой и для разных сплавов могут иметь как отличные, так и совпадающие критические температуры. В зависимости от параметров модели может доминировать либо структурная, либо магнитная подсистема, в том числе триггерный эффект [7], который с учетом взаимодействия подсистем можно рассматривать как частный случай более общей модели.

Авторами ранее были исследованы фазовые переходы в сплавах Гейслера с учетом вклада смешанного инварианта 5-го порядка по магнитному и структурному параметрам порядка в рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау [9]. Учет такого инварианта обусловлен тем, что чисто магнитный инвариант 4-го порядка формирует поляризацию магнитного момента вдоль главной диагонали элементарной ячейки в кубической фазе. Возникло предположение, что смешанный инвариант 5-го порядка в совокупности с магнитным инвариантом 4-го порядка будет в «чистом виде» описывать поляризацию магнитного момента вдоль главной диагонали параллелепипеда в низкосимметричной тетрагональной фазе после фазового перехода [9]. В «чистом виде» означает, что вклад смешанного инварианта 3-го порядка, который также описывает отклонение магнитного момента от главной диагонали куба, мы временно игнорировали. В работе [9] это было показано достаточно убедительно на численном примере.

Теперь же пришла очередь рассмотреть полную картину фазового перехода, включая инварианты 3-го, 4-го и 5-го порядков поочередно и одновременно, а также сопоставить их влияние на характер отклонения направления магнитного момента от главной диагонали куба.

Цель настоящего исследования – получение явного аналитического решения системы уравнений равновесия с учетом перечисленных выше инвариантов для обеспечения возможности сопоставления вкладов каждого из них как по отдельности, так и совместно.

1. Модель связанных магнитных и структурных подсистем

Для описания фазовых переходов в термодинамических системах типа сплавов Гейслера используется феноменологическая теория фазовых переходов Ландау. Сплавы Гейслера относятся к соединениям кубической сингонии, причем им свойственны как магнитные фазовые переходы, так и структурные мартенситные фазовые переходы из кубической фазы в тетрагональную. Свободную энергию представим в виде следующей суммы слагаемых [9]:

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_m + \Phi_{sm}, \quad (1)$$

где Φ_s , Φ_m – энергии соответственно структурной и магнитной подсистем, Φ_{sm} – свободная энергия взаимодействия магнитной и структурной подсистем. В свою очередь [8]:

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

где e_2 , e_3 – линейные комбинации компонент тензора деформации, ответственные за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную:

$$\begin{aligned} e_2 &= (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}, \\ e_3 &= (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{6}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} – главные компоненты тензора деформации;

$$\Phi_m = \frac{1}{2}\alpha \sum_{i=1}^3 m_i^2 + \frac{1}{4}\beta \left(\sum_{i=1}^3 m_i^2 \right)^2 + K \left(m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2 \right); \quad (4)$$

$$\Phi_{sm} = \Phi_1 + \Phi_2, \quad (5)$$

где

$$\Phi_1 = B_2 \left[\frac{e_2}{\sqrt{2}} (m_1^2 - m_2^2) + \frac{e_3}{\sqrt{6}} \left(3m_3^2 - \sum_{i=1}^3 m_i^2 \right) \right], \quad (6)$$

$$\Phi_2 = K \left[m_1^2 m_2^2 e_3 \sqrt{\frac{2}{3}} + m_2^2 m_3^2 \left(e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} - e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) + m_2^3 m_3^2 \left(e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} + e_3 \frac{1}{\sqrt{6}} \right) \right]. \quad (7)$$

Инвариант 5-го порядка Φ_2 подробно анализировался в статье [9], поэтому здесь рассмотрим только инвариант 3-го порядка. Отметим лишь, что комбинация чисто магнитного инварианта 4-го порядка и смешанного инварианта 5-го порядка с единой константой анизотропии позволяет описать изменение направления вектора намагниченности в процессе мартенситного фазового перехода. В этом случае направление вектора намагниченности совпадает с главной диагональю искаженного параллелепипеда.

2. Инвариант 3-го порядка

Взаимодействие структурной и магнитной подсистем описывается слагаемыми, входящими в Φ_{sm} (5). Рассмотрим случай $K \ll B_2$ (вкладом Φ_2 в этом случае можно пренебречь). Тогда система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} ae_2 - 2be_3e_2 + c(e_2^2 + e_3^2)e_2 + \frac{B_2}{\sqrt{2}}(m_1^2 - m_2^2) = 0, \\ ae_3 - b(e_3^2 - e_2^2) + c(e_2^2 + e_3^2)e_3 + \frac{B_2}{\sqrt{2}}(2m_3^2 - m_2^2 - m_1^2) = 0, \\ m_1 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(m_2^2 + m_3^2) + 2B_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}e_2 - \frac{2}{\sqrt{6}}e_3 \right) \right] = 0, \\ m_2 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(m_1^2 + m_3^2) - 2B_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}e_2 + \frac{2}{\sqrt{6}}e_3 \right) \right] = 0, \\ m_3 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(m_1^2 + m_2^2) + B_2 \frac{4}{\sqrt{6}}e_3 \right] = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Как мы покажем далее, данная система в определенном приближении допускает аналитическое решение. Элементарными преобразованиями последних трех уравнений системы для нетривиальных нулевых решений выражаем параметры порядка m_1, m_2, m_3 через e_2, e_3 в виде

$$\begin{cases} m_1^2 = -\frac{\sqrt{6}B_2}{3K}e_3 - \frac{\sqrt{2}B_2}{K}e_2 - \frac{\alpha}{3\beta + 2K}, \\ m_2^2 = -\frac{\sqrt{6}B_2}{3K}e_3 + \frac{\sqrt{2}B_2}{K}e_2 - \frac{\alpha}{3\beta + 2K}, \\ m_3^2 = \frac{2\sqrt{6}B_2}{3K}e_3 - \frac{\alpha}{3\beta + 2K}. \end{cases} \quad (9)$$

После подстановки выражений из (9) в первые два уравнения системы (8) получаем следующую систему из двух нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} ae_2 - 2be_3e_2 + c(e_2^2 + e_3^2)e_2 + \frac{B_2}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\sqrt{2}B_2}{K}\right)e_2 = 0, \\ ae_3 - b(e_3^2 - e_2^2) + c(e_2^2 + e_3^2)e_3 + \frac{B_2}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\sqrt{6}B_2}{K}e_3 + \frac{2B_2\sqrt{2}}{K}e_2\right) = 0. \end{cases} \quad (10)$$

Рассмотрим случай, когда e_2 равно нулю. Задача сводится к решению уравнения

$$e_3^3c + ae_3 + \frac{2\sqrt{3}B_2^2}{K}e_3 - e_3^2b = 0. \quad (11)$$

Решая данное уравнение, получаем три корня:

$$\begin{aligned} e_{31} &= 0, \\ e_{32} &= \frac{\sqrt{K^2(b^2 - 4ac) + Kb - 8\sqrt{3}B_2^2c + Kb}}{2Kc}, \\ e_{33} &= -\frac{\sqrt{K^2(b^2 - 4ac) + Kb - 8\sqrt{3}B_2^2c + Kb}}{2Kc}. \end{aligned} \quad (12)$$

Комбинируя (9), (12) и перебирая все возможные варианты параметров порядка, получаем решение всей задачи (8) при условии $e_2 = 0$.

Рассмотрим ситуацию, когда e_2 не равно нулю. В этом случае система нелинейных уравнений (8) принимает вид

$$\begin{cases} a - 2be_3 + c(e_2^2 + e_3^2) + \frac{B_2}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\sqrt{2}B_2}{K}\right) = 0, \\ ae_3 - b(e_3^2 - e_2^2) + c(e_2^2 + e_3^2)e_3 + \frac{B_2}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\sqrt{6}B_2}{K}e_3 + \frac{2B_2\sqrt{2}}{K}e_2\right) = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Данная система уравнений имеет явное решение

$$e_2 = \sqrt{f(b, c, K, B_2^2)} \frac{b(Ka + 2B_2^2)}{(2\sqrt{3} - 2)B_2^2c + 2Kb^2},$$

$$e_3 = -\sqrt{f(b, c, K, B_2^2)} \frac{b(Ka + 2B_2^2)}{(2\sqrt{3} - 2)B_2^2c + 2Kb^2},$$
(14)

где $f(b, c, K, B_2^2)$ – некоторая рациональная функция от параметров b, c, K, B_2^2 . Аналогично рассуждая, как и в случае $e_2 = 0$, получаем решение исходной задачи (8).

3. Совместный учет инвариантов 5-го и 3-го порядков

В результате минимизации свободной энергии $\Phi_m + \Phi_2$ по магнитным параметрам порядка (4), получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} m_1 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_2^2 e_{zz} + 2m_3^2 e_{yy}) + \beta_1 \right] = 0, \\ m_2 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_1^2 e_{zz} + 2m_3^2 e_{xx}) + \beta_2 \right] = 0, \\ m_3 \left[\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_2^2 e_{xx} + 2m_1^2 e_{yy}) + \beta_3 \right] = 0, \end{cases}$$
(15)

где

$$e_{ii} = 1 + \varepsilon_{ii} \quad (i = x, y, z),$$

$$\beta_1 = B_2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e_2 - \frac{2}{\sqrt{6}} e_3 \right),$$

$$\beta_2 = -B_2 \left(\frac{2}{\sqrt{2}} e_2 + \frac{2}{\sqrt{6}} e_3 \right),$$

$$\beta_3 = B_2 \frac{4}{\sqrt{2}} e_3.$$

Как было отмечено во введении, данная система уравнений учитывает влияние инвариантов и 3-го, и 5-го порядков. Анализ системы (15) показывает, что она в общем случае не допускает простого аналитического решения.

Заключение

В рамках исследования фазовых переходов в сплавах Гейслера с использованием феноменологической теории Ландау выявлены сложные взаимодействия между магнитными и структурными подсистемами. Введение инвариантов 3-го и 5-го порядков позволило углубить понимание механизмов фазовых переходов. Аналитические методы, примененные в данном исследовании, продемонстрировали, что поведение системы существенно зависит от температурных условий и параметров взаимодействия.

1. *I.S. Aranson, V.A. Kalatsky, V.M. Vinokur*, Phys. Rev. Lett. **85**, 118 (2000).
2. *J. Rosam, P.K. Jimack, A.M. Mullis*, Phys. Rev. **E79**, 030601(R) (2009).
3. *A. Choudhury, B. Nestler*, Phys. Rev. **E85**, 021602 (2012).
4. *Л.Д. Ландау*, Собрание трудов. Том 1, Е.М. Лифшиц (ред.), Наука, Москва (1969), с. 234–262.
5. *В.Д. Гинзбург*, ЖЭТФ **15**, 739 (1945).
6. *В.Л. Инденбом*, Кристаллография **5**, 115 (1960).
7. *J. Holakovsky*, Phys. Status Soidi **B56**, 615 (1975).
8. *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).
9. *Л.С. Метлов, Е.Д. Дахно, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, Журнал радиоэлектроники № 9, 1684 (2022).

L.S. Metlov, E.D. Dakhno

INTERACTION OF THE STRUCTURAL SUBSYSTEM AND THE MAGNETIC ONE IN THERMODYNAMIC SYSTEMS OF HEUSLER ALLOYS AT VARIED CONTRIBUTION OF THE MIXED INVARIANTS OF THE 3-rd AND 5-th ORDER

Within the frameworks of the Landau theory of phase transitions in the general case, the equilibrium conditions for the thermodynamic systems of the Heusler alloys in high- and low-symmetrical structural states are analyzed with respect to the selected potential of interaction of the structural subsystem and the magnetic one.

Keywords: Landau theory of phase transitions, thermodynamics, phase transitions, Heusler alloys

PACS: 77.80.Bh, 84.30.Ng

Ю.И. Непочатых¹, В.Н. Варюхин¹, В.В. Коледов², В.Г. Шавров²

ИНДУЦИРОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГАДОЛИНИИ

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

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 23 октября 2024 года

С целью сужения ширины петли гистерезиса при миллисекундных магнитных колебаниях исследованы образцы поликристаллического гадолиния в комбинации постоянного поля с напряженностью до 3 кОе и переменных полей с частотой до 14 МГц. В области внешних параметров, где выявлен инверсный ход зависимости магнитной проницаемости от температуры, проведены более детальные эксперименты. В полях подмагничивания, меньших 100 Ое, вблизи температуры Кюри обнаружена порождаемая процессами в гадолинии низкочастотная автомодуляция действующего на образец малого высокочастотного сигнала. Ее возбуждение объясняется возможностью возникновения скачкообразных автоколебаний намагниченности гадолиния в определенных значениях полей и других параметров, обеспечивающих нужное для этого сужение петли гистерезиса.

Ключевые слова: гадолиний, магнитные фазовые переходы, магнитокалорический эффект, автоколебания

Введение

Динамика магнитокалорического эффекта (МКЭ) вызывает растущий интерес [1,2] ввиду широких перспектив его практического применения. В ферромагнетиках, в том числе в материалах с большими значениями МКЭ, с ростом температуры вблизи точки Кюри вопреки уменьшению намагниченности наблюдается повышение магнитной проницаемости, обусловленное ослаблением воздействия магнитной анизотропии и магнитострикции, снижением противодействия смещению доменных границ и повороту намагниченности под влиянием внешнего поля. Вследствие этого можно предполагать формирование условий сужения петель гистерезиса в переменных магнитных полях.

Для уменьшения негативного влияния магнитной вязкости при подмагничивании на частотах до 10 кГц применяется подмагничивание с частотой более 100 кГц, с которым в технике магнитной записи становится достижимым необходимое уменьшение ширины петли гистерезиса. Таким же образом может быть использован пробный высокочастотный (ВЧ) сигнал авто-

дина, применяемый для измерений магнитных характеристик [3]. Цель данной работы – поиск возможных параметров исследуемых образцов и техники внешнего воздействия на них вблизи температуры максимума МКЭ для максимального уменьшения ширины частной петли гистерезиса в гадолинии и снижения вредного тепловыделения, связанного с шириной петли.

1. Образцы и методика измерений

Образцы поликристаллического гадолиния чистотой не хуже 99.9% были вырезаны из пластины толщиной 0.4 mm. Образец № 1 имел размеры 4 × 34 mm, образец № 2 – размеры 0.5 × 4 mm. Использовали в основном измерительную установку с автодином. К ее плоской спиральной катушке индуктивности [3,4], создающей ВЧ-поле 0.01–0.02 Oe, был прижат образец № 2. Измерения проводили в выбранных стабильных полях H с низкочастотной (НЧ) модуляцией:

$$\delta H = H_{LF} \sin(\omega t + \varphi),$$

где H_{LF} – амплитуда 1–2 Oe поля модуляции, φ – ее фаза, ω – частота.

Для построения зависимостей от температуры при плавном нагреве или охлаждении образца регистрировали одновременно изменения частоты автодина, предустановленной в диапазоне 4–14 MHz, и результатов влияния НЧ-модуляции поля на параметры амплитуды A ВЧ-сигнала автодина, измеряемые при его детектировании. Через интервалы в десятые доли секунды фиксировали параметры изменения $\delta A(H, \delta H, T)$:

1) значения средних за полупериод π/ω величин компонент α и β , синхронных с НЧ-модуляцией, сдвинутых в приемнике по фазе φ на 90° , а также значения вычисленного модуля

$$A_{LFS} = |\delta A| = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$$

и сдвига его фазы $\varphi = \arctg(\alpha/\beta)$ относительно предустановленного $\varphi_0 = 0$;

2) значения глубины A_{LF} модуляции амплитуды автодина в диапазоне от 200 Hz до 3 kHz, выделенные диодным детектором, позволяющие по разности $A_{LF} - A_{LFS}$ выявить и НЧ-магнитные колебания в образце, не связанные с внешней модуляцией поля.

Образец № 1 исследовали на этой же установке в цилиндрической ВЧ-катушке индуктивности, а также с помощью измерительного трансформатора в отдельных измерениях для прямого получения зависимости НЧ-проницаемости от температуры с синхронным детектированием компонент его выходного напряжения, описанным выше. Многопараметровые измерения применены для расширения средств обнаружения возможных эффектов и объяснения их результатов.

Постоянное поле электромагнита и переменные поля в процессе измерений были направлены вдоль длинных осей образцов. Температуру измеряли прижатой к образцу медь-константановой термопарой с точностью около ± 1 K. Изменения температуры гадолиния ограничивали в диапазоне 260–315 K.

2. Эксперимент

На рис. 1 для указанных величин полей приведены зависимости от температуры значений модуля НЧ-магнитной проницаемости $|\mu_{LF}(T)|$, вычисленных из компонент α и β выходного напряжения, синхронных с частотой 33 кГц питания измерительного трансформатора. Только в поле 27 Ое показаны изменения фазы $\varphi = \arctg(\alpha/\beta)$. В других полях фаза не изменялась на уровне чувствительности измерения, поэтому соответствующие им горизонтальные прямые не показаны.

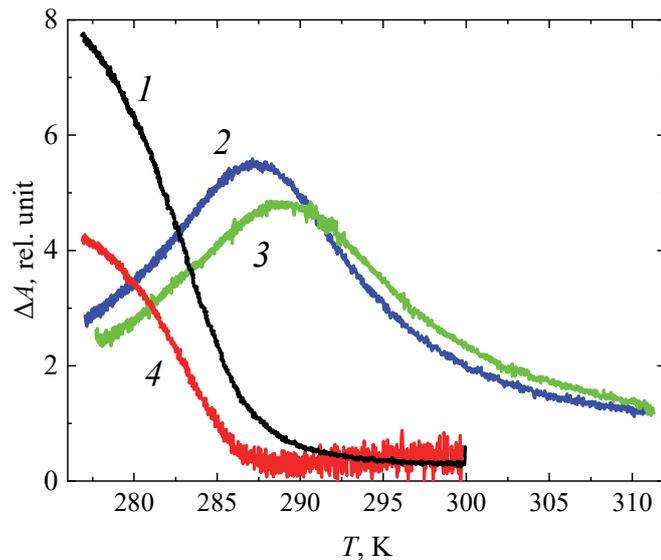


Рис. 1. Температурные зависимости модуля НЧ-магнитной проницаемости $|\mu_{LF}|$ при охлаждении образца № 1 в постоянных полях (1 – 27 Ое, 2 – 1.2 кОе, 3 – 1.9 кОе) и его фазы в поле 27 Ое (4)

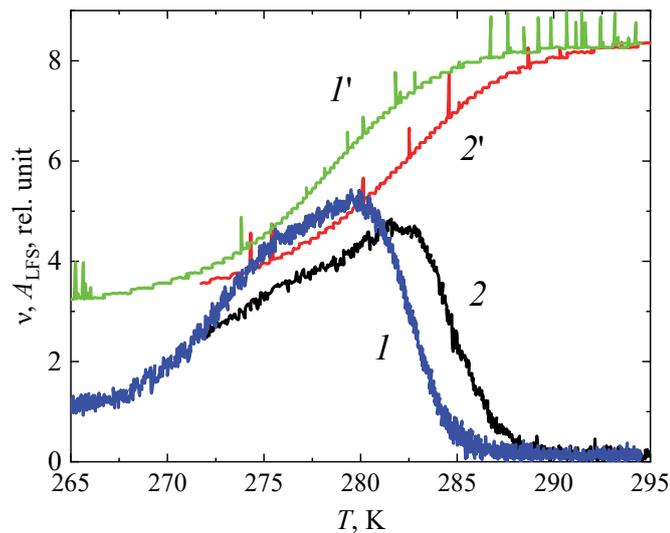


Рис. 2. Температурные зависимости частоты $\nu(T)$ автодина в диапазоне 6.0–6.1 МГц (кривые 1' и 2') и модуля отклика его амплитуды на модуляцию 330 Гц поля (кривые 1 и 2) при охлаждении образца № 1 в постоянных полях, Ое: 1, 1' – 27; 2, 2' – 100

Ход кривых 1 и 2 на рис. 2 отражает зависимость модуля производной амплитуды автодина $|\delta A / \delta H|$ от температуры. Результаты, представленные на рис. 1 и 2 (с некоторыми важными для нас дополнительными особенностями), соответствуют известным данным [1,5]. При увеличении внешнего поля они демонстрируют повышение температуры перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние, а также рост намагниченности при тех же значениях температуры.

Изменение магнитной проницаемости рассчитано по значениям частоты автодина [4] (рис. 3) по формуле, определенной в наших экспериментах в виде

$$\mu(T) = B \left[\nu^{-2}(T) - \nu^{-2}(T_{\max}) \right],$$

где B – постоянная измерительной ячейки установки, $\nu(T)$ – измеряемая зависимость частоты от температуры, $\nu(T_{\max})$ – частота автодина при максимальном значении температуры.

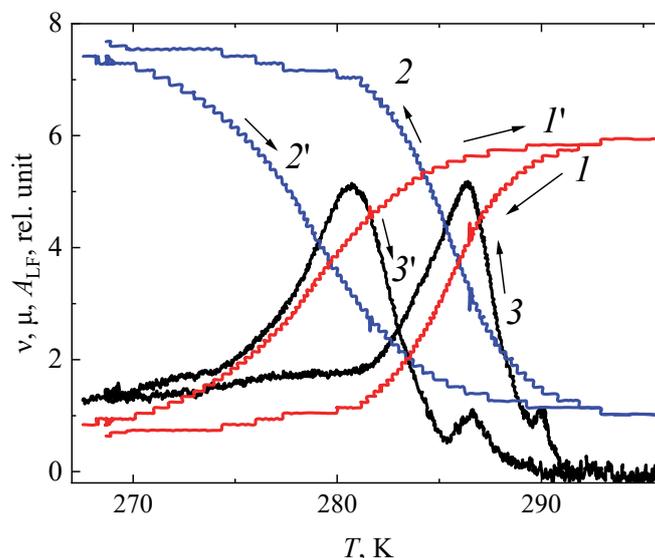


Рис. 3. Температурные зависимости частоты ν автодина (кривые 1 и 1'), магнитной проницаемости μ (2 и 2'), рассчитанной по значениям ν , и глубины НЧ-модуляции амплитуды автодина A_{LF} (3 и 3') в постоянном внешнем поле 6 Ое при охлаждении и нагреве образца № 2 гадолиния

Вычисленные значения $\mu(T)$ изменяются обратным образом от хода кривых 1' и 2' на рис. 2, показывая плавный спад по температуре вместо плавного роста $\nu(T)$, что позволяет для анализа зависимости $\mu(T)$ просто использовать $\nu(T)$. На рис. 3 проявляется аномалия всех зависимостей: крутые изменения кривых опережают подобные изменения по значениям температуры при инверсии нагрева–охлаждения. Зафиксированная в диапазоне 6–100 Ое аномалия хода кривых во всех парах кривых, полученных в наших экспериментах, максимальна в поле 30 ± 15 Ое. В широком диапазоне других значений поля 200–3000 Ое крутые изменения в каждой паре кривых запаздывают по значениям температуры (в отличие от рис. 3 наблюдается обычный гистерезис).

На рис. 3 обнаруживаются новые, по сравнению с рис. 2, пики НЧ-колебаний (меньшие по высоте на паре кривых 3 и 3') в области перехода гадолиния из ферро- в парамагнитное состояние. Только эти пики остаются в поле 27 Ое (пара кривых 3 и 4 на рис. 4) при уменьшенной до нуля внешней НЧ-модуляции поля с последующим обнулением синхронного отклика A_{LFS} . Данные пики отражают возникающую при соответствующих значениях полей и температуры самопроизвольную НЧ-модуляцию (автомодуляцию) амплитуды ВЧ-автодина. Появление автомодуляции при прохождении области температур ее возбуждения отображается на экране осциллографа картиной A_{LF} (рис. 5) в виде импульсов скачкообразного вида вместо линии минимального шума при других температурах.

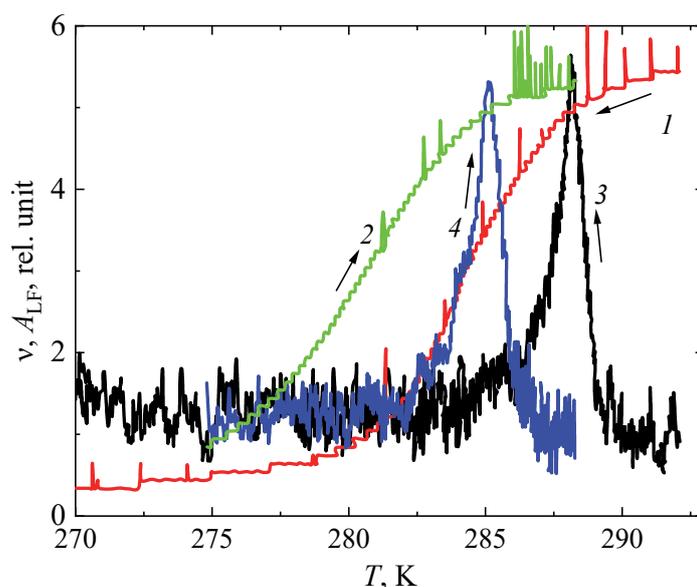


Рис. 4. Температурные зависимости частоты автодина (кривые 1, 2) и глубины НЧ-модуляции его амплитуды (кривые 3, 4) в постоянном внешнем поле 27 Ое при нагреве и охлаждении образца № 2

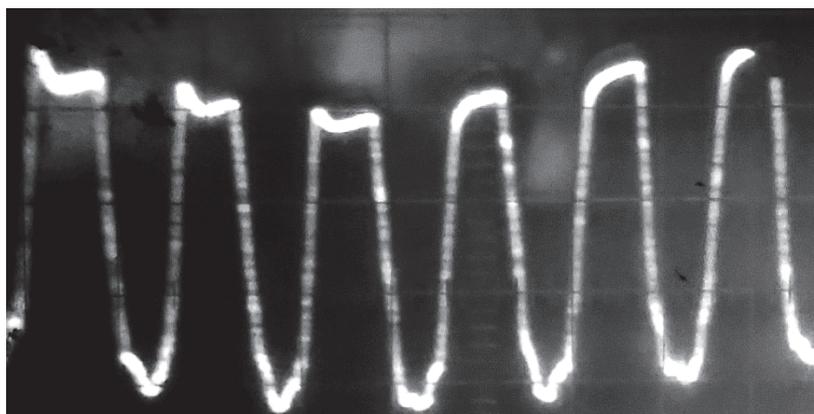


Рис. 5. Осциллограмма автоколебаний амплитуды автодина с образцом гадолиния во внешнем поле 27 Ое при температуре 287 К в процессе нагрева

Частота импульсов стабилизируется, и с нею синхронизируется развертка осциллографа только около значений температуры пиков кривых 3 и 4 на рис. 4, воспроизводящих изменение амплитуды этих импульсов. Частота импульсов в диапазоне 800–1500 Hz и их форма плавно изменяются при повышении–понижении температуры в области максимумов кривых 3 и 4.

3. Обсуждение

Эффекты инверсного поведения зависимости восприимчивости от температуры, подобные приведенным в наших исследованиях, наблюдались в обогащенных железом пленках железиттриевого граната (ЖИГ) [6]. В пленке ЖИГ также обнаружено [3] появление НЧ-колебаний намагниченности под действием только слабого (~ 0.01 Oe) ВЧ-поля в области перехода намагниченности в состояние насыщения при внешнем квазистатическом поле, направленном вдоль трудной оси намагничивания. Был сделан вывод о связи автоколебаний с наличием участка скачкообразного хода зависимости намагниченности от поля в области ориентационного фазового перехода [3,7,8].

Поскольку и в нашей работе с гадолинием автоколебания намагниченности возникают при аналогичных внешних действиях, можно сделать вывод о возможности формирования условий их генерации аналогично связанных с наличием участка скачкообразного хода зависимости намагниченности от поля и достаточно узкой для этого петли гистерезиса в пульсирующем поле. Возникновение модуляционной неустойчивости колебаний связано с наличием в гадолинии активной среды [9]. Она обеспечивается: установленными внешними действиями, усиленными близостью фазового перехода, продуцирующего минимальную магнитную вязкость; нелинейными зависимостями характеристик гадолиния от внешнего поля; магнитной проницаемостью, близкой к максимальной, с наиболее крутым ее изменением по температуре в определенном нами диапазоне малых значений внешнего поля. Последнее, как ранее показано в [5], демонстрируют на рис. 1 большие изменения кривой 1 модуля проницаемости и кривой 4 сдвига его фазы.

Заключение

Задача нахождения всех вероятных параметров материала и внешних воздействий на него для сужения его петли гистерезиса всегда актуальна. Ведущие к этому подобранные нами действия, индуцирующие появление автоколебаний намагниченности, чувствительны к изменению их параметров. Результат обнаруживается пока только при высокой разрешающей способности измерений с автодином на образце малого размера, обеспечивающем относительно более энергичное проникновение в его сечение ВЧ-поля при противодействии скин-эффекта. При определенных значениях внешнего поля, температуры и других параметров малое ВЧ-поле примененного облучения обеспечило значительное влияние на поведение намагниченности. Своим тонко регистрируемым изменением это ВЧ-поле также воспроизводило процесс трансформации намагниченности. Магнитные автоколебания в зоне больших значений МКЭ в гадолинии, в сравнении с аналогич-

ным эффектом в ЖИГ, интересны для дальнейших исследований в перспективе установления влияния индуцированных колебаний намагниченности на температуру образца.

Полученная информация об инверсном ходе зависимостей магнитной проницаемости гадолиния от температуры и возможности возбуждения регулярных скачков намагниченности может быть использована для определения условий сужения петли гистерезиса в пульсирующем поле и минимизации нежелательного выделения энергии в устройствах, использующих МКЭ.

1. *J. Döntgen, J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, D. Hägele*, Energy Technol. **6**, 1470 (2018).
2. *A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, Sh.K. Khizriev, A.M. Aliev, A.G. Varzaneh, P. Kameli*, J. Mater. Sci. **58** (20), 8503 (2023).
3. *Ю.И. Непочатых, В.В. Коледов, В.Г. Шавров*, Магнитные фазовые переходы: сборник трудов XIII международного семинара 17 сентября 2019 г., Махачкала (2019), с. 52.
4. *А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, В.И. Костюков*, ФТТ **57**, 2151 (2015).
5. *S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr.*, Phys. Rev. **B57**, 3478 (1998).
6. *N.I. Mezin, Yu.I. Nepochatykh, N.Yu. Starostyuk, S.V. Yampolskii*, J. Magn. Magn. Mater. **476**, 447 (2019).
7. *Д.И. Семенов, А.М. Шутый*, УФН **177**, 831 (2007).
8. *В.Г. Шавров, В.И. Щеглов*, Ферромагнитный резонанс в условиях ориентационного перехода, Физматлит, Москва (2018).
9. *А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин*, Нелинейные колебания, Физматлит, Москва (2002).

Yu.I. Nepochatykh, V.N. Varyukhin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov

EXCITATION OF SELF-OSCILLATIONS OF MAGNETIZATION IN POLYCRYSTALLINE GADOLINIUM

In order to narrow the hysteresis loop width at millisecond magnetic oscillations, the samples of polycrystalline gadolinium were studied in the constant field with an intensity of up to 3 kOe combined with alternating fields with a frequency of up to 14 MHz. Detailed experiments were carried out in the area of external parameters, where an inverse behavior of the magnetic permeability dependence on temperature was revealed. In magnetization fields of less than 100 Oe near the Curie temperature, low-frequency self-modulation of a small high-frequency signal acting on the sample was detected, that was generated by processes in gadolinium. Its excitation was explained by the possibility of occurrence of jump-like self-oscillations of gadolinium magnetization at certain values of fields and other parameters providing the necessary narrowing of the hysteresis loop.

