

Национальная  
академия наук  
Украины  
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

**2** том 18  
**2008**

## Содержание

<i>ТУРКЕВИЧ В.З., ПРИХНА Т.О., КОЗИРСЬВ А.В.</i> Діаграма стану системи Mg–B при тиску 2 GPa .....	7
<i>ШВЕЦ В.Т., БУХАНЕНКО А.Д., ШВЕЦ Т.В.</i> Температурная зависимость электрического сопротивления металлического водорода .....	15
<i>БОРОДИН В.А., ДОРОШЕВ В.Д., КАМЕНЕВ В.И., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.Н., ТОВСТОЛЫТКИН А.И., ТРУХАНОВ С.В.</i> Изменение транспортных свойств системы $\text{La}_x\text{MnO}_3$ при высоких давлениях .....	24
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Теплоемкость ГЦК-Kr под давлением .....	32
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Оценка влияния фоновой подсистемы на спиновые переходы в соединениях типа $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ .....	42
<i>БЕЗУС А.В., БОРИСЕНКО Т.Ю., СИРЮК Ю.А., СМЕРНОВ В.В.</i> Поведение доменной структуры в феррит-гранатовой пленке с малой одноосной анизотропией .....	70

<i>КОССЕ А.И., ПРОХОРОВ А.Ю., ХОХЛОВ В.А., МИХЕЕНКО П.Н., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Влияние рельефа поверхности пленки на критический ток гетероструктур YBCO–STO–LCMO .....	77
<i>БЕЛЕВЦОВ Л.В.</i> Поверхностный импеданс в гранулированных сверхпроводниках второго рода в смешанном состоянии .....	81
<i>ПАШИНСКИЙ В.В.</i> Фрактальная природа структурной неоднородности в спеченных твердых сплавах .....	91
<i>ГАБЕЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., ЛИТВИНЕНКО Л.М.</i> Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании .....	98
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г.</i> Модель зернограничного проскальзывания при комбинированной пластической деформации со сдвигом .....	111
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО А.Н., ДАВИДЕНКО А.А., КОВАЛЕНКО И.М.</i> Прогнозирование силового режима равноканального углового прессования заготовок .....	118
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., ТРОИЦКИЙ Г.А., МОЛЧАНОВ А.Н., СТАРИКОВ Г.П.</i> Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР-спектроскопии .....	128
<i>БОРЗЕНКО А.П., ВОЗНЯК А.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПРОХОРЕНКО С.В.</i> Влияние интенсивной пластической деформации на термическое расширение полиамида .....	137
<i>ПОСТОЛ П.Н., БЕРЕЖНАЯ Л.В., СКРЫПАРЬ А.И., ХОВЯКОВ В.Ф., ТЕРЕХОВ С.А., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Азотный криостат для мессбауэровских измерений под давлением .....	143

## Contents

<i>TURKEVICH V.Z., PRIKHNA T.O., KOZYREV A.V.</i> Phase diagram of the Mg–B system at a pressure of 2 GPa .....	7
<i>SHVETS V.T., BUKHANENKO A.D., SHVETS T.V.</i> Temperature dependence of electrical resistance of metallic hydrogen .....	15
<i>BORODIN V.A., DOROSHEV V.D., KAMENEV V.I., MAZUR A.S., TARASENKO T.N., TOVSTOLYTKIN A.I., TRUKHANOV S.V.</i> Change of $\text{La}_x\text{MnO}_3$ system transport properties under high pressure .....	24
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E., KUZOVY N.V.</i> Heat capacity of fcc Kr under pressure .....	32
<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., LEVCHENKO G.G.</i> The estimation of phonon subsystem influence on spin crossover in compounds like $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ .....	42
<i>BEZUS A.V., BORISENKO T.YU., SIRYUK JU.A., SMIRNOV V.V.</i> The behaviour of domain structure in the ferrite-garnet film of low uniaxial anisotropy .....	70

<i>KOSSE A.I., PROKHOROV A.YU., KHOKHLOV V.A., MIKHEENKO P.N., LEVCHENKO G.G.</i> Influence of the film surface relief on critical current of heterostructures YBCO-STO-LCMO .....	77
<i>BELEVTSOV L.V.</i> Surface impedance in the second-order granulated superconductors in mixed state .....	81
<i>PASHINSKY V.V.</i> Fractal nature of structural nonuniformity in sintered hard alloys .....	91
<i>GABELKOV S.V., TARASOV R.V., MIRONOVA A.G., LITVINENKO L.M.</i> Evolution of structural organization of zirconia nanosize powder at milling and compaction .....	98
<i>PASHINSKAYA E.G.</i> Model of grain-boundary slip under combined plastic deformation with shear .....	111
<i>SPUSKANYUK V.Z., GANGALO A.N., DAVYDENKO A.A., KOVALENKO I.M.</i> Prediction of force regime for the equal-channel angular extrusion .....	118
<i>VASYLENKO T.A., KIRILLOV A.K., TROITSKY G.A., MOLCHANOV A.N., STARIKOV G.P.</i> Investigation of the fossil coals structure by NMR spectroscopy method .....	128
<i>BORZENKO A.P., VOZNYAK A.V., VOZNYAK Yu.V., PROKHORENKO S.V.</i> Influence of severe plastic deformation on thermal expansion of polyamide .....	137
<i>POSTOL P.N., BEREZHNYAYA L.V., SKRYPAR A.I., KHOVYAKOV V.F., TEREKHOV S.A., LEVCHENKO G.G.</i> Nitrogen cryostat for Mössbauer measurements under pressure .....	143



## Зміст

<i>ТУРКЕВИЧ В.З., ПРИХНА Т.О., КОЗИРЄВ А.В.</i> Діаграма стану системи Mg–В при тиску 2 GPa .....	7
<i>ШВЕЦЬ В.Т., БУХАНЕНКО А.Д., ШВЕЦЬ Т.В.</i> Температурна залежність електричного опору металічного водню .....	15
<i>БОРОДІН В.О., ДОРОШЕВ В.Д., КАМЕНЄВ В.І., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.М., ТОВСТОЛИТКІН О.І., ТРУХАНОВ С.В.</i> Зміна транспортних властивостей системи $\text{La}_x\text{MnO}_3$ при високих тисках .....	24
<i>ТРОЇЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є., КУЗОВИЙ М.В.</i> Теплоємність ГЦК-Кг під тиском .....	32
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ О.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Оцінка впливу фононної підсистеми на спінові переходи в сполуках типу $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ .....	42
<i>БЕЗУС А.В., БОРИСЕНКО Т.Ю., СІРЮК Ю.А., СМІРНОВ В.В.</i> Поведінка доменної структури в ферит-гранатовій плівці з малою однією оссю анізотропією .....	70

<i>КОССЕ О.І., ПРОХОРОВ А.Ю., ХОХЛОВ В.О., МИХЕЄНКО П.М., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Вплив рельєфу поверхні плівки на критичний струм гетероструктур YBCO–STO–LCMO .....	77
<i>БЄЛЄВЦОВ Л.В.</i> Поверхневий імпеданс у гранульованих надпровідниках другого роду в змішаному стані .....	81
<i>ПАШИНСЬКИЙ В.В.</i> Фрактальна природа структурної неоднорідності у спечених твердих сплавах .....	91
<i>ГАБЄЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., ЛІТВІНЕНКО Л.М.</i> Еволюція структурної організації нанорозмірного порошку оксиду цирконію при розмелі та пресуванні .....	98
<i>ПАШИНСЬКА Є.Г.</i> Модель зернограничного проковзування при комбінованій пластичній деформації зі зсувом .....	111
<i>СПУСКАНЮК В.З., ГАНГАЛО А.Н., ДАВИДЕНКО О.А., КОВАЛЕНКО І.М.</i> Прогнозування силового режиму рівноканального кутового пресування .....	118
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛОВ А.К., ТРОЇЦЬКИЙ Г.А., МОЛЧАНОВ О.М., СТАРІКОВ Г.П.</i> Дослідження структури викопного вугілля методом ЯМР-спектроскопії .....	128
<i>БОРЗЕНКО О.П., ВОЗНЯК А.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПРОХОРЕНКО С.В.</i> Вплив інтенсивної пластичної деформації на термічне розширення поліаміду .....	137
<i>ПОСТОЛ П.М., БЕРЕЖНА Л.В., СКРИПАРЬ А.І., ХОВ'ЯКОВ В.Ф., ТЄРЄХОВ С.О., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Азотний кріостат для месбауєрівських вимірювань під тиском .....	143

PACS: 64.75.-g

В.З. Туркевич, Т.О. Пріхна, А.В. Козирєв

## ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ Mg–B ПРИ ТИСКУ 2 GPa

Інститут надтвердих матеріалів НАН України  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна  
E-mail: vturk@ism.kiev.ua

Стаття надійшла до редакції 10 квітня 2008 року

*Методами гартування від високих тисків, рентгенівського аналізу і скануючої електронної мікроскопії проведено експериментальне вивчення фазових рівноваг в подвійній системі Mg–B при тисках 2–4 GPa. Експериментальні результати було використано для знаходження невідомих параметрів в феноменологічних моделях фаз, що конкурують при високих тисках. Виконано термодинамічні розрахунки і побудовано діаграму стану системи Mg–B при тиску 2 GPa. Система характеризується наявністю п'яти евтектичних рівноваг, при цьому бориди  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ ,  $MgB_7$  і  $MgB_{20}$  плавляться конгруентно. Фаза  $MgB_{12}$  під тиском 2 GPa є метастабільною.*

### Вступ

Відкриття надпровідних властивостей сполуки  $MgB_2$  [1] посилило інтерес до вивчення системи Mg–B. Авторами [2] було показано, що рівень надпровідних властивостей  $MgB_2$  суттєво залежить від фазового складу одержаного матеріалу. Виготовлення матеріалів на основі  $MgB_2$  під високим тиском дозволяє збільшити щільність матеріалів, підвищити їх фізико-механічні характеристики. Використання тиску понад 2 GPa не призводить до істотного покращення властивостей матеріалу, однак викликає необхідність зменшення розміру зразка та збільшення витрат на його виготовлення. Вищевказаними чинниками обумовлюється доцільність побудови діаграми стану системи Mg–B при тиску 2 GPa.

Інформація про експериментальні дослідження системи Mg–B вкрай обмежена і опублікована в огляді [3]. У відповідності із результатами роботи [4] автори [3] включили до розгляду три фази ( $MgB_2$ ,  $MgB_4$  і  $MgB_7$ ) і запропонували найбільш імовірний варіант фазової діаграми системи Mg–B із врахуванням неточності визначення фазових рівноваг. Відомості про одержання сполук  $Mg_2B$ ,  $Mg_4B$  [5] не знайшли підтвердження в роботах інших дослідників [6–8]; точно встановлено, що сполука  $Mg_3B_2$ , про яку повідомлялось раніше, не утворюється [7]. Фаза  $MgB_{12}$  ( $Mg_2B_{25}$ ) була синтезована експериментально, однак підтверджень її термодинамічної

стабільності в літературі не міститься. Найбільш достовірні дані щодо кристалічної структури боридів магнію було наведено в роботах: [10] ( $\text{MgB}_2$ ), [6] ( $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$ ) і [8,9] ( $\text{MgB}_7$  – в оригіналі  $\text{Mg}_2\text{B}_{14}$ ).

Калориметричним методом [5,11] і методом вимірювання тиску пари [11,12] визначено ентальпії утворення боридів магнію. Температури розкладу боридів  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$  і  $\text{MgB}_7$  точно не визначені. Автори [12] на основі обмежених відомостей, що є в літературі, і припущень, зроблених в роботі [4], оцінили температури розкладу боридів і виконали термодинамічний розрахунок діаграми стану системи  $\text{Mg-B}$  при атмосферному тиску. В роботі [13] подана діаграма стану системи  $\text{Mg-B}$ , розрахована при тиску 4.5 GPa.

Нові експериментальні дані [14,15] та теоретичні розрахунки [11,12] не співпадають з даними, використаними при побудові діаграми [13]. Згідно з новими експериментальними даними [14] температура плавлення  $\text{MgB}_2$  перевищує 2400 K при 3 GPa. В роботі [15] наводяться нові уточнені значення ентальпії утворення боридів  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$ ,  $\text{MgB}_7$  і  $\text{MgB}_{20}$ .

### Експериментальна частина

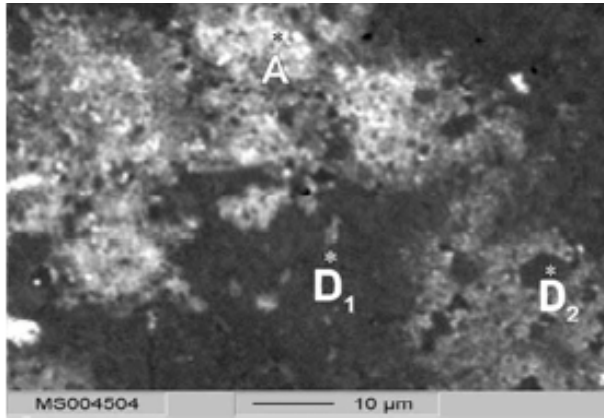
В даній роботі проведені експериментальні дослідження фазових рівноваг в системі  $\text{Mg-B}$  при тисках 2–4 GPa і виконаний термодинамічний розрахунок діаграми стану цієї системи при тиску 2 GPa.

Для виготовлення зразків були використані магній (ТУ 48-10-93-88) і аморфний бор (95–97%, виробництво компанії MaTecK). Вихідну суміш для експериментів при високому тиску і температурах одержували шляхом змішування порошку аморфного бору і ошурок магнію (розмір 0.5–0.1 mm) в планетарному активаторі МПФ-1 («Гефест», Санкт-Петербург) зі сталевими барабанами та кульками. Диспергування проводили сухим способом зі співвідношенням мас порошок/кульки 1:5 протягом 2–3 min. Одержану суміш компактували при кімнатній температурі в сталевій прес-формі під тиском 300 GPa.

Експерименти з синтезу боридів виконували в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадла з заглибленнями» діаметром 32 mm, який розміщували між пуансонами пресу. Нагрівання здійснювали після прикладання тиску шляхом прямого пропускання струму через пуансони та графітовий нагрівник. Тиск визначали непрямыми методами, для чого проводили попереднє тарування за допомогою реперних матеріалів (точність визначення тиску в області 1–4 GPa складала  $\pm 0.15$  GPa). Температуру в АВТ типу «ковадла з заглибленнями» визначали непрямим методом після тарування термопарою (точність визначення температури в області 20–1500°C становила  $\pm 20^\circ\text{C}$ ). Нагрівання та охолодження зразків здійснювали зі швидкістю 200 K/min, час витримки становив 60 min.

Зразки, отримані при нагріванні до 1200°C під тиском 2 GPa, досліджували методами рентгенівського аналізу. Хімічний склад фаз визначали за допомогою локального мікрорентгеноспектрального аналізу. Рентгенографічні дослідження показали існування боридів  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$ , а в деяких зразках із великим вмістом бору – певну кількість  $\text{MgB}_{12}$  (рис. 1).





**Рис. 2.** Структура за даними скануючої електронної мікроскопії зразка, синтезованого з суміші Mg і B (мольне співвідношення 1:12) при тиску 4 GPa, температурі 1000°C протягом 1 h

На рис. 2 світлі області (A) відповідають переважно MgO, елементний склад в точках, що позначені як  $D_1$  і  $D_2$ , становить 85% B, 13% Mg, 1.5% O (в точці  $D_1$ ) і 86% B, 13% Mg і 1.5% O (в точці  $D_2$ ).

Таким чином, результати проведених експериментів вказують на утворення трьох сполук в системі Mg–B в досліджуваному інтервалі температур:  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ , а також  $MgB_{12}$ . Встановлено існування нонваріантної рівноваги евтектичного типу  $L \rightleftharpoons B + MgB_2$  при 930 K (2 GPa).

### Термодинамічний розрахунок

Виходячи із літературних даних по системі Mg–B, найбільш достовірними прийнято вважати існування боридів  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ ,  $MgB_7$ ,  $MgB_{12}$  і  $MgB_{20}$ . Для розрахунку фазових рівноваг в системі Mg–B при атмосферному тиску було використано термодинамічні дані, опубліковані в роботах [6,15,16]. Термодинамічний потенціал рідкої фази поданий в наближенні регулярних розчинів:

$$G_m^L = x_{Mg} {}^oG_{Mg}^L + x_B {}^oG_B^L + RT(x_{Mg} \ln x_{Mg} + x_B \ln x_B) + x_{Mg}x_B W_{Mg,B}^L,$$

де  ${}^oG_{Mg}^L, {}^oG_B^L$  – мольні енергії Гіббса відповідно чистих магнію і бору в рідкому стані [17],  $W_{Mg,B}^L$  – параметр взаємодії в рідкій фазі.

Внаслідок низької розчинності кристалічні магній, бор і бориди  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ ,  $MgB_7$ ,  $MgB_{12}$ ,  $MgB_{20}$  описані як фази постійного стану. Термодинамічний потенціал Гіббса боридів був виражений у вигляді:

$$G_m^{MgB_x} = {}^oG_{Mg}^* + x {}^oG_B^{**} + (1+x)(a^{MgB_x} + b^{MgB_x}T),$$

де  ${}^oG_{Mg}^*, {}^oG_B^{**}$  – мольні енергії Гіббса відповідно ГПУ-магнію (\*) і  $\beta$ -ромбоєдричного бору (\*\*),  $(a^{MgB_x} + b^{MgB_x}T)$  відповідає енергії Гіббса утворення бориди із стехіометрією  $MgB_x$ , де  $x$  приймає значення 2, 4, 7, 12 і 20. Значення цієї енергії наведені в таблиці, для боридів  $MgB_2$ ,  $MgB_4$ ,  $MgB_7$  і  $MgB_{20}$  вони запозичені з роботи [15], для  $MgB_{12}$  – з [18].

Таблиця

Вільна енергія Гіббса утворення боридів системи Mg–B, J/mol

Енергія Гіббса	MgB <sub>2</sub>	MgB <sub>4</sub>	MgB <sub>7</sub>	MgB <sub>12</sub>	MgB <sub>20</sub>
$\Delta G_m^{\text{MgB}_x}$	-35926 + + 2.864T	-25549 + + 1.177T	-18889 + + 1.213T	-11380	-7807 + + 0.0406T

Високий тиск насичених парів магнію викликає існування при атмосферному тиску стабільних рівноваг твердих і газової фаз. Проте накладання високих тисків призводить до стабілізації високощільних фаз, і рівноваги кристалічних фаз із газом зникають з діаграми стану.

Високий тиск викликає збільшення енергії Гіббса кожної фази на величину  $\int_0^p V_m^\Phi dp$ , де  $V_m^\Phi$  – мольний об'єм фази із структурою  $\Phi$ . Для розрахунків, виконаних в роботі, мольний об'єм магнію взято із роботи [19]:

$$V_{\text{Mg}}^L = 15.04(1 + 380 \cdot 10^{-6} T) \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$V_{\text{Mg}}^{\text{sol}} = 14.6(1 + 75 \cdot 10^{-6} T) \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Оскільки інформація про величини коефіцієнта термічного розширення і модуля стиснення рідкого бору відсутня в літературі, прийнято припущення про рівність цих величин для твердого і рідкого агрегатних станів. Опис баричного внеску в енергію Гіббса боридів MgB<sub>2</sub>, MgB<sub>4</sub>, MgB<sub>7</sub>, MgB<sub>12</sub>, MgB<sub>20</sub> виконано з таким самим наближенням.

За даними [20] об'єм твердого бора при температурі плавлення складає 4.951 cm<sup>3</sup>/mol, а рідкого бору – 5.184 cm<sup>3</sup>/mol. Об'єми боридів, за даними [18,21], становлять, cm<sup>3</sup>/mol:  $V_{\text{MgB}_2} = 5.816$ ,  $V_{\text{MgB}_4} = 5.442$ ,  $V_{\text{MgB}_7} = 4.914$ ,  $V_{\text{MgB}_{12}} = 4.77$ ,  $V_{\text{MgB}_{20}} = 4.736$ .

Об'єм рідкої фази було розраховано за формулою

$$V_m^L = x_{\text{Mg}} V_{\text{Mg}}^L + x_{\text{B}} V_{\text{B}}^L + \Delta V^{\text{mix}} x_{\text{Mg}} x_{\text{B}},$$

в якій об'єм змішування  $\Delta V^{\text{mix}} = -9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  знайдено шляхом розв'язання зворотної задачі на основі даних про фазові рівноваги. Крім цієї величини, шляхом розв'язання зворотної задачі знайдений параметр взаємодії в рідкій фазі  $W_{\text{Mg,B}}^L = -59500 \text{ J/mol}$ . Для такого розрахунку використовувалась наступна експериментальна інформація: при 940 K (2 GPa) в системі спостерігається кристалізація евтектики  $L \rightleftharpoons \text{B} + \text{MgB}_2$ , температура плавлення MgB<sub>2</sub> при 3 GPa становить 2420 K [14].