Keywords: gadolinium, magnetic phase transitions, magnetocaloric effect, self-oscillations

Fig. 1. Temperature dependences of the change in the modulus of low-frequency magnetic permeability $|\mu_{LF}|$ in constant fields (1 – 27 Oe, 2 – 1.2 kOe, 3 – 1.9 kOe) and its phase in a field of 27 Oe (4) during cooling of sample № 1

Fig. 2. Temperature dependences of the change in the autodyne frequency $\nu(T)$ in the range of 6.0÷6.1 MHz (curves 1' and 2') and the modulus of its amplitude response to the modulation of the 330 Hz field (curves 1 and 2) during cooling of sample № 1 in constant fields of 1 – 27 Oe and 2 – 100 Oe

Fig. 3. Temperature dependences of the autodyne frequency ν (pair of curves 1 and 1'), calculated magnetic permeability μ (curves 2 and 2'), and the depth of low-frequency modulation of the autodyne amplitude A_{LF} (3 and 3') in a constant external field of 6 Oe during cooling and heating of gadolinium sample № 2

Fig. 4. Temperature dependences of changes in the autodyne frequency (pair of curves 1 and 2) and the depth of low-frequency modulation of its amplitude (pair 3 and 4) in a constant external field of 27 Oe during heating and cooling of sample № 2

Fig. 5. Oscillogram of self-oscillations of the autodyne amplitude with a gadolinium sample in an external field of 27 Oe at a temperature of 287 K during heating

PACS: 62.50.-p, 72.20.-i

Л.А. Сайпулаева¹, Ш.Б. Абдулвагидов¹, А.В. Тебеньков², С.Ф. Маренкин³

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В n -CdAs₂, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДАВЛЕНИЕМ: РЕНТГЕНОВСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

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

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

Статья поступила в редакцию 12 июля 2024 года

Исследовано электросопротивление R , коэффициент Холла R_H , термоЭДС S и поперечное магнетосопротивление MR монокристалла n -CdAs₂ под давлением до 50 GPa при комнатной температуре. Установлено, что барические зависимости электросопротивления и коэффициента Холла в гидростатических условиях являются следствием обратимого фазового перехода при $P = 5.5$ GPa, ранее наблюдавшегося в поликристаллическом n -CdAs₂ при более высоком (6 GPa) давлении. Обнаружено, что с повышением давления увеличивается и отрицательное баросопротивление, достигающее максимума в 8% при $H = 1$ Т. Установлен резкий рост отрицательного магнетосопротивления (ОМС) в области давлений, предшествующих структурным изменениям. С повышением давления термоЭДС понижается, тем не менее оставаясь выше значений, характерных для металлов, что присуще собственным полупроводникам. Обнаруженные свойства позволили впервые идентифицировать новый фазовый переход I рода, наблюдающийся в окрестности 35 GPa при компрессии и в области 20 GPa – при декомпрессии. Барический гистерезис шириной 15 GPa свидетельствует о наличии метастабильных состояний высокобарической фазы и сосуществовании низко- и высокобарической фаз в широком интервале давлений. Из рентгеноструктурных данных по резкому изменению межплоскостных расстояний при $P \approx 6$ GPa и $P \geq 20$ GPa установлено, что обнаруженные в барических зависимостях электросопротивления и коэффициента Холла фазовые переходы в CdAs₂ являются структурными фазовыми переходами I рода.

Ключевые слова: высокие давления, структурный фазовый переход, собственный полупроводник, электросопротивление, термоЭДС, отрицательное магнетосопротивление, отрицательное баросопротивление

Введение

В монографии [1] представлен детальный обзор методов синтеза и исследований физических свойств диарсенида кадмия. Нелегированные кристаллы CdAs₂, выращенные различными методами, всегда обладают n -типом прово-

димости. Концентрация носителей заряда в кристалле варьируется в зависимости от способа получения в диапазоне 10^{14} – 10^{16} cm^{-3} . Ширина запрещенной зоны $\varepsilon_g = 1.0$ – 1.4 eV (300 K). В связи с тем, что кристаллы n -CdAs₂ отличаются значительной анизотропией, их характеристики рассматриваются в зависимости от ориентации кристалла. Выделяют два направления значительной анизотропии в кристалле – вдоль осей a и c (рис. 1).

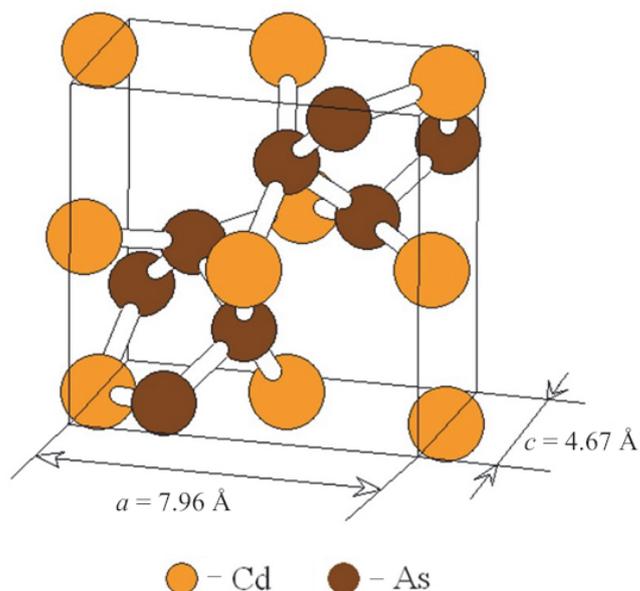


Рис. 1. Кристаллическая структура CdAs₂ [1]

Исследования электрических свойств поликристаллических n -CdAs₂ ($n = 1.85 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) проводились при квазигидростатическом давлении. В работе [2] установлено, что с ростом давления сопротивление поликристаллов n -CdAs₂ падает и вблизи 5 GPa наблюдается пик, интерпретированный как фазовый переход. Авторы [3] обнаружили фазовый переход при $P \approx 6$ GPa и температуре 25°C. Известно, что наиболее достоверные результаты дают эксперименты с монокристаллическими образцами, поэтому настоящая статья посвящена свойствам монокристалла n -CdAs₂.

Монокристаллы были получены методом направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена [4]. На ориентированных образцах n -CdAs₂ с концентрацией собственных носителей $n = 3 \cdot 10^{14}$ – $4 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} измерены удельное электросопротивление и эффект Холла при гидростатическом давлении до 9 GPa [5–8]. Кинетика фазового превращения рассмотрена в однородном внешнем магнитном поле при отсутствии релаксации внутренних напряжений, при этом подробно определены характеристические точки, параметры фазового перехода и динамика изменения фазового состава. Анализ зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла от гидростатического давления при комнатной температуре указывает на наличие в n -CdAs₂ фазового перехода при $P = 5.5$ GPa, однако структура новой фазы, формируемая при данном давлении, не была выявлена. Известно

лишь, что она полностью обратима при снятии давления. Это позволило продолжить исследования при более высоких давлениях.

Барические зависимости удельного электросопротивления $\rho(P)$ и коэффициента Холла $R_H(P)$ монокристаллов n -CdAs₂, ориентированных по кристаллографическим направлениям [100] и [001], наводят на мысль, что максимумы при $P = 1.8$ и 3 GPa связаны с особенностями зонной структуры n -CdAs₂, в запрещенной зоне которого имеются один мелкий ($\text{Cd}_i \rightarrow \text{Cd}_i^+ + e, \varepsilon_{1c} \leq 0.02$ eV) и два глубоких донорных уровня ($\text{Cd}_i^+ \rightarrow \text{Cd}_i^{++} + e, \varepsilon_{3c} \approx 0.42$ eV, $V_{\text{As}} \rightarrow V_{\text{As}}^+ + e, \varepsilon_{2c} \leq 0.26$ eV). Индекс «с» означает, что энергия отсчитывается от дна зоны проводимости. Максимум при $P = 5.5$ GPa идентифицирован как структурный фазовый переход. При сбросе давления на барических зависимостях $\rho(P)$ и $R_H(P)$ обнаруживается значительный гистерезис, а также наблюдается фазовый переход при $P = 3.6$ GPa.

Совпадение значений начальных точек зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ при подъеме давления со значениями конечных точек этих кривых при сбросе давления свидетельствует об обратимости фазового превращения и об отсутствии диссоциации, изменения фазового состава и количества структурных дефектов в исследованных монокристаллических образцах. Это свидетельствует об их более высоком качестве в сравнении с их поликристаллическими аналогами. Величины концентраций и подвижностей до и после фазового превращения позволяют сделать вывод о том, что при 5.5 GPa в n -CdAs₂ происходит фазовый переход. Отсутствие рентгеноструктурных исследований при высоких давлениях не дает возможности более определенно судить о фазовом превращении в CdAs₂, поэтому дальнейшие измерения были продолжены в камере высокого давления (КВД) типа закругленный конус–плоскость.

В работе рассмотрены результаты измерений электросопротивления, термоЭДС и магнетосопротивления диарсенида кадмия при давлениях от 15 до 50 GPa. Наряду с электросопротивлением и постоянной Холла, характеризующей тип и концентрацию носителей заряда, весьма информативно исследование магнетосопротивления, величина и знак которого определяются подвижностями носителей заряда. Целью было выявление влияния давления на электрофизические и рентгеноструктурные свойства монокристалла n -CdAs₂ для уточнения положения известных (при $P < 15$ GPa) и установления новых барических фазовых переходов.

1. Образцы и методика эксперимента

Образцы n -CdAs₂ были получены и аттестованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН [4]. Давление до 50 GPa создавали в КВД с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками и служат контактами при измерении электрических свойств образцов, помещенных в камеру [9]. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в работах [9–11]. Измерения термоЭДС проводили при постепенном увеличении давления от 16 до

50 GPa через определенные барические интервалы. Перед тем, как осуществить измерение, образец выдерживали некоторое время при каждом значении растущего сжатия, а затем – при последующем постепенном снижении давления до исходного значения.

Рентгеноструктурный анализ проводили в КВД с алмазными наковальнями и окнами для ввода и вывода рентгеновского излучения (рис. 2). В качестве гasketы использовали рениевую фольгу. Давление передавалось посредством жидкого аргона. Давление в камере оценивали по сдвигу линии люминесценции рубина. Для съемки использовали излучение K_{α_1} -молибдена. Эксперимент проводили только при увеличении нагрузки, так как обратный ход затруднен тем, что возможна разгерметизация рабочего объема из-за необратимой деформации гasketы. Эти исследования осуществляли в университете города Байройт (Германия).

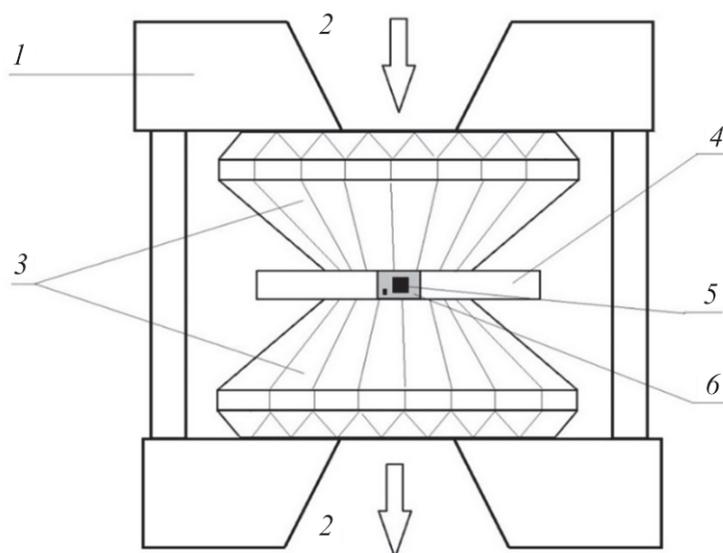


Рис. 2. Камера высокого давления с алмазными наковальнями для рентгеноструктурных исследований: 1 – корпус камеры, 2 – входные и выходные окна для рентгеновского излучения, 3 – алмазные наковальни, 4 – гasketа из рениевой фольги, 5 – образец, 6 – среда, передающая давление

2. Результаты эксперимента

На рис. 3 представлен рентгенофазовый анализ образца n -CdAs₂, исследованного нами в КВД с алмазными наковальнями при атмосферном давлении. Следует отметить, что на дифрактограмме четко видны рефлексыв исходной тетрагональной фазы и пики, принадлежащие рениевой гasketе. При всех исследованных давлениях рениевые пики хорошо совпадают с параметром a кристаллической структуры рения. Известно, что кристаллическая структура Re гексагональная, плотноупакованная с параметрами решетки $a = 2.761 \text{ \AA}$, $c = 4.456 \text{ \AA}$, $c/a = 1.614$.

Следует отметить, что рений как кристаллически плотноупакованный не изменяет параметров решетки даже при самых высоких давлениях, ввиду чего исключались протечки передающей давление жидкости (Ar), а резуль-

таты исследований соответствуют тем давлениям, при которых они проводились. При атмосферном давлении CdAs₂ имеет тетрагональную кристаллическую решетку D₄¹⁰ с группой симметрии I4₁22 и постоянными решетки $a = 7.96 \text{ \AA}$, $c = 4.67 \text{ \AA}$ ($c/a = 0.59$); элементарная ячейка содержит четыре молекулы CdAs₂. Плотность образца 5.8 g/cm³.

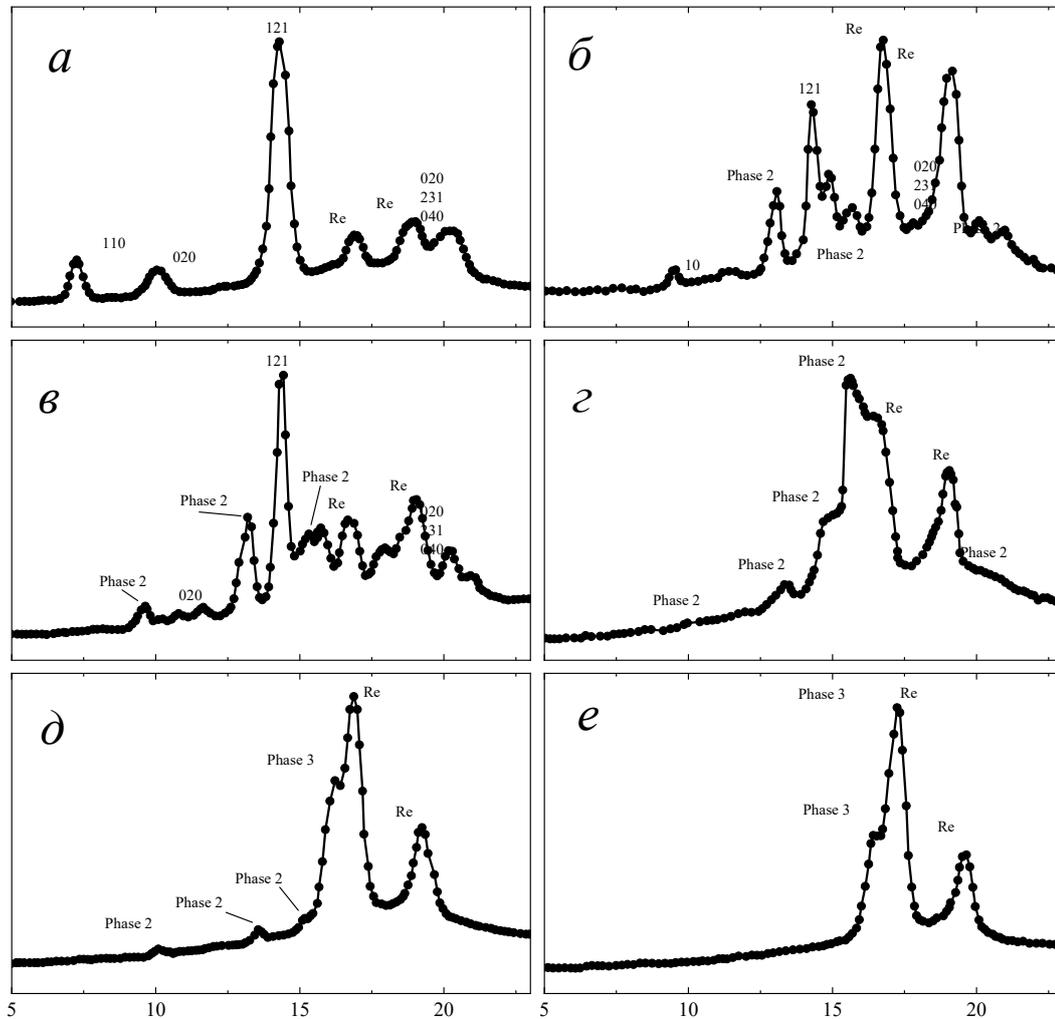


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ монокристалла *n*-CdAs₂ в КВД с алмазными накопальниками при атмосферном давлении (*a*) и давлениях, GPa: *б* – 6, *в* – 9.75, *г* – 19.1, *д* – 32.1, *е* – 44.8

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что предсказанный по электрическим свойствам фазовый переход происходит при 6.0 GPa – появилась так называемая фаза 2 (рис. 3,*б*). Таким образом, аномальные изменения электрических свойств при 5.5 GPa соответствуют структурному фазовому переходу I рода.

С целью изучения поведения параметров *R*, *MR* и *S* исследования *n*-CdAs₂ продолжены при квазигидростатических давлениях. На рис. 4 приведена барическая зависимость сопротивления в полулогарифмических координатах при комнатной температуре. Данная зависимость обнаруживает, что *n*-CdAs₂

переходит в низкоомное состояние при давлении порядка 25–30 GPa. В этом диапазоне во 2-м цикле компрессии–декомпрессии отчетливо проявляется гистерезис электросопротивления шириной 20 GPa. Первый цикл компрессии–декомпрессии иллюстрирует лишь процесс улучшения механических свойств вследствие компактирования образца, в результате чего во 2-м цикле данные стабилизируются, т.е. становятся воспроизводимыми.

При 1-м цикле компрессии выделяются три почти линейных участка, GPa: 16–28, 30–38 и 42–50. При декомпрессии выделяются такие же участки, но только с другими протяженностями, обусловленными гистерезисом, GPa: 16–22, 22–38 и 38–50. Гистерезис по давлению связан с тем, что данный структурный фазовый переход является фазовым переходом I рода, которому присущи метастабильные состояния в режиме декомпрессии. Это значит, что элементарные ячейки образующих сингоний имеют различные объемы. При 2-м цикле приложения давления качественно повторяется ход 1-го цикла, за исключением небольшого смещения давления. Итак, в интервале гидростатических (0–9 GPa) и квазигидростатических (16–50 GPa) давлений *n*-CdAs₂ испытывает три полностью обратимые гистерезисные структурные превращения.

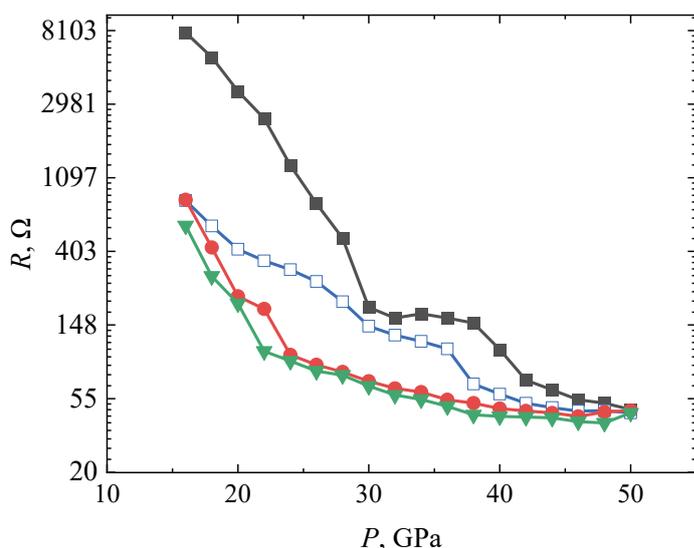


Рис. 4. Зависимость сопротивления *n*-CdAs₂ от давления: ■ и □ – компрессия соответственно при 1-м и 2-м циклах нагружения; ● и ▼ – декомпрессия соответственно при 1-м и 2-м циклах

Приложение поперечного магнитного поля $H = 1$ Т приводит к постепенному переходу образца в низкоомное состояние в интервале давлений 35–40 GPa (рис. 5), в котором наблюдается ОМС. После снятия давления сопротивление образцов не возвращается к первоначальному значению, что свидетельствует о необратимых структурных изменениях. Максимальное ОМС, достигающее 15%, наблюдается в области 35–40 GPa, а затем быстро уменьшается, поскольку отрицательный эффект сменяется положительным. Резкое увеличение ОМС наблюдается в интервале давлений, предшествующих структурным изменениям.

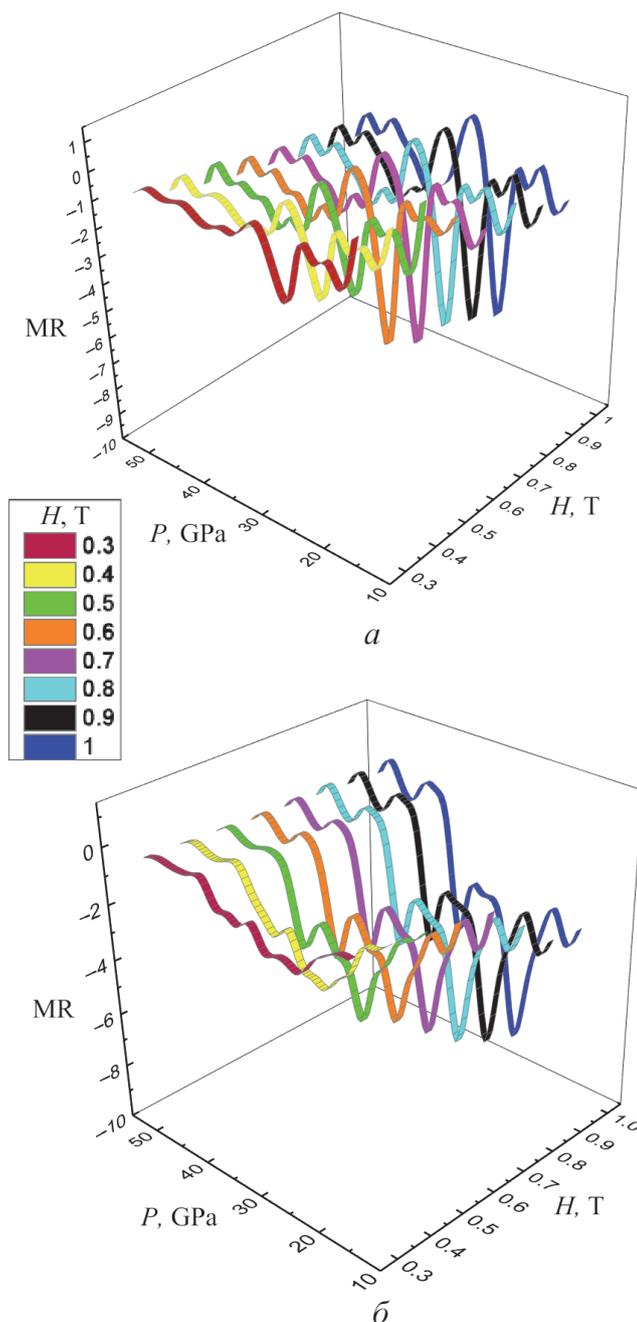


Рис. 5. Барические зависимости магнетосопротивления n -CdAs₂: a , b – соответственно 1-й и 2-й циклы увеличения давления

Первый минимум при 26 GPa соответствует 8% ОМС. Второй более размытый минимум с величиной ОМС 4% расположен в интервале давлений 34 – 40 GPa. При 2-м цикле (рис. 5, b) оба минимума сохраняются, но изменяется их форма. Первый минимум при 26 GPa становится более широким, а его глубина увеличивается до 9%. Второй минимум локализуется и переходит в диапазон более низких давлений с величиной, углубившейся до 6%. Примечательно, что бароциклирование не влияет на величину 1-го минимума, и только 2-й минимум смещается в сторону более низких давлений.

На рис. 6 представлены кривые зависимостей термоЭДС n -CdAs₂ от 1-го и 2-го циклов нагружения. Видно, что в обоих случаях термоЭДС уменьшается с ростом давления, причем при 1-м сжатии S падает от 130 до ~ 25 $\mu\text{V/K}$, а при повторном – от ~ 100 до ~ 20 $\mu\text{V/K}$. Такое поведение S объясняется тем, что давление вызывает вырождение образца. Уменьшение же S с ростом давления можно объяснить тем, что при повторном сжатии образца вследствие гистерезиса процесс восстановления первоначального состояния происходит при более высоком давлении.

В начале цикла (при давлении до 30 GPa) имеет место монотонное, квазилинейное падение термоЭДС n -CdAs₂. Начиная с давления 30 GPa наклон кривой резко изменяется – барическая зависимость S преобразуется из линейной в экспоненциальную. Величина S снижается от 240 $\mu\text{V/K}$ при 34 GPa до 50 $\mu\text{V/K}$ при 50 GPa, что, по-видимому, связано с влиянием давления на зонную структуру диарсенида кадмия. Это приводит к уменьшению энергетического зазора и росту проводимости. На 2-м цикле нагружения также наблюдается гистерезис (рис. 6, кривая 2), но петля значительно меньше по ширине и имеет минимальную разницу между начальным и конечным значениями термоЭДС при давлении 16 GPa. Подобное явление наблюдалось и на барических зависимостях электросопротивления для первых двух циклов нагружения.

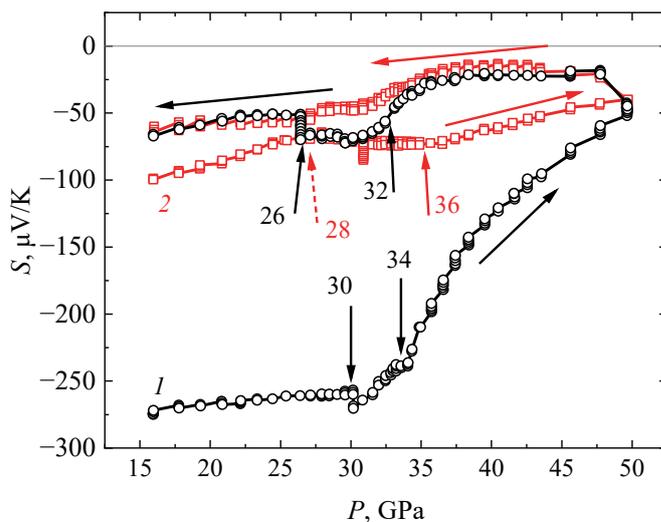


Рис. 6. Зависимости термоЭДС n -CdAs₂ от давления: 1, 2 – соответственно 1-й и 2-й циклы нагружения

При всех прикладываемых давлениях величина S отрицательна, из чего можно сделать вывод, что электроны являются доминирующими носителями заряда. Снижение давления с разным поведением S осуществляется также в трех диапазонах, GPa: 50–32, 32–26 и 26–16. Величина термоЭДС изменяется не столь существенно, как при 1-м цикле нагружения, и возрастает только до значений 60 mV/K .

Как и во всех предыдущих методах исследований, наблюдается тенденция к смещению давлений переходов в область более низких значений при декомпрессии. Это свидетельствует о том, что фазовый структурный переход является переходом I рода. На 2-м цикле повышения и снижения давления выделение

трех барических участков усложняется. Зависимость становится более гладкой во всем диапазоне давлений, границы переходов наблюдаются при давлениях 28 и 36 GPa и прекращают изменяться при последующем циклировании. Значения термоЭДС при дальнейших циклах изменяются в среднем на 50 $\mu\text{V/K}$ во всем диапазоне давлений. Чтобы однозначно связать наблюдаемые явления с фазовыми переходами, были проведены рентгеноструктурные исследования $n\text{-CdAs}_2$ при 9.75, 19.1, 32.1 и 44.8 GPa (см. рис. 3).

Из рис. 3 видно, что фазовый переход, предсказанный в [2] по электрическим свойствам, произошел при 6 GPa. При давлении 9.75 GPa значительная доля исходной тетрагональной фазы всё еще существует (см. рис. 3,в). Новая фаза не идентифицирована, ее пики обозначены как фаза 2. Пики исходной тетрагональной фазы при давлении 19.1 GPa отсутствуют (см. рис. 3,з), соответствующие изменения заметны и в межплоскостных расстояниях. При 9.75 GPa отсутствие исходной тетрагональной фазы видно из отсутствия данных для плоскостей $hkl = 110$ и 020 – остается только пик для плоскости 020 , исчезающий, однако, при 19.1 GPa (таблица). При давлении 32.1 GPa кроме пиков фазы 2 на рентгенограмме появляется новый пик с высокой интенсивностью, который относится не к барической фазе 2 (рис. 3,д), а к новой фазе 3, индуцированной этим давлением. При 44.8 GPa образование данной фазы заканчивается. Тем самым можно констатировать, что при давлениях в интервале 32.1–44.8 GPa фаза 2 превращается в фазу 3.

Таблица

Межплоскостные расстояния в кристаллической решетке CdAs_2 при давлениях до 50 GPa, рассчитанные по рентгеноструктурным данным по формуле Вульфа–Брэгга ($n\lambda = 2d\sin\theta$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $n = 1$)

P , GPa	hkl	d , \AA	hkl	d , \AA	hkl	d , \AA	hkl	d , \AA	
0	110	6.10	020	4.40	121	3.12	Re	2.64	2.37
6	фаза 2	6.10	3.43	3.01	2.86	–	–	–	–
	110	5.69	020	4.26	121	3.14	Re	2.70	–
9.75	фаза 2	4.62	3.37	2.91	121	3.10		2.68	2.35
19.1		4.43	3.32	3.03	2.86	2.21		2.69	2.36
32.1		4.40	3.28	2.95	фаза 3	2.75		2.65	2.33
44.8		фаза 3	2.71	–	–	–		2.77	2.30

Как видно из таблицы, межплоскостные расстояния монотонно сокращаются по мере роста давления, исключая область структурного перехода в диапазоне давлений 32.1–44.8 GPa, где они (надо полагать, и параметры решетки) резко и качественно изменяются: остается единственный пик, соответствующий фазе 3. Пики же фазы 2, а следовательно, и соответствующие ей межплоскостные расстояния не детектируются, что свидетельствует о кардинальном изменении симметрии структуры диарсенида кадмия и объема его элементарной ячейки до и после перехода. Это означает, что реализуется структурный фазовый переход I рода.

Совпадение межплоскостного расстояния фазы 3 с параметром решетки рения, по-видимому, свидетельствует, что в CdAs_2 гипербарической фазой является гексагональная кристаллическая структура типа Fe_2P (группа сим-

метрии $P\bar{6}2m$). Однако чтобы достоверно установить тип гипербарической структуры, необходимо развить метод рентгеноструктурных исследований при высоком давлении с тем, чтобы они давали полный набор межплоскостных расстояний, необходимый для восстановления симметрии и параметров кристаллических решеток как фазы 2, так и фазы 3.

3. Обсуждение результатов

Обратимся к анализу полученных результатов. Обнаруженный по аномальному поведению зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ в гидростатических условиях фазовый переход металл–изолятор при 5.5 GPa обусловлен структурными изменениями в n -CdAs₂. В интервале давлений 16–50 GPa $R(P)$ испытывает два структурных изменения. Значения термоЭДС после нескольких бароциклов позволяют утверждать о двух обратимых структурных фазовых переходах в интервалах давлений 16–50, 28–30 и 34–36 GPa, которые можно сопоставить с интервалами монотонных и резких изменений межплоскостных расстояний (таблица). С увеличением давления наблюдается ОМС, максимальная величина которого в 8% достигается при $H = 1$ Т.

Основные экспериментальные данные ОМС для n -CdAs₂ были ранее получены при низких температурах [12–15] и проанализированы в соответствии с моделью Тояцавы [16] и с теорией [17]. Согласно [16] между локализованными спинами электронов и электронами проводимости возможно обменное взаимодействие. Во внешнем магнитном поле происходит ориентация спинов по полю, при этом доля таких спинов возрастает с увеличением поля и уменьшением температуры. Сравнение результатов расчета [16] и нашего эксперимента показывает, что в рамках данной модели наш эксперимент неоднозначен. Для согласования этих результатов приходится предполагать наличие большого количества гигантских по величине локализованных магнитных моментов. Принципиально новая возможность объяснения ОМС открывается с изучением влияния магнитного поля на квантовые поправки к кинетическим коэффициентам слабо разупорядоченных электронных систем [17]. Согласно этой теории, ОМС n -CdAs₂ рассмотрено в прыжковом режиме с переменной длиной прыжка вблизи перехода металл–неметалл [17] и проанализировано путем подгонки теоретической модели [16] к экспериментальным данным. Из полученных в настоящей работе результатов измерений магнетосопротивления фазы высокого давления однозначно определить природу ОМС пока сложно.