### Діаграма стану системи Mg–B

Діаграма стану системи Mg–B при 2 GPa, що розрахована із застосуванням перерахованих припущень і наближень, подана на рис. 3. Діаграма

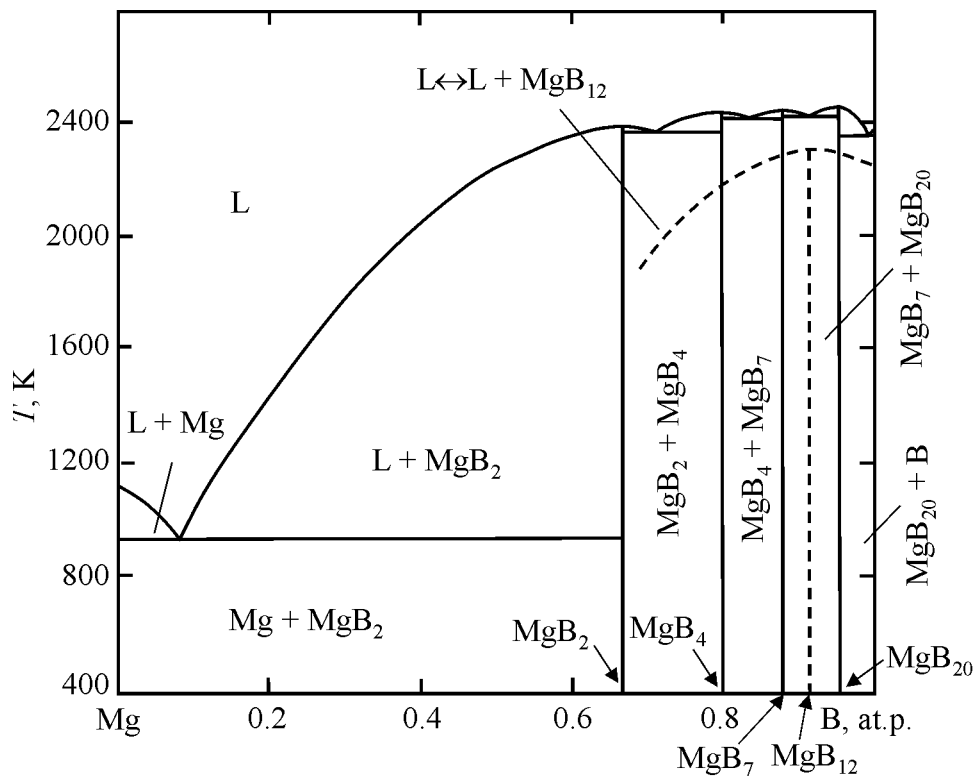


Рис. 3. Діаграма стану системи Mg–B при тиску 2 GPa

характеризується наявністю евтектичних рівноваг  $L \rightleftharpoons B + \text{MgB}_2$  при 940 K,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_2 + \text{MgB}_4$  при 2390 K,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_4 + \text{MgB}_7$  при 2425 K,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_7 + \text{MgB}_{20}$  при 2430 K і  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_{20} + B$  при 2360 K. Рівновага рідкої фази з боридом  $\text{MgB}_{12}$  є метастабільною як під атмосферним тиском, так і при 2 GPa. На діаграмі стану (рис. 3) ця метастабільна рівновага позначається штриховою лінією. Поява фази  $\text{MgB}_{12}$  в експериментальних зразках, загартованих від високих температур при високих тисках, може бути пояснена наступним чином. Взаємодія в вихідній шихті з співвідношенням 12 mol B/1 mol Mg відбувалась при температурах, що перевищують температуру плавлення магнію ( $> 1050^\circ\text{C}$  при 2 GPa), тобто між рідким магнієм і твердим бором. В результаті розчинення бору розплав магнію пересичувався, і з нього кристалізувались бориди – спочатку  $\text{MgB}_2$ , а потім і  $\text{MgB}_4$ . Глобальному мінімуму вільної енергії Гіббса відповідає суміш  $\text{MgB}_7$  і  $\text{MgB}_{20}$ . Однак на шляху до термодинамічно стабільного стану у відповідності до принципу Оствальда система проходить метастабільний стан – утворюється борид  $\text{MgB}_{12}$ .

### Висновки

Таким чином, в даній роботі було виконано термодинамічний розрахунок і побудовано діаграму стану системи Mg–B при тиску 2 GPa. Встановлено, що накладання тиску призводить до появи п'яти евтектичних рівноваг  $L \rightleftharpoons B + \text{MgB}_2$



при 940 К,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_2 + \text{MgB}_4$  при 2390 К,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_4 + \text{MgB}_7$  при 2425 К,  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_7 + \text{MgB}_{20}$  при 2430 К і  $L \rightleftharpoons \text{MgB}_{20} + \text{В}$  при 2360 К. Борид  $\text{MgB}_{12}$  може бути одержаний експериментальним шляхом, однак рівновага рідкої фази з  $\text{MgB}_{12}$  є метастабільною як під атмосферним тиском, так і при 2 ГПа.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature **N 6824**, 63 (2001).
2. T.A. Prikhna, Ya.M. Savchuk, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, S.N. Dub, P.A. Nagorny, W. Gawalek, T. Habisreuther, M. Wendt, A.B. Surzhenko, D. Litzkendorf, Ch. Schmidt, J. Dellith, V.S. Melnikov, High Temperature Superconductors **140**, 365 (2002).
3. A.A. Nayeib-Hashemi, J.B. Clark, Phase diagrams of binary magnesium alloys. ASM International, Metals Park, Ohio (1988).
4. K.E. Spear, Correlations and predictions of the metal-boron phase equilibria, SP-496, National Bureau of Standards, MD, Gaithersburg (1977).
5. Г.А. Рыбакова, Л.А. Павлинова, М.П. Морозова, Д.В. Корольков, Пробл. совр. хим. координационных соединений **146** (1978).
6. Л.Ю. Марковский, Ю.Д. Кондрашев, Г.В. Капустовская, Ж. общ. хим. **25**, 433 (1955).
7. Л.Ю. Марковский, Ю.Д. Кондрашев, Г.В. Капустовская, Ж. неорг. химии **4**, 1710 (1959).
8. R. Naslain, A. Guette, P. Hagenmuller, J. Less-Common Met. **47**, 1 (1976).
9. A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, L.-E. Tergerius, T.J. Lundström, Less-Common Met. **82**, 325 (1981).
10. M.E. Jones, R.E. Marsh, Am. Chem. Soc. **76**, 1434 (1954).
11. С.М. Ария, М.П. Морозова, Г.А. Семенов, Г.А. Рыбакова, ЖФХ **45**, 181 (1971).
12. Z.K. Liu, Y. Zhong, D.G. Schlom, X.X. Xi, Q. Li, Calphad. **25**, 299 (2001).
13. В.З. Туркевич, О.Г. Кулик, П.П. Иценко, А.Н. Соколов, А.Н. Луценко, А.Н. Ващенко, Сверхтвердые материалы **1**, 9 (2003).
14. J. Karpinski, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, R. Puzniak, R. Rogacki, R. Gonnelli, Physica **C456**, 3 (2007).
15. G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccio, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M.F. Buttan, L. Kudin, J. Phys. Chem. Solids **66**, 292 (2005).
16. В.В. Колчин, В.И. Вепринцев, Л.И. Клячко и др., Патент 2122772 Франция, МКИЗ В 01 В 11/00, опубл. 01.09.72.
17. Л. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др., Термодинамические свойства неорганических веществ, Наука, Москва (1981).
18. Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).
19. И.Ю. Игнатьева, О.М. Барабаш, Т.Н. Легкая, Сверхтвердые материалы **5**, 3 (1990).
20. Г.В. Цагарейшвили, Ф.Н. Тавадзе, Полупроводниковый бор, Наука, Москва (1978).
21. V. Adascha, K.-U. Hessb, T. Ludwigc, N. Vojteerc, H. Hillebrecht, J. Solid State Chem. **179**, 2916 (2006).

*V.Z. Turkevich, T.O. Prikhna, A.V. Kozyrev*

## PHASE DIAGRAM OF THE Mg–B SYSTEM AT A PRESSURE OF 2 GPa

The quenching from high pressures, X-ray analysis, and scanning electron microscopy have been used to experimentally study phase equilibria in the Mg–B binary system at a pressure of 2–4 GPa. The experimental results have been used to define unknown parameters in phenomenological models of the phases competing at high pressures. Thermodynamic calculations have been made and the phase diagram of the Mg–B system at a pressure of 2 GPa has been constructed. The system is characterized by the presence of five eutectic equilibria. In this case, the  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$ ,  $\text{MgB}_7$  and  $\text{MgB}_{20}$  borides melt congruently. The  $\text{MgB}_{12}$  phase is metastable at 2 GPa.

**Fig. 1.** X-ray analysis data for the sample synthesized from Mg and B mixture (molar ratio 1:12) at a pressure of 2 GPa, temperature of 1200°C for 1 h: MgO – 2.3%,  $\text{MgB}_2$  – 2.3%,  $\beta$ -rhombohedral  $\text{B}_2$  – 46.5%,  $\text{B}_{25}\text{Mg}_2$  – 46.5%, BN – 2.3%

**Fig. 2.** Data of the scanning electronic microscopy of the sample synthesized from Mg and B mixture (molar ratio 1:12) at a pressure of 4 GPa, temperature of 1000°C for 1 h

**Fig. 3.** The phase diagram of the Mg–B system at a pressure of 2 GPa

PACS: 72.10.-d, 72.15.-v, 72.15.Cz, 72.15.Lh

В.Т. Шве́ц, А.Д. Буханенко, Т.В. Шве́ц

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОДОРОДА

Одесская государственная академия холода  
ул. Дворянская 1/3, г. Одесса, 65082, Украина  
E-mail: valtar@paco.net

Статья поступила в редакцию 26 марта 2007 года

*Рассчитана электрическая проводимость жидкого металлического водорода при температуре 3000–27000 К и плотности  $0.35 \text{ mol/cm}^3$ , при которых он был получен в земных условиях. Водород рассматривается как трехкомпонентная система, состоящая из электронов, протонов и нейтральных атомов водорода. В случае обратного времени релаксации для электропроводности использован второй порядок теории возмущений по электрон-протонному и электрон-атомному взаимодействиям. Кулоновское электрон-электронное взаимодействие учтено в приближении случайных фаз, а обменное взаимодействие и корреляции электронов проводимости – в приближении локального поля. Для протонной и атомной подсистем использована модель твердых сфер. Концентрация электрически нейтральной атомной компоненты оказалась значительно выше, чем предполагалось авторами открытия металлического водорода, а ее роль в формировании электрического сопротивления с ростом температуры уменьшалась.*

### 1. Введение

Считается общепринятым связывать открытие металлического водорода и детальное исследование зависимости электрического сопротивления от давления и температуры с работой [1], опубликованной в 1996 г. Согласно этой работе молекулярный водород в жидком состоянии подвергался ударному сжатию до давлений в диапазоне 0.93–1.80 Mbar при температурах 2200–4400 К. При давлении 1.4 Mbar и температуре 3000 К наблюдался переход металл–диэлектрик с коэффициентом электрического сопротивления металлической фазы  $500 \text{ } \mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

В настоящее время все более актуальным является теоретическое исследование различных свойств металлического водорода. В особенности это касается условий, характерных для ядер планет-гигантов Солнечной системы: Юпитера, Сатурна, Урана и Нептуна, которые едва ли когда-либо будут смоделированы на Земле. Кроме того, именно теоретическое исследование,

например, электрической проводимости может дать ответ на практически важный вопрос о доле нейтральных атомов или молекул при образовании металлического водорода и ее зависимости от температуры и плотности.

Существующие в настоящее время расчеты различных свойств, в том числе электрического сопротивления, основаны на представлении о металлическом водороде как о двухкомпонентной системе, состоящей только из протонов и электронов. Это относится как к равновесным [2,3], так и неравновесным его свойствам. В последнем случае в работе [4] сопротивление металлического водорода вычислено в широком диапазоне температур и плотностей, но при фиксированном значении параметра плотности упаковки, характерном для жидких металлов вблизи температуры плавления, и при учете лишь первого члена разложения электрического сопротивления в ряд по электрон-протонному взаимодействию (формула Займана [5]). Величина сопротивления оказалась равной примерно  $20 \mu\Omega\cdot\text{см}$ . Большой интерес представляет компьютерное моделирование различных свойств металлического водорода, включая и сопротивление [6]. К сожалению, и при компьютерном моделировании исходные посылки и конечный результат практически совпадают с результатами работы.