Выводы

Предсказанный ранее по исследованиям зависимостей $\rho(P)$ и $R_H(P)$ фазовый переход при $P = 5.5$ GPa в поликристаллах n -CdAs₂ подтвержден рентгеноструктурными исследованиями монокристаллического n -CdAs₂ при $P = 6.0$ GPa. Также выявлена область давления $P \geq 20$ GPa вероятного структурного перехода. Основные экспериментальные значения магнетосопротивления находятся в отрицательной области и варьируются от десятых долей процента до 9%. С ростом давления термоЭДС падает, но остается выше значений, характерных для металлов. Это присуще собственным полупро-

водникам, когда концентрации электронов и дырок выравниваются и дырочный ток становится равен электронному, однако подвижность электронов выше, чем у дырок, и термоЭДС остается ненулевой и отрицательной.

При 6 GPa появляются структурные пики, соответствующие фазе 2. После нескольких циклов компрессии–декомпрессии четко выявлено резкое увеличение ОМС при давлениях, предшествующих структурным изменениям. Согласно рентгеноструктурным исследованиям в области высоких давлений выделяются два структурных фазовых перехода CdAs₂: при $P \approx 6$ GPa, когда возникает фаза 2, и при $P \geq 20$ GPa, когда фаза 2 полостью превращается в фазу 3 при постепенной компрессии до 44.8 GPa (см. таблицу). Образование новой фазы в таком протяженном диапазоне давлений означает существование метастабильного структурного состояния в CdAs₂, а именно фазы 2 от 20 до 48 GPa.

Таким образом, результаты рентгеноструктурных исследований позволили выяснить причину гистерезиса, наблюдаемого в электрофизических свойствах, который наиболее отчетливо виден в электросопротивлении CdAs₂ во 2-м цикле компрессии–декомпрессии (см. рис. 5). Наше исследование свидетельствует о важности рентгеновских измерений при высоких давлениях с целью установления индуцированных давлением кристаллических структур и их метастабильных состояний, а также о необходимости совершенствования КВД, что позволит детектировать больше рефлексов от рентгеновского луча, выходящего из кристалла, находящегося в камере.

Работа частично проводилась в рамках Государственного задания в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

1. С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан, Фосфиды, арсениды цинка и кадмия, А.Н. Вараксин, Минск (2010), с. 3.
2. В.Б. Шипило, Е.М. Пльшевский, И.М. Бельский, Физика газовых и твердофазных давлений, Наука, Москва (1978).
3. J.V. Clark, C.W.F.T. Pistorius, High Temp High Press **5**, 319 (1973).
4. С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов, Неорган. материалы **33**, 1439 (1997).
5. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 405 (2001).
6. A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin, High. Press. Res. **22**, 181 (2002).
7. А.Ю. Моллаев, И.К. Камилов, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, Р.Г. Джамамедов, С.Ф. Маренкин, А.Н. Бабушкин, ЖНХ **54**, 122 (2009).
8. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, С.Ф. Маренкин, А.Н. Бабушкин, ФТП **43**, 730 (2009).
9. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temp High Press **6**, 499 (1974).
10. A.N. Babushkin, High Press. Res. **6**, 349 (1992).
11. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov, J. Phys. Condens. Matter **5**, 8659 (1993).
12. Е. Жданович, К.Г. Лусунов, Письма в ЖЭТФ **51**, 207 (1990).
13. D.E. Khmel'nitzkii, A.L. Larkin, Solid State Commun. **39**, 1069 (1981).

14. A.A. Oubraham, G. Biskupski, E. Zdanowicz, Solid State Commun. **77**, 5 (1991).
15. E. Żdanowicz, W. Wojciechowski, J. Misiewicz, K.G. Lisunov, Mater. Sci. Eng. **B26**, 19 (1994).
16. J. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 986 (1962).
17. B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, D.E. Khmel'nitskii, JETP Lett. **36**, 195 (1982).

L.A. Saypulaeva, Sh.B. Abdulvagidov, A.V. Tebenkov, S.F. Marenkin

PRESSURE-INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN n -CdAs₂: X-RAY ANALYSIS AND PHYSICAL PROPERTIES

Electric resistance R , Hall coefficient R_H , thermo-EMF S and transversal magnetic resistance MR are studied in single-crystal n -CdAs₂ under pressure up to 50 GPa at room temperature. It is found that baric dependences of electric resistance and Hall coefficient in hydrostatic conditions are consequences of the reversible phase transition at $P = 5.5$ GPa, that has been observed earlier in polycrystal n -CdAs₂ at a higher pressure (6 GPa). The rising pressure is associated with increased negative baric resistance that reaches maximum at 8% and $H = 1$ T. A sharp increase in the negative magnetic resistance (NMR) is registered in the pressure range preceding the structural changes. As the pressure increases, thermo-emf is reduced but it stays above the characteristic values for metals like in intrinsic semiconductors. The found features allow identification of a new first-order phase transition in the vicinity of 35 GPa under compression and near 20 GPa under decompression. Baric hysteresis of 15 GPa in width is an evidence of metastable states of the high-baric phase and the co-existence of low- and high-baric phases in a wide range of pressure. The X-ray data on a sharp change in the interplane distance at $P \approx 6$ GPa and $P \geq 20$ GPa demonstrate that being found in baric dependences of the electric resistance and Hall effect, the phase transitions in CdAs₂ are first-order phase transitions.

Keywords: high pressure, structural phase transition, intrinsic semiconductor, electric resistance, thermo-emf, negative magnetic resistance, negative baric resistance

Fig. 1. Crystal structure of CdAs₂ [1]

Fig. 2. High pressure chamber with diamond anvils for the X-ray structure analysis; 1 – case of the chamber, 2 – X-ray input and output windows, 3 – diamond anvils, 4 – gasket of rhenium foil, 5 – sample, 6 – pressure-propagation medium

Fig. 3. X-ray phase analysis of single-crystal n -CdAs₂ in the HPCh with diamond anvils at ambient pressure (a) and pressure, GPa: $b - 6$, $c - 9.75$, $d - 19.1$, $e - 32.1$, $f - 44.8$

Fig. 4. Pressure dependence of the n -CdAs₂ resistance: ■ and □ – compression in the course of the 1-st and the 2-nd cycle of loading, respectively; ● and ▼ – decompression in the course of the 1-st and the 2-nd cycle

Fig. 5. Baric dependences of magnetic resistance in n -CdAs₂: a , b – the 1-st and the 2-nd cycle of loading, respectively

Fig. 6. Pressure dependences of thermo-emf in n -CdAs₂: 1, 2 – the 1-st and the 2-nd cycle of loading, respectively

PACS: 07.60.-j, 06.20.Dk, 42.25.Ja

А.А. Тихий¹, И.В. Жихарев²

ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ УГЛОВ С ПОМОЩЬЮ НУЛЬ-ЭЛЛИПСОМЕТРА, ПОСТРОЕННОГО ПО СХЕМЕ PCSA

¹Луганский государственный педагогический университет

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

Статья поступила в редакцию 2 августа 2024 года

Рассмотрены два метода вычисления эллипсометрических углов на основании азимутов оптических элементов нуль-эллипсометра, построенного по схеме PCSA (поляризатор–компенсатор–образец–анализатор). Первый метод использует параметры компенсатора, определенные предварительно в ходе юстировки, а второй – вычисленные из результатов измерений образца. Экспериментально установлено, что при работе с образцами, дающими значительную диффузную составляющую в отраженном свете, лучшие результаты можно получать, применяя первый метод.

Ключевые слова: эллипсометрия, погрешность, диффузное рассеяние

Эллипсометрия – это высокочувствительный оптический метод измерений, позволяющий определять толщины и оптические параметры тонкопленочных покрытий как в целом, так и отдельно взятых слоев. Причем она является практически единственным оптическим методом, с помощью которого можно уверенно измерять толщины пленок менее половины длины волны зондирующего излучения. Эллипсометрия эффективна при исследовании и прозрачных, и поглощающих структур. В основе данного метода лежит регистрация изменения состояния поляризации света в результате его взаимодействия с исследуемой поверхностью. Это изменение характеризуется эллипсометрическими углами Ψ и Δ . Угол Ψ описывает изменение азимута восстановленной линейной поляризации отраженной волны, а угол Δ – изменение разности фаз p - и s -составляющих колебаний падающей и отраженной волн.

Однако эллипсометрические углы определяются в эксперименте косвенно – исходя из азимуты поляризационных оптических элементов и интенсивности света, прошедшего сквозь оптическую систему прибора. Существует большое количество конструкций эллипсометров и различных способов проведения эллипсометрического эксперимента [1–3].

В частности, для используемого нами многоуглового нуль-эллипсометра с фиксированным компенсатором (рисунок) [1] процедура измерений сводится к тому, что поляризатор и анализатор ориентируют таким образом, чтобы ре-

гистрируемый фотоприемником световой поток был минимален, после чего считывают показания с соответствующих угломерных устройств. Положение компенсатора в ходе измерения остается неизменным и составляет с плоскостью падения угол $+45^\circ$ или -45° . Отсчет азимутов поляризатора, анализатора и компенсатора ведется от плоскости падения против часовой стрелки, если смотреть навстречу распространяющемуся световому лучу.

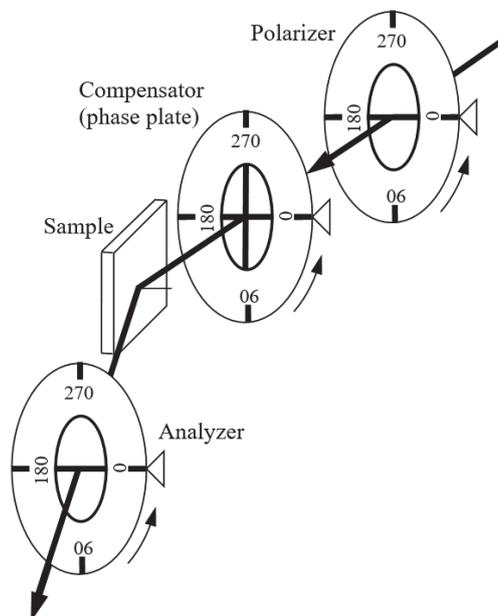


Рис. Оптическая схема PCSA-эллипсометра и направления отсчетов азимутов оптических элементов

Минимуму интенсивности света на выходе представленной оптической схемы соответствует 256 комбинаций азимутов ее элементов [1]. Но согласно методике Мак Крекина для достижения максимально возможной точности результатов достаточно провести лишь 16 измерений в четырех зонах, различающихся между собой положениями компенсатора и началом отсчета азимутов поляризатора (табл. 1). При этом для упрощения определения углов Ψ и Δ по азимутам поляризатора, компенсатора и анализатора вводятся три вспомогательные угловые величины p , a_p и a_s , значения которых при любых возможных отсчетах на шкалах поляризатора и анализатора (от 0 до 360°) изменяются в следующих пределах:

$$0 < |p| < 180^\circ, \quad 0 < |a_p|, |a_s| < 90^\circ.$$

Вычисление этих величин производится по азимутам поляризатора, компенсатора и анализатора в соответствии с выражениями, представленными в табл. 1 (графы 5–7). В ней приведены направление вращения и диапазон изменения отсчетов на шкалах поляризатора и анализатора (графы 3 и 4). Полученные значения p , a_p и a_s усредняются в каждой из зон, а затем между всеми зонами для \bar{p} , а также в зонах 1, 4 и 2, 3 соответственно для \bar{a}_p и \bar{a}_s .

Таблица 1

Зоны Мак Крекина

Зона	Компенсатор	Номер измерения	P	A	p	a_p	a_s
			deg				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	-45° (315°)	1	0-90-180	0-90	P	A	
		2	180-270-360	0-90	$P-180$	A	
		3	0-90-180	180-270	P	$A-180$	
		4	180-270-380	180-270	$P-180$	$A-180$	
2	+45°	5	90-0-270	0-90	$90-P$		A
		6	270-180-90	0-90	$270-P$		A
		7	90-0-270	180-270	$90-P$		$A-180$
		8	270-180-90	180-270	$270-P$		$A-180$
3	-45° (315°)	9	90-180-270	180-90	$P-90$		$180-A$
		10	270-0-90	180-90	$P-270$		$180-A$
		11	90-180-270	0-270	$P-90$		$360-A$
		12	270-0-90	0-270	$P-270$		$360-A$
4	+45°	13	180-90-0	180-90	$180-P$		$180-A$
		14	0-270-180	180-90	$360-P$		$180-A$
		15	180-90-0	0-270	$180-P$		$360-A$
		16	0-270-180	0-270	$360-P$		$360-A$

Если бы эллипсометрический компенсатор представлял собой совершенную четвертьволновую фазовую пластинку, то полученные во всех четырех зонах значения p , a_p и a_s не отличались бы друг от друга. Однако для несовершенной четвертьволновой пластинки только экспериментальные значения p во всех четырех зонах должны совпадать между собой, а $a_p \neq a_s$.

При исследовании незнакомой поверхности желательно производить все 16 измерений, однако для упрощения процедуры измерений можно выполнить только часть из них, несколько пожертвовав точностью.

Так как для решения обратной задачи эллипсометрии обычно требуется несколько пар значений эллипсометрических углов, полученных в различных условиях эксперимента (угол падения, показатель преломления иммерсионной среды, длина волны), процедуру измерений следует повторить, изменив условия эксперимента. Минимальное количество пар значений Ψ и Δ , необходимое для решения обратной задачи, определяется количеством искоемых параметров в выбранной модели поверхности.

Для вычисления значений Ψ и Δ можно применять параметры компенсатора, найденные предварительно или рассчитанные по результатам измерений образца. Так, согласно [1], если фазовый сдвиг компенсатора известен и находится в пределах $75^\circ < \delta_c < 100^\circ$, а анизотропия его коэффициента поглощения $0.9 < T < 1.1$, значения эллипсометрических углов могут быть вычислены по формулам

$$\Psi \approx \operatorname{arctg} \sqrt{\operatorname{tga}_p \operatorname{tg}(-a_s)}, \quad (1)$$

$$\Delta \approx \operatorname{arctg}(\sin \delta_c \operatorname{tg}(2\bar{p})). \quad (2)$$

Дополнительная погрешность, которая возникает при использовании этих выражений, составляет соответственно менее 0.001 и 0.01°.

Более точные выражения для Ψ и Δ имеют вид

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{T \sin \delta_c \sin(90^\circ - 2\bar{p})}{\cos^2(45^\circ - \bar{p}) - T^2 \sin^2(45^\circ - \bar{p})}, \quad (3)$$

$$\pm \frac{\operatorname{tg} \Psi}{\operatorname{tg} A_0} = \sqrt{\frac{\cos^2(45^\circ - \bar{p}) + T^2 \sin^2(45^\circ - \bar{p}) - 2T \cos(45^\circ - \bar{p}) \sin(45^\circ - \bar{p}) \cos \delta_c}{\cos^2(45^\circ - \bar{p}) + T^2 \sin^2(45^\circ - \bar{p}) + 2T \cos(45^\circ - \bar{p}) \sin(45^\circ - \bar{p}) \cos \delta_c}}. \quad (4)$$

Знак «плюс» берется для зон 1 и 2 (табл. 1), знак «минус» – для зон 3 и 4; $\delta_c = \Delta_F - \Delta_S$ – фазовый сдвиг компенсатора. В зонах 1 и 3 следует P заменить на $-P$.

Одновременно с нахождением эллипсометрических углов при каждом измерении из значений азимутов поляризатора и анализатора можно определять параметры компенсатора:

$$T^2 = \frac{\sin 2U_3 \cos^2 U_1 - \sin 2U_1 \cos^2 U_3}{\sin 2U_3 \sin^2 U_1 - \sin 2U_1 \sin^2 U_3}, \quad (5)$$

$$\cos \delta_c = \frac{\operatorname{tg} A_{10} \sin U_1 \cos U_3 - \operatorname{tg} A_{30} \sin U_3 \cos U_1}{T \sin U_3 \cos U_1 (\operatorname{tg} A_{30} - \operatorname{tg} A_{10})} + \frac{\cos^2 U - T^2 \sin^2 U}{T \sin 2U}. \quad (6)$$

Здесь $U_1 = P_{10} + 45^\circ$; $U_3 = P_{30} + 45^\circ$; P_{10} и P_{30} – средние значения азимута поляризатора в зонах 1 и 3, отсчитанные от плоскости p ; A_{10} и A_{30} – средние значения азимута анализатора в зонах 1 и 3, отсчитанные от плоскости p ; вместо U можно подставлять U_1 или U_2 .

Однако, как показывает практика, использование формул (3)–(6) не ведет к повышению точности результатов, а, наоборот, усиливает влияние экспериментальной погрешности. Более того, погрешность измерений иногда делает невозможным само использование указанных формул, поскольку промежуточные величины выходят за пределы областей определения функций. Это иллюстрирует табл. 2 на примере измерений пленок состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. (По техническим причинам измерения проводили только для зон 1 и 3.) Как видно, для одного образца при некоторых углах падения по формуле (6) невозможно вычислить δ_c и соответственно Δ . В то же время измерения другого образца дают параметры компенсатора, близкие к значениям, полученным при юстировке и используемым нами при расчетах по формулам (1) и (2). Однако эти значения заметно отличаются при различных углах падения. Естественно, параметры компенсатора подвержены температурному дрейфу, который вызывает прежде всего изменение фазового сдвига вплоть до нескольких градусов [2]. Однако все измерения, как и юстировку прибора, проводили после предварительного

прогрева, а изменение температуры в помещении в процессе измерений не превышало одного градуса. В ходе измерений многочисленных образцов было замечено, что указанные проблемы возникают в тех случаях, когда в отраженном свете имеется интенсивная диффузная составляющая, что проявляется в высоком значении остаточной интенсивности света в положении гашения. Эти эффекты не учитывались при выводе соотношений (3)–(6), но они оказывают существенное влияние на практике.

Таблица 2

Экспериментальные значения азимутов анализатора и поляризатора, а также сравнение результатов их обработки по формулам (1), (2) и (3)–(6)

Угол падения	P	a_p	a_s	Эллипсометрические углы и параметры компенсатора согласно выражениям	
				(1), (2)	(3)–(6)
Образец № 1					
55	46.83	22.13	–	$T = 1$ $\delta_c = 62.8^\circ$	$T = 0.9571$ $\cos(\delta_c) = 1.01 \Rightarrow$ δ_c – не может быть найдено
	226.40	22.13	–		
	226.40	202.13	–		
	46.72	202.13	–		
	316.50	–	155.55		
	136.38	–	155.55		
	136.38	–	335.70		
	316.55	–	335.70	$\Psi = 23.23^\circ$ $\Delta = 183.44^\circ$	$\Psi = 24.44^\circ$ Δ – не может быть найдено
60	48.15	16.37	–	$T = 1$ $\delta_c = 62.8^\circ$	$T = 1.0007$ $\delta_c = 33.32^\circ$
	228.07	16.37	–		
	228.07	196.25	–		
	48.23	196.25	–		
	318.27	–	160.47		
	138.17	–	160.47		
	138.17	–	340.72		
	317.93	–	340.72	$\Psi = 17.8^\circ$ $\Delta = 187.07^\circ$	$\Psi = 19.44^\circ$ $\Delta = 183.45^\circ$
Образец № 2					
55	35.58	15.00	–	$T = 1$ $\delta_c = 62.8^\circ$	$T = 0.993$ $\delta_c = 49.33^\circ$
	215.58	15.00	–		
	215.58	195.07	–		
	35.60	195.07	–		
	305.60	–	169.77		
	125.75	–	169.77		
	125.75	–	349.75		
	305.75	–	349.75	$\Psi = 12.42^\circ$ $\Delta = 159.06^\circ$	$\Psi = 10.27^\circ$ $\Delta = 165.5^\circ$
60	23,25	9.33	–	$T = 1$ $\delta_c = 62.8^\circ$	$T = 1.014$ $\delta_c = 43.13^\circ$
	203.90	9.33	–		
	203.90	189.45	–		
	22.98	189.45	–		
	292.67	–	176.33		
	292.67	–	356.33		
	113.23	–	356.33		
	113.23	–	176.22	$\Psi = 5.9^\circ$ $\Delta = 132.95^\circ$	$\Psi = 3.8^\circ$ $\Delta = 132.9^\circ$

Диффузная составляющая снижает точность регистрации самого положения гашения и изменяет его фактическое положение, поскольку диффузно отраженный свет может иметь частичную поляризацию. При этом источником диффузной составляющей может быть не только исследуемая поверхность, но и тыльная сторона подложки, если таковая является прозрачной. Для уменьшения влияния рассеяния от тыльной стороны подложки желательное использование подложек большой толщины с двусторонней оптической полировкой. Также возможно нанесение на тыльную сторону подложки иммерсионной среды с показателем преломления, близким к показателю преломления подложки. Однако даже использование густых смазочных материалов дает заметный эффект.

В заключение можно сделать следующие выводы. Диффузное рассеяние света образцом осложняет проведение эллипсометрических измерений. Его влияние проявляется не только в росте остаточной интенсивности света, но и в таких искажениях результатов измерений, которые не позволяют применять выражения (3)–(6), выведенные без учета эффектов диффузного рассеяния и частичной деполяризации света. При работе с образцами, дающими значительную диффузную составляющую в отраженном свете, лучшие результаты можно получать, применяя выражения (1) и (2), поскольку они используют параметры компенсатора, определенные при юстировке прибора без существенного влияния каких-либо неучтенных эффектов.

Уменьшить интенсивность диффузного отражения от тыльной стороны подложки возможно путем нанесения на нее иммерсионной среды с показателем преломления, близким к показателю преломления подложки.

1. М.М. Горшков, Эллипсометрия, Сов. радио, Москва (1974).
2. В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, Н.Ю. Лызлов, Эллипсометрия в физико-химических исследованиях, Химия, Ленинград (1986).
3. H.G. Tompkins, E.A. Irene, Handbook of Ellipsometry, William Andrew Publishing, USA (2005).

A.A. Tikhii, I.V. Zhikharev

PRACTICAL FEATURES OF ELLIPSOMETRIC ANGLES DETERMINING USING A NULL-ELLIPSOMETER BUILT ACCORDING TO THE PCSA SCHEME

Two methods are considered that are applied to calculation of ellipsometric angles based on the azimuths of the optical elements of a null-ellipsometer built according to the PCSA scheme (polarizer–compensator–sample–analyzer). The first method uses the parameters of the compensator determined during adjustment of the device, and the second one addresses to those calculated on the basis of the measurements. It has been experimentally established that the first method provides better results for the samples with a significant diffuse component in reflected light.

Keywords: ellipsometry, error, diffuse scattering

Fig. Optical diagram of the PCSA ellipsometer and counting directions of optical elements

PACS: 74.25.Na, 75.70.Ak, 78.20.Ls

Н.И. Мезин

УВЕЛИЧЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ФАРАДЕЕВСКОГО ВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ФЕРРОГРАНАТОВ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЖФЭ ИЗ СЛАБО ДИССОЦИИРОВАННОГО РАСТВОРА-РАСПЛАВА

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

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2024 года

Показано, что в пленках висмут-замещенного феррограната, выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из слабо диссоциированного раствора-расплава (СДРР), удельное фарадеевское вращение в несколько раз больше, чем в подобных пленках, выращенных из традиционного раствора-расплава (РР).

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, слабо диссоциированный раствор-расплав, пленки висмут-замещенных феррогранатов, фарадеевское вращение

Пленки магнитооптических материалов, в частности монокристаллические пленки феррогранатов, привлекают внимание исследователей со второй половины прошлого столетия. Получают эти пленки в основном методом ЖФЭ на немагнитных подложках гадолиний-галлиевого граната с ориентацией (111). Пленки феррогранатов используют в качестве активной среды для различных электро- и магнитооптических устройств, оптических волноводов, магнитных сенсоров и т.д. [1,2]. Одной из главных характеристик, определяющих практическую значимость магнитооптических материалов, является величина угла фарадеевского вращения линейно поляризованного света θ , проходящего через пленку. Эта величина в градусах для приложенного магнитного поля H определяется как $\theta = \chi M(\theta_F/4\pi M_s)Hl$, где χM – магнитооптическая восприимчивость, θ_F – удельное фарадеевское вращение, M_s – намагничивание насыщения, l – длина пути света в среде [3].

Величина θ_F определяется химическим составом пленки. Было установлено, что наибольшей величиной θ_F обладают феррогранаты, в состав которых входят ионы висмута – $(\text{BiRe})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [4]. Удельное фарадеевское вращение почти линейно зависит от содержания висмута, возрастая от значения $8 \cdot 10^2$ deg/cm для чистого $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и достигая значения $-8 \cdot 10^4$ deg/cm для $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на длине волны 633 nm [5,6]. Поэтому усилия технологов были направлены на получение пленок с максимальным содержанием висмута. Однако оказалось, что изготовить такие пленки крайне сложно, поскольку феррогранат $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ термодинамически неустойчив [7,8].

В последнее время наблюдается всплеск научной активности в области получения и исследований пленок магнитооптических материалов. Это обусловлено возникновением новых сфер их применения (спинтроника, магнетика) [9], а также развитием новых методов их изготовления [10]. Широко используются методы радиочастотного распыления, импульсного лазерного осаждения [11,12]. Развиваются методы реактивного ионно-лучевого и электронно-циклотронного резонансного распыления. [13,14], которые в отличие от метода ЖФЭ более технологичны. Они позволяют изготавливать ультратонкие пленки ферромагнетиков с толщинами h от нескольких атомных слоев до 100 нм. Кроме того, эти методы дают возможность значительно увеличивать содержание висмута в пленках.

Так, в работе [15] сообщалось о получении методом реактивного ионно-лучевого распыления пленки состава $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Однако пленки феррогранатов, выращенные вышеперечисленными методами, уступают по совершенству кристаллической структуры пленкам, выращенным методом ЖФЭ. Это связано с тем, что физика роста пленок в методах разная. Рост пленок методом ЖФЭ – результат фазового перехода второго рода жидкость–твердое тело. Механизмы такого роста подробно изучены в физике кристаллизации и описываются вполне работоспособными моделями.

Рост же пленок различными методами напыления и вакуумного осаждения – это не до конца изученный процесс осаждения высокоэнергетических частиц в вакууме. Пленки формируются в условиях термодинамического неравновесия. Осаждаемые частицы имеют громадную энергию по отношению к подложке, т.е. рост осуществляется в условиях гигантских переохлаждений. Поэтому на подложке образуются мелкодисперсные кристаллиты, которые могут переходить в аморфное состояние. Процесс формирования пленок сопровождается образованием высокой концентрации несовершенств кристаллической решетки. Например, возникают вакансии, макро- и микронапряжения, появляются деформации. Уровень механических напряжений в пленках иногда значительно превышает предел прочности материала в массивном состоянии. Рассмотренные особенности структуры пленок отражают неравновесность их состояний, что может приводить к изменению физических свойств пленок в процессе эксплуатации.

Таким образом, метод ЖФЭ остается основным для выращивания пленок с толщинами $h \geq 100$ нм. Более того, этому методу пока нет альтернативы для получения толстых ($h \geq 100$ мкм) пленок, которые являются важными компонентами современных магнитооптических модуляторов и переключателей [16]. Однако проблема увеличения содержания ионов висмута в пленках, выращиваемых методом ЖФЭ, пока не решена в полной мере.

Способность химических элементов к вхождению в состав пленок феррогранатов в процессе ЖФЭ выражается через коэффициенты распределения K_{dis} . Для иона, входящего в c -подрешетку граната:

$$K_{\text{dis}} = \pi \frac{[x_c / (x_c + \sum L_n)] \text{ film}}{[x_c / (x_c + \sum L_n)] \text{ melt}},$$

где x_c – мольное содержание иона в пленке и расплаве, который замещает ионы редкоземельных элементов в c -подрешетке, $\sum Ln$ – сумма редкоземельных ионов в этой подрешетке. Величина K_{dis} существенно зависит от состава РР. Коэффициент распределения висмута близок к нулю при температуре 950°C, а при 800°C он достигает значения $K_{dis}^{Bi} \approx 0.01$. Это очень маленькая величина по сравнению с коэффициентами распределения других ионов, входящих в c -подрешетку. Для них $K_{dis} = 0.11-1.5$ [17].

Таким образом, можно утверждать, что маленькие значения коэффициента распределения висмута, а также отмеченная выше термодинамическая неустойчивость висмутовых феррогранатов являются основными факторами, затрудняющими получение пленок с высоким содержанием висмута и достижение больших значений удельного фарадеевского вращения в пленках феррогранатов, выращиваемых методом ЖФЭ.

В работе [17] был предложен модифицированный метод ЖФЭ, который позволяет свести к минимуму влияние коэффициентов распределения на способность к вхождению замещающих ионов в состав пленки. Этот метод основан на концепции структурно-химического микроупорядочения в СДРР и кристаллизации посредством структурных комплексов. Такая кристаллизация обеспечивает неизменность количества замещающих ионов в a - и d -подрешетках. Это означает, что состав пленок не зависит от технологических режимов роста, а определяется составом поликристаллического феррограната, используемого в качестве шихты.

Эксперимент и обсуждение результатов

В настоящей работе изучена возможность увеличения удельного фарадеевского вращения в пленках висмут-замещенных феррогранатов за счет использования модифицированного метода ЖФЭ. Исследование основывалось на предположении, что кристаллизация из СДРР посредством структурных комплексов позволит управлять процессом замещения редкоземельных ионов ионами висмута в c -подрешетке, т.е. вводить в эту подрешетку требуемое количество висмута.

Эксперименты проводили на основе системы раствора-расплава $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$, который обычно используется для выращивания пленок висмут-замещенных феррогранатов. Стабильность гранатовой фазы обеспечивали выбором соответствующих коэффициентов: $R_1 = Fe_2O_3/\sum Ln_2O_3 = 25$; $R_2 = Fe_2O_3/Ga_2O_3 = 20$; $R_4 = 2Gr/(2Gr + PbO + Bi_2O_3) = 0.23$. Состав РР для выращивания пленок $(Y, La, Bi)_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ представлен в таблице.

Таблица

Молярный состав шихты (%) для выращивания пленок $(Y, La, Bi)_3(Fe, Ga)_5O_{12}$

PbO	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
46	28	7	0.4	0.2	17	1.4

Сравнительное выращивание пленок производили по стандартной технологии ЖФЭ и по модифицированной, в которой вместо механической смеси оксидов гранатообразующих элементов использовали предварительно синтезированный поликристаллический феррогранат состава $Y_{1.8}La_{0.6}Bi_{0.6}Fe_{4.5}Ga_{0.5}O_{12}$. Для приготовления традиционного РР механическую смесь оксидов нагревали в платиновом тигле до температуры $1150^{\circ}C$ и гомогенизировали при этой температуре в течение 10 h. Модифицированный РР гомогенизировали при температуре $1100^{\circ}C$ в течение 4 h. Пленки выращивали в температурном диапазоне $855\text{--}885^{\circ}C$.