К эффектам, существенным при рассмотрении электронных явлений переноса в неупорядоченных металлах, относится учет членов старшего порядка теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию. Последний эффект является весьма значительным во всем диапазоне существования металлической фазы и достаточно хорошо изучен для простых жидких металлов [7–16]. Начато его изучение и для металлического водорода в широком диапазоне температур и плотностей [17]. С учетом членов старших порядков теории возмущений сопротивление металлического водорода при плотности  $0.35 \text{ mol/cm}^3$  и температуре 3000 К, отвечающим условиям эксперимента по получению металлического водорода, сопротивление уже оказывается равным примерно  $50 \mu\Omega\cdot\text{см}$ . Однако такое значение сопротивления все еще на порядок меньше экспериментального его значения. На такое несоответствие экспериментального и теоретического значений электрического сопротивления обратили внимание еще авторы открытия металлического водорода [1]. Согласно их предположению основным фактором, объясняющим такое несоответствие, является наличие в металлической фазе нейтральных атомов или молекул водорода. Доля же протонов, т.е. ионизированных атомов водорода, должна составлять около 5 mass% системы. Однако до настоящего времени теоретического расчета электрического сопротивления металлического водорода как сложной многокомпонентной системы проведено не было. Цель данной работы – восполнить указанный пробел в широком диапазоне температур.

## 2. Электрическое сопротивление

Для простых неупорядоченных металлов с относительно высокой проводимостью коэффициент электрического сопротивления  $R$  в приближении времени релаксации определяется следующим образом:

$$R = \frac{m}{e^2 n \tau}, \quad (1)$$

где  $n$  – плотность электронного газа,  $\tau$  – время релаксации для процесса электропроводности,  $e$  – заряд электрона,  $m$  – его масса.

Во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию для обратного времени релаксации для электропроводности жидких металлов в высокотемпературном пределе можно получить следующее выражение [5,7–17]:

$$\tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3} \int_0^{2k_F} W^2(q) S(q) q^3 dq. \quad (2)$$

Здесь  $S^i(q)$  – парный статичный структурный фактор ионной подсистемы,  $W(q)$  – экранированный потенциал электрон-ионного взаимодействия. Для металлического водорода потенциал электрон-протонного взаимодействия  $W_p(q) = -V(q)/\epsilon(q)$ , где  $V(q) = 4\pi e^2/q^2$  – фурье-образ потенциала кулоновского протон-протонного или электрон-протонного взаимодействий,  $\epsilon(q) = 1 + [V(q) + \tilde{V}(q)]\pi_0(q)$  – эффективная диэлектрическая проницаемость электронного газа в приближении случайных фаз,  $\tilde{V}(q) = -2\pi e^2/(q^2 + \lambda k_F^2)$  – потенциал обменного взаимодействия и корреляций электронного газа,  $\lambda \approx 2$  [18],  $k_F$  – волновой вектор Ферми,  $\pi_0(q)$  – поляризационная функция свободного электронного газа.

Приведенная формула для обратного времени релаксации соответствует дифракционной модели металла, в которой электрон-электронное взаимодействие учитывается через экранировку электрон-протонного и электрон-атомного взаимодействий.

Металлический водород является единственной системой, для которой неэкранированный потенциал электрон-протонного взаимодействия известен точно. Это обстоятельство принципиально упрощает расчеты различных свойств металлического водорода, поскольку отпадает проблема моделирования электрон-протонного взаимодействия, приводящая к появлению в теории дополнительных подгоночных параметров и влияющая на достоверность полученных результатов. Вместе с тем электрон-атомное взаимодействие носит чрезвычайно сложный характер и имеет три составляющие [19]: поляризационную, электростатическую и обменную. Они по-разному зависят от расстояния до атома. С увеличением расстояния наблюдается наиболее медленный спад поляризационной составляющей. На расстояниях, характерных для плазмы, она оказывается единственно существенной, несмотря на малую константу взаимодействия. Наиболее быстро уменьшается с увеличением расстояния обменная составляющая, которая становится основной на очень малых расстояниях, характерных для атомарных электронов. Вопрос о том, может ли металлический водород при сжатии до таких

экстремальных даже для него давлений содержать нейтральные атомы водорода, требует отдельного рассмотрения. С полной уверенностью можно сказать, что в пределах применимости модели твердых сфер для протонной подсистемы (а все наше рассмотрение проводится в рамках именно этой модели) обменное взаимодействие не играет существенной роли. Для расстояний, характерных для металлов, единственно важным является электростатическое взаимодействие.

Будем считать, что при образовании металлического водорода молекулярная фаза жидкого водорода переходит в атомарную с последующей ионизацией только части атомов.

Переход к электрическому сопротивлению бинарного сплава или раствора металла в непроводящей жидкости можно формально осуществить с помощью следующей замены [20]:

$$W^2(q)S(q) \rightarrow c_1 c_2 [W_1(q) - W_2(q)]^2 + \sum_{i,j=1}^2 c_i c_j W_i(q) W_j(q) S_{ij}(q), \quad (3)$$

где  $c_1 = c_a$ ,  $c_2 = c_p$  – концентрации атомов водорода и протонов соответственно,  $S_{11}(q) = S_a(q)$  – структурный фактор атомной подсистемы,  $S_{22}(q) = S_p(q)$  – структурный фактор протонной подсистемы,  $S_{12}(q) = S_{21}(q) = S_{ap}(q)$  – смешанные структурные факторы атомов и протонов,  $W_1(q) = W_a(q)$ ,  $W_2(q) = W_p(q)$ ,  $W_a(q) = -U(q)/\varepsilon(q)$  – экранированный потенциал электрон-атомного взаимодействия,  $U(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left( 1 - \frac{16}{(4+q^2)^2} \right)$  – фурье-образ электростатического

взаимодействия электрона с атомом водорода [21].

Принципиально важной характеристикой для модельных численных расчетов электрического сопротивления металлического водорода является эффективное парное протон-протонное взаимодействие. Выражение для эффективного парного потенциала во втором порядке теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию хорошо известно. Это выражение не содержит каких-либо подгоночных параметров, характеризующих ионную подсистему, и зависит только от волнового вектора Ферми, т.е. плотности системы. Единственным универсальным приближением, сделанным при его получении, является приближение случайных фаз для электронной подсистемы с учетом обменного взаимодействия и корреляций электронов в приближении локального поля.

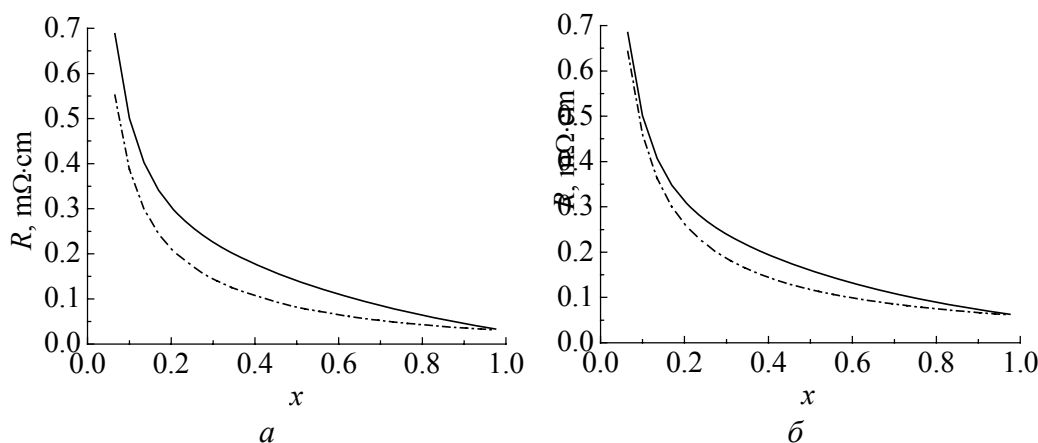
Диаметр твердых сфер, или минимальное расстояние, на которое при данной температуре могут сближаться протоны, будем находить из условия равенства кинетической и потенциальной энергий протонов при их максимальном сближении [17,22]. Найденный таким образом диаметр твердых сфер является функцией плотности и температуры. Благодаря этому все величины, зависящие от диаметра твердых сфер, также будут функциями плотности и температуры.

Без заметной потери точности последующих вычислений задача существенно упрощается, если в качестве радиуса твердой сферы соответствующей атому водорода, взять радиус Бора. Действительно, плотностная и температурная зависимости диаметра твердых сфер, соответствующего атомам, обусловлены исключительно экранирующим действием электронной подсистемы. Для короткодействующего атомного потенциала оно достаточно мало.

#### 4. Численные расчеты и обсуждение результатов

Естественными внешними параметрами являются плотность и температура системы. Наличие ее внутренних параметров связано с модельным характером расчетов. Поскольку форм-фактор электрон-протонного взаимодействия известен точно, принятое приближение для форм-фактора электрон-атомного взаимодействия не содержит подгоночных параметров, а для электронной подсистемы использовано приближение случайных фаз, источником внутренних параметров системы могут служить только протонная и атомная подсистемы. Если для парциальных парных структурных факторов протон-атомной подсистемы использовать точное решение уравнения Перкуса–Йевики для модели твердых сфер, то в теории действительно появляются параметры, связанные с данной подсистемой, – это диаметры твердых сфер  $\sigma_a$ ,  $\sigma_p$  и параметры плотности упаковки  $\eta_a$ ,  $\eta_p$ , связанные между собой простыми соотношениями. Легко видеть, что фактически независимым является лишь один из них. В качестве такого параметра удобно взять диаметр твердых сфер, соответствующий протонам. Если температура системы также известна, то и оставшийся параметр системы может быть определен, как это показано в предыдущем разделе.

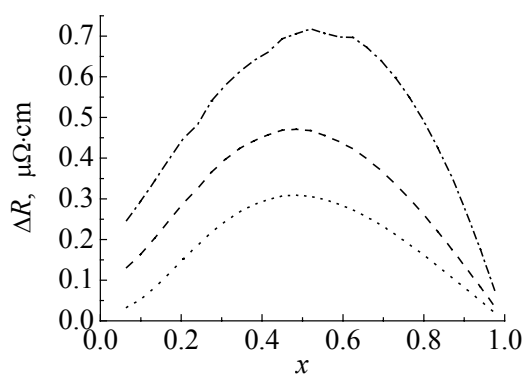
На рис. 1, а приведена зависимость электрического сопротивления металлического водорода во втором порядке теории возмущений по потенциалам электрон-протонного и электрон-атомного взаимодействий как функция концентрации протонов (электронов) или атомов водорода. Плотность и



**Рис. 1.** Зависимость электрического сопротивления от плотности протонной подсистемы при различных температурах,  $K$ : а – 3000, б – 18000; — – mixture, ---- – чистый металл

температура такой трехкомпонентной системы соответствуют условиям эксперимента по получению металлического водорода [1]. Концентрация протонов изменяется от близкой к максимально возможной, когда электрическое сопротивление составляет примерно  $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , до минимального значения, когда электрическое сопротивление достигает экспериментально измеренной величины  $500 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Для нас представляет интерес именно это минимальное значение концентрации протонов. Согласно нашим расчетам оно составляет 10%. Для сравнения на графике приведена также зависимость электрического сопротивления металлического водорода от плотности в предположении, что все его электроны коллективизированы. Естественным является использование формулы Займана для сопротивления чистых металлов, игнорирующей наличие нейтральных атомов водорода. В этом случае экспериментальное значение сопротивления достигается при плотности протонов, составляющей 7% от экспериментального значения плотности в лабораторных условиях. Последний результат практически совпадает с оценкой, приведенной в работе [1], относительно доли ионизованных атомов водорода при значениях давления и температуры, соответствующих условиям эксперимента. Видимо, эта оценка также основывалась на анализе формулы Займана. Еще один вывод заключается в том, что роль рассеяния электронов на нейтральных атомах весьма значительна по сравнению с их рассеянием на протонах.

На рис 1,б приведена зависимость электрического сопротивления как функция плотности атомной подсистемы при гораздо более высокой температуре, а именно 18000 К. Видно, что обе кривые, соответствующие зависимости электрического сопротивления металлического водорода от плотности, расположены заметно выше, чем в случае более низких температур, как и должно быть для металлов. Вместе с тем относительная роль рассеяния электронов проводимости на атомах водорода значительно меньше. Особенно



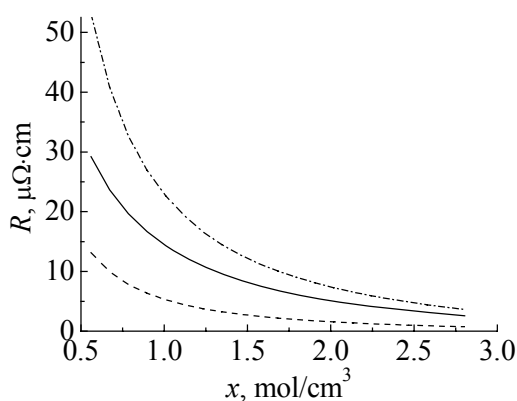
**Рис. 2.** Зависимость относительной величины вклада атомной подсистемы в электрическое сопротивление металлического водорода от плотности температуры, К: -...- — 3000, ---- — 9000, .... — 27000

но хорошо это видно на рис. 2, где представлена относительная величина вклада в электрическое сопротивление, обусловленного рассеянием электронов на атомах водорода при различных температурах. Такое поведение вклада рассеяния электронов на атомах водорода в общее сопротивление металлического водорода связано с тем, что эффективный диаметр атома водорода гораздо меньше зависит от температуры (в использованном нами приближении такая зависимость вообще отсутствует), чем эффективный диаметр протона.



Еще одной особенностью вклада рассеяния на атомах водорода является то, что он стремится к нулю не только при стремлении к нулю концентрации атомов водорода, но и тогда, когда эта концентрация становится максимально большой. Последнее обстоятельство связано с одновременным уменьшением плотности электронов проводимости, и при вычислении интеграла в выражении (2) становится существенным поведение электрон-атомного и электрон-протонного форм-факторов только при малых значениях волнового вектора. При этом экранированный форм-фактор электрон-протонного взаимодействия стремится к своему максимально возможному значению, а форм-фактор электрон-атомного взаимодействия – к нулю.

С нашей точки зрения, обе оценки доли атомов водорода нуждаются в уточнении, поскольку согласно критерию Иоффе–Регеля [23] модель почти свободных электронов перестает работать, если длина свободного пробега электронов проводимости приближается к межпротонному расстоянию, а сопротивление системы – к  $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Что именно происходит в каждой конкретной металлической системе при выполнении критерия Иоффе–Регеля, можно выяснить только при учете членов старших порядков теории возмущений по электрон-протонному взаимодействию [7–17]. При этом, поскольку речь идет только об оценке порядка величины эффекта, пренебрегаем рассеянием электронов на нейтральных атомах водорода. На рис. 3 представлена зависимость вкладов второго  $R_2$  и третьего  $R_3$  порядков по электрон-протонному взаимодействию в сопротивление металлического водорода в зависимости от плотности протонной подсистемы, вычисленная согласно работе [17]. Видно, что вклад третьего порядка сопоставим по величине с вкладом второго порядка при всех исследованных плотностях. Особенно большим он является при относительно низких плотностях. На рис. 3 приведен также результат приближенного суммирования ряда теории возмущений  $R = R_2/(1 - R_3/R_2)$ . Видно, что ряд сходится даже при достижении сопротивления  $500 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . При дальнейшем понижении плотности системы теоретическое значение сопротивления стремится к бесконечности.



**Рис. 3.** Зависимость сопротивления от плотности протонной подсистемы при  $T = 3000 \text{ K}$ : — —  $R_2$ , --- —  $R_3$ , -·-·- —  $R = R_2/(1 - R_3/R_2)$

ское значение сопротивления стремится к бесконечности.

По графику рис. 3 можно определить доли протонов и нейтральных атомов в условиях эксперимента по получению водорода в металлическом состоянии. Видно, что учет членов старших порядков теории возмущений сдвигает нижнюю оценку для плотности протонов с 5–10% до 30–35%. При учете же дополнительного рассеяния электронов проводимости на атомах водорода в старших порядках теории возмущений электрическое сопротивление достигнет экс-

периментального значения при еще гораздо больших плотностях протонной подсистемы.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: 1) модель почти свободных электронов позволяет не только качественно, но и количественно описать сопротивление металлического водорода; 2) металлический водород при температуре 3000 К и плотности  $0.35 \text{ mol/cm}^3$  скорее всего представляет, как минимум, трехкомпонентную систему. Доля протонной подсистемы в общей плотности металла составляет не менее 30–35%, а не 5%, как считалось ранее. Более точная оценка возможна только при использовании теории возмущений для сплавов неупорядоченных металлов, которую еще предстоит построить.

1. *S.T. Weir, A.C. Mitchell, W.J. Nellis*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
2. *Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас*, ЖЭТФ **61**, 2429 (1971).
3. *Е.Г. Бровман, Ю. Каган*, ЖЭТФ **63**, 1937 (1972).
4. *D.J. Stevenson, N.W. Ashcroft*, Phys. Rev. **A9**, 782 (1974).
5. *J.M. Ziman*, Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
6. *I. Kwon, L. Collins, J. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **E54**, 2844 (1996).
7. *B. Springer*, Phys. Rev. **136**, 115 (1964).
8. *J. Rubio*, J. Phys. **C2**, 288 (1969).
9. *T. Neal*, Phys. Fluid. **13**, 249 (1970).
10. *N.W. Ashcroft, W. Schaich*, Phys. Rev. **B1**, 1370 (1970).
11. *A. Bringer, D. Wagner*, Z. Phys. **241**, 295 (1971).
12. *J. Popielawski*, Physica **78**, 97 (1974).
13. *J. Gorecki, J. Popielawski*, J. Phys. **F13**, 2107 (1983).
14. *V.T. Shvets, E.V. Belov*, Acta Physica Polonica **A96**, 741 (1999).
15. *В.Т. Швець*, Метод функцій Гріна в теорії металів, Латстар, Одеса (2002).
16. *В.Т. Швець*, Фізика неупорядкованих металів, Маяк, Одеса (2007).
17. *V.T. Shvets, S.V. Savenko, Ye.K. Malynovski*, Condensed Matter Physics **9**, 127 (2006).
18. *D.J.M. Geldart, S.H. Vosko*, Can. J. Phys. **44**, 2137 (1966).
19. *Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов*, Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы, Наука, Москва (1982).
20. *T.E. Faber, J.M. Ziman*, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
21. *В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин*, Курс теоретической физики, Т. 2, Наука, Москва (1971).
22. *В.Т. Швець, С.В. Дацько, Є.Л. Малиновський*, УФЖ **52**, 72 (2007).
23. *A.F. Ioffe, A.R. Regel*, Prog. Semicond. **4**, 237 (1960).

*V.T. Shvets, O.D. Bukhanenko, T.V. Shvets*

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRICAL RESISTANCE OF METALLIC HYDROGEN

Electrical conductivity of liquid metallic hydrogen has been calculated for 3000–27000 K and density of  $0.35 \text{ mol/cm}^3$ , the conditions it was produced on earth. The hydrogen is

considered as a three-component system, consisting of electrons, protons and neutral atoms of hydrogen. For an inverse relaxation time the conductivity is treated within the second order perturbation theory on electron-proton and electron-atomic interactions. An electron-electron interaction is taken into account in the random-phase approximation. For proton and atomic subsystems the hard spheres model is used. The concentration of electrically neutral component turned out to be much higher than was expected earlier. Its role in formation of the electrical resistance diminished with temperature increase.

**Fig. 1.** Dependence of electrical resistance on proton-subsystem density at different temperatures,  $K$ :  $a$  – 3000,  $b$  – 18000; — – mixture, -·-·- – pure metal

**Fig. 2.** Dependence of the relative value of atomic-subsystem contribution to electrical resistance of metallic hydrogen on density and temperature,  $K$ : -·-·- – 3000, ---- – 9000, .... – 27000

**Fig. 3.** Dependence of electrical resistance on proton-subsystem density for  $T = 3000$  K: — –  $R_2$ , --- –  $R_3$ , -·-·- –  $R = R_2/(1 - R_3/R_2)$

PACS: 72.20.-i, 75.47.Lx, 76.60.-k

В.А. Бородин<sup>1</sup>, В.Д. Дорошев<sup>1</sup>, В.И. Каменев<sup>1</sup>, А.С. Мазур<sup>1</sup>,  
Т.Н. Тарасенко<sup>1</sup>, А.И. Товстолыткин<sup>2</sup>, С.В. Труханов<sup>3</sup>

## ИЗМЕНЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{La}_x\text{MnO}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Институт магнетизма НАН Украины  
пр. Вернадского, 36б, г. Киев, 03680, Украина

<sup>3</sup>Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический  
центр НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 30 мая 2008 года

*Проведен анализ изменения транспортных свойств серии самодопированных манганитов лантана  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  и  $0.815$ ) при увеличении внешнего гидростатического давления. Обнаружено, что для образцов с  $x = 1.0; 0.97$  и  $0.94$  транспортные свойства при низких температурах определяются в основном эффектом спин-зависимого туннелирования носителей заряда. Для образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  указанные свойства описаны в рамках простой перколяционной модели, параметры для расчета которой взяты из экспериментальных данных магнитных, транспортных и резонансных исследований. Установлено, что для образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  при высоких давлениях основной причиной возрастания проводимости является не увеличение объема фазы, обладающей металлическим типом проводимости, а уменьшение величины удельного сопротивления данной фазы.*

### 1. Введение

Пристальный интерес к составам на основе манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  связан с тесной корреляцией магнитных, транспортных и структурных свойств [1–3]. Присущие исходному соединению свойства сильно изменяются при замещении ионов лантана на двухвалентные ионы редкоземельных металлов, что приводит к возникновению ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и обменного взаимодействия. Изменения валентности ионов Mn можно добиться, кроме легирования двухвалентными ионами, также изменением стехиометрии состава за счет вакансий в катионной подрешетке. Влияние внешних высоких гидростатических давлений на свойства самодопированных манганитов лантана

описано в работах [4,5]. В указанных работах увеличение проводимости образцов при наложении внешнего гидростатического давления связывается в основном с ростом объема проводящей фазы, при этом считается, что внутренние свойства фаз остаются неизменными.

Целью данной работы является объяснение особенностей температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  серии самодопированных манганитов  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  с ростом нестехиометрии при нормальном и высоких давлениях.

## 2. Эксперимент

Серия поликристаллических образцов  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  и  $0.815$ ) синтезирована по стандартной керамической технологии. Магнитные, резонансные и транспортные свойства изучены в работе [6].