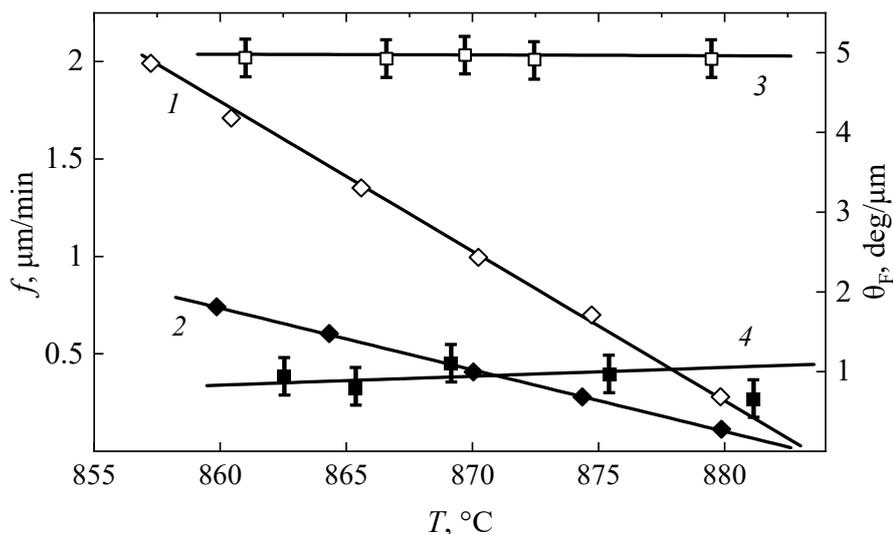


Рис. Зависимости скорости роста f (прямые 1, 2) и удельного фарадеевского вращения θ_F (3, 4) от температуры роста: 1, 3 и 2, 4 – пленки, выращенные соответственно из СДРР и из традиционного РР

В полученных пленках поле коллапса составляло $H_{coll} = 450$ Oe, намагниченность насыщения $4\pi M_s = 580$ G. Толщины пленок $h = 2\text{--}8$ μm . Прозрачность пленок, выращенных из СДРР, не изменяется по сравнению с прозрачностью пленок, полученных из традиционного РР, что свидетельствует о том, что рост пленок посредством структурных комплексов не приводит к изменению спектра поглощения в этих пленках.

На рисунке представлены зависимости скорости роста пленок f от степени переохлаждения РР (прямые 1, 2). Видно, что скорость роста пленок, выращенных из СДРР, более чем в 2 раза больше, чем у полученных из традиционного РР. Это свидетельствует о разной кинетике роста, а также о том, что рост пленок из СДРР осуществляется посредством структурных комплексов [17].

Впечатляющие различия обнаружили при измерении удельного фарадеевского вращения в сравниваемых пленках. Как видно из рисунка (прямые 3, 4), величина θ_F в пленках, выращенных из СДРР, почти в 5 раз больше, чем в пленках, полученных из традиционного РР. Кроме того, θ_F практически не зависит от температуры роста для обоих РР. Для СДРР такое поведение θ_F является ожидаемым, но для традиционного РР независимость θ_F от

температуры вызывает удивление. По-видимому, это связано с тем, что коэффициент распределения висмута, как и большинства редкоземельных ионов, очень слабо зависит от температуры

Содержание висмута в сравниваемых пленках оказалось примерно одинаковым. В пленках, выращенных из традиционного РР, оно варьируется в пределах 0.5 формульных единиц. В пленках, полученных из СДРР, содержание висмута составляет 0.6 формульных единиц, что соответствует составу исходного поликристаллического граната $Y_{1.8}La_{0.6}Bi_{0.6}Fe_{4.5}Ga_{0.5}O_{12}$. Следовательно, согласно [6] удельное фарадеевское вращение в сравниваемых пленках должно быть примерно одинаковым. Однако в реальности оказалось, что θ_F в пленках, выращенных из СДРР, почти в 5 раз больше, чем в пленках, полученных из традиционного РР. По-видимому, объяснение этому феномену нужно искать в особенностях кристаллической структуры феррограната, возникающих в результате кристаллизации посредством структурных кластеров.

В работе [18] было показано, что внедрение структурных кластеров в кристаллическую решетку граната в процессе роста приводит к деформации кислородных полиэдров в *c*-, *a*- и *d*-подрешетках. Исходя из существующих феноменологических моделей [19], можно предположить, что деформация додекаэдра вызывает изменения в геометрии связей и степени перекрытия волновых функций ионов Bi^{3+} и O^{2-} . Эти изменения усиливают внутри- и междодреточные сверхобменные взаимодействия и спин-орбитальную связь [20], что в результате приводит к увеличению θ_F .

Выводы

В работе показано, что выращивание пленок висмут-замещенного феррограната модифицированным методом ЖФЭ из СДРР в несколько раз увеличивает удельное фарадеевское вращение в пленках. Вследствие кристаллизации посредством структурных комплексов это увеличение происходит без повышения концентрации висмута в пленках. Полученные результаты открывают новые возможности для выращивания пленок магнитооптических материалов с улучшенными характеристиками.

1. *А.М. Балбашов, А.Я. Червоненкис*, Магнитные материалы для микроэлектроники, Энергия, Москва (1979).
2. *А.К. Звездин, В.А. Котов*, Магнитооптика тонких пленок, Наука, Москва (1988).
3. *Т. Тамир*, Интегральная оптика, Мир, Москва (1978).
4. *Т. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, H. Kobani, H. Yamamoto*, IEEE Trans. Magn. **5**, 3491 (1987).
5. *M. Schöler*, Messung der magnetischen Doppelbrechung in Granaten. Diploma Thesis, Universität Osnabrück (1990).
6. *N. Watanabe, N. Takahashi, K. Tsushima*, Mater. Chem. Phys. **54**, 173 (1998).

7. М.Н. Смирнова, Г.Д. Нипан, Г.Е. Никифорова, Неорган. материалы **54**, 721 (2018).
8. М.Н. Смирнова, Г.Д. Нипан, Неорган. материалы том **55**, 733 (2019).
9. Atsufumi Hirohata, Keisuke Yamada, Yoshinobu Nakatani, J. Magn. Magn. Mater. **509**, 16671 (2020).
10. Пат. RU 2 532 185 С1. В.Г. Костишин, Д.Н. Читанов, А.С. Комлев (2013).
11. T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, IEEE Trans. Magn. **23**, 3491 (1987).
12. A. Thavendrarajah, M. Pardavi-Horvath, P.E. Wigen, IEEE Trans. Magn. **25**, 4015 (1989).
13. S. Mino, M. Matsuoka, A. Tate, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1786 (1992).
14. T. Okuda, T. Katayama, K. Satoh, in: Proc. of the 5th Symposium on Magnetism and Magnetic Materials, H.L. Huang, P.C. Kuo (Eds), World Scientific Pub. Co. Inc. (1990), pp. 61–76.
15. R. Bahuguna, M. Mina, J.-W. Tioh, R.J. Weber, IEEE Trans. Magn. **42**, 3099 (2006).
16. П.О. Якушенко, Фотоника **13**, 594 (2019).
17. N.I. Mezin, N.Yu. Starostyuk, S.V. Yampolskii, J. Magn. Magn. Mater. **442**, 189 (2017).
18. N.I. Mezin, Song Bo, S.V. Yampolskii, J. Magn. Magn. Mater. **552**, 169215 (2022).
19. A.K. Zvezdin, in: Handbook of Magnetic Materials, V. 9, K.H.J. Buschow (Ed.), Elsevier, Amsterdam (1995).
20. А.С. Москвин, А.В. Зенков, ФТТ **44**, 1811 (2002).

N.I. Mezin

ENHANCEMENT OF THE SPECIFIC FARADAY ROTATION IN THE FERROGARNET FILMS GROWN BY LPE FROM WEAKLY DISSOCIATED SOLUTION-MELT

It is shown that in the films of bismuth substituted ferrogarnet grown by the liquid-phase epitaxy method (LPE) from weakly dissociated solution-melt (WDSM), the specific Faraday rotation is several times larger than that in similar films grown from the traditional solution-melt.

Keyword: liquid-phase epitaxy, weakly dissociated melt solution, films of bismuth substituted ferrogarnet, Faraday rotation.

Fig. Growth temperature dependences of the growth rate $f(I, 2)$ and specific Faraday rotation $\theta_F(3, 4)$: 1, 3 and 2, 4 – the films grown from the weakly dissociated solution-melt and the traditional PP, respectively

PACS: 73.22.-f

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

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ НИТРИД БОРА: ОТ МОНОСЛОЯ – К КРИСТАЛЛУ. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ

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

Статья поступала в редакцию 31 августа 2024 года

Методами функционала плотности проведены первопринципные расчеты электронных и структурных свойств различных объектов, построенных на основе гексагонального нитрида бора (h-BN): монослоя, пленок нанометровой толщины и объемного кристалла. Показано, что экспериментальные значения запрещенной щели E_g перечисленных структур довольно хорошо согласуются с их расчетными величинами. При этом установлено, что значения энергии Ферми и запрещенной щели достигают соответствующих величин объемного кристалла h-BN только при толщине его нанопленки более 10 нм.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, монослой, нанопленка, плотность состояний, нанометровая толщина, запрещенная зона, энергия Ферми, первопринципные расчеты

Введение

В 2004 г. Гейму и Новоселову путем микромеханического отслоения удалось изолировать единичный слой графитового листа и получить первый в мире экспериментальный образец двумерного кристалла графена, а также провести серию экспериментов по изучению его свойств [1]. Поскольку графит и h-BN имеют близкие структурные параметры, уже в 2005 г. метод микромеханического отслоения был успешно реализован для получения двумерного h-BN [2]. Действительно, двумерный h-BN, как и графит, представляет собой слоистый кристалл, в котором расстояние между слоями существенно превышает среднее расстояние между атомами в слое, расположенными в узлах правильных шестиугольников на плоскости.

Поскольку разница между значениями постоянных решетки графена и нитрида бора составляет всего 1.7%, последний может выступать в качестве подложки для выращивания графена [3]. Заметим, что h-BN является широкозонным полупроводником, который обладает рядом уникальных физико-химических свойств: инертен, выдерживает высокие температуры, не подвержен химической коррозии, не токсичен и экологически безопасен, что обеспечивает высокую перспективность его использования в различных областях нанотехнологий.

Цель данной работы – исследование методами функционала плотности электронных и структурных свойств кристалла, монослоя и многослойных нанометровых пленок h-BN.

1. Метод расчета

Электронное строение кристаллических структур разной размерности рассчитывали в рамках теории функционала плотности методом проекционных присоединенных волн PAW [4] – программный пакет VASP [5]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали нелокальное обобщенное градиентное приближение в виде, предложенном в [6]. В качестве псевдопотенциалов применяли стандартные псевдопотенциалы VASP. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна при моделировании выбирали равным 10, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 300 eV.

В результате самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше 0.1 eV/nm. Полученные результаты существенно уточняли дополнительными расчетами с помощью функций Грина [7].

2. Модели h-BN

Структура объемного кристалла h-BN представлена на рис. 1. Хорошо видны слои атомов, расстояние между которыми составляет 0.333 nm. В каждом слое расстояние между ближайшими атомами бора и азота равно 0.145 nm, причем атом одного сорта обязательно окружен сверху или снизу атомами другого сорта. Монослой и нанопленка h-BN, содержащая 6 слоев, изображены на рис. 2. Толщина двумерной структуры составляет 1.72 nm. Кроме того, в плоскости каждого слоя имеет место трансляционная инвариантность в двух гексагональных направлениях. В проведенном исследовании максимальное количество слоев h-BN равно тридцати.

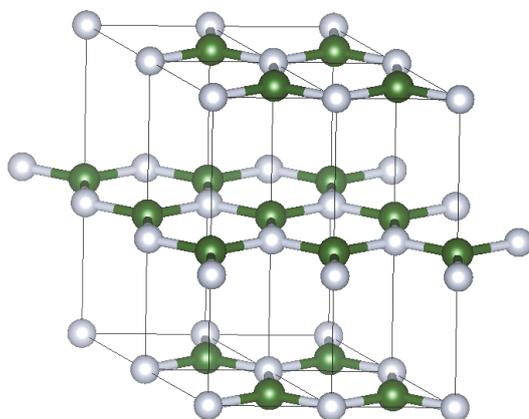


Рис. 1. Четыре элементарные ячейки гексагонального нитрида бора. Здесь и далее ○ и ● – атомы соответственно бора и азота

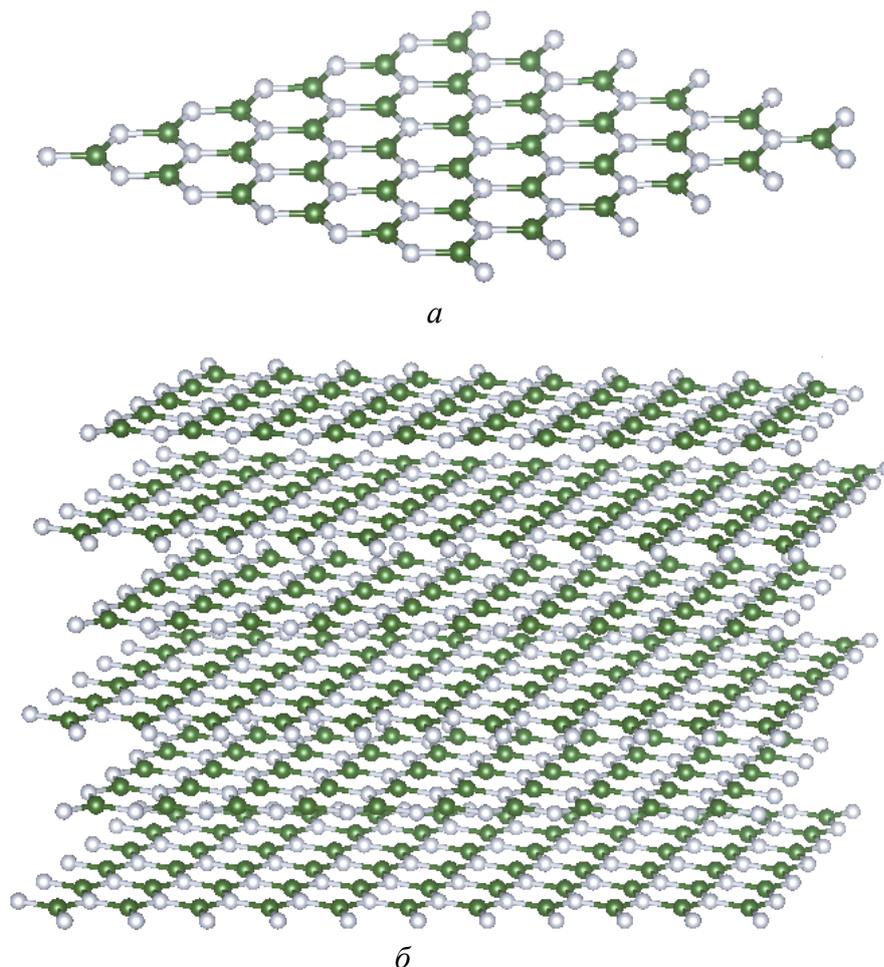


Рис. 2. Монослой (а) и шестислойная нанопленка (б) h-BN

Вначале методами функционала плотности изучали электронные свойства объемного кристалла и монослоя h-BN. Результаты приведены в таблице. Отметим, что рассчитанное значение ширины запрещенной зоны в кристалле E_g близко к ее экспериментальному значению (разница составляет 3%). В случае монослоя эти значения E_g хорошо согласуются между собой. Также в таблице приведены вычисленные значения энергии Ферми E_F .

Таблица

Расчетные значения E_F и E_g для кристалла и монослоя h-BN

Структура h-BN	Количество атомов в ячейке		Постоянные решетки, nm		E_F	E_g	E_g эксперимент
	B	N	$a = b$	c			
Кристалл	2	2	0.2504	0.6661	1.78	6.18	6.00 [8]
Монослой	1	1	0.2504	0.9990	-4.69	7.16	6.6–7.0 [9]

Далее изучали энергетическую структуру многослойных нанопленок h-BN с разным количеством слоев, т.е. различной толщины. Рассматривали нанопленки толщиной от 0.34 до 9.88 nm, исследование которых было разделено на 15 расчетов.

3. Результаты первопринципных расчетов электронных свойств кристалла и монослоя h-BN

Для двумерных структур h-BN различной толщины были получены значения E_F и E_g , которые сравнили с соответствующими экспериментальными величинами [10]. В ходе эксперимента в работе [10] было установлено, что нанопленки h-BN толщиной от 2 до 5 слоев имеют ширину запрещенной зоны $E_g = 5.56$ eV. Для двухслойной пленки $E_g = 5.84$ eV, для четырехслойной $E_g = 5.47$ eV, что в среднем составляет 5.65 eV.

До недавнего времени величина запрещенной зоны E_g для широкозонных диэлектриков считалась постоянной. Однако авторами работ [11,12] было показано, что для пленок диоксида кремния нанометровых толщин E_g не является постоянной величиной и существенным образом зависит от толщины пленки. Была продемонстрирована зависимость E_g от толщины пленки для тетрагональной и тригональной модификаций диоксида кремния.

В настоящей работе найден ряд значений E_g для пленок толщиной от 0.34 до 9.88 nm, что свидетельствует о наличии зависимости ширины запрещенной зоны от толщины пленки двумерного h-BN (рис. 3). Кроме того, впервые получены значения энергии Ферми для различных толщин двумерного кристалла h-BN и показано, что E_F для двумерной пленки не является постоянной величиной и зависит от ее толщины.

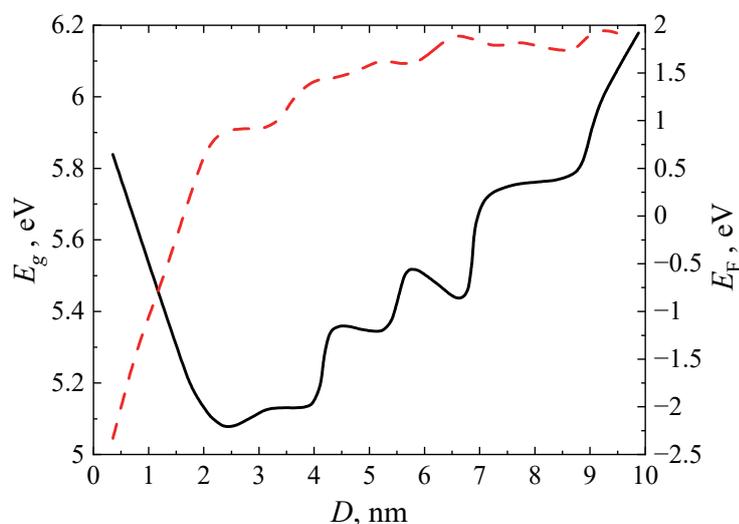


Рис. 3. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g (—) и энергии Ферми E_F (---) от толщины D нанопленок h-BN

Как видно из рис. 3, с ростом толщины D значения E_g сначала уменьшаются, достигают своего минимального значения 5.08 eV при $D = 2.43$ nm, а затем увеличиваются, достигая значения E_g объемного кристалла. Энергия Ферми, в отличие от ширины запрещенной зоны, повышается с ростом толщины D к значению E_F объемного кристалла. Таким образом, мы видим, что величины E_F и E_g нанопленки толщиной $D = 9.88$ nm и объемного кристалла h-BN совпадают и составляют: $E_F = 1.78$ eV, $E_g = 6.18$ eV. Это свидетельствует

ет о близости данных электронных структур h-BN несмотря на то, что некоторые отличия при данной толщине нанопленки еще сохраняются. Приведенные на рис. 4 плотности электронных состояний подтверждают этот факт.

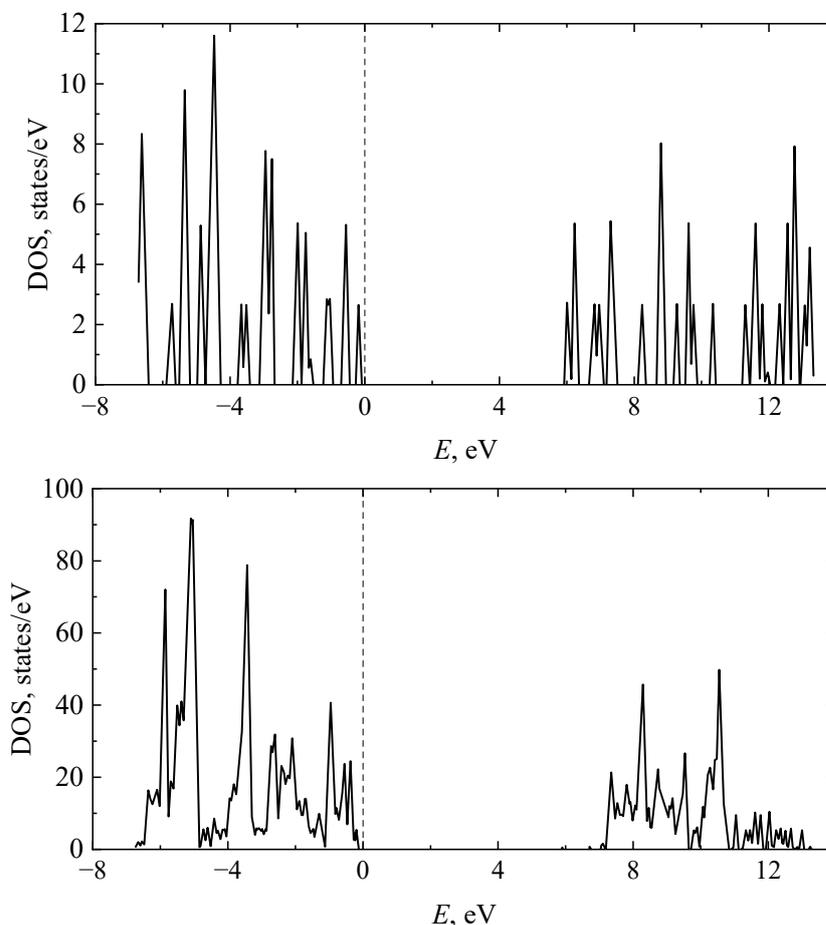


Рис. 4. Электронные плотности состояний (DOS) объемного h-BN (а) и 30-слойной нанопленки h-BN толщиной 9.88 nm (б)

Заключение

Моделирование и построение устройств нанoeлектроники, в частности туннельных контактов на основе широкозонных диэлектриков, требуют знания точных значений таких фундаментальных величин, как энергия Ферми и ширина запрещенной зоны диэлектрика. В результате проведенных расчетов были определены эти величины для объемного кристалла и монослоя h-BN.

Первопринципные исследования электронных свойств показали, что ширина запрещенной зоны для объемного кристалла и монослоя h-BN хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Также был получен ряд значений ширины запрещенной зоны и энергии Ферми для различных толщин нанопленки h-BN. Показано, что эти значения для объемного кристалла и нанопленки толщиной 9.88 nm h-BN совпадают. Поскольку основные параметры полупроводников одинаковы, данный факт указывает на близость их электронного строения.

Проведенные исследования крайне важны для дальнейшего развития приборостроения микроэлектроники.

1. A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
2. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 10451 (2005).
3. C.R. Dean, A.F. Young, I. Eric, Nanotechnology **5**, 722 (2010).
4. G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. **B59**, 1758 (1999).
5. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. **B48**, 13115 (1993).
6. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
7. M. Shishkin, G. Kresse, Phys. Rev. **B75**, 235102 (2007).
8. K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Nat. Mater. **3**, 404 (2004).
9. R.J.P. Román, F.J.R. Costa, A. Zabelli, C. Elias, P. Valvin, G. Cassabois, B. Gil, A. Summerfield, T.S. Cheng, C.J. Mellor, P.H. Beton, S.V. Novikov, L.F. Zagonel, 2D Mater. **8**, 044001 (2021).
10. L. Song, L. Ci, H. Cu, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, Nano Lett. **10**, 3209 (2010).
11. Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Письма в ЖТФ **49**, вып. 15, 23 (2023).
12. Т.А. Хачатурова, В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Письма в ЖЭТФ **115**, 47 (2022).

V.G. But'ko, A.A. Gusev, T.A. Khachaturova

HEXAGONAL BORON NITRIDE: FROM THE MONOLAYER TO THE CRYSTAL. AB INITIO CALCULATION

The density functional methods were used to perform ab-initio calculations of the electronic and structural properties of various objects based on hexagonal boron nitride: the monolayer, the nanometer-thick films and the bulk crystal. For the listed structures, there is good consistency between experimental and theoretical values of the band gap width. With a thickness of the h-BN nanofilm of about 10 nm, the obtained values of the Fermi energy E_F and the forbidden gap E_g are almost equal to the corresponding values in the bulk crystal of hexagonal boron nitride. Thus, it can be argued that the most important electronic parameters of the h-BN semiconductor nanofilm reach the corresponding values in the boron nitride crystal at the thickness above 10 nm.

Keywords: hexagonal h-BN, monolayer, nanofilm, density of states, nanometer thickness, band gap, Fermi energy, *ab initio* calculations

Fig. 1. Four elementary cells of hexagonal boron nitride. From now on, \circ and \bullet mark boron and nitrogen atoms, respectively

Fig. 2. Monolayer (a) and a six-layer nanofilm of hexagonal boron nitride h-BN (b)

Fig. 3. The dependencies of the band gap width E_g (—) and the Fermi energy E_F (---) on the thickness D of h-BN nanofilms

Fig. 4. Electronic densities of states (DOS) of the bulk h-BN (a) and a 30-layer h-BN nanofilm with a thickness of 9.88 nm (b)

PACS: 81.15.Cd, 78.55.-m, 85.40.Sz, 81.15.-z, 81.07.Ta

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

ВЕТВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЛЕНКАХ $CN_x:Eu_yO_z$ С ЗАМЕЩАЮЩИМИ АТОМАМИ АЗОТА

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

Статья поступила в редакцию 25 июня 2024 года

С целью объяснения причины ветвления многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ с помощью пакета молекулярного редактора Avogadro проведено качественное моделирование изменения длины межатомных связей в стенках углеродной нанотрубки при замещении атомов углерода атомами азота. Полученное значение изменения межатомных связей оказалось меньше необходимого для формирования каталитической зародышевой углеродной глобулы, которая формирует нанотрубку при данном способе роста.

Ключевые слова: пакет Avogadro, межатомные связи, углеродная нанотрубка, азот, наноструктура, ДС-магнетрон

Исследование новых свойств известных материалов, обусловленных изменением размерного фактора их структуры, позволяет решать актуальные технические задачи, что невозможно было бы выполнить традиционными методами.

В этой связи наиболее привлекательно выглядит способ получения материалов из готовых, наперед заданных структурных элементов с наперед заданными свойствами – кластерное напыление. Такие кластеры могут обладать необходимыми химическими и физическими свойствами, в том числе зависящими от размерного фактора [1–4].

Особый интерес представляют углеродные пленочные структуры, легированные атомами редкоземельных металлов, поскольку они сочетают в себе полупроводниковые свойства углеродных материалов и оптические свойства, характерные для лантаноидов. Последние при взаимодействии с углеродом способны стимулировать образование МУНТ в пленках. Однако этот процесс, ввиду большого количества аллотропных форм углерода, резко усложняет технические требования к условиям получения кластеров необходимого состава и размеров. Поэтому определение закономерностей формирования наперед заданных углеродных кластеров в зависимости от параметров роста углеродных пленок является актуальной современной задачей.

Были синтезированы наноструктурные углеродные пленки, выращенные в атмосфере чистого азота, состоящие из массивов плотноупакованных МУНТ. Пленки имеют каталитическую зародышевую углеродную глобулу с

диаметром порядка 20 nm на поверхности роста аналогично нанотрубкам, изготовленным методом предварительного засева поверхности каплями металла – катализатора роста нанотрубок [2]. Изображения пленки и отдельных МУНТ, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведены на рис. 1.

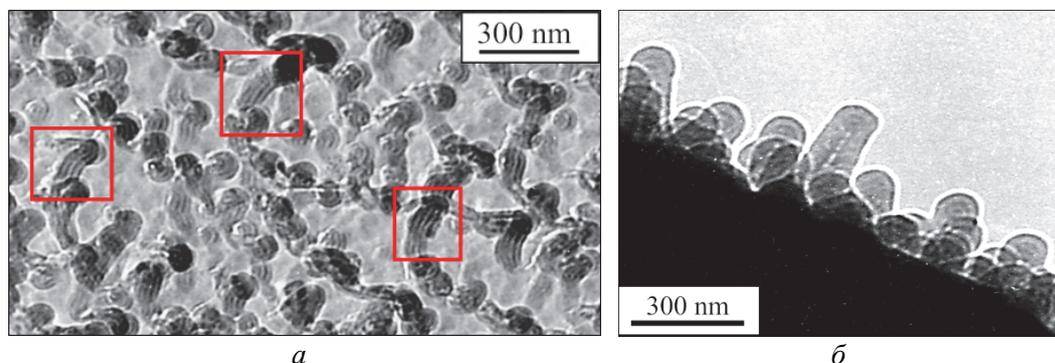


Рис. 1. Изображения МУНТ с ростовой глобулой на свободной поверхности в углеродной наноструктурной пленке $CN_x:Eu_yO_z$, полученные методами ПЭМ: *a* – фрагмент поверхности пленки, *б* – ее торец

При исследовании пленок методами ПЭМ обнаружено, что у части МУНТ наблюдается ветвление по оси их роста, где из одной трубки образуется пучок трубок (рис. 2). При этом ветвление происходит примерно в середине МУНТ, что отличается от обычно описываемых случаев.

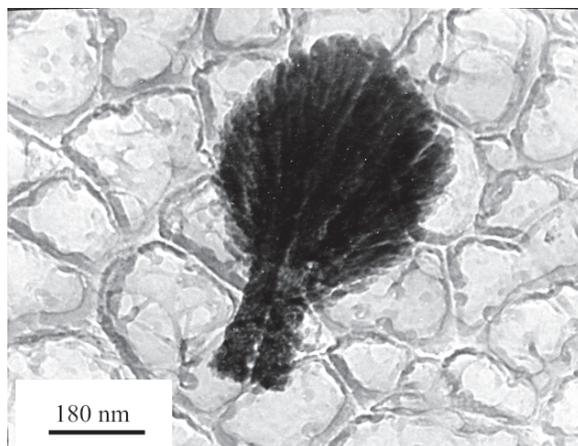


Рис. 2. Изображение ветвящихся МУНТ, полученное методом ПЭМ

Как известно, различные нарушения структуры роста трубок не являются чем-то необычным и объясняются наличием дефектов. Обычно различают три класса дефектов: 1) топологические, 2) связанные с регибридизацией, 3) связанные с ненасыщенными или оборванными связями.

Топологические дефекты возникают за счет нарушения порядка формирования межатомных связей в гексагональной сетке графенового листа, в связи с чем образуются многоугольники с числом сторон, отличным от шести (например, 5- или 7-членные циклы вместо 6-членных). Это могут быть собственные дефекты

графеновой сетки или, чаще всего, включения других атомов. Их образование ведет к изменению диаметра трубки, искривлению и изгибу (рис. 3,*a*), причем внедрение пентагона вызывает выпуклый изгиб, а одновременное внедрение гептагона – вогнутый. Также бывают сдвоенные дефекты типов 5–7 и 7–5, которые обычно называют дефектами Стоуна–Уэйлса (рис. 3,*б,в*).

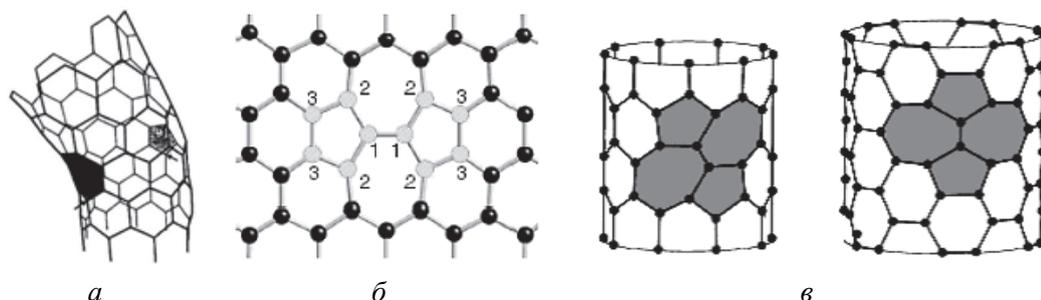


Рис. 3. Топологические дефекты графеновой плоскости: *a* – 5- и 7-членные циклы; *б, в* – сдвоенные дефекты Стоуна–Уэйлса соответственно на графеновой плоскости и в углеродных нанотрубках различной хиральности

В то же время МУНТ могут самоорганизовываться в переплетенные структуры, где они взаимодействуют во множестве локальных точек. Это явление обычно связывают с необходимостью энергетических затрат на изгибание и соответствие конформации, т.е. таких форм изгибов МУНТ, чтобы вращение каждой трубки относительно продольной оси соответствовало изгибам или вращениям соседних трубок при условии их укладки в пучок или сrostок. Следует учитывать, что должно выполняться условие невысечения величины энергетических затрат на изгибание МУНТ по сравнению с энергией взаимодействия трубок в пучках. В противном случае МУНТ не будут образовывать плотноупакованные пучки, т.е. пленка не будет сплошной. Также необходимо учитывать, что количество контактов, которые могут сформироваться между соседними МУНТ, резко увеличивается с ростом длины нанотрубок.