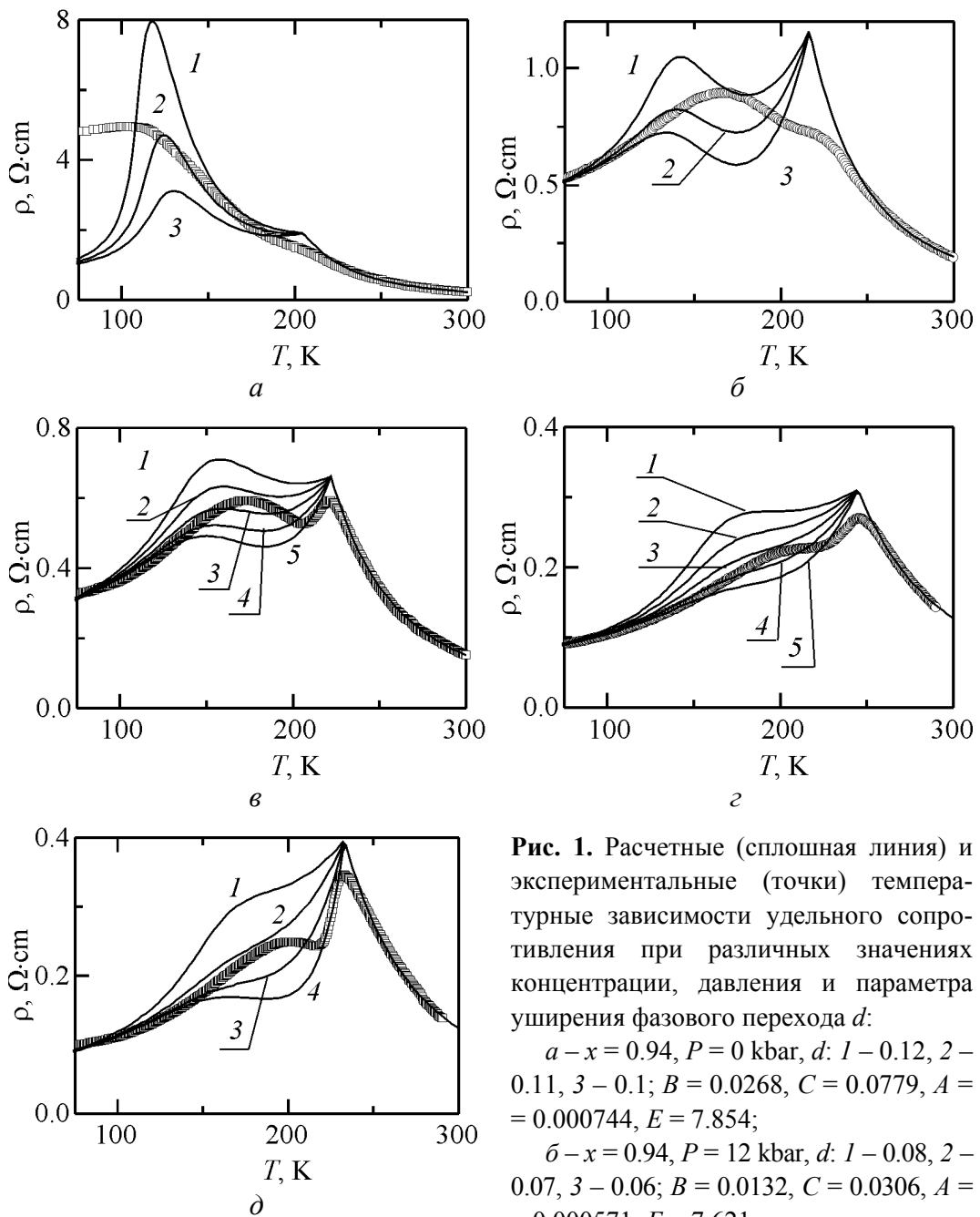
Поверхность излома исследованной серии образцов протестирована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). С уменьшением содержания лантана эволюция микроструктуры образцов проявляется в росте среднего размера гранул от мезо- (менее  $1 \mu\text{m}$ ) до микроскопического (более  $2 \mu\text{m}$ ). Для  $x = 1.0$  и  $0.97$  наблюдаются отдельные зерна, часто с хорошо выраженной гранкой, поверхность соприкосновения которых мала. У образца с  $x = 0.94$  поверхность контакта отдельных зерен увеличивается, можно наблюдать некую «лабиринтную» структуру для линий тока. В микроструктуре образцов с  $x = 0.90$  и  $0.815$  уже можно выделить «бесконечные» пути для протекания тока. Такое поведение микроструктуры образцов, синтезированных при одинаковой температуре, можно объяснить, опираясь на выводы работы [7], облегчением диффузии ионов лантана, что является главным фактором, определяющим микроструктуру.

Форма зависимости  $\rho(T)$  плавно изменяется от активационной ( $x = 1; 0.97$ ) до хорошо выраженной двухпиковой ( $x = 0.90; 0.815$ ). Наложение высоких (до 12 kbar) давлений приводит к общему росту проводимости, а в случае ферромагнитного образца  $x = 0.94$  изменяет характер проводимости с полупроводникового на металлический.

На основании SEM-исследований мы можем предположить, что роль межгранульного туннелирования в транспортных свойствах синтезированных образцов будет ослабевать по мере уменьшения содержания лантана [8].

## 3. Результаты

Для описания экспериментальной зависимости  $\rho(T)$  в настоящей работе была использована теоретическая зависимость сопротивления двухфазной среды, полученная в рамках перколяционной модели и экспериментально проверенная на большом числе микроскопических бинарных сред в [9,10]. Зависимость [9] связывает результирующее удельное сопротивление среды  $\rho$  с удельными сопротивлениями двух фаз: ферромагнитной ( $\rho_f$ ) и парамагнитной ( $\rho_p$ ), их относительными объемами  $\phi_f$  и  $\phi_p$ , а также двумя параметрами – критическим объемом металлической (ферромагнитной) фазы  $\phi_f^c$ , отвечающим перколяции, и коэффициентом формы



**Рис. 1.** Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) температурные зависимости удельного сопротивления при различных значениях концентрации, давления и параметра уширения фазового перехода  $d$ :

*a* –  $x = 0.94$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.12, 2 – 0.11, 3 – 0.1;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000744$ ,  $E = 7.854$ ;

*б* –  $x = 0.94$ ,  $P = 12$  kbar,  $d$ : 1 – 0.08, 2 – 0.07, 3 – 0.06;  $B = 0.0132$ ,  $C = 0.0306$ ,  $A = 0.000571$ ,  $E = 7.621$ ;

*в* –  $x = 0.90$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.07;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000735$ ,  $E = 6.801$ ;

*г* –  $x = 0.90$ ,  $P = 11$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.06;  $B = 0.0093$ ,  $C = 0.0286$ ,  $A = 0.000782$ ,  $E = 5.988$ ;

*д* –  $x = 0.815$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.09, 3 – 0.07, 4 – 0.05;  $B = 0.0071$ ,  $C = 0.0315$ ,  $A = 0.000692$ ,  $E = 6.352$

диспергированных металлических включений  $L$  (форма металлических капель принята сферической, т.е.  $L = 1/3$ ).

В обозначениях [10] при  $\phi_f + \phi_p = 1$ ,  $\rho_f \ll \rho_p$  это уравнение имеет вид

$$\frac{(1 - \varphi_f)(\rho^{1/g} - \rho_p^{1/g})}{\rho^{1/g} + k\rho_p^{1/g}} + \frac{\varphi_f(\rho^{1/g} - \rho_f^{1/g})}{\rho^{1/g} + k\rho_f^{1/g}} = 0, \quad (1)$$

где  $k = \frac{1 - \varphi_f^C}{\varphi_f^C}$ ;  $g = \frac{1 - \varphi_f^C}{1 - L}$ .

Для нахождения расчетной зависимости  $\rho(T)$  изученных образцов будем использовать экспериментальные зависимости  $\rho_f(T) = B + CT^2$  и  $\rho_p(T) = A \exp(E/T)$  двух фаз (коэффициенты представлены на рис. 1), а также найденное экспериментально критическое значение  $\varphi_f^C$  [6], отвечающее перколяции в исследованной системе манганитов:

$$\varphi_f(T) = \varphi_f^0 \{1 - \exp[(T - T_C)/T_C d]\} \text{ при } T < T_C; \quad (2)$$

$$\varphi_f(T) = 0 \text{ при } T > T_C.$$

Здесь  $d$  – параметр, характеризующий ширину магнитного фазового перехода,  $d \ll 1$ . Этот параметр при расчете варьировался. Предельный объем ферромагнитной металлической фазы при низких температурах  $\varphi_f^0 = 0.25$ ; 0.43; 0.46; 0.49 и 0.46 соответственно при  $x = 1.0$ ; 0.97; 0.94; 0.90 и 0.815.

Для оценки коэффициентов  $B$  и  $C$  именно ферромагнитной фазы использовали асимптотическое выражение

$$\rho_f = \rho_f^{\exp} \left[ \frac{\varphi_f^0(1 + k) - 1}{k} \right]^g, \quad (3)$$

вытекающее из (2) при условии  $\rho_p \gg \rho$ , которое хорошо выполняется в области низких температур  $T < 140$  К для  $x = 0.815$  и 0.90. Поскольку для образца с  $x = 0.94$  не выполняется условие  $\rho_p \gg \rho$  при низких температурах и не соблюдается квадратичный закон для  $\rho(T)$ , невозможно восстановить зависимость  $\rho_f(T)$ . Поэтому в расчетах для этого образца использовали значения коэффициентов  $B$  и  $C$  ближайшего к нему образца с  $x = 0.90$ .

На рис. 1, в сопоставлены результаты расчета с экспериментальной зависимостью  $\rho(T)$  этого образца с  $x = 0.90$  при нормальном давлении. Видно, что расчетные зависимости при  $d = 0.09$ –0.1 наиболее близки к экспериментальной в отношении как положения низкотемпературного максимума  $\rho(T)$ , так и его величины. Несколько завышенное расчетное значение  $\rho(T_C)$  наиболее естественно объясняется размытием фазового перехода и присутствием небольшой доли ферромагнитной фазы при  $T \geq T_C$ . Таким образом, в случае образца с  $x = 0.90$  подтвердилось предположение, сделанное на основании SEM-исследования, что ввиду больших размеров гранул роль межгранульного переноса заряда в транспортных свойствах не будет преобладающей.

На рис. 1,д представлены результаты аналогичного сопоставления для образца с  $x = 0.815$ . Видно, что расчетная зависимость  $\rho(T)$  при значении  $d = 0.05$  качественно отвечает экспериментальной, однако количественное соответствие несколько хуже, чем в случае образца с  $x = 0.90$ . Хотя образец с  $x = 0.815$  имеет еще более крупные гранулы, чем с  $x = 0.90$ , существует причина, объясняющая ухудшение соответствия между экспериментом и расчетом – это возможная химическая неоднородность образца с  $x = 0.815$  и значительная неопределенность значения  $\phi_f^0$ . Отметим, что значения параметра ширины перехода  $d = 0.09\text{--}0.1$  для  $x = 0.90$  и  $d = 0.05$  для  $x = 0.815$  хорошо соответствуют тому факту, что фазовый переход становится резче при уменьшении содержания лантана [6].

Сравнение результатов расчета  $\rho(T)$  и эксперимента для образца с  $x = 0.94$  показано на рис. 1,а. Наилучшее согласие в диапазоне температур 130–300 К наблюдается при значении  $d = 0.11$ . При температуре Кюри  $T_C = 205$  К как в расчете, так и в эксперименте отмечается лишь незначительный горбик зависимости  $\rho(T)$ , а сама зависимость при температуре ниже  $T_C$  вплоть до  $\sim 130$  К имеет полупроводниковый характер. Однако при низких температурах различие эксперимента и расчета очень существенное – вместо пологого плато расчет при всех разумных значениях  $d$  показывает резкую «металлизацию» двухфазной системы, в результате чего расчетные и экспериментальные значения  $\rho$  отличаются в 5 раз. Нам представляется, что такое несоответствие объясняется именно большей ролью межгранульных процессов переноса в этом образце.