Регибридизационные дефекты связывают с изменением электронной sp^2 -конфигурации атомов углерода. Это может быть самостоятельный переход атомов углерода из sp^2 -гибридизации в sp^3 -гибридизацию.

Третий тип дефектов обусловлен вакансиями, примесями, дислокациями, а также связан со структурой или многослойностью нанотрубок (рис. 4, 5).

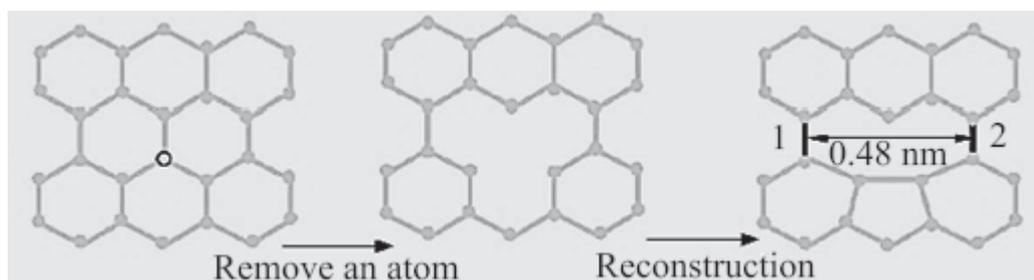


Рис. 4. Дефект в виде вакансии в нанотрубке типа «зигзаг»

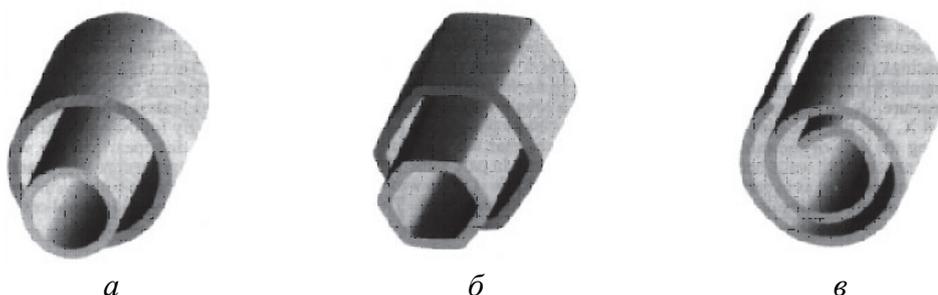


Рис. 5. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: *а* – «русская матрешка», *б* – шестигранная призма, *в* – свиток

При получении пленок методом ионно-плазменного сораспыления композитной мишени [1,2,5,6] рост пленок проходит в атмосфере чистого азота. Азот выполняет двойную роль – при распылении твердотельной мишени играет роль буферного газа, ионы которого вследствие ионного удара выбивают углеродные кластеры из мишени [1,2]. Эти кластеры представляют собой участки графеновой плоскости, на краях которой находятся оборванные углеродные связи. Азот взаимодействует с этими связями, тем самым превращая кластер в нейтральный (рис. 6).

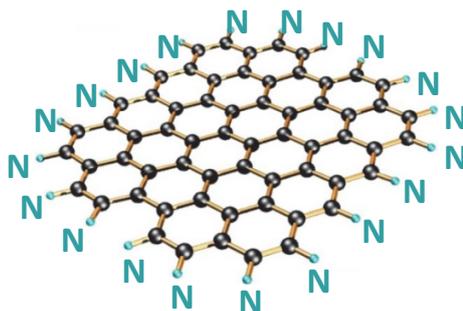


Рис. 6. Кластер с присоединенными по краям атомами азота

В процессе исследований было обнаружено, что синтезированные нами МУНТ растут аналогично МУНТ с металлическими каталитическими зародышевыми частицами [7–9] (рис. 7).

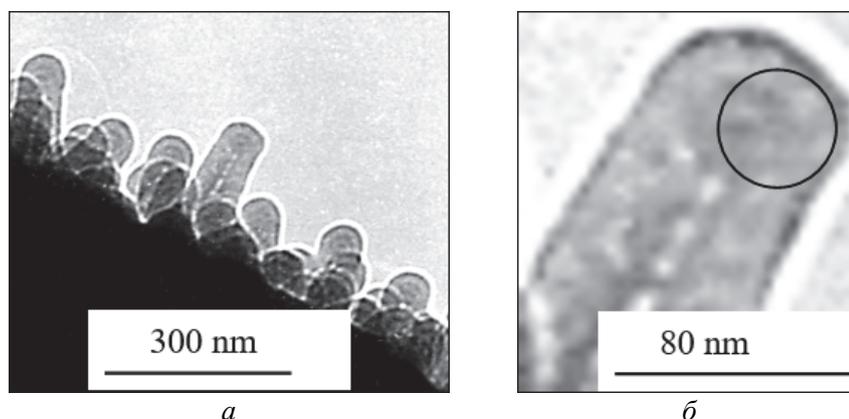


Рис. 7. Изображения отдельной МУНТ, полученные методами ПЭМ: *а* – поверхность пленки, *б* – отдельная МУНТ с выделенной зародышевой областью

Учитывая описанные процессы роста, логично предположить, что такой процесс ветвления МУНТ может быть связан с дефектами в стенках трубки. В частности, с атомами замещающего азота, которые, нарушая топологию строения графеновой боковой стенки МУНТ, деформируют ее. Такая деформация должна быть достаточно большой, чтобы существовала возможность формирования углеродной глобулы, которая будет играть роль каталитического зародыша МУНТ [2,6–9].

Для проверки этого предположения и качественной оценки размера возможной деформации провели моделирование углеродной нанотрубки с примесью азота для различных вариантов замещения как одного, так и нескольких атомов углерода, вплоть до количества, вызывающего механическое разрушение трубки (наиболее простого варианта).

В качестве модели брали одностенную углеродную нанотрубку с диаметром 1.175 nm и длиной около 5 nm, состоящую из 720 атомов углерода. На рис. 8 приведены фрагменты моделей одностенных углеродных нанотрубок с разным количеством замещающих атомов азота при моделировании.

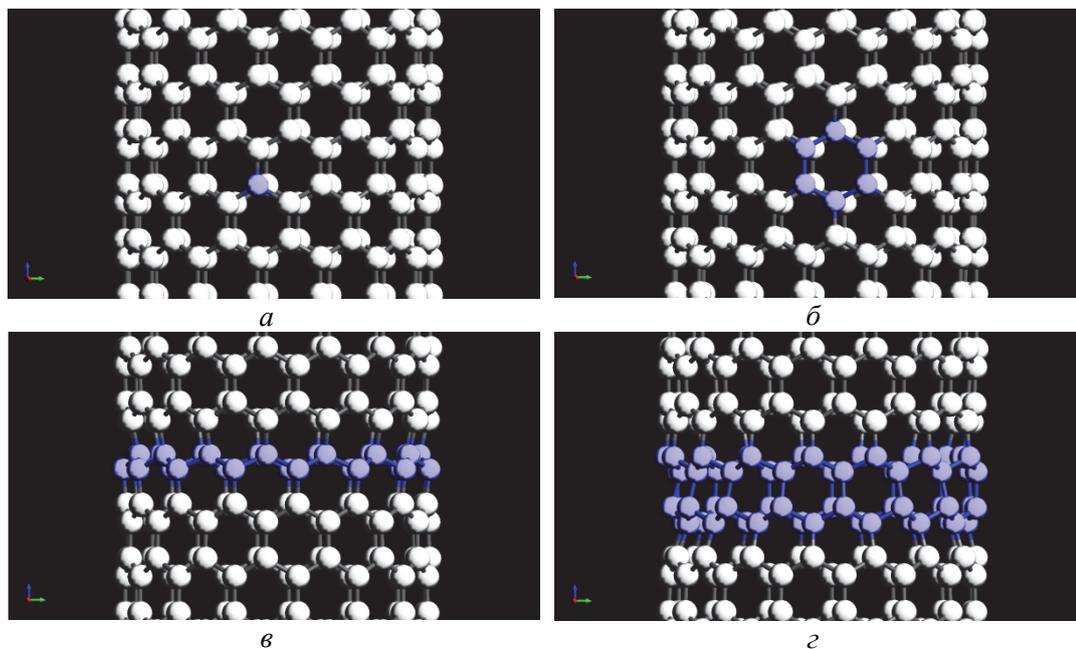


Рис. 8. Примеры моделей одностенных углеродных нанотрубок с 1 (*a*), 6 (*б*), 30 (*в*) и 60 (*г*) замещающими атомами азота

Для построения зависимости изменения длины связи C–N в одностенной нанотрубке от количества атомов азота брали величину межатомной связи (C–N), максимально отличающуюся от значения связи без замещения (C–C).

Как видно из приведенного графика (рис. 9), относительное изменение длин межатомных связей C–N незначительно по отношению к диаметру углеродной нанотрубки (1.175 nm) или к размеру каталитического углеродного зародыша (~ 20 nm) и не выходит за пределы 3.4%. Даже при гипотетическом варианте полного замещения атомов углерода по окружности трубки, что составляет от 30 до 60 атомов азота, изменение

величины длины связи меньше, чем область углеродного зародыша. Таким образом, прямое замещение атомов углерода атомами азота не должно приводить к ветвлению МУНТ.

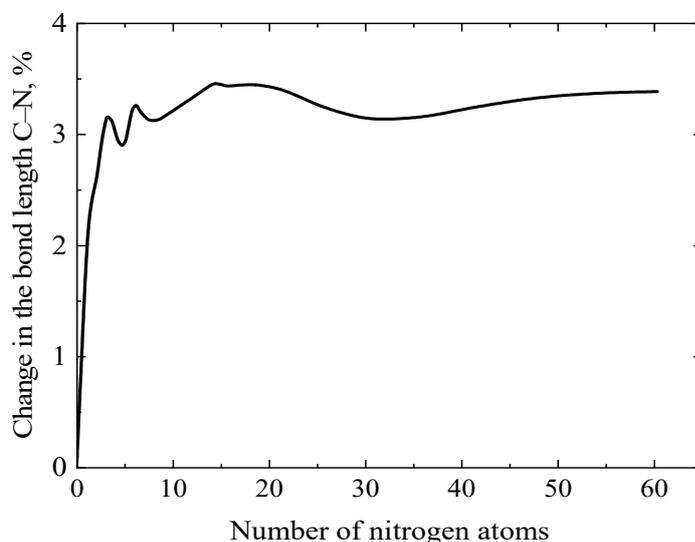


Рис. 9. Относительное изменение длины межатомной связи C–N в углеродной нанотрубке в зависимости от количества замещающих атомов азота

Учитывая приведенное выше моделирование, можем заключить, что для обнаруженного ветвления МУНТ прямое замещение атомов углерода в стенках нанотрубок атомами азота не является ключевым фактором для изменения топологии роста. Поиск причин данного эффекта требует дополнительных исследований процессов формирования МУНТ в пленках $CN_x:Eu_yO_z$.

1. П.В. Каиштанов, Б.М. Смирнов, Р. Хипплер, УФН **177**, 473 (2007).
2. И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.А. Глазунова, ФТВД **30**, № 2, 81 (2020).
3. З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко, Е.И. Шемченко, В.Н. Варюхин, ЖТФ **90**, 318, (2020).
4. M. Ranjan, A. Anders, J. Appl. Phys. **121**, 063302 (2017).
5. Б.Б. Кадомцев, Коллективные явления в плазме, Наука, Москва (1988).
6. Е.И. Шемченко, А.А. Яковец, И.Я. Лихтенштейн, Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля №5 (47), 42 (2021).
7. В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, Неорган. материалы **47**, 168 (2011).
8. В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, М.Ю. Чайка, Вестник Воронежского государственного технического университета **8**, № 7-2, 88 (2012).
9. В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, N. SwaiKat, Неорган. материалы **56**, 364 (2020).

E.I. Shemchenko, N.V. Tokiy, I.Ya. Lichtenstein, V.N. Varyukhin

BRANCHING OF MULTILAYERED CARBON NANOTUBES IN THE $CN_x:Eu_yO_z$ FILMS WITH THE SUBSTITUTING NITROGEN ATOMS

In order to explain the reasons of branching in multilayered carbon nanotubes (MLCNT) in the $CN_x:Eu_yO_z$ films, modification of the length of interatomic bonds in the walls of a carbon nanotube has been qualitatively modeled by the Avogadro molecular redactor with the account of substitution of carbon atoms with nitrogen. The obtained change in interatomic bonds is less of that required for the formation of catalytic nucleus carbon globule that forms the nanotube in the course of the described way of growth.

Keywords: Avogadro software, interatomic bonds, carbon nanotube, nitrogen, nanostructure, DC-magnetron

Fig. 1. TEM images of the MCLNT with the growth globule on the free surface of the nanostructural film of $CN_x:Eu_yO_z$: *a* – fragment of the film surface, *b* – film face

Fig. 2. TEM image of the branching MCLNT

Fig. 3. Topological defects of the graphene plane: *a* – 5- and 7-membered cycles; *b*, *c* – double Stone–Wales defects on the graphene plane and in the carbon nanotubes of varied chirality, respectively

Fig. 4. Defect in the form of a vacancy in the «zigzag» nanotube

Fig. 5. Models of transverse structures of the multilayered nanotubes: *a* – «Russian matryoshka», *b* – hexahedral prism, *c* – scroll

Fig. 6. Cluster with the incorporated nitrogen atoms at the edges

Fig. 7. TEM images of a single MLCNT: *a* – film surface, *b* – single MLCNT with separated nucleus area

Fig. 8. Models of single-wall carbon nanotubes with 1 (*a*), 6 (*b*), 30 (*c*) and 60 (*d*) substituting nitrogen atoms

Fig. 9. Relative change in the length of the interatomic C–N bond in a carbon nanotube with respect to the number of the substituting nitrogen atoms

PACS: 73.40.-c, 73.43.Cd, 73.50.-h, 85.30.Tv

И.В. Бойло

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РЕЗИСТИВНЫХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЙ В МЕМРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ЛАНТАН-КАЛЬЦИЕВОГО МАНГАНИТА

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2024 года

Исследована устойчивость переключений электрического сопротивления в мемристорах на основе лантан-кальциевого манганита. Показано, каким образом можно повысить устойчивость резистивных переключений посредством изменения частоты электрического сигнала. Обнаружено, что при низких частотах переключения становятся более стабильными.

Ключевые слова: нейроморфные вычисления, устойчивость, частота электрического тока, лантан-кальциевый манганит, вакансии кислорода

Введение

Мемристоры являются перспективными элементами цепи для нейроморфных вычислений. В настоящее время исследователи разрабатывают нейросети на основе мемристоров, обладающих свойством резистивного переключения [1–9]. В качестве примера можно также привести трехтерминальные устройства на основе мемристоров в конфигурации из двух мемристоров, предлагаемые в качестве компонент электрических цепей в работе [10]. Ионный фото-мемристор для нейроморфных приложений продемонстрирован в [11], чип для нейроморфных вычислений на основе мемристора представлен в [12].

На сегодняшний день мемристоры активно исследуются для приложений памяти так же, как и для нейроморфных систем. Авторами [13] теоретически и экспериментально изучено влияние температуры на характеристики диффузионных мемристоров. В работе [14] обнаружено, что проводимость низкорезистивного состояния мемристора $Zr/ZrO_2/Au$ квантуется благодаря образованию квантовых проводящих нитей.

Интересно, что мемристоры можно использовать в качестве искусственного аналога биологических синапсов в нейроморфной архитектуре. При этом управление синаптическими весами для нейроморфных вычислений особенно важно.

В работе [15] представлена физическая модель мемристора из двух транзисторов, которая может точно моделировать синаптические характеристики электронного устройства для нейроморфных вычислений. Ионный мемри-

стор, применяемый в качестве синаптического элемента в нейроморфных вычислениях, рассматривается в статье [16].

В настоящее время исследуется ряд материалов, демонстрирующих эффект резистивных переключений, что позволяет использовать их в качестве синапсов, которые связывают между собой нейроны.

В качестве физического механизма, лежащего в основе резистивных переключений в оксидах переходных металлов, предлагается миграция кислородных вакансий во внешнем электрическом поле [17–20]. Так, например, представленная в работе [21] модель для оксидных мемристоров (в частности, для HfO_2) основана на использовании концентрации кислородных вакансий в качестве переменной состояния.

Достаточно перспективными для практического применения оксидами металлов являются манганиты. Легированные манганиты редких земель образуют особый класс материалов, чьи свойства представляют интерес для новых приложений, в частности для нейроморфных вычислений. Среди множества таких материалов, где наблюдается эффект резистивных переключений, можно выделить лантан-кальциевый манганит с дефицитом кислорода. Добавление в него кислородных вакансий дает возможность проявиться полупроводниковым свойствам материала.

Важно, что проводимость мемристора на основе лантан-кальциевого манганита может иметь большое количество стабильных состояний, достижимых при различной скорости (частоте) переключений [22], что позволяет моделировать пластичность синаптических связей для нейроморфных вычислений. Таким образом, частота подаваемого сигнала существенно влияет на процессы переключения электрического сопротивления.

Этот материал интересен для нейроморфных приложений. Перспективность мемристоров на основе лантан-кальциевых манганитов в качестве элементов энергонезависимой памяти и нейросетей объясняется их низким энергопотреблением (например, небольшое напряжение чтения в таких мемристорах [23]) и высокой скоростью переключений (для мемристора на основе лантан-кальциевого манганита, допированного празеодимом, скорость вычислений исследована в [24]).

Энергетическая эффективность нейроморфных вычислений на основе мемристоров по сравнению с традиционными вычислительными машинами [25,26] открывает возможность для создания электронных устройств с низкой рассеиваемой мощностью.

Для практических приложений, требующих высокой скорости и малого потребления энергии, важно исследовать стабильность сопротивлений в низко- и высокорезистивном состояниях. Неустойчивость предельных сопротивлений является существенной проблемой при использовании в нейроморфных компьютерах. Если высоко- и низкорезистивное сопротивления мемристора изменяются при циклическом переключении, это вредит точности обучения мемристорных синапсов. В работе [27] проанализирована стабильность квантованных уровней проводимости в мемристорах с медными проводящими нитями. Кластерная модель нестабильности сопротивлений мемристора в ON- и OFF-состояниях со временем предложена в статье [28]. В работе [23] показано, что стабильность мемристора можно улучшить выбором материала электрода.

Можно ожидать также, что устойчивость значений сопротивления в низко- и высокорезистивном состояниях можно улучшить, подбирая вид входящего электрического сигнала. В настоящей работе исследована возможность улучшить устойчивость переключений электрического сопротивления между двумя состояниями посредством изменения частоты пропускаемого через мемристор тока.

В более ранней работе [29] показана стабилизация резистивных состояний в мемристоре на основе лантан-кальциевого манганита при определенной частоте электрического сигнала. С целью систематически изучить частотную зависимость процесса резистивных переключений в лантан-кальциевом манганите, в данной работе используется метод динамически адаптивных сеток [30].

1. Эффект резистивных переключений в пленке лантан-кальциевого манганита, сопровождаемый электромиграцией вакансий кислорода

Исследуемый мемристор представляет собой трехслойную структуру из пленки манганита толщиной d и двух металлических электродов. Один из электродов непрозрачен для потока вакансий (этим свойством обладают, например, серебряные или золотые электроды), а второй – прозрачен для диффузии кислорода (такой электрод можно изготовить из платины).

Моделируемое устройство описывается теоретической моделью, развитой в [24,29,31–34], которая получается из уравнения непрерывности $\partial_t c(t, x) + \nabla j(t, x) = 0$. Такой подход является традиционным для мемристоров на основе сложных оксидов переходных металлов. Время и координата обозначаются посредством t и x , производные по времени и координате – ∂_t и $\nabla \equiv \partial_x$. Резистивные переключения управляются изменениями в концентрации вакансий c , при этом полный поток вакансий $j = j_{\text{diff}} + j_{\text{drift}}$ включает в себя диффузию $j_{\text{diff}} = -D\partial_x c$ с коэффициентом диффузии D , а также дрейф вакансий $j_{\text{drift}} = c(c_{\text{max}} - c)v$ в приложенном электрическом поле E .

Максимальная концентрация подвижных кислородных вакансий определяется через $0.15 - c_{\text{metal}}$ на формульную единицу (0.15 – половина количества ионов Ca^{2+} в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [35]), где c_{metal} – концентрация вакансий кислорода, при которой происходит фазовый переход полупроводник–металл.

Электрическое поле придает движению вакансий направленность. Скорость дрейфа вакансий v определяется из [29,31]:

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

Здесь q и T – соответственно заряд вакансии и температура в кельвинах; a – расстояние между ближайшими энергетическими минимумами; v – частота попыток преодолеть энергетический барьер с энергией активации E_A ; k_B – постоянная Больцмана.

Процесс переключения управляется электрическим сигналом $I(t) = I_{\text{max}} \text{sn}\left(4(t/T_0)K(m)|m\right)$, где $K(m)$ – полный эллиптический интеграл

первого рода; I_{\max} и T_0 – соответственно амплитуда и период изменения электрического тока; $\operatorname{sn}(u|m)$ – эллиптическая функция Якоби; параметр m принимает значения между 0 и 1 (в нашем случае $m = 0.999$).

Удельное сопротивление лантан-кальциевого манганита ρ определяется экспериментальной зависимостью от концентрации кислородных вакансий [36], которая аппроксимируется как $\rho(c) = a_1 \tanh(a_2 c)$, параметры $a_1 \sim 1.4$ и $a_2 \sim 5.2$.

Напряженность электрического поля определяется током, пропускаемым через мемристор, и сопротивлением в соответствии с законом Ома: $E = \rho(c)I$.

Когда прикладывается электрический ток, вакансии начинают направленное движение. Чтобы описать процесс переключения электрического сопротивления, необходимо начать с уравнения для концентрации подвижных вакансий

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

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

Уравнение (2) следует из уравнения непрерывности для подвижных вакансий в предположении, что длина прыжков вакансий малая: $qaE \ll k_B T$.

Введем безразмерные величины $t \rightarrow t/T_0$, $x \rightarrow x/d$, $I(t) \rightarrow I(t)/I_{\max}$, $c \rightarrow c/c_{\max}$, $\rho \rightarrow \rho/\rho_0$, ρ_0 – сопротивление образца при нулевой концентрации кислородных вакансий, что приводит к следующему уравнению:

$$\partial_t c + 2\gamma_1 \gamma_2 I(t) f(c) \partial_x c = \gamma_1 \partial_{xx} c, \quad (3)$$

где $f(c) = c_{\max} \partial_x (c(1-c)\rho(c))$, $\gamma_1 = DT_0/d^2$ и $\gamma_2 = dq\rho_0 I_{\max}/k_B T$ – безразмерные параметры модели.

Устойчивость большого количества циклов может определяться параметром γ_1 . Заметим, что данный параметр зависит только от периода, обратно пропорционального частоте приложенного электрического сигнала: $T_0 \sim 1/\omega$. Для вычислений использовали $\gamma_2 \sim 160$, так как согласно экспериментальным зависимостям напряжение переключения электрического сопротивления в образцах на основе лантан-кальциевого манганита порядка нескольких вольт [23,37,38].

На границе между металлом и манганитом наложены граничные условия: на первой границе поток вакансий j равен нулю:

$$j(t, x)|_{x=0} = 0, \quad (4)$$

а второй электрод выполнен из пропускающего вакансии металла, в котором всегда присутствует некоторая их концентрация c_0 :

$$c(t, x)|_{x=d} = c_0. \quad (5)$$

Металлы могут быть представлены, например, платиной, контакт с которой прозрачен для кислорода [39], и золотом, граница с которым непреодолима для кислородных вакансий [40].

Предложенная модель описывает пространственно-временное распределение вакансий кислорода и предсказывает поведение исследуемого мемристора.

Начиная численный расчет с однородного распределения вакансий $c(t, x)|_{t=0} = c_0$, $c_0 = 0.1$ при $t = 0$, раскрываем пространственно-временное распределение вакансий кислорода, которое определяет электрическое сопротивление устройства. Изменение сопротивления R управляется электрическим током, который делает переключения возможными благодаря электромиграции кислородных вакансий:

$$R(t) = \int_0^d \rho(c(t, x)) dx. \quad (6)$$

При этом учитывается, что лантан-кальциевые манганиты характеризуются сильной зависимостью сопротивления материала от концентрации кислородных вакансий $\rho(c)$.

При приложении электрического тока к мемристору вакансии кислорода движутся в глубь манганита под действием электрического поля. При движении вакансий от границы манганита с металлом концентрация вакансий в глубине манганита постепенно растет и сопротивление меняется.

Формирование волны концентрации кислородных вакансий за счет их миграции в ответ на приложенное электрическое поле дает возможность устройству переходить из одного состояния в другое. Высокорезистивное состояние устанавливается, когда волна концентрации вакансий достигает границы $x = d$. Низкорезистивное состояние соответствует распределению вакансий вблизи границы $x = 0$.

Для выполнения нейроморфных вычислений необходимы устойчивые и воспроизводимые переключения сопротивления между резистивными состояниями.

2. Стабильность резистивных состояний мемристора на основе лантан-кальциевого манганита в зависимости от частоты электрического тока

Резистивные переключения подразумевают переключения между двумя энергонезависимыми состояниями – низкорезистивным (логическим 1) и высокорезистивным (логическим 0) под действием приложенного электрического поля. Использование в данной работе метода динамически адаптивных сеток [30] позволяет детально изучить большой диапазон частот электрического сигнала $\omega \sim 1/\gamma_1$. Особенности исследуемых переключений представлены на рис. 1, а–д.

Плавная стабилизация наблюдается для $\gamma_1 = 0.002$ (рис. 1, а). Рисунок иллюстрирует изменения сопротивлений для 400 полных циклов резистивных переключений. Прикладываемое электрическое поле вызывает переключение сопротивления между двумя состояниями: ON (высокая проводимость) и OFF (низкая проводимость). Это происходит в результате движения вакансий, которое переводит мемристор в другое резистивное состояние.

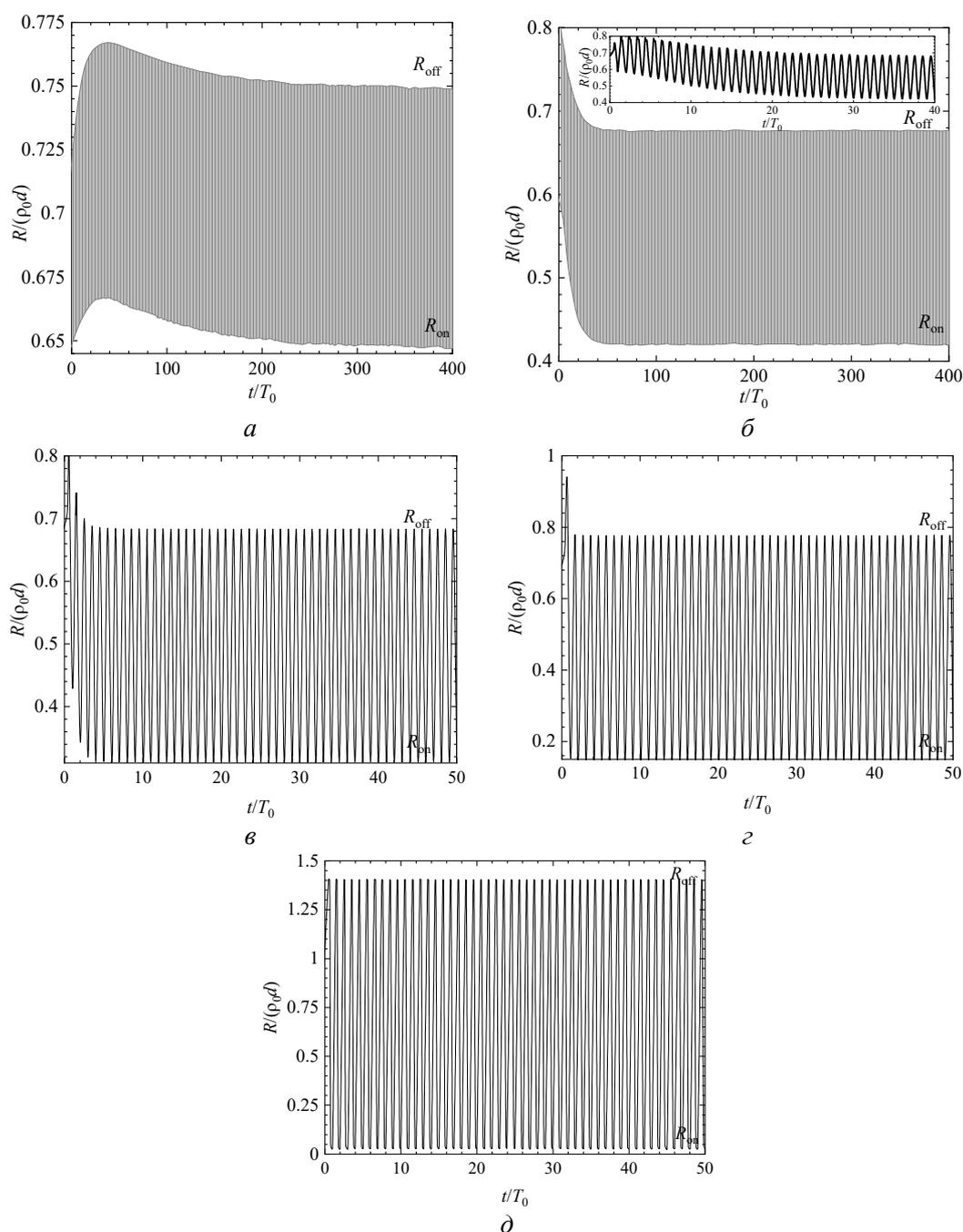


Рис. 1. Зависимость сопротивления мемристора R в единицах $\rho_0 d$ от времени t в единицах T_0 для частоты $\omega \sim 1/\gamma_1$: $a - \gamma_1 = 0.002$; $б - 0.005$ (на вставке показаны первые 42 цикла переключений); $в - 0.007$; $г - 0.015$; $д - 0.15$

Рисунок ясно показывает неустойчивость значений сопротивлений: наблюдается увеличение, потом уменьшение сопротивления в высоко- и низкорезистивном состояниях. Переключения становятся устойчивыми в процессе многократных переключений.

Рис. 1,б представляет резистивные состояния, которые получены для мемристора на основе лантан-кальциевого манганита при частоте подавае-

мого электрического сигнала $\omega = 1/\gamma_1$, $\gamma_1 = 0.005$. Большая часть состояний стабильны, небольшая часть демонстрирует рост и спадание сопротивления, как на рис. 1,а. Сопротивления ON и OFF стабилизируются, когда количество циклов достигает 40. Первые 40 циклов показаны более детально на вставке к рисунку. На ней хорошо видны возрастание и уменьшение сопротивления в высоко- и низкорезистивном состояниях во время процесса переключения для полных 42 циклов резистивных переключений.

В области γ_1 от 0.002 до 0.006 наблюдаются возрастание, потом – уменьшение сопротивления в высоко- и низкорезистивном состояниях. С ростом количества циклов переключений ON- и OFF-состояния эволюционируют и становятся стабильными. Интересно то, что стабилизация отличается в разных случаях. После стабилизации наблюдаем обратимые переключения.

Последовательность изменений резистивных состояний мемристора в случае $\gamma_1 = 0.007$ представлена на рис. 1,б, который показывает, как сопротивление устройства в высоко- и низкорезистивном состояниях уменьшается. Устойчивые переключения наблюдаются только после 5-го цикла, на 6-м появляется стабильное окно гистерезиса.