Рассмотрим, в какой мере перколяционная модель адекватно описывает зависимость  $\rho(T)$  при высоких гидростатических давлениях. Сравнение концентрационных зависимостей  $\rho^{-1}(\text{La/Mn})$  при 77 К, отвечающих нормальному и высокому ( $\sim 11.5$  kbar) давлению показывает [6], что перколяционный предел под давлением не изменился и отвечает отношению  $\text{La/Mn} \approx 0.95$ . Это, однако, не означает, что перколяции соответствует то же значение  $\phi_f^C = 0.45$ , которое было оценено по результатам измерений намагниченности при нормальном давлении. Экспериментально достаточно надежно установлено, что в манганитах даже при умеренно высоких ( $\sim 10$  kbar) давлениях кроме заметного роста  $T_C$  происходит существенное изменение намагниченности насыщения  $M_S$ , которое при низких температурах приписывается росту объема ферромагнитной фазы [11,12]. Поэтому в расчетах будем варьировать помимо параметра  $d$  также параметры  $\phi_f^C$  и  $\phi_f^0$ , опираясь в оценках приращений их значений под давлением на данные работ [11,12].

Расчеты показывают, что наилучшее качественное и количественное согласие с экспериментом достигается при одновременном увеличении  $\phi_f^C$  и  $\phi_f^0$  в пределах 5–10%. На рис. 1,г представлены результаты расчета для  $x = 0.90$  при  $\Delta\phi_f^C/\phi_f^C = \Delta\phi_f^0/\phi_f^0 = 0.05$  вместе с экспериментальной зависи-



мостью при  $P = 11$  kbar. Расчетные зависимости наиболее близки к экспериментальным при значениях  $d = 0.10$ – $0.11$ . Небольшое увеличение параметра уширения перехода по сравнению со случаем нормального давления объясняется неизбежной негидростатичностью давления при низких температурах в камерах типа цилиндр–поршень. Отметим, что соответствие существенно ухудшается, если учитывать только приращение  $\phi_f^0$ , не изменяя  $\phi_f^C$  относительно его значения при нормальном давлении. Неудовлетворительный результат получается и в том случае, если считать, что при нормальном давлении сопротивление ферромагнитной фазы описывается коэффициентами  $B$  и  $C$ , а при высоком – сохраняется  $\phi_f^C$  и изменяется лишь значение концентрации ферромагнитной фазы  $\phi_f^0$ .

Следовательно, для образца с  $x = 0.90$  перколяционная модель вполне удовлетворительно объясняет влияние высокого давления на транспортные свойства образца с  $x = 0.90$  при одновременном изменении как концентрации ферромагнитной фазы, так и ее удельного сопротивления. (Если принять  $\Delta\phi_f^0/\phi_f^0 = 0.05$ , величина остаточного сопротивления  $B$  уменьшается почти в 3 раза по сравнению с нормальным давлением).

Для образца с  $x = 0.94$  энергия активации под давлением не уменьшается. Расчеты  $\rho(T)$  по принятому алгоритму не показывают удовлетворительного соответствия с экспериментальными данными при  $P = 12$  kbar (рис. 1,б). Дополнительный низкотемпературный максимум  $\rho(T)$  при значениях  $d \geq 0.1$  в несколько раз превышает экспериментальную величину по амплитуде, меньшие же значения параметра уширения  $d$  не имеют физического смысла. Это вытекает как из результата расчета при нормальном давлении (рис. 1,а), так и из оценки ширины фазового перехода по результатам измерения магнитной восприимчивости [6]. Следовательно, как при нормальном, так и при высоком давлении зависимость  $\rho(T)$  образца с  $x = 0.94$  неудовлетворительно описывается перколяционной моделью, что подтверждает существенную роль межгранульного туннелирования в этом образце с малыми размерами кристаллитов. Сильная металлизация образца с  $x = 0.94$  под давлением обусловлена, по-видимому, не столько изменением удельного сопротивления вещества в объеме кристаллитов, сколько изменениями свойств межгранульных барьеров, вызывающими увеличение вероятности туннелирования.

#### 4. Выводы

Повышение степени нестехиометрии состава при сохранении одинаковых условий синтеза вызывает рост размеров кристаллитов, составляющих получаемые образцы. Это приводит к тому, что для образцов, близких к стехиометрическому составу ( $x = 1$ ; 0.97, 0.94), основную роль в транспортных свойствах при низких температурах играет межгранульное тунне-

лирование носителей тока, а для образцов с большей нестехиометрией ( $x = 0.90$  и  $0.815$ ) этот механизм практически не применим. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей  $\rho(T)$ , полученных при разных давлениях, позволило установить, что при высоких давлениях основной причиной возрастания проводимости сильнодопированных образцов является не увеличение ( $\sim 5\%$ ) объема фазы, обладающей металлическим типом проводимости, а уменьшение (в 3 раза) величины удельного сопротивления данной фазы.

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
2. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
3. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
4. V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, Phys. Rev. **B63**, 054423 (2001).
5. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, A. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).
6. В.А. Бородин, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко, ФТВД **17**, № 1, 52 (2007).
7. J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, J.P.P. Huijsmans, Sol. St. Ionics **66**, 285 (1994).
8. N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
9. D.S. McLachlan, J. Phys. **C20**, 865 (1987).
10. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорельский, С.М. Ковтун, ФНТ **25**, 1282 (1999).
11. I.M. Fita, R. Szymczak, M. Baran, V. Markovich, R. Puzniak, A. Wisniewski, S.V. Shiryayev, V.N. Varyukhin, H. Szymczak, Phys. Rev. **B68**, 014436 (2003).
12. С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, A. Maignan, H. Szymczak, Письма в ЖЭТФ **83**, 36 (2006).

V.A. Borodin, V.D. Doroshev, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov

## CHANGE OF $\text{La}_x\text{MnO}_3$ SYSTEM TRANSPORT PROPERTIES UNDER HIGH PRESSURE

Transport properties change for a series of self-doped lanthanum manganites  $\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 1.0; 0.97; 0.94; 0.90$  and  $0.815$ ) at the increase of external hydrostatic pressure have been analysed. It has been found that transport properties of samples with  $x = 1.0; 0.97$  and  $0.94$  at low temperatures are determined mainly by the effect of charge carrier spin-dependent tunneling. For samples with  $x = 0.90$  and  $0.815$  the properties are described within the framework of simple percolation model, the necessary parameters were taken from experimental information on magnetic, transport and resonance investigations. It is stated that for samples with  $x = 0.90$  and  $0.815$  under high pressures the conductivity growth is not due to the increase of the volume of phase possessing the metallic type of conductivity, but to the decrease of resistivity magnitude for this phase.

**Fig. 1.** Theoretical (solid line) and experimental (points) temperature dependences of resistivity at different values of concentration, pressure and parameter of phase transition broadening  $d$ :

$a - x = 0.94$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.12, 2 – 0.11, 3 – 0.1;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000744$ ,  $E = 7.854$ ;

$\bar{o} - x = 0.94$ ,  $P = 12$  kbar,  $d$ : 1 – 0.08, 2 – 0.07, 3 – 0.06;  $B = 0.0132$ ,  $C = 0.0306$ ,  $A = 0.000571$ ,  $E = 7.621$ ;

$\epsilon - x = 0.90$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.07;  $B = 0.0268$ ,  $C = 0.0779$ ,  $A = 0.000735$ ,  $E = 6.801$ ;

$z - x = 0.90$ ,  $P = 11$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.10, 3 – 0.09, 4 – 0.08, 5 – 0.06;  $B = 0.0093$ ,  $C = 0.0286$ ,  $A = 0.000782$ ,  $E = 5.988$ ;

$\partial - x = 0.815$ ,  $P = 0$  kbar,  $d$ : 1 – 0.11, 2 – 0.09, 3 – 0.07, 4 – 0.05;  $B = 0.0071$ ,  $C = 0.0315$ ,  $A = 0.000692$ ,  $E = 6.352$

PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>, Н.В. Кузовой<sup>1,2</sup>

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Kr ПОД ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2007 года

*Теоретические ab initio исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) проведены в модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна (BZ) рассчитана удельная теплоемкость сжатого ГЦК-Kr в гармоническом приближении. Обнаружено, что полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.*

### 1. Введение

В конце прошлого века (1992 г.) [1] благодаря достижениям в технологии высоких давлений, таким как техники ячеек алмазных наковален (DAC), был перейден мультимегабарный рубеж. Кристаллы инертных газов являются уникальными объектами исследования электронных и атомных свойств при таких высоких давлениях. Инертные газы образуют простейшие кристаллы. Известно, что все КИГ (кроме He) имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру при нормальном давлении, стабильную для Ne, Ar, Kr до 100 GPa [2]. Xe под действием давления переходит в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру при 75 GPa [3,4]. Измерения для Kr с помощью современной техники DAC до 55 GPa не показали структурных фазовых переходов [5,6]. Теоретические расчеты предсказывают для Kr ГЦК–ГПУ-переход при 130 GPa и металлизацию при  $p_m = 310$  GPa [7,8]. Мы будем рассматривать ГЦК-кристалл Kr, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

Большинство теоретических исследований динамических и термодинамических свойств КИГ использует эмпирические межатомные потенциалы. Та-

кой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Практика применения потенциала Леннарда–Джонса и ряда сходных с ним выражений показала, что параметры любого из них не могут быть однозначно определены для сколько-нибудь широкого набора свойств. Это свидетельствует о том, что простые модельные зависимости лишь приблизительно соответствуют реальному парному потенциалу. Тем не менее следует отметить недавнюю работу [9], в которой представлены исследования динамики решетки Ne, Ar и Kr при  $p = 0$ , использующие *ab initio* двухчастичные потенциалы, полученные на основе потенциала Леннарда–Джонса [10].

Что касается теоретических *ab initio* исследований атомных свойств КИГ под давлением, то наиболее успешными, на наш взгляд, являются расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) и приближения локальной плотности (LDA) для обменно-корреляционного потенциала. Это работы по упругим (для всего ряда Ne–Xe) и колебательным (для Xe) свойствам при высоких давлениях [11,12].

В цикле работ [13–17] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

В [18,19] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых ГЦК-Xe и Kr с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Коэна. Проведено исследование энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  в КИГ и температурной зависимости  $C_V$  для Xe при различных давлениях.

Целью настоящей работы является количественное описание на основе рассчитанных частот для 10 точек главного значения термодинамических свойств, в частности температурной зависимости удельной теплоемкости  $C_V$  и температуры Дебая  $\theta_D$  в кристалле Kr при различных давлениях.

## 2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описывается известными формулами (см., напр., [20,21]):

$$C_V = \frac{R\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3(\mathbf{k}) \left[ \left( \frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 n_{\lambda}(\mathbf{k})(n_{\lambda}(\mathbf{k})+1) \right], \quad (1)$$

$$n_{\lambda}(\mathbf{k}) = \left[ \exp\left( \frac{\hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}$$

где  $k_B = 1.3806662 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $R = k_B N_A$ ,  $\Omega = 2a^3$  – объем элементарной ячейки для КИГ в ГЦК-фазе.