Для $\gamma_1 = 0.008$ и 0.009 первые несколько циклов все еще нестабильны, в то время как далее по времени наблюдается стабилизация состояний. В обоих случаях после нескольких циклов устройство демонстрирует стабильные переключения. Однако, начиная с $\gamma_1 = 0.01$, мемристор показывает более устойчивые переключения сопротивлений. Для $\gamma_1 = 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05, 0.055, 0.06, 0.065$ наблюдаем окно гистерезиса, при котором переключения происходят между высоко- и низкорезистивным состояниями. Система стабилизируется в течение 1-го цикла, а далее кривые переключений идут тем же путем. Этот результат согласуется с прежней работой [29], где была получена стабилизация сопротивления для частного случая $\gamma_1 = 0.015$ и $c_0 = 0.004$.

Изменения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состояниях во время процесса переключения для $\gamma_1 = 0.015$ изображены на рис. 1,г. Резистивные переключения полностью обратимы после 1-го цикла переключений. На рисунке мы видим достаточно большое число циклов с хорошей устойчивостью. Значения сопротивлений сохраняются на протяжении более чем 50 циклов при комнатной температуре.

Как показывает численный расчет, в случаях $\gamma_1 = 0.07, 0.08, 0.09, 0.1$ на 200-м цикле переключений мы видим такое же окно гистерезиса, как и на 2-м цикле, хотя некоторое смещение сопротивления наблюдается на 1-м цикле переключений. Но больше изменений сопротивлений в последующих циклах нет.

Рис. 1,д содержит множественные повторяющиеся циклы резистивных переключений для $\gamma_1 = 0.15$. График, включающий 50 полных циклов, обнаруживает устойчивые и воспроизводимые переключения сопротивления между двумя стабильными состояниями. Численный расчет показывает, что 200-й цикл переключений такой же, как и 10-й. Сопротивление обратимо переключается, когда прикладывается электрическое поле.

Эффект резистивных переключений стабилен ниже частоты, соответствующей $\gamma_1 = 0.15$. В этом случае исследуемый мемристор демонстрирует устойчивые резистивные переключения в течение полных 200 циклов.

Таким образом, устройство стабильно в течение многих периодов времени (желаемое свойство мемристора), обеспечивая надежные переключения, что позволяет использовать его в качестве вычислительного элемента.

Заключение

В настоящей работе описано, как частота влияет на стабильность OFF- и ON-состояний. Устойчивость высоко- и низкорезистивного сопротивления является важной характеристикой, которая позволяет надежно различать состояния мемристора в течение большого количества циклов переключений. Использование мемристора возможно в области частот, где наблюдаются устойчивые переключения сопротивлений.

Численный расчет показал, как эволюция предельных значений сопротивления от цикла к циклу отличается для разных частот подаваемого сигнала. При высоких частотах переключения выходят на стационарный режим после нескольких десятков циклов. Стабилизация состояний происходит для каждой частоты индивидуально. Но в целом можно сказать, что чем больше частота, тем выше нестабильность.

Устойчивые и воспроизводимые переключения могут быть получены со временем после сравнительно небольшого количества циклов в области более низких частот $\omega \sim 1/\gamma_1$, $0.007 \leq \gamma_1 \leq 0.009$. Для частот $\omega \sim 1/\gamma_1$, $0.01 \leq \gamma_1 \leq 0.065$ значения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состояниях очень устойчивы, кроме небольшой области 1-го цикла.

В случае частот $\omega \sim 1/\gamma_1$, $0.07 \leq \gamma_1 \leq 0.1$ стабилизация обнаруживает себя следующим образом: ON- и OFF-состояния немного смещаются в течение 1-го периода. При подаче сигнала частоты, соответствующей $\gamma_1 = 0.15$, мемристор имеет высокую устойчивость от цикла к циклу при комнатной температуре. Состояния стабильны до тех пор, пока частота удерживается ниже $\omega \sim 1/\gamma_1$, $\gamma_1 = 0.15$.

Можно видеть, что нестабильность выше при высоких частотах и плавно уменьшается с понижением частоты: изменение ON- и OFF-состояний наибольшее для $\omega \sim 1/\gamma_1$, в области $0.002 \leq \gamma_1 \leq 0.006$, затем уменьшается с понижением частоты вплоть до $\omega \sim 1/\gamma_1$, $\gamma_1 = 0.1$, и далее резистивные переключения становятся стабильными.

Таким образом, для устойчивых переключений необходимо приложить электрический сигнал частотой, меньшей определенной пороговой частоты. Параметры входящего сигнала оказывают важное влияние на свойства резистивных переключений. Различная стабилизация для разных частот предполагает возможность управлять данным процессом в электронных устройствах. Это означает, что выбор частоты может внести существенный вклад в появление устойчивых значений сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состояниях.

Исследуя переключения, необходимо определить время, за которое изменение сопротивления становится устойчивым. Как показывает численный расчет, изменения сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состояниях спадают на временных масштабах от одного до нескольких десятков периодов. Тогда как при высоких частотах релаксация сопротивлений медленная, уменьшение частоты позволяет достичь лучшей стабильности.

Предложен один из способов повысить стабильность мемристора: исследования открывают возможность эффективно управлять устойчивостью переключений с помощью частоты электрического сигнала, прикладываемого к электродам. Такое устройство можно применять в качестве синаптического элемента для нейроморфных вычислений.

1. *V. Saxena, X. Wu, K. Zhu*, 2018 IEEE Int. Symp. Circuits Syst. (ISCAS), pp. 1–5; DOI: 10.1109/.2018.8351766.
2. *N. Wu, A. Vincent, D. Strukov, Yu. Xie*, Memristor Hardware-Friendly Reinforcement Learning, arXiv:2001.06930 [cs.LG].
3. *M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B.D. Hoskins, G.S. Adam, K.K. Likharev, D.B. Strukov*, Nature **521**, 61 (2015).
4. *M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B. Hoskins, K. Likharev, D. Strukov*, Sci. Rep. **6**, 21331 (2016).
5. *R. Berdan, E. Vasilaki, A. Khiat, G. Indiveri, A. Serb, T. Prodromakis*, Sci. Rep. **6**, 18639 (2016).
6. *T. Ahmed, S. Walia, E.L.H. Mayes, R. Ramanathan, V. Bansal, M. Bhaskaran, S. Sriram, O. Kavehei*, Sci. Rep. **9**, 15404 (2019).
7. *S. Deswal, A. Kumar, A. Kumar*, AIP Adv. **9**, 095022 (2019).
8. *G. Yuan, X. Ma, C. Ding, S. Lin, T. Zhang, Z.S. Jalali, Y. Zhao, L. Jiang, S. Soundarajan, Y. Wang*, 2019 IEEE/ACM International Symposium on Low Power Electronics and Design (ISLPED) (2019), pp. 1–6; DOI: 10.1109/ISLPED.2019.8824944.
9. *F. Liu, Ch. Liu*, 2018 55th ACM/ESDA/IEEE Design Automation Conference (DAC), San Francisco, CA, USA (2018), pp. 1–6; DOI: 10.1109/DAC.2018.8465849.
10. *V. Manouras, S. Stathopoulos, A. Serb, Th. Prodromakis*, Sci. Rep. **12**, 10467 (2022).
11. *R.E. Hage, V. Humbert, V. Rouco, A. Sander, J. Charliac, S. Mesoraca, J. Trastoy, J. Briatico, J. Santamaría, J.E. Villegas*, Superconducting bimodal ionic photo-memristor (2022), arXiv:cond-mat.supr-con/ 2204.09255.
12. *W. Zhang, P. Yao, B. Gao, Q. Liu, D. Wu, Q. Zhang, Yu. Li, Q. Qin, J. Li, Zh. Zhu, Yi Cai, D. Wu, J. Tang, He Qian, Yu. Wang, H. Wu*, Science **381**, 1205 (2023).
13. *D.P. Pattnaik, Y. Ushakov, Z. Zhou, P. Borisov, M.D. Cropper, U.W. Wijayantha, A.G. Balanov, S.E. Savel'ev*, Phys. Rev. Appl. **19**, 024065 (2023).
14. *A.S. Vokhmintsev, I.A. Petrenyov, R.V. Kamalov, I.A. Weinstein*, Nanotechnology **33**, 34624881 (2021).

15. *W. Wang, L. Danial, E. Herbelin, B. Hoffer, B. Oved, Tz. Greenberg-Toledo, E. Pikhay, Ya. Roizin, Sh. Kvatinsky*, Appl. Phys. Lett. **119**, 263504 (2021).
16. *T.M. Kamsma, J. Kim, K. Kim, W.Q. Boon, C. Spitoni, J. Park, R. van Roij*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **121**, e2320242121 (2024).
17. *A. Sawa*, Mater. Today **11**, 28 (2008).
18. *B. Bryant, C.H. Renner, Y. Tokunaga, Y. Tokura, G. Aeppli*, Nat. Commun. **2**, 212 (2011).
19. *Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen, A. Ignatiev*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
20. *Z.-H. Wang, Y. Yang, L. Gu, H.-U. Habermeyer, R.-C. Yu, T.-Y. Zhao, J.-R. Sun, B.-G. Shen*, Nanotechnology **23**, 265202 (2012).
21. *A. Zeumault, Sh. Alam, Md Omar Faruk, A. Aziz*, J. Appl. Phys. **131**, 124502 (2022).
22. *И.В. Бойло*, ФТВД **32**, 51 (2022).
23. *R. Yang, X.M. Li, W.D. Yu, X.D. Gao, D.S. Shang, L.D. Chen*, J. Appl. Phys. **107**, 063703 (2010).
24. *S. Tang, F. Tesler, F.G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljević, M. Rozenberg*, Phys. Rev. **X6**, 011028 (2016).
25. *A. Mehonic, A.J. Kenyon*, Nature **604**, 255 (2022).
26. *C.D. Schuman, Th.E. Potok, R.M. Patton, J.D. Birdwell, M.E. Dean, G.S. Rose, J.S. Plank*, A survey of neuromorphic computing and neural networks in hardware (2017), arXiv:170506963[cs.NE].
27. *O.G. Kharlanov, B.S. Shvetsov, V.V. Rylkov, A.A. Minnekhanov*, Phys. Rev. Appl. **17**, 054035 (2022).
28. *F.S. Koushan, N.P. Kobayashi*, J. Appl. Phys. **130**, 054901 (2021).
29. *I.V. Boylo*, Phys. Status Solidi **B254**, 1600698 (2017).
30. *J.G. Blom, P.A. Zegeling*, ACM Trans. Math. Software **20**, 194 (1994).
31. *И.В. Бойло*, ФТВД **28**, 96 (2018).
32. *И.В. Бойло*, ФТВД **29**, 87 (2019).
33. *M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy*, Phys. Rev. **B81**, 115101 (2010).
34. *N. Ghenzi, M.J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, M.J. Rozenberg*, J. Appl. Phys. **107**, 093719 (2010).
35. *Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, J. Zhang*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3362 (1997).
36. *L. Malavasi, M.C. Mozzati, P. Ghigna, G. Chiodelli, C.B. Azzoni, G. Flor*, Role of Point Defects on the Properties of Manganites (2004), arXiv:cond-mat. Mtrl-sci/0412606.
37. *R. Dong, W.F. Xiang, D.S. Lee, S.J. Oh, D.J. Seong, S.H. Heo, H.J. Choi, M.J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, H. Hwang*, Appl. Phys. Lett. **90**, 182118 (2007).
38. *X.J. Liu, X.M. Li, Q. Wang, R. Yang, X. Cao, W.D. Yu, L.D. Chen*, Phys. Status Solidi **A207**, 1204 (2010).
39. *K. Rudrapal, B. Jana, V. Adyam, A.R. Chaudhuri*, Evolution of Resistive Switching Characteristics in WO_{3-x}-based MIM Devices by Tailoring Oxygen Deficiency (2022), arXiv: physics.app-ph/ 2211.14809.
40. *S. Yarragolla, N. Du, T. Hemke, X. Zhao, Z. Chen, I. Polian, Th. Mussenbrock*, Sci. Rep. **12**, 20490 (2022); DOI: 10.1038/s41598-022-24439-4

I.V. Boylo

EFFECT OF THE ELECTRIC CURRENT FREQUENCY ON THE STABILITY OF RESISTIVE SWITCHING IN MEMRISTORS BASED ON LANTHANUM-CALCIUM MANGANITE

The stability of the electrical-resistivity switching in memristors based on lanthanum calcium manganite has been investigated. It is shown how to improve the stability of the resistive switching by varying the frequency of electric signal. It is found that the lower is the frequency, the better is the switching stability.

Keywords: neuromorphic calculations, stability, electric current frequency, lanthanum-calcium manganite, oxygen vacancies

Fig. 1. Time dependence of the memristor resistivity for the frequency $\omega \sim 1/\gamma_1$ (time t and resistivity R are measured in units of T_0 and $\rho_0 d$, respectively): $a - \gamma_1 = 0.002$; $\bar{\sigma} - 0.005$ (the inset shows the first 42 cycles of the switching); $\sigma - 0.007$; $\varepsilon - 0.015$; $\delta - 0.15$

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин¹, К.Г. Букина, А.П. Борзенко¹, И.М. Макмак¹

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛЫ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОЙ АНИЗОТРОПНОЙ ПЛЕНКИ СВМПЭ В ДВУХ ОРТОГОНАЛЬНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ

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

Статья поступила в редакцию 22 июля 2024 года

Неразрушающим экспресс-способом определения силы двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$) проведено экспериментальное исследование характера распределения суммарного количества ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы тонкой анизотропной пленки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с двойным лучепреломлением: 1) в направлении ее ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием между металлическими валками методом твердофазного формования и 2) в ортогональном направлении. Показано, что в рамках погрешности проведенных измерений функция указанного распределения вдоль рассмотренных направлений имеет прямолинейный характер. Установлено, что суммарное количество ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы в первом (параллельном) направлении на $\sim 0.4\%$ больше, чем во втором (перпендикулярном).

Ключевые слова: двойное лучепреломление, поляризованные волны, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ориентированные пленки

Введение

В настоящее время стремительно развиваются технологии по производству высокопрочных волокон, нитей и пленок из СВМПЭ, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками, которые обуславливают их широкое применение во многих областях техники, пищевой промышленности и современной медицины.

Синтезированное волокно из СВМПЭ на биологической основе (Dyneema®) в несколько раз превосходит по прочности все известные на сегодня полиамидные, полиэфирные и полипропиленовые волокна [1].

Среди традиционных способов получения высокопрочных пленок из ориентированного СВМПЭ выделяется метод твердофазного формования [2–6]. Он позволяет за сравнительно короткий промежуток времени подвергнуть опытный образец пленки ориентационному деформационному вытягиванию прокатыванием между металлическими валками и повысить его упруго-деформационные свойства, изученные, например, в работах [7–10].

Как известно [11], структура полимеров в конденсированном состоянии определяется строением макромолекул и элементов надмолекулярной системы, а также их взаимной упаковкой и условиями образования [12].

На сегодняшний день до конца не изучены одновременно протекающие процессы образования кристаллической и аморфной фаз и их взаимодействие при изготовлении изделий из СВМПЭ.

В недостаточной степени раскрыты сложные механизмы формирования надмолекулярной структуры, от характеристик которой значительно зависит степень прочности СВМПЭ, предположительно связанной с общим количеством ориентированных макромолекул и элементов кристаллической и аморфной фаз (ориентированная фаза СВМПЭ).

В свою очередь, ориентированная фаза непосредственно определяет степень оптической анизотропии, пропорциональную силе двойного лучепреломления материала из СВМПЭ.

Поскольку ориентированное состояние макромолекул и элементов надмолекулярной системы кристаллической и аморфной фаз тонких пленок СВМПЭ характеризуется структурной анизотропией как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях [13], для исследования оптических свойств пленок с двойным лучепреломлением, ориентированных путем деформационного вытягивания прокатыванием между металлическими валками, были разработаны неразрушающие экспресс-способы измерения силы двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$) [14] и вращательной способности α [15].

Эти экспресс-способы позволяют получать экспериментальные зависимости фундаментальных оптических свойств, которые пропорциональны суммарному количеству ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы кристаллической и аморфной фаз в пленках СВМПЭ, от степени вытягивания прокатыванием L и температуры прокатных валков T_r .

Представляет интерес поиск способов контроля ориентированной фазы и ее распределения по площади исследуемой тонкой пленки СВМПЭ, ориентированной в параллельном направлении.

Цели настоящего исследования – определить силу двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$) тонкой анизотропной пленки СВМПЭ, ориентированной путем деформационного вытягивания прокатыванием между металлическими валками методом твердофазного формования, в направлении ее прокатывания и в ортогональном направлении, пересекающихся в геометрическом центре пленки; путем анализа полученных результатов оценить характер распределения суммарного количества ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы в пленке вдоль этих направлений.

1. Материалы исследования

Исследовали тонкую (толщиной $\overline{d_f} = 0.11133 \pm 0.00033$ mm) квадратную (со стороной $a = 3$ mm) анизотропную пленку СВМПЭ с двойным лучепреломлением, изготовленную из реакторного порошка (РП) 5230 и ориентированную деформационным вытягиванием прокатыванием методом

твердофазного формования при температуре прокатных валков $T_r = 395$ К и степени вытягивания прокатыванием $L = 4.28$.

Способ изготовления пленки СВМПЭ описан в работе [14].

Среднее значение силы двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$), измеренное в геометрическом центре пленки СВМПЭ, составляет 0.754061 [14].

На рис. 1 приведено цифровое изображение исследуемой анизотропной пленки СВМПЭ, полученное в проходящем свете вольфрамовой лампы накаливания при помощи поляризационного рудного микроскопа ПОЛАМ Р-312 и цифровой RGB-фотокамеры Canon EOS 700D с модулем оптического сопряжения светового сигнала. Анализ изображения показывает, что как на поверхности пленки, так и в ее объеме содержится значительное количество светорассеивающих неоднородностей, образованных границами раздела между кристаллической фазой (более освещенные участки) и агрегатами из связанных и параллельно упакованных элементов надмолекулярной системы аморфной фазы (менее освещенные участки).

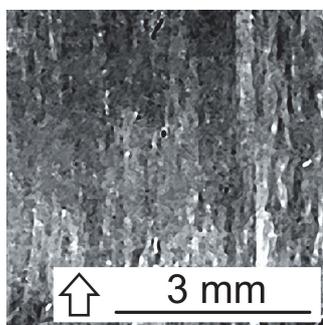


Рис 1. Цифровое изображение исследуемой тонкой анизотропной пленки СВМПЭ. Стрелкой показано направление ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием между металлическими валками

Как видно из рис. 1, поверхность исследуемой пленки СВМПЭ обладает явно выраженной микрогеометрией и является шероховатой. Также хорошо видно, что направление ориентации доминирующего количества агрегатов пленки совпадает с направлением ее ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием.

Наблюдаемая картина говорит о наличии выделенного направления, вдоль которого ориентируется преимущественное количество элементов надмолекулярной системы аморфной фазы пленки СВМПЭ, совпадающее с направлением ее ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием между металлическими валками методом твердофазного формования.

2. Метод и техника исследования. Определение силы двойного лучепреломления пленки СВМПЭ в двух ортогональных направлениях

Способ измерения показателя преломления исследуемой пленки СВМПЭ для обыкновенного и необыкновенного лучей и определения силы двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$) по измеренным величинам подробно описан в работе [16]. Измерения проводили при помощи поляризационного рудного микро-

скопа ПОЛАМ Р-312 с предметным столиком для микроперемещений образца в плоскости наблюдения в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей определяли в 11 эквидистантно ($с\ l = 0.5\text{ mm}$) расположенных точках прямой линии, перпендикулярной направлению ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием пленки СВМПЭ, оптической оси экспериментальной установки и проходящей через геометрический центр образца в плоскости измерения (рис. 2).

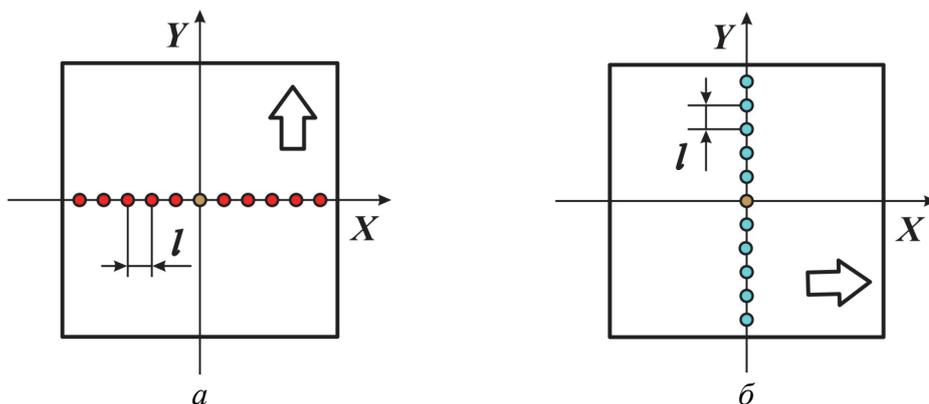


Рис. 2. Принципиальная схема измерений показателей преломления обыкновенного (а) и необыкновенного (б) лучей в направлении, перпендикулярном направлению ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием (показано стрелкой) пленки СВМПЭ между металлическими валками. Направление плоскости пропускания поляризатора совпадает с осью ординат

Измерения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в ортогональном направлении пленки СВМПЭ проводили аналогичным образом, повернув линию с 11 эквидистантно расположенными точками вокруг оптической оси экспериментальной установки на 90° . По соответствующим измеренным величинам показателя преломления определяли $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ исследованной пленки СВМПЭ.

В первом приближении функции зависимости силы двойного лучепреломления $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ от расстояния вдоль двух ортогональных направлений в системе координат с началом в геометрическом центре пленки СВМПЭ аппроксимировали линейной функцией $Y(x)$ (рис. 3) в виде

$$Y(x) = A + Bx, \quad (1)$$

где A и B – числовые подгоночные коэффициенты.

Из рис. 3 видно, что линия подгонки экспериментальных значений $(\overline{n_e} - \overline{n_o})$ в направлении ориентационного деформационного вытягивания пленки СВМПЭ прокатыванием располагается выше линии подгонки для ортогонального направления. Выполненное приближение показывает, что суммарное количество ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы исследуемой пленки в параллельном направлении на $\sim 0.4\%$ больше, чем в перпендикулярном.

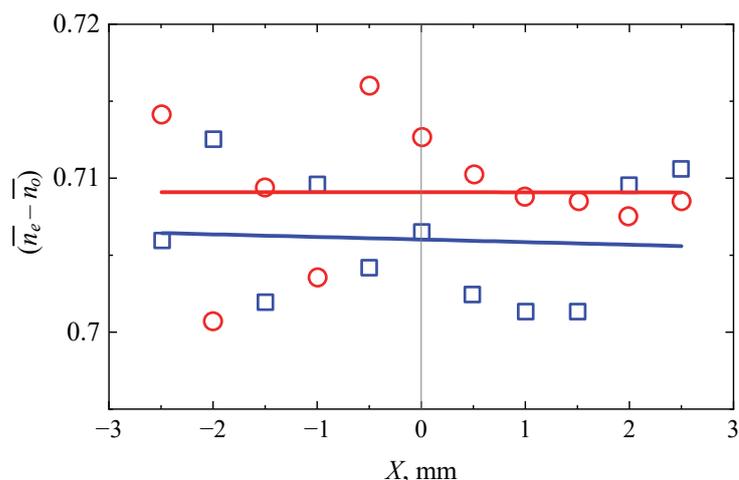


Рис. 3. Экспериментальные зависимости силы двойного лучепреломления $(\overline{n_e - n_o})$ от расстояния в направлении деформационного вытягивания пленки СВМПЭ прокатыванием между металлическими валками методом твердофазного формования (○) и в ортогональном направлении (□) в системе координат с началом в геометрическом центре пленки, а также их приближение линейной функцией $Y(x)$ (соответственно линии — и —)

В рамках погрешности проведенных в работе измерений функция распределения суммарного количества ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы пленки СВМПЭ вдоль рассмотренных направлений имеет прямолинейный характер.

Рассчитанные числовые значения подгоночных коэффициентов A и B функции (1) и величина достоверности $R_{Y(x)}^2$ приближения экспериментальных данных для двух ортогональных направлений приведены в таблице.

Таблица

Значения подгоночных коэффициентов A и B функции (1) и величина достоверности $R_{Y(x)}^2$ приближения экспериментальных данных для двух ортогональных направлений

Направление	A	B	$R_{Y(x)}^2$
Параллельное	0.706081	-0.000171	0.004763
Перпендикулярное	0.709142	-0.000004	0.000002

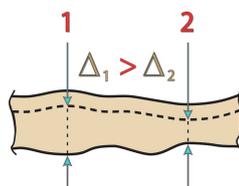


Рис. 4. Влияние шероховатости на величины оптической толщины Δ_1 и Δ_2 , измеренные в точках фокусировки 1 и 2 на поверхности пленки СВМПЭ (для наглядности изображены неровности с гладкими краями)

Малые значения достоверности приближения функций зависимости силы двойного лучепреломления ($\overline{n_e - n_o}$) от расстояния вдоль двух ортогональных направлений, очевидно, могут быть связаны с микрогеометрией поверхности пленки СВМПЭ и ее шероховатостью, с размерами неровностей, соизмеримых с размерами зоны фокусировки в микроскопе.

В результате значения оптической толщины Δ_1 и Δ_2 , измеренные в точках фокусировки 1 и 2 на поверхности пленки СВМПЭ, могут заметно отличаться друг от друга, что понижает точность определения ($\overline{n_e - n_o}$) (рис. 4). Как хорошо видно на рисунке, величина Δ_1 заметно больше величины Δ_2 .

Выводы

1. В рамках погрешности проведенных измерений функция распределения ориентированной фазы исследованной тонкой анизотропной пленки СВМПЭ вдоль рассмотренных направлений имеет прямолинейный характер.

2. Суммарное количество ориентированных макромолекул и элементов надмолекулярной системы в направлении ориентационного деформационного вытягивания прокатыванием исследованной тонкой анизотропной пленки СВМПЭ между металлическими валками методом твердофазного формования на $\sim 0.4\%$ больше, чем их количество в ортогональном направлении.

3. Используемый в работе способ измерения распределения ориентированной фазы и полученные результаты могут применяться в качестве дополнительных экспериментальных данных при анализе качества тонких пленок СВМПЭ, ориентированных деформационным вытягиванием прокатыванием между металлическими валками, а также для усовершенствования функциональных узлов аппаратной части при практической реализации метода твердофазного формования.

1. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mechanical Engineering Industry* **16**, No. 1, 72 (2016); DOI: 10.14529/engin160106
2. *P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, Polym. Commun.* **26**, 258 (1985).
3. Pat. 4769433 USA, *H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, P. Smith* (1988).
4. *Y.L. Joo, H. Zhou, S.-G. Lee, H.-K. Lee, J.K. Song, J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 718 (2005).
5. *S. Porter, T. Kanamoto, A.E. Zachariades, Polymer* **35**, 4979 (1994).
6. *S. Rastogi, Y. Yao, S. Ponca, J. Bos, J. van der Eem, Macromolecules* **44**, 5558 (2011).
7. *S. Ronca, T. Igarashi, G. Forte, S. Rastogi, Polymer* **123**, 203 (2017).
8. *Sanjay Rastogi, Yefeng Yao, Sara Ronca, Johan Bos, Joris van der Eem, Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-Free Route* (2011); DOI: 10.1021/ma200667m
9. *Sara Ronca, Tamito Igarashi, Giuseppe Forte, Sanjay Rastogi, Metallic-like thermal conductivity in a lightweight insulator: Solid-state processed Ultra High Molecular Weight Polyethylene tapes and films* (2017); DOI: 10.1016/j.polymer.2017.07.027

10. Yanfei Xu, Daniel Kraemer, Bai Song, Zhang Jiang, Jianjian Wang, Mingda Li, Hadi Ghasem, Xiaopeng Huang, Xiaobo Li, Gang Chen, Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity (2019); DOI: 10.1038/s41467-019-09697-7
11. А.А. Тагер, Физико-химия полимеров, Научный мир, Москва (2007).
12. М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, В.А. Аулов, В.И. Селихова, Н.Ф. Бакеев, Высокотемпературные соединения **А43**, 87 (2001).
13. С.А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, Химия, Москва (1974).
14. Г.В. Букин, А.П. Борзенко, ФТВД **33**, № 3, 43 (2023).
15. Г.В. Букин, К.Г. Букина, ФТВД **34**, № 2, 51 (2024).

G.V. Bukin, K.G. Bukina, A.P. Borzenko, I.M. Makmak

STUDY OF THE DISTRIBUTION OF THE FORCE OF DOUBLE REFRACTING OF AN ORIENTED SHMPE FILM IN TWO ORTHOGONAL DIRECTIONS

The character of the distribution of the total number of oriented macromolecules and the elements of super molecular system of a thin anisotropic film of super high molecular polyethylene (SHMPE) is studied experimentally by the nondestructive express-method of evaluation of the force of double refraction ($\overline{n_e - n_o}$): 1) in the direction of the oriented deformation drawing by rolling between metal rolls by solid-phase formation and 2) in the orthogonal direction. It is shown that within the measurement accuracy, the distribution function along these directions is linear. It is found that the total number of the oriented macromolecules and the elements of the super molecular system in the first (parallel) direction is higher of the value of the second (perpendicular) one by $\sim 0.4\%$.

Keywords: double refraction, polarized waves, super high molecular polyethylene, oriented films

Fig. 1. Digital image of the studied thin anisotropic film of SHMPE. The arrow marks the direction of the oriented deformation drawing by rolling with metal rolls

Fig. 2. Scheme of the changes in the refraction indices of the ordinary beam (a) and the extraordinary one (b) in the direction normal to the oriented deformation drawing by the rolling of the SHMPE film between metal rolls (marked by the arrow). The direction of the polarizer transmission plane coincides with the ordinate axis

Fig. 3. Experimental distance dependences of the force of double refraction ($\overline{n_e - n_o}$) in the direction of the deformation drawing of the SHMPE film by rolling between the metal rolls by solid-phase formation (\odot) and in the orthogonal direction (\square) in the film-centered reference system, and the linear approximations $Y(x)$ (— and —, respectively)

Fig. 4. Effect of roughness on the optical thicknesses Δ_1 and Δ_2 measured at the points of focusing 1 and 2 at the surface of the SHMPE film (smooth-edge irregularities are presented for display purposes)

PACS: 89.20.Bb

А.В. Яковченко¹, П.Н. Денищенко², С.И. Кравцова²

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ НЕСИММЕТРИЧНОГО ПОЛОСОБУЛЬБОВОГО РАСКАТА ПО СТУПЕНЧАТОЙ КАЛИБРОВКЕ

¹Донецкий национальный технический университет

²Донбасский государственный технический университет, Алчевск

Статья поступила в редакцию 31 июля 2024 года

Получены результаты конечно-элементного моделирования процесса прокатки несимметричного полособульбового раската по ступенчатой калибровке. Определено распределение температуры металла, скорости и степени деформации, эквивалентных напряжений в поперечных сечениях этого раската в плоскостях входа в очаг деформации и выхода из него, в его средней части, а также по его поверхности. Построен график силы прокатки. Предложен метод расчета калибровки валков, обеспечивающей реализацию стабильного процесса прокатки несимметричного ступенчатого полособульбового подката в ступенчатом полособульбовом калибре.

Ключевые слова: прокатка несимметричного полособульбового профиля по ступенчатой калибровке, конечно-элементное моделирование, метод расчета калибровки валков

Введение

Прокатка несимметричных полособульбовых профилей сопряжена с неравномерной деформацией металла в калибрах, что может приводить к неустойчивому положению раската в валках, а также к продольному скручиванию и серповидному изгибу его переднего конца [1,2]. С целью повышения стабильности размеров и устойчивости прокатываемых полос авторами [3,4] предложена ступенчатая калибровка.

Разработанная в [3,4] технология исследована на базе результатов научных трудов [5–7] в работах [8–10]. В них метод конечно-элементного моделирования адаптирован к процессу прокатки несимметричного полособульбового профиля в ступенчатом калибре. В нем элемент «стенка» выполняется ступенчатым и состоит из трех участков, крайние из которых разносятся по высоте в пределах вертикального размера полки профиля, что обеспечивает повышение жесткости раската (рис. 1) [8].

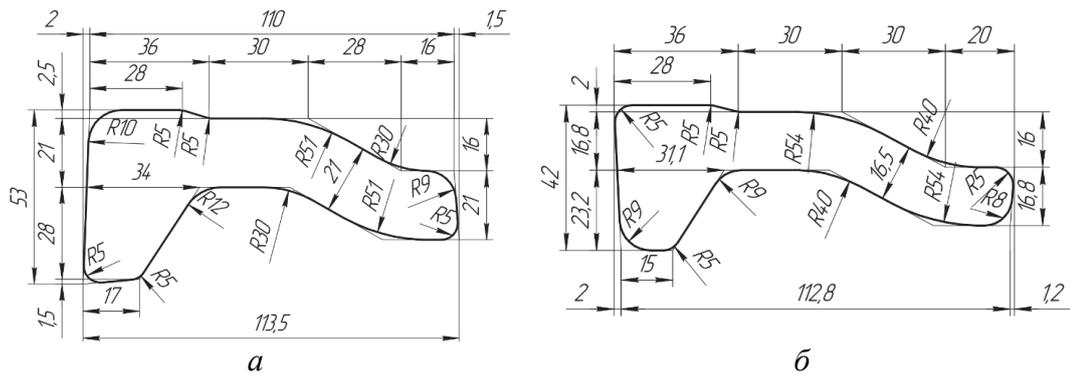


Рис. 1. Чертежи контуров сечений подката (а) и раската (б) [8], полученных в промежуточных калибрах при прокатке несимметричного полособульбового профиля № 12 на стане 400

Авторами использован усовершенствованный метод расчета напряжения течения металла, выбраны известные модели процесса теплообмена, деформируемого материала и валков, а также установлен режим генерации конечно-элементной сетки. Предложена схема, определяющая положение нейтрального сечения в ступенчатом полособульбовом калибре (рис. 2) [10], относительно которого коэффициенты вытяжек по полке и стенке профиля равны 1.25. Продемонстрировано, что при нарушении условия равенства коэффициентов вытяжек имеют место серповидный изгиб переднего конца раската в сторону полки и нестабильность размеров профиля, а также возможно образование дефектов.

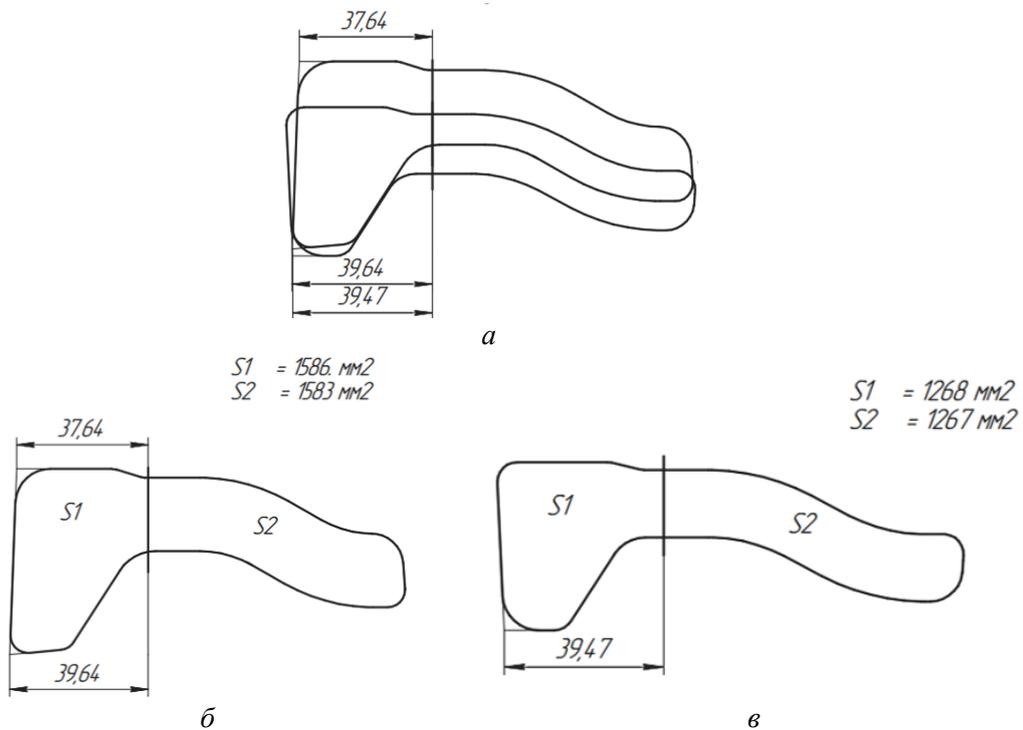


Рис. 2. Схема, определяющая положение нейтрального сечения в калибре [10]: а – заход подката в калибр; б, в – соответственно полособульбовые подкат и раскат

Однако широкое использование технологии, предложенной в работах [3,4], сдерживается ввиду отсутствия метода расчета калибровки валков, обеспечивающей реализацию стабильного процесса прокатки несимметричного ступенчатого полособульбового подката в ступенчатом полособульбовом калибре.

Цель данной статьи – разработать такой метод.

Результаты исследования

На базе метода конечно-элементного моделирования в системе DEFORM 3D (рис. 3) исследован процесс прокатки несимметричного полособульбового раската по ступенчатой калибровке (см. рис. 1). Решена объемная задача с учетом влияния внешних зон и наличия установившейся стадии прокатки. При этом учтено условие непроницаемости на контакте металла с валками.

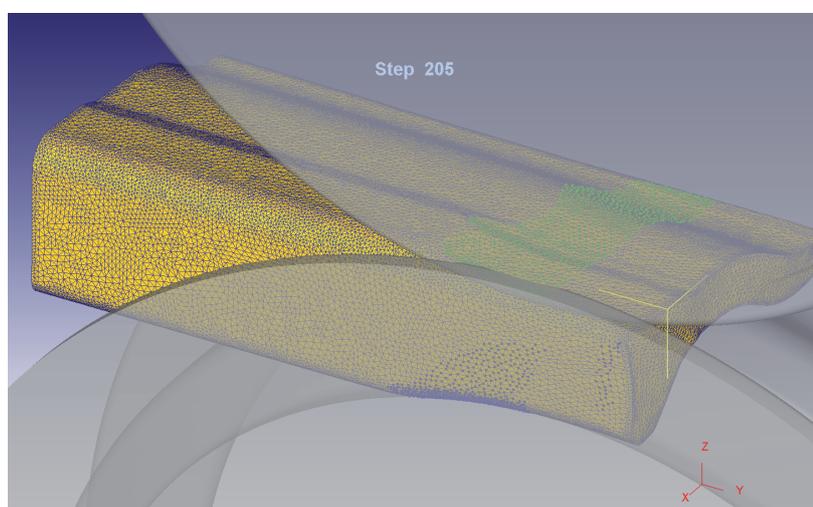
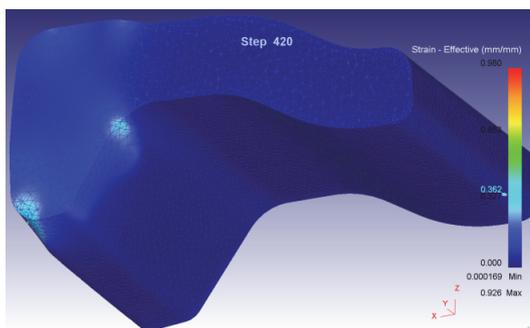


Рис. 3. Конечно-элементное моделирование процесса прокатки несимметричного полособульбового профиля по ступенчатой калибровке

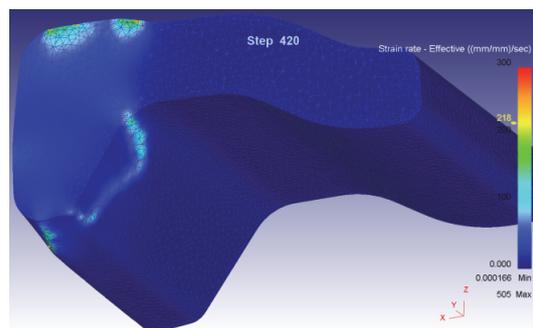
Конечно-элементное моделирование в очаге деформации таких факторов, как степень и скорость деформации, температура металла и эквивалентные напряжения, связано с тем, что они во многом определяют формоизменение металла и силу прокатки. Важно было установить распределение указанных факторов в очаге деформации для понимания особенностей исследуемого процесса прокатки, а также диапазоны их изменения для правильного выбора соответствующих методов расчета напряжения течения металла.

Результаты конечно-элементного моделирования распределения степени деформации, скорости деформации, температуры металла и эквивалентных напряжений в поперечных сечениях раската в плоскости входа в очаг деформации, в его средней части и в плоскости выхода из очага деформации представлены на рис. 4,I–III. Распределение указанных факторов по поверхности очага деформации приведено на рис. 4,IV. Здесь наибольший интерес представляет информация по нижней поверхности очага деформации, поэтому раскаты показаны в перевернутом положении.

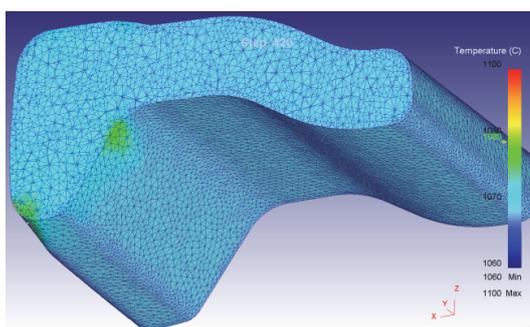
I



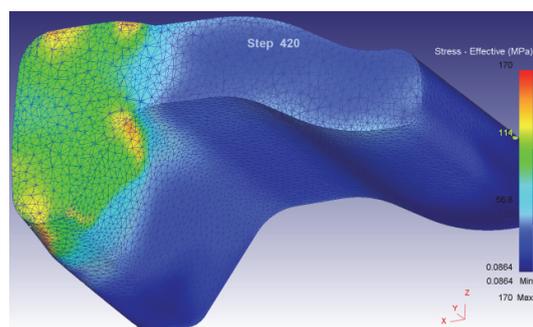
a



б

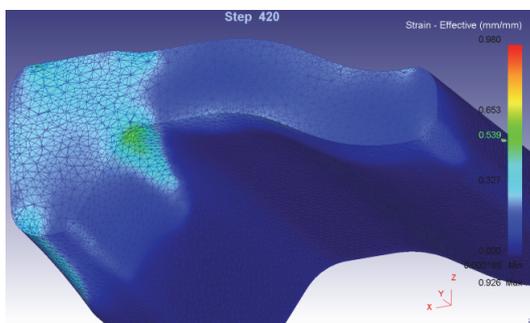


в

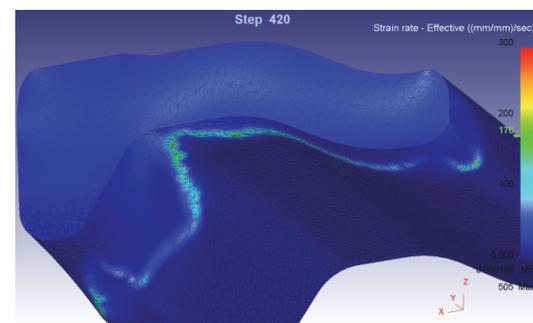


г

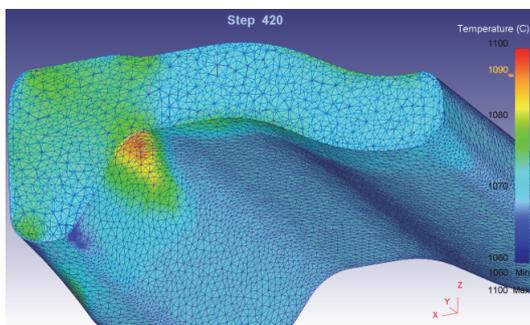
II



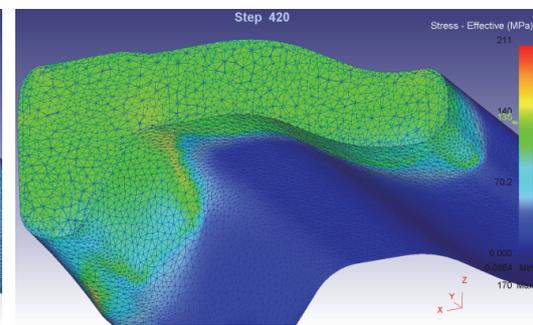
a



б



в



г

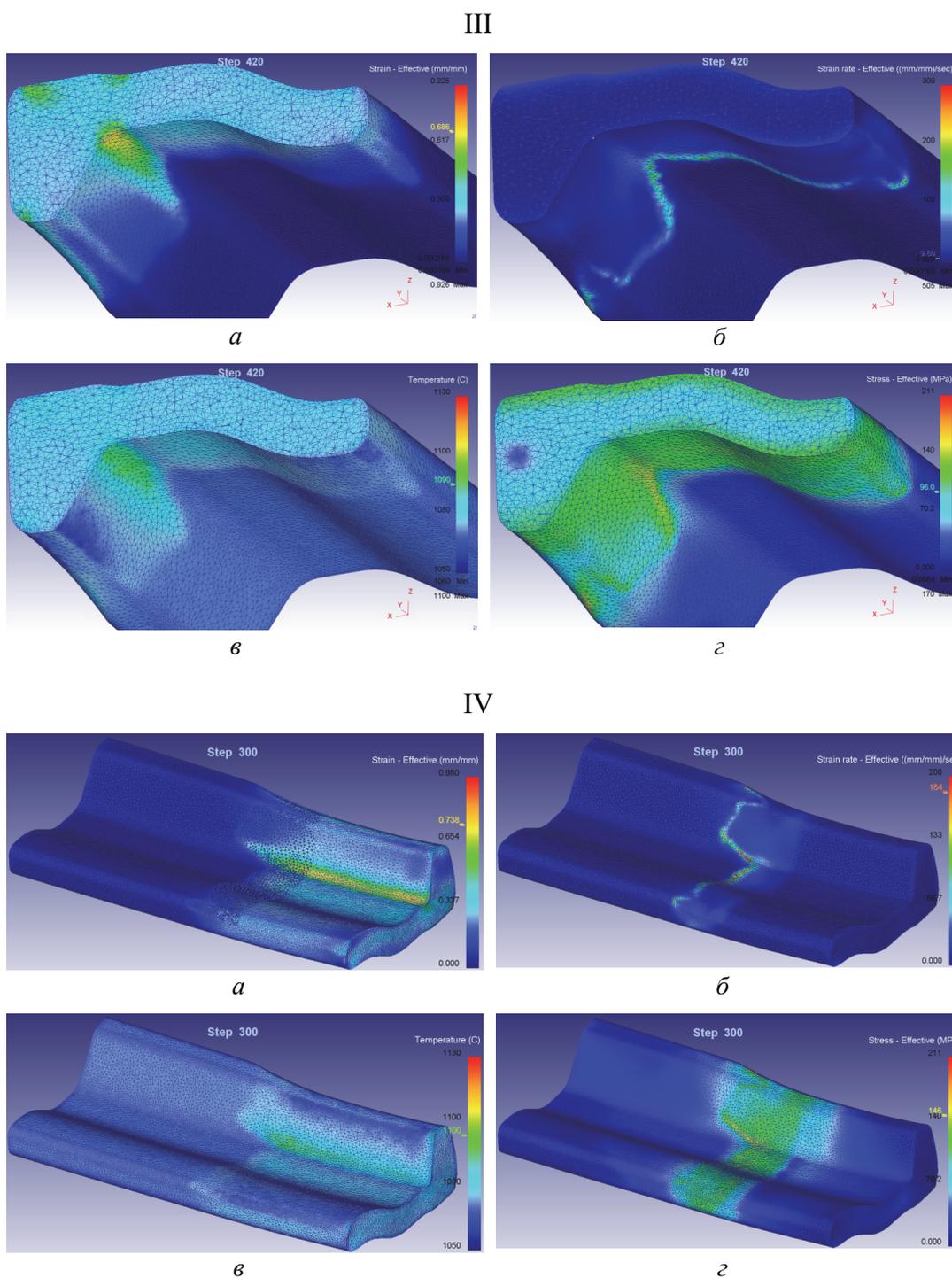


Рис. 4. Распределение степени (а) и скорости (б) деформации, температуры металла (в) и эквивалентных напряжений (г) в поперечном сечении раската: I – на входе в очаг деформации, II – в его средней части, III – на выходе из него, IV – по поверхности очага деформации

Распределение эквивалентных напряжений в продольном сечении очага деформации по дуге радиуса между стенкой и полкой приведено на рис. 5. Здесь же показан и график зависимости силы прокатки от времени.

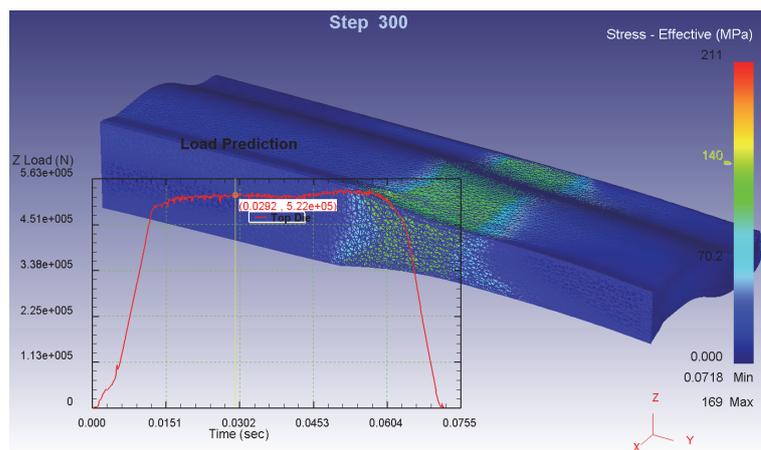


Рис. 5. Распределение эквивалентных напряжений и график зависимости силы прокатки от времени

Анализ полученных результатов позволил установить, что при стабильном процессе прокатки несимметричного полосульбового раската по ступенчатой калибровке наиболее высокие значения степени деформации, которые достигают 0,8, имеют место в зоне дуги радиуса между стенкой и полкой профиля. Наиболее высокие значения скорости деформации, превышающие 200 s^{-1} , наблюдаются на площадках первоначального контакта подката с валками, по которым происходил захват металла.

Необходимо отметить, что известные экспериментальные данные по напряжению течения металла, которые использовались в работе [8] при адаптации метода конечно-элементного моделирования применительно к изучаемому процессу прокатки, получены при значениях степени деформации, не превышающих 0,7, и значениях скорости деформации, не превышающих 50 s^{-1} . Это обосновывает необходимость при конечно-элементном моделировании процесса прокатки несимметричных полосульбовых профилей учета процессов динамического преобразования структуры металла при его горячей пластической деформации и соответственно использования методов расчета напряжения течения металла [6,7].

Расчет калибровки выполняется против хода прокатки. Сущность разрабатываемого метода заключается в проектировании контура сечения ступенчатого полосульбового подката, задаваемого в калибр, который по условию задачи считается известным. Проектирование контура подката является итерационной задачей. На первом этапе расчетов на базе эмпирических данных необходимо задать значение коэффициента вытяжки, который однозначно определит площадь поперечного сечения подката на этом шаге расчетов. После построения контура подката проверяется его заход в калибр так, как показано на рис. 2,а, и в случае необходимости осуществляется его корректировка.

Для двух контуров сечений несимметричного полосульбового ступенчатого подката и получаемого из него раската формально можно определить положение нейтрального сечения, относительно которого выполняется условие равенства коэффициентов вытяжек частей ступенчатого полосульбового раската. Вместе с тем, как показали проведенные конечно-элементные исследования, при неправильно назначенном коэффициенте вытяжки положе-

ние нейтрального сечения не совпадает с границей, разделяющей зоны, в которых в средней основной части очага деформации имеет место течение металла по ширине раската в противоположных направлениях (см. рис 6,б).

Поэтому в соответствии с разработанным методом на втором этапе расчетов осуществляется корректировка первоначально заданного коэффициента вытяжки. Например, если коэффициент вытяжки будет уменьшен, то соответственно уменьшится и площадь поперечного сечения подката. При этом изменится режим обжатий при прокатке скорректированного подката в калибре. Также изменится положение нейтрального сечения, относительно которого будет выполняться условие равенства коэффициентов вытяжек частей ступенчатого полособульбового раската (см. рис. 2,в).

В соответствии с предложенным методом корректировка значений коэффициента вытяжки и контура подката осуществляется до совпадения положения нейтрального сечения (см. рис. 2) с указанной выше границей (см. рис. 2,в). При этом однозначно определяется значение коэффициента вытяжки.

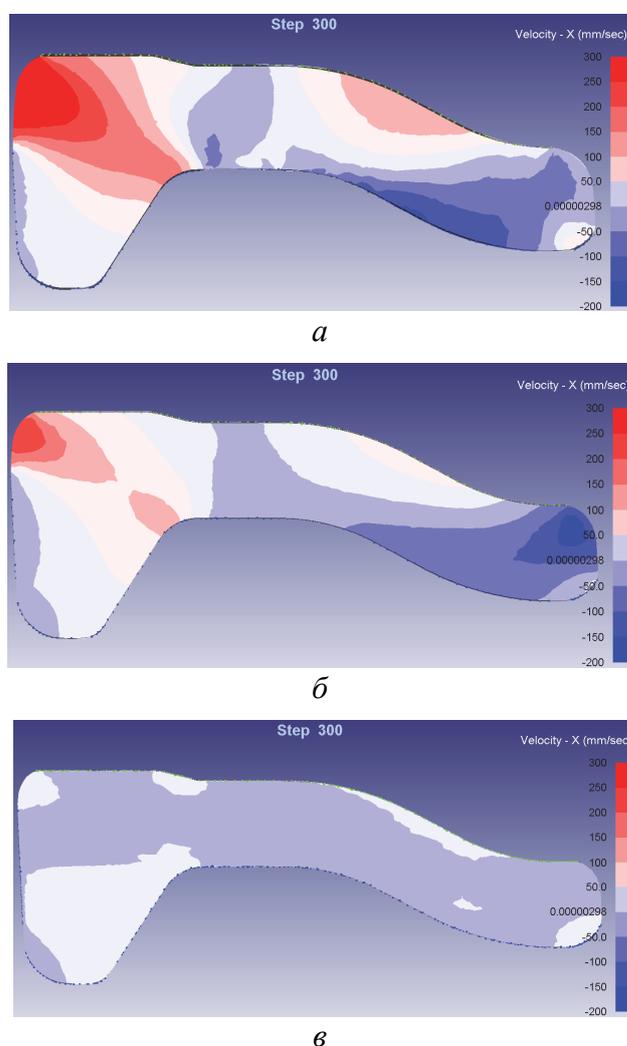


Рис. 6. Распределение скорости течения металла в очаге деформации по ширине профиля: а, в – сечение соответственно на входе в очаг деформации и на выходе из него; б – в его средней части [10]

Формирование указанной границы в различных сечениях очага деформации представлено на рис. 6 на базе данных моделирования исследуемого процесса прокатки. Здесь участки сечений, во всех точках которых скорости течения металла по ширине профиля находятся в интервалах, определенных ценой деления шкалы, показаны одинаковыми цветами. Такой подход позволил установить положение этой границы в точках, где рассматриваемая скорость равна нулю.

На рис. 6,б для средней основной части очага деформации показана окончательно сформировавшаяся граница. Относительно нее металл по ширине профиля течет в противоположных направлениях. Видно, что эта граница совпадает с нейтральным сечением, полученным на рис. 2 из условия равенства коэффициентов вытяжек по полке и стенке профиля. Данное положение раскрывает механизм стабильного процесса прокатки. В этом случае имеют место одинаковое удлинение в очаге деформации полки и стенки полособульбового раската и соответственно его прямолинейный выход из калибра, а также получение стабильных размеров профиля.

Выводы

1. Получены результаты конечно-элементного моделирования процесса прокатки несимметричного полособульбового раската по ступенчатой калибровке. Установлено распределение степени и скорости деформации, температуры металла и эквивалентных напряжений, которые определяют формоизменение металла и силу прокатки.

2. Разработан метод расчета калибровки валков, обеспечивающей реализацию стабильного процесса прокатки несимметричного ступенчатого полособульбового подката в ступенчатом полособульбовом калибре.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1023020900002-3-1.2.1;1.4.3).

1. *Б.М. Илюкович*, Прокатка и калибровка. Справочник. Том 2, Дніпро-ВАЛ», Днепропетровск (2003).
2. *Д.И. Старченко*, в сб: Производство и обработка стали, Металлургиздат, Харьков (1960), вып. 5, с. 200–247.
3. *В.Б. Шум, А.В. Яковченко*, Металл и литье Украины № 12, 25 (2004).
4. Пат. 67656А (Україна) В21 В1/08. Спосіб прокатки штабобульбової сталі, *В.Б. Шум, О.В. Яковченко, А.П. Левицький, О.О. Кіріченко, В.В. Юдковський*. Опубл. 15.06.2004, Бюл. № 6.
5. *С.А. Снитко, Н.П. Денищенко, В.В. Пилипенко*, Сборник научных трудов ДонГТИ № 23 (66), 32 (2021).
6. *В.С. Солод, Я.Е. Бейгельзимер, Р.Ю. Кулагин*, Металл и литье Украины № 7–8, 52 (2006).
7. *А.В. Яковченко, П.Н. Денищенко, С.И. Кравцова, Н.И. Ивлева*, Сборник научных трудов ДонГТИ № 26 (69), 29 (2022).
8. *А.В. Яковченко, П.Н. Денищенко, С.И. Кравцова, В.В. Пилипенко*, Сборник научных трудов ДонГТИ № 31 (74) 13 (2023).

9. С.И. Кравцова, А.В. Яковченко, Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы технического и технологического обеспечения инновационного развития машиностроения», ДГТУ, Махачкала (2023).
10. С.И. Кравцова, А.В. Яковченко, Сборник тезисов докладов VII Научно-технической конференции с международным участием «Пути совершенствования технологических процессов и оборудования промышленного производства», ДонГТУ, Алчевск (2023).

A.V. Yakovchenko, P.N. Denishchenko, S.I. Kravtsova

INVESTIGATION OF THE STABLE ROLLING OF AN ASYMMETRIC SEMI-BULBOUS ROLL BY STEP CALIBRATION

The results of finite element modeling of the rolling process of an asymmetric semi-bulbous roll by step calibration are obtained. The distribution of the temperature of the metal, the degree and the rate of deformation, and equivalent stresses in the cross sections of a stepped semi-bulbous roll is established in the plane of entry into the deformation center, in the middle part and in the plane of exit from the deformation center, as well as on the surface. A graph of the rolling force is constructed. A method for calculating the calibration of rolls is proposed, which ensures the implementation of a stable rolling process of an asymmetric stepped semi-bulbous roll in a stepped semi-bulbous caliber.

Keywords: rolling of an asymmetric semi-bulbous profile by stepwise calibration; finite element modeling; method for calculating the calibration of rolls

Fig. 1. Drawings of the contours of the sections of the semi-finished rolled stock (*a*) and the breakdown (*b*) [8] obtained in intermediate calibers during rolling of the asymmetric semi-bulbous profile No. 12 at mill 400

Fig. 2. Diagram determining the position of the neutral section in the caliber [10]: *a* – the semi-finished rolled stock entering the caliber; *b*, *c* – the semi-bulbous rolled stock and the breakdown, respectively

Fig. 3. Finite element modeling of the rolling process of an asymmetric semi-bulbous profile by step calibration

Fig. 4. Distribution of the degree of deformation (*a*), deformation rate (*b*), metal temperature (*c*), equivalent stresses (*d*) in the cross section of the roll: I – at the entrance to the deformation zone, II – in the middle part of the deformation site. III – at the exit of the deformation zone, IV – over the surface of the deformation site

Fig. 5. Distribution of equivalent stresses and the time dependence of the rolling force

Fig. 6. Distribution of the metal flow rates in the deformation focus over the transverse direction: *a*, *c* – cross section at the entrance and at the exit from the deformation focus; *b* – in the middle part of the deformation focus [10]

PACS: 07.20.-n, 07.20.Ka, 07.05.Wr, 07.05.Hd

В.В. Шаповалов, И.А. Удодов, О.Ю. Светлаков, С.В. Журавлев,
Е.Ю. Капитанчук

ПРИБОР ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ОТКРЫТЫМ АППАРАТНЫМ И ПРОГРАММНЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ

НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

Статья поступила в редакцию 22 октября 2024 года

Разработан и практически реализован многофункциональный прибор термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсом, позволяющим производить его изменения под выполняемые экспериментальные задачи. Программное обеспечение выполнено на основе SCADA-системы в виде отдельных блоков, сопряженных между собой внутренними программными связями, обеспечивающими возможность изменения и модернизации системы измерения и управления без изменения программного ядра. Наличие отдельного микроконтроллерного модуля позволяет осуществлять работу с различными типами датчиков и производить его замену или перепрограммирование в соответствии с возникающими задачами.

Ключевые слова: термический анализ, многофункциональный прибор, открытый интерфейс, микроконтроллер

Введение

Сейчас трудно представить исследования в области естественных наук без методов термического анализа. Основы таких современных методов заложены с момента открытия явления термоэлектричества благодаря работам Т. Зеебека, А. Беккереля, Г. Ома, Л. Нобили. В 1887 г. А. Ле Шателье провел свои первые термометрические измерения на глинах, а через два года Робертс-Остин выполнил первые дифференциальные измерения температуры с помощью термопар, что явилось основой дифференциального термического анализа (ДТА). Автоматизированная установка для такого анализа с автоматической записью температуры образца и разности температур образца и эталона при помощи зеркального гальванометра и с фиксацией результатов на фотобумаге была создана Н.С. Курнаковым и получила название «пирометр Курнакова».

Значительный вклад в развитие методов и приборов термического анализа, включая ДТА, термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализ, внесли Ф. Паулик, Дж. Паулик и Л. Эрдей [1–3], по результатам работ которых опубликовано более 200 трудов, включая 27 патентов [4]. Аппаратура для комплексного термического анализа по-

лучила название «дериватограф». История развития методов термического анализа обстоятельно изложена в работе [5]. Принципиальные схемы пирометра Н.С. Курнакова и дериватографа оказались удачными и сохранились до настоящего времени. Изменялась лишь конструкция отдельных узлов и установок в целом.

Существенным этапом в развитии термического анализа явилось использование компьютерной техники для сбора, обработки и регистрации аналитической информации вместо аналоговых средств типа зеркальных гальванометров с фотобумагой или самописцев с лентопротяжными механизмами [6]. Детали конструкций приборов термического анализа и трактовки результатов, а также влияние разных факторов на результаты подробно изложены в работах [7,8].

Характерными чертами термического анализа являются высокая информативность получаемых результатов и относительная несложность аппаратуры, что способствует широкому распространению этого метода [9]. Развитие получает совмещение методов термического анализа с такими информативными методами, как инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, магнитные и дилатометрические измерения [5,7]. Информативным является использование времяразрешающей рентгеновской дифракции (time-resolving X-ray diffraction – TRXRD), позволяющей в реальном времени при нагреве регистрировать изменения фазового состава материала [10].

Широкой востребованностью термического анализа обусловлено существование таких известных фирм, выпускающих приборы, как Linseis Messgeräte GmbH (Германия), Mettler Toledo и PerkinElmer (США), Shimadzu (Япония), Beijing Jingyi Hi-Tech Instrument Co., Ltd и Sobrighter (Китай), «Термоскан» (РФ). Современная область термического анализа разнообразна и динамична [11], в разработке постоянно появляются более совершенные приборы, методы и приложения, что весьма актуально и в рамках импортозамещения.

Цель данной работы – создание прибора термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсами, настраиваемыми под экспериментальную задачу без изменения основы прибора и ядра его программной части.

Структурная схема и характеристики прибора термического анализа

Компьютеризированный прибор термического анализа включает в себя силовой блок с печами и измерительные модули на основе измерителей-регуляторов и микроконтроллеров, компьютера и принтера. На рис. 1 представлены общий вид и базовая электромеханическая схема установки термического анализа. Она включает две печи 1 с фехралевыми нагревателями и температурой нагрева до 1200°C. Печи подключаются к электропитанию через коллектор 2 только после опускания их в рабочее положение путем перемещения штанги 3 реверсивным электродвигателем 4.

Верхнее и нижнее положения печей автоматически фиксируются двумя микровыключателями. Предусмотрен поворот печей с охлаждением неработающей печи потоком воздуха. Печи являются легкоъемными для возмож-

ности их замены или дополнения другими экспериментальными модулями. Нагрев печей осуществляется через твердотельное реле 5, управляемое от стандартного измерителя-регулятора 6. Термопара 7 для измерения температуры эталона подсоединена непосредственно к измерителю-регулятору, термопара для измерения температуры образца 8 закреплена на рычаге тензометрических весов 9 и подсоединена к измерительному прибору витыми проводами. Весы подключены к микроконтроллерному блоку 10, выполненному в отдельном корпусе, что облегчает его замену под условия эксперимента. В установке предусмотрено создание в печи контролируемой атмосферы с помощью патрубка 11.

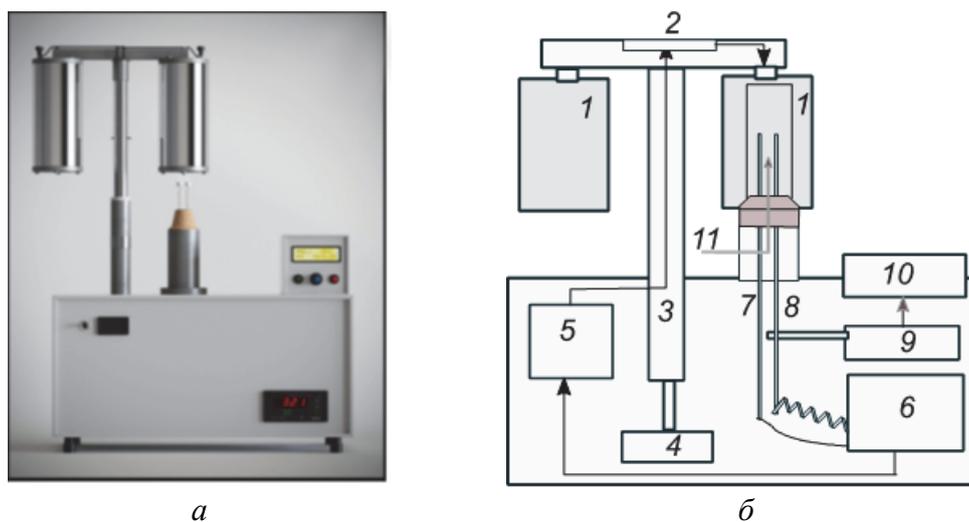


Рис. 1. Общий вид (а) и электромеханическая схема (б) прибора термического анализа: 1 – печи; 2 – коллектор; 3 – штанга подъема печей; 4 – реверсивный электродвигатель; 5 – твердотельное реле; 6 – измеритель-регулятор; 7, 8 – термопары соответственно эталона и образца; 9 – весы; 10 – блок микроконтроллеров; 11 – патрубков подвода газа

Структурная схема автоматизации и компьютерного управления прибора представлена на рис. 2. Подключение измерительных устройств осуществлено через шину RS-485 с преобразователем интерфейса RS-485 USB. Измерителем-регулятором температуры служит метрологически сертифицированный модуль ТРМ202 фирмы ОВЕН, позволяющий использовать разные типы термопар 7 и 8, термометры сопротивления или унифицированные сигналы, расширяя возможности применения как более высокотемпературных печей, так и других измерительных модулей.

Блок микроконтроллеров включает микроконтроллер ESP32 и 24-битный АЦП для работы с весами или датчиками, подключаемыми по мостовой схеме. Весы изготовлены на основе тензометрического минисенсора типа FAV-47-Xg-0.05-100g. Повышение чувствительности весов до 0.1 mg осуществлено с помощью разноплечного коромысла, которое увеличивает усилие воздействия на минисенсор через систему агатовых опор. Калибровка весов проводится внешним разновесом с записью коэффициента калибровки в память компьютера.

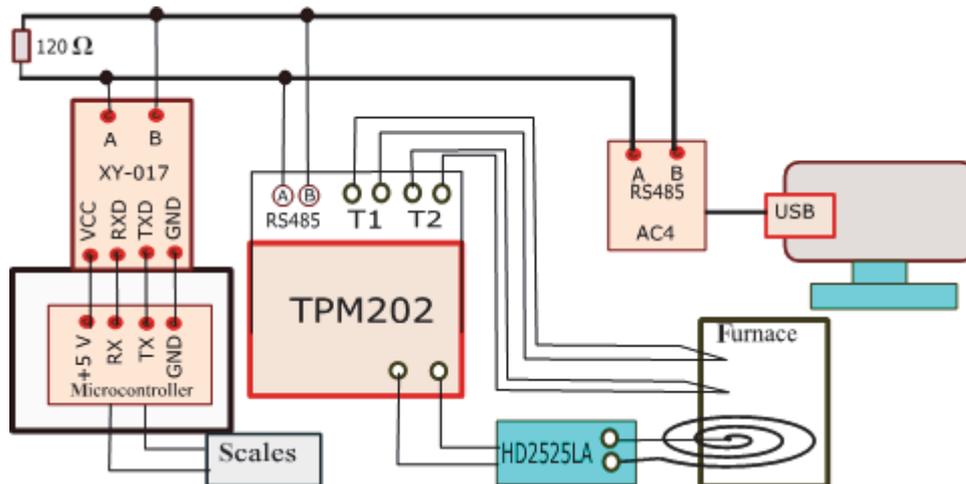


Рис. 2. Структурная схема измерительной и управляющей частей прибора термического анализа

Управление твердотельным реле нагрева осуществляется либо по шине 4–20 мА от TPM202, либо от блока микроконтроллеров посредством ШИМ-сигнала. В блоке микроконтроллеров предусмотрены интерфейсы I2C, SPI для подключения датчиков Холла, давления, электрического сопротивления, тензорезисторов и т.д., а также функции Bluetooth и Wi-Fi.

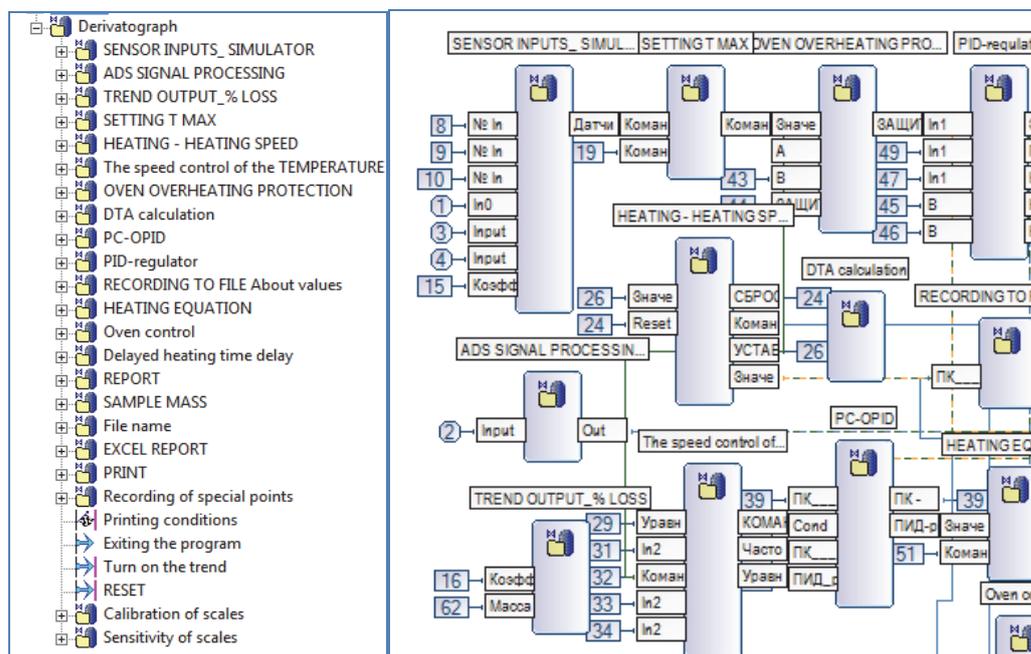


Рис. 3. Элементы программного интерфейса управления прибором термического анализа

Программное обеспечение системы сбора информации и управления выполнено на отечественной программе MasterScada, отличающейся возможностями вывода практически неограниченного объема графической инфор-

мации и математической обработки результатов в режиме реального времени. Каждый график измеряемой величины выводится в координатах, заданных экспериментатором, или в автомасштабе в пределах установленного графического поля. Программа управления составлена в виде отдельных блоков, каждый из которых выполняет заданную функцию и сопряжен с другими блоками через систему внешних связей (рис. 3). Последнее позволяет программно гибко модифицировать установку, не нарушая структуру отдельного функционального блока.

Сопряжение аппаратных средств измерения с компьютером осуществляется через программный сервер OPC (Open Platform Communications), который позволяет их заменять, сохраняя программное ядро и обеспечивая его устойчивость. Блочный тип программы делает ее варибельной и предоставляет возможность модернизации и добавления функциональных блоков для решения возникающих задач.

Центральной частью компьютерного интерфейса управления дериватографа является экран вывода графической информации данных опыта. По умолчанию на экран выводятся кривые: ДТА, потери массы образца (ТГ) в единицах массы и в процентах от исходной массы образца, температуры образца и эталона, интеграла кривой ДТА, пропорциональной величине теплового эффекта термического превращения. При достижении установленной температуры нагрева производится отключение нагрева и выполняется автоматическая печать графических результатов и сохранение результатов. Пример термограммы, полученной в обычном режиме проведения термического анализа, представлен на рис. 4.

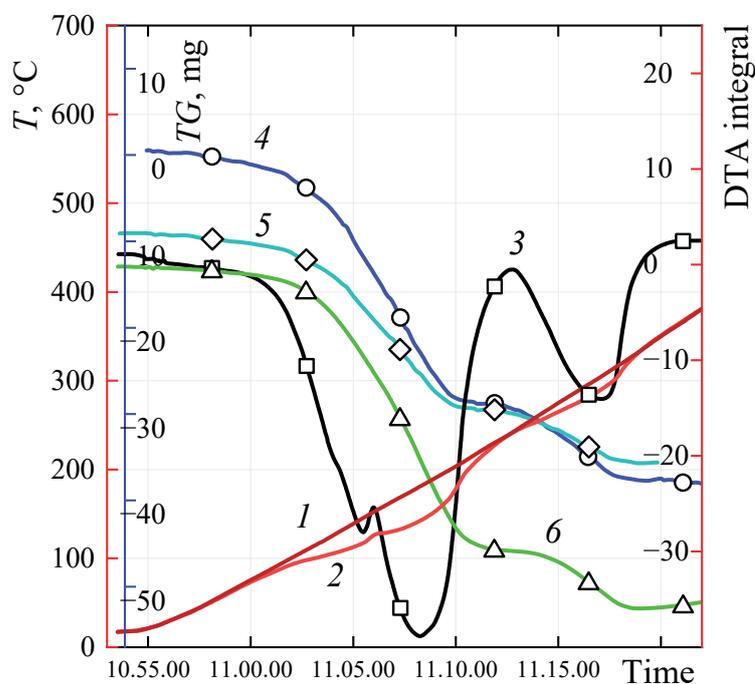


Рис. 4. Термограмма образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с исходной массой 100 мг: 1 – температура эталона ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); 2 – температура образца; 3 – кривая ДТА; 4 – кривая потери массы образца (ТГ); 5 – расчетная кривая потери массы в процентах от исходной массы образца; 6 – интеграл кривой ДТА

Все управление работой прибора осуществляется с интерфейса панели управления компьютерной мышью через функциональные графические элементы в виде кнопок и слайдеров. Основные базовые функции включают: 1) создание файла данных с сохранением его имени с автоматическим добавлением даты; 2) задание максимальной температуры, выбора режима и скорости нагрева; 3) установку коэффициентов усиления и демпфирования весов; 4) сохранение данных в виде графических образов или цифровых файловых документов Word и Excel; 5) запись параметров «замечательных точек» в отдельный файл при наблюдении за ходом эксперимента.

Кроме того, имеется возможность вывода результатов измерения по Bluetooth. Предусмотрены вызовы меню калибровки весов, настройки коэффициентов ПИД-регулирования печи, настройки защиты печи от перегрева. Дополнительную опцию составляет программный блок нагрева печи в режиме нагрев–выдержка–нагрев–выдержка–охлаждение с задаваемыми скоростями нагрева и временами выдержки.

На основе современной элементной и программной баз преимущественно отечественного производства разработан и изготовлен многофункциональный компьютеризированный прибор термического анализа, позволяющий настраивать интерфейс управления и измерения под решаемую экспериментальную задачу. Многофункциональность обеспечивается модульным характером схемы прибора, его программной части и соответственно возможностью использования разного типа датчиков.

Разработка выполнена в рамках проведения исследования по государственному заданию (номер государственной регистрации 123121500053-1).

1. *L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik*, Nature **174**, 885 (1954).
2. *F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. Anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
3. *F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey*, Hung. pat. No. 144.548/1954. Patented in Germany, too.
4. *Scientific work of prof. F. Paulik*, Period. Polytech. Chem. Eng. **37**, 97 (1993).
5. *В.И. Алымяшев, А.К. Василевская, С.А. Кириллова, А.А. Красилин, О.В. Проскурина*, Комплексный термический анализ, В.В. Гусаров (ред.), Лема, СПб (2017).
6. *J. Paulik, F. Paulik, M. Arnold*, J. Therm. Anal. **32**, 301 (1987).
7. *У. Уэндландт*, Термические методы анализа, Мир, Москва (1978).
8. *Я. Шестак*, Теория термического анализа, Мир, Москва (1987).
9. *А.М. Губайдуллина*, Вестник Казанского технологического университета № 8, 250 (2010).
10. *Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, В.Г. Саламатов, И.В. Сайков, Д.Ю. Ковалев*, Неорган. материалы **56**, 151 (2020).
11. *В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская*, Методы термического анализа. Практикум, Университет ИТМО, СПб (2021).

V.V. Shapovalov, I.A. Udodov, O.Yu. Svetlakov, S.V. Zhuravlev, E.Yu. Kapitanchuk

THERMAL ANALYSIS DEVICE WITH OPEN HARDWARE AND SOFTWARE INTERFACE

A multifunctional thermal analysis device with an open hardware and software interface has been developed and practically implemented, that allows modifications for the experimental tasks being performed. The software is implemented on the basis of the SCADA system in the form of separate blocks interconnected by internal software links, providing the ability to change and to modernize the measurement and control system without changing the software core. The presence of a separate microcontroller module allows working with various types of sensors and replacing or reprogramming it in accordance with emerging tasks.

Keywords: thermal analysis, multifunctional device, open interface, microcontroller

Fig. 1. General view (*a*) and electromechanical diagram (*b*) of the thermal analysis device: 1 – furnaces; 2 – collector; 3 – furnace lifting rod; 4 – reversible electric motor; 5 – solid-state relay; 6 – measuring controller; 7 – thermocouple of the standard; 8 – thermocouple of the sample; 9 – scales; 10 – microcontroller unit; 11 – gas supply pipe

Fig. 2. Structural diagram of the measuring and control part of the thermal analysis device

Fig. 3. Elements of the software interface for controlling the thermal analysis device

Fig. 4. Thermogram of the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sample. Initial sample mass is 100 mg: 1 – temperature of the standard ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); 2 – sample temperature; 3 – DTA curve; 4 – sample mass loss curve (TG); 5 – calculated mass loss curve in % of the initial sample mass; 6 – DTA curve integral

Авторский указатель за 2024 год

Абдулвагидов Ш.Б. (см. Сайпулаева Л.А.).....	4	62
Абрамов В.С. Спонтанная деформация и некоторые особенности когерентных эффектов на квазичастицах	1	41
Алёхов Ю.А. (см. Полищук В.С.)	1	87
Алёхов Ю.А. (см. Полищук В.С.)	2	62
Барбашов В.И., Юрченко В.М., Прилипко С.Ю., Брюханова И.И., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К. Особенности проводимости керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, полученной с использованием золь-гель технологии	3	32
Безус Ю.А. (см. Заворотнев Ю.Д.)	4	5
Белозир И.И. (см. Рябичева Л.А.)	2	90
Бойло И.В. Влияние частоты электрического тока на устойчивость резистивных переключений в мемристорах на основе лантан-кальциевого манганита	4	99
Борзенко А.П. (см. Букин Г.В.)	4	110
Борисенко Э.В. (см. Новиков А.О.)	2	115
Борисенко Э.В. (см. Стариков Г.П.)	2	103
Брюханова И.И. (см. Барбашов В.И.)	3	32
Букин Г.В., Букина К.Г. Исследование вращательной способности анизотропных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена	2	51
Букин Г.В., Букина К.Г., Борзенко А.П., Макмак И.М. Исследование распределения силы двойного лучепреломления ориентированной анизотропной пленки СВМПЭ в двух ортогональных направлениях.....	4	110
Букина К.Г. (см. Букин Г.В.).....	2	51
Букина К.Г. (см. Букин Г.В.).....	4	110
Бурховецкий В.В. (см. Барбашов В.И.)	3	32
Бурховецкий В.В. (см. Окунев В.Д.).....	2	37
Бутько В.Г. (см. Хачатурова Т.А.).....	1	24
Бутько В.Г., Гусев А.А., Хачатурова Т.А. Гексагональный нитрид бора: от монослоя – к кристаллу. Первопринципный расчет	4	86
Вальков В.И. (см. Шаповалов В.А.).....	3	39
Вальков В.И., Головчан А.В., Ковалёв О.Е., Грибанов И.Ф., Митюк В.И. Модель закалки магнитокалорического образца $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ с размытым структурным переходом 1-го рода	3	18
Варюхин В.Н. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	4	5
Варюхин В.Н. (см. Изотов А.И.).....	1	82
Варюхин В.Н. (см. Непочатых Ю.И.).....	4	54

Варюхин В.Н. (см. Шемченко Е.И.).....	4	92
Варюхин В.Н., Малащенко В.В. Влияние плотности дислокаций на динамический предел текучести наводороженных металлов.....	4	30
Варюхин Д.В. (см. Таряник Н.В.).....	1	113
Варюхин Д.В., Таряник Н.В., Заводовский В.Ф. Повышение точности измерения магнитного поля сверхпроводникового солениоида.....	2	71
Васильев С.В., Ткаченко В.М., Свиридова Е.А., Чернявская Н.В., Лимановский А.И., Соколовский Я.С., Ткач В.И. Влияние схемы метода обработки кручением под высоким давлением на структуру и свойства консолидированных быстроохлажденных лент сплава $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$	3	46
Васильковская М.А. (см. Урбанович В.С.).....	1	5
Волкова Г.К. (см. Барбашов В.И.).....	3	32
Воротинов А.М. (см. Шаповалов В.А.).....	3	39
Гангало А.Н. (см. Сенникова Л.Ф.).....	2	96
Гладилин О.А. (см. Румянцев В.В.).....	1	32
Головчан А.В. (см. Вальков В.И.).....	3	18
Гордей М.М. (см. Метлов Л.С.).....	2	5
Гребнева Е.А. Механизм образования редких таутомерных форм урацила и аденина при облучении одноцепочечной РНК.....	1	96
Грибанов И.Ф. (см. Вальков В.И.).....	3	18
Гусев А.А. (см. Бутько В.Г.).....	4	86
Гусев А.А. (см. Хачатурова Т.А.).....	1	24
Давыдова И.М. (см. Мельник Т.Н.).....	4	37
Дахно Е.Д. (см. Метлов Л.С.).....	4	48
Денищенко П.Н. (см. Яковченко А.В.).....	4	117
Драгунов И.Е., Пилипенко Е.А. Статические и динамические свойства ферромагнетика в криволинейных координатах.....	4	13
Дрокина Т.В. (см. Шаповалов В.А.).....	3	39
Дьяченко Т.А. (см. Николаенко Ю.М.).....	1	77
Дьяченко Т.А. (см. Окунев В.Д.).....	2	37
Жихарев И.В. (см. Тихий А.А.).....	4	74
Журавлев С.В. (см. Шаповалов В.В.).....	4	126
Заводовский В.Ф. (см. Варюхин Д.В.).....	2	71
Заворотнев Ю.Д., Варюхин В.Н., Безус Ю.А., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. Бозе-эйнштейновская конденсация в молекулярных кристаллах при учете слабой экситон-фононной связи.....	4	5
Закарлюка С.В. Моделирование прокатки тонких полос в валках с волнообразной профилировкой для стабилизации плоскостности.....	3	105
Закарлюка С.В. Сравнительный анализ влияния различных законов распределения напряжений натяжения по ширине неплос-		

кой полосы и несимметричности дефекта на параметры неплоскости.....	2	79
Запорожец В.Д., Метлов К.Л. Перенормировка микромагнитной теории малоуглового рассеяния нейтронов, обусловленная различными видами флуктуирующей в пространстве магнитной анизотропии	3	57
Изотов А.И., Шалаев Р.В., Сироткин В.В., В.Н. Исследование термоэлектрических свойств перехода металл–углеродная пленка.....	1	82
Капитанчук Е.Ю. (см. Шаповалов В.В.).....	4	126
Ковалёв О.Е. (см. Вальков В.И.).....	3	18
Коледов В.В. (см. Непочатых Ю.И.).....	4	54
Кононенко В.В. (см. Николаенко Ю.М.).....	2	21
Корнеев А.С. (см. Окунев В.Д.)	2	37
Коструб О.М. (см. Рябичева Л.А.)	1	105
Кравцова С.И. (см. Яковченко А.В.).....	4	117
Кравченко З.Ф. (см. Прохоров А.А.)	3	8
Лимановский А.И. (см. Васильев С.В.).....	3	46
Лихтенштейн И.Я. (см. Шемченко Е.И.)	4	92
Макмак И.М. (см. Букин Г.В.).....	4	110
Малашенко В.В. (см. Варюхин В.Н.).....	4	30
Маликина Т.Д. (см. Урбанович В.С.)	1	5
Маренкин С.Ф. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	62
Мезин Н.И. (см. Николаенко Ю.М.).....	1	77
Мезин Н.И. Увеличение удельного фарадеевского вращения в пленках феррогранатов, выращенных методом ЖФЭ из слабо диссоциированного раствора-расплава	4	80
Мельник Т.Н. (см. Стариков Г.П.)	2	103
Мельник Т.Н., Юрченко В.М., Давыдова И.М. Особенности формирования метастабильных состояний при сегрегации примесей на свободной поверхности тонких пленок	4	37
Метлов К.Л. (см. Запорожец В.Д.)	3	57
Метлов Л.С. Особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в перовскитах	1	16
Метлов Л.С. Структурные и сегнетоэлектрические фазовые переходы в перовскитах при различных соотношениях критических температур.....	2	28
Метлов Л.С., Гордей М.М., Петренко А.Г. Модель отжига сплава Cu–Ag в терминах эффективной внутренней энергии	2	5
Метлов Л.С., Дахно Е.Д. Описания взаимодействия структурной и магнитной подсистем в термодинамических системах типа сплавов Гейслера при различных вкладах смешанных инвариантов 3-го и 5-го порядков.....	4	48
Миникаев Р. (см. Прохоров А.А.)	3	8

Митюк В.И. (см. Вальков В.И.).....	3	18
Непочатых Ю.И., Варюхин В.Н., Коледов В.В., Шавров В.Г. Индукционное автоколебание намагниченности в поликристаллическом гадолинии.....	4	54
Николаенко Ю.М. (см. Окунев В.Д.).....	2	37
Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Кононенко В.В., Окунев В.Д. Широкополосная фоточувствительность сопротивления поликристаллических образцов $(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x} : (\text{SrO})_x$ в окрестности их высококорезистивного состояния.....	2	21
Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Дьяченко Т.А., Мезин Н.И. Влияние паров воды и летучих жидкостей на поверхностную проводимость поликристаллического образца Ga_2O_3	1	77
Новиков А.О., Борисенко Э.В. Результаты лабораторных испытаний по определению усилий для извлечения бесклеевых анкеров.....	2	115
Окунев В.Д. (см. Николаенко Ю.М.).....	2	21
Окунев В.Д., Самойленко З.А., Николаенко Ю.М., Дьяченко Т.А., Корнеевец А.С., Бурховецкий В.В. Ионно-звуковые волны и левитация потока частиц в магнетронной плазме: кластеризация плазмы и «замороженные» колебания в пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	2	37
Пересадченко А.Н. (см. Полищук В.С.).....	1	87
Пересадченко А.Н. (см. Полищук В.С.).....	2	62
Петренко А.Г. (см. Заворотнев Ю.Д.).....	4	5
Петренко А.Г. (см. Метлов Л.С.).....	2	5
Пилипенко Е.А. (см. Драгунов И.Е.).....	4	13
Полищук В.С., Алёхов Ю.А., Пересадченко А.Н. Влияние формы зерна композитного магнитно-абразивного порошка на производительность и качество магнитно-абразивной обработки.....	1	87
Полищук В.С., Алёхов Ю.А., Пересадченко А.Н. Принципы создания модельных магнитно-абразивных порошков с прогнозируемыми свойствами.....	2	62
Прилипко С.Ю. (см. Барбашов В.И.).....	3	32
Прокофьева Л.Н. (см. Таряник Н.В.).....	1	113
Прохоров А.А., Миникаев Р., Кравченко З.Ф., Прохоров А.Д. Резонансные свойства антиферромагнетиков $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{EuFe}_3(\text{VO}_3)_4$	3	8
Прохоров А.Д. (см. Прохоров А.А.).....	3	8
Пушенко Е.И. (см. Николаенко Ю.М.).....	1	77
Румянцев В.В., Федоров С.А., Рыбалка А.Е., Гладилин О.А. Эффект размерного квантования нанообъектов.....	1	32
Рыбалка А.Е. (см. Румянцев В.В.).....	1	32

Рябичева Л.А., Белозир И.И. Остаточные напряжения при свободном дорновании отверстий в порошковых полых заготовках	2	90
Рябичева Л.А., Коструб О.М. Применение жесткопластической модели деформирования к анализу прямого выдавливания	1	105
Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Тебеньков А.В., Маренкин С.Ф. Структурные фазовые превращения в <i>n</i> -CdAs ₂ , индуцированные давлением: рентгеновские и электрофизические свойства	4	62
Самойленко З.А. (см. Николаенко Ю.М.)	1	77
Самойленко З.А. (см. Окунев В.Д.)	2	37
Самолетов А.А. Переключение динамических мод давлением. Численный эксперимент	2	11
Светлаков О.Ю. (см. Шаповалов В.В.)	4	126
Свиридова Е.А. (см. Васильев С.В.)	3	46
Сенникова Л.Ф., Гангало А.Н. Термостабильность сплава АМЦ после разных схем пластической деформации	2	96
Сироткин В.В. (см. Изотов А.И.)	1	82
Снитко С.А. (см. Яковченко А.В.)	3	111
Соколовский Я.С. (см. Васильев С.В.)	3	46
Стариков Г.П., Борисенко Э.В., Мельник Т.Н., Шатохин С.В., Якимчук Н.В. Применение реологических моделей твердого тела к экспериментальному определению механических и кинетических свойств	2	103
Сухорукова О.С. Суперрезонансные поверхностные состояния на уединенной границе раздела магнитной и немагнитной сред. Эласто-дипольный механизм	3	66
Таряник Н.В. (см. Варюхин Д.В.)	2	71
Таряник Н.В., Варюхин Д.В., Прокофьева Л.Н. Способ изготовления сверхпроводниковой магнитной системы с повышенной однородностью магнитного поля	1	113
Тебеньков А.В. (см. Сайпулаева Л.А.)	4	62
Тимофеева И.И. (см. Урбанович В.С.)	1	5
Тихий А.А., Жихарев И.В. Практические особенности определения эллипсометрических углов с помощью нуль-эллипсометра, построенного по схеме PCSA	4	74
Ткач В.И. (см. Васильев С.В.)	3	46
Ткаченко В.М. (см. Васильев С.В.)	3	46
Токарь А.А. (см. Яковченко А.В.)	3	111
Токий Н.В. (см. Шемченко Е.И.)	4	92
Томашевская Е.Ю. (см. Заворотнев Ю.Д.)	4	5
Удодов И.А. (см. Шаповалов В.В.)	4	126
Урбанович В.С., Тимофеева И.И., Васильковская М.А., Маликина Т.Д. Физико-механические свойства композитов TiV ₂ -TaV ₂ , спеченных при высоких давлениях	1	5

Федоров С.А. (см. Румянцев В.В.)	1	32
Хачатурова Т.А. (см. Бутько В.Г.).....	4	86
Хачатурова Т.А., Бутько В.Г., Гусев А.А. Сравнительный анализ электронных свойств стишовита и альфа-кристаллита нанометровых толщин	1	24
Христов А.В. (см. Червинский Д.А.).....	1	55
Христов А.В. (см. Червинский Д.А.).....	3	73
Червинский Д.А., Христов А.В., Шелест В.В. Нетрадиционные соотношения между полным набором термодинамических коэффициентов, полученных исходя из их прямого определения.....	1	55
Червинский Д.А., Христов А.В., Шелест В.В. Нетривиальные соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученными с использованием развернутой формы якобианов. Часть 1.....	3	73
Чернявская Н.В. (см. Васильев С.В.).....	3	46
Шавров В.Г. (см. Непочатых Ю.И.)	4	54
Шалаев Р.В. (см. Изотов А.И.)	1	82
Шаповалов В.А., Шаповалов В.В., Дрокина Т.В., Воротынов А.М., Юрасов А.Н., Вальков В.И. Анализ поверхностных слоев пленок при изгибных деформациях с помощью метода спин-волнового резонанса.....	3	39
Шаповалов В.В. (см. Шаповалов В.А.)	3	39
Шаповалов В.В., Удодов И.А., Светлаков О.Ю., Журавлев С.В., Капитанчук Е.Ю. Прибор термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсом	4	126
Шатохин С.В. (см. Стариков Г.П.).....	2	103
Шелест В.В. (см. Червинский Д.А.)	1	55
Шелест В.В. (см. Червинский Д.А.)	3	73
Шемченко Е.И., Токий Н.В., Лихтенштейн И.Я., Варюхин В.Н. Ветвление многослойных углеродных нанотрубок в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ с замещающими атомами азота	4	92
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	1	77
Эфрос Н.Б. (см. Николаенко Ю.М.)	2	21
Юрасов А.Н. (см. Шаповалов В.А.).....	3	39
Юрченко В.М. (см. Барбашов В.И.).....	3	32
Юрченко В.М. (см. Мельник Т.Н.)	4	37
Якимчук Н.В. (см. Стариков Г.П.).....	2	103
Яковченко А.В., Денищенко П.Н., Кравцова С.И. Исследование стабильного процесса прокатки несимметричного полосо-бульбового раската по ступенчатой калибровке.....	4	117
Яковченко А.В., Снитко С.А., Токарь А.А. Обоснование параметров ресурсосберегающей технологии штамповки и прокатки железнодорожных колес на базе автоматизированного проектирования калибровок	3	111

**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 «exр», а не как «е» в степени.

4. Рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен

быть не менее 800 пикселей для рисунка на $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.*

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (*с указанием авторов и названия статьи*) на русском и английском языках на отдельных страницах.

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минов, 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*

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

Издатель: ФГБНУ ДОНФТИ
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 283048
Св. № 000102, сер. ААА, 15.02.2017.

Подп. в печать 24.12.2024. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 12.51. Уч.-изд. л. 13.2. Тираж 100 экз. Зак. № . Цена свободная.