При низких температурах  $T \ll \theta_D$  ( $\theta_D$  – температура Дебая при  $T = 0$ )  $C_V$  очень мало и пропорционально  $T^3$ . Поэтому для сравнения теории с экспериментом удобнее рассчитывать величину

$$\theta(T) = \left( \frac{12\pi^4}{5} \right)^{1/3} T \left( \frac{R}{C_V} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Нетрудно заметить, что при  $T = 0$   $\theta(0) = \theta_D$ .

Для вычисления интегралов по ВЗ используем метод Чади–Коэна [22]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по ВЗ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [23].

Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  были найдены в [24]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$  для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в большом числе точек  $\mathbf{k}$ .

В работе [22] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения  $f(\mathbf{k})$  в кристалле:

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} [3f(\mathbf{k}_1) + f(\mathbf{k}_2)], \quad \mathbf{k}_1 = \left[ \frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right], \quad \mathbf{k}_2 = \left[ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \right]. \quad (3)$$

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [22] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности.

В табл. 1 приведены рассчитанные в моделях МЗ и МЗа частоты для Кг при сжатиях  $u = \Delta V/V_0$  ( $\Delta V = V_0 - V$ ,  $V_0$  – объем при нулевом давлении,  $V$  – объем при  $p \neq 0$ ) от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной схеме Чади–Коэна. В моделях МЗ и МЗа использовали приближение вторых соседей, в модели МЗа, кроме того, учитывали электрон-фононное взаимодействие.

Таблица 1

**Частоты  $\hbar\omega$  [meV] для Кг, рассчитанные в моделях МЗ и МЗа при различных сжатиях для 10 точек главного значения Чади–Коэна**

$\frac{\Delta V}{V_0}$	МЗ									
	$\mathbf{k}_1$ [7/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_2$ [7/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_3$ [5/8; 5/8; 1/8]	$\mathbf{k}_4$ [5/8; 3/8; 3/8]	$\mathbf{k}_5$ [5/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_6$ [5/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_7$ [3/8; 3/8; 3/8]	$\mathbf{k}_8$ [3/8; 3/8; 1/8]	$\mathbf{k}_9$ [3/8; 1/8; 1/8]	$\mathbf{k}_{10}$ [1/8; 1/8; 1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.0	5.8462	4.2211	3.5184	3.5232	3.4705	3.7414	2.7480	2.3533	2.3253	1.1415
	5.0530	4.5504	4.8327	3.2222	4.3120	3.6058	2.7480	3.2545	2.4836	1.1415
	4.0952	6.1665	5.8842	6.2381	5.9853	5.3850	5.8882	5.0470	4.0132	2.3905
0.1	7.7054	5.4612	4.5223	4.5552	4.4373	4.8543	3.5126	2.9963	3.0015	1.4583
	6.6136	5.9186	6.3288	4.1337	5.5971	4.6613	3.5126	4.2231	3.2037	1.4583
	5.3061	8.1455	7.7809	8.2893	7.8534	7.1507	7.8452	6.7262	5.3607	3.2015

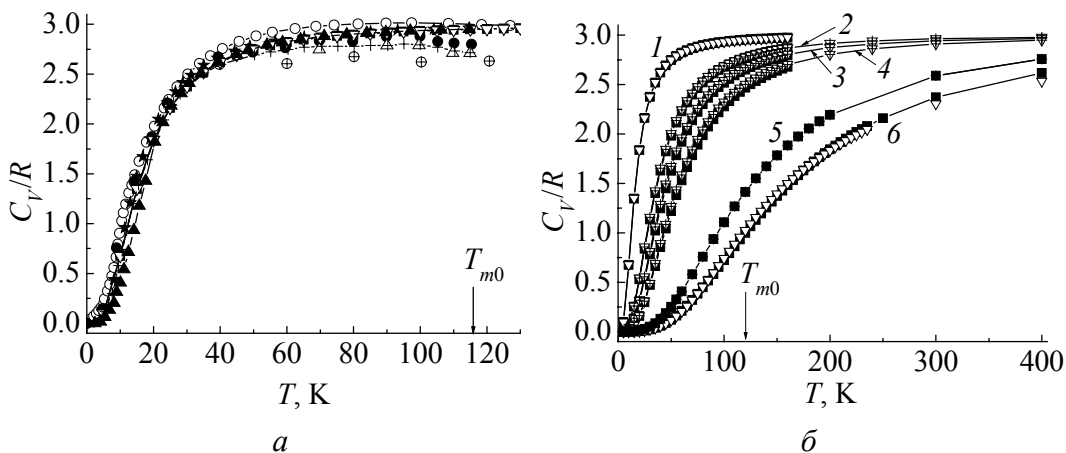
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.2	10.1892	7.1098	5.8576	5.9296	5.7212	6.3348	4.5276	3.8517	3.9008	1.8789
	8.6954	7.7408	8.3247	5.3443	7.3092	6.0627	4.5276	5.5100	4.1585	1.8789
	6.9202	10.7908	10.3179	11.0348	10.3615	9.5141	10.4647	8.9738	7.1649	4.2857
0.3	13.5806	9.3498	7.6789	7.8059	7.4760	8.3489	5.9126	5.0246	5.1270	2.4529
	11.5337	10.2212	11.0470	6.9942	9.6432	7.9651	5.9126	7.2593	5.4537	2.4529
	9.1228	14.4041	13.7876	14.7926	13.8062	12.7491	14.0504	12.0505	9.6358	5.7675
0.4	17.081	11.61	9.522	9.715	9.247	10.389	7.308	6.215	6.37	3.031
	14.441	12.743	13.837	8.657	12.013	9.878	7.308	9.026	6.75	3.031
	11.368	18.142	17.388	18.71	17.38	16.123	17.796	15.267	12.227	7.318
0.5	21.818	14.645	12.022	12.303	11.655	13.131	9.203	7.857	8.051	3.816
	18.365	16.138	17.605	10.908	15.203	12.437	9.203	11.392	8.48	3.816
	14.412	23.208	22.278	24.04	22.25	20.721	22.896	19.65	15.766	9.428
0.6	37.887	25.106	20.702	21.229	20.051	21.261	15.816	13.612	13.854	6.557
	31.748	27.783	30.444	18.732	26.139	22.555	15.816	19.513	14.451	6.557
	24.893	40.363	38.829	42.018	38.782	36.246	40.07	34.414	27.678	16.516
0.7	60.297	39.437	32.842	33.681	31.797	33.238	25.057	21.888	21.889	10.388
	50.294	43.836	48.225	29.599	41.135	35.477	25.057	30.533	22.482	10.388
	39.54	64.353	62.09	67.374	62.068	58.232	64.337	55.33	44.655	26.54
<b>М3а</b>										
0.0	4.0924	4.2176	3.5175	3.2216	3.4695	3.6037	2.7479	2.3533	2.325	1.1414
	5.0434	4.5448	4.8243	3.5218	4.3070	3.7386	2.7479	3.2526	2.4829	1.1414
	5.8291	6.146	5.8661	6.2156	5.9692	5.3712	5.8690	5.0346	4.0071	2.3891
0.1	5.2989	5.4521	4.5204	4.1326	4.4353	4.6556	3.5124	2.9963	3.0006	1.4583
	6.5883	5.9037	6.3065	4.5517	5.5835	4.8467	3.5124	4.2179	3.2020	1.4583
	7.6620	8.0951	7.7359	8.2354	7.8138	7.1175	7.7999	6.6976	5.3462	3.1984
0.2	6.8993	7.0822	5.8533	5.3423	5.7166	6.0442	4.5275	3.8511	3.8981	1.8789
	8.6232	7.6960	8.2604	5.9198	7.2671	6.3104	4.5275	5.4923	4.1527	1.8789
	10.0767	10.6648	10.2040	10.9055	10.2635	9.4340	10.3580	8.9055	7.1299	4.2785
0.3	13.2855	14.0904	7.6623	6.9886	7.4562	8.2233	5.8970	5.1593	5.0683	2.4533
	11.3095	10.0551	10.8429	7.7619	9.4759	7.8533	5.8970	7.1392	5.3192	2.4533
	9.0389	9.2288	13.4991	14.4847	13.5649	12.5552	13.8018	11.8788	9.4497	5.7510
0.4	16.393	17.427	9.523	8.658	9.227	10.02	7.32	6.246	6.374	3.032
	13.74	12.234	13.132	9.766	10.043	10.756	7.32	9.176	6.767	3.032
	11.858	11.439	16.715	18.043	16.796	15.736	17.264	14.966	12.09	7.283
0.5	14.523	21.594	12.029	12.314	11.66	12.511	9.247	7.931	8.051	3.819
	15.468	14.833	14.108	10.925	16.268	13.307	9.247	18.968	8.051	3.819
	20.144	17.448	20.722	22.579	21.168	19.849	21.747	11.489	15.459	9.354
0.6	<b>24.9643</b>	25.278	<b>20.8006</b>	21.2293	20.1194	21.328	16.0367	13.9167	13.8531	6.5715
	<b>32.5308</b>	29.1235	<b>34.0586</b>	18.8715	27.4412	22.7676	16.0367	32.3698	14.4553	6.5715
	<b>16.0759i</b>	35.391	<b>64.1456i</b>	37.5844	35.4045	33.649	36.6159	19.6409	26.7715	16.3007
0.7	39.4875	39.5253	33.5568	33.7994	51.9243	33.2623	26.112	23.1535	22.484	10.4559
	43.6144	45.7044	48.2074	30.4325	32.316	35.7	26.112	30.6773	21.9081	10.4559
	169.2696	49.1601	82.3721	53.8525	43.2427	50.6428	53.8908	49.2873	42.0464	25.9139

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты (см. подробнее в [18]).

### 3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1 и в табл. 2 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_V$  при разных давлениях (сжатиях).



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  криптона: *а* – при  $p = u = 0$ , *б* – при различных сжатиях: 1 –  $u = p = 0$ ; 2 –  $u = 0.3$ ,  $p = 4.47$  GPa; 3 –  $u = 0.4$ ,  $p = 10.87$  GPa; 4 –  $u = 0.5$ ,  $p = 27.19$  GPa; 5 –  $u = 0.65$ ,  $p = 130$  GPa; 6 –  $u = 0.7$ ,  $p = 245.23$  GPa. Символы: ■ и ▽ – наши расчеты соответственно в модели МЗ (без электрон-фононного взаимодействия) и в модели МЗа (с учетом электрон-фононного взаимодействия); Δ, ●, + – эксперимент соответственно в [25], [26] и [27]; ⊕ – расчеты [28] в гармоническом приближении; ○ – расчеты [20]; ★ и ▲ – расчеты [9] соответственно с потенциалами Леннарда–Джонса (LJ) и расширенным (extended) потенциалом LJ (ELJ). Температура плавления  $T_{m0} = 115.8$  К (при  $p = 0$ ) показана стрелкой

Таблица 2

Удельная теплоемкость  $C_V/R$  решетки Кг, рассчитанная в модели МЗа  
в зависимости от температуры  $T$  при различных сжатиях  $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0 \backslash T$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.65	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0.0986	0.0430	0.0186	0.0072	0.0028	0.000696	0	0
10	0.6769	0.3662	0.1739	0.0741	0.0366	0.0176	0.00046	0
15	1.3494	0.8976	0.5204	0.2601	0.1360	0.0650	0.0048	0.0013
20	1.8397	1.3910	0.9327	0.5425	0.3185	0.1614	0.0143	0.0055
25	2.1632	1.77160	1.3130	0.8567	0.5551	0.3076	0.0293	0.0127
30	2.3766	2.0492	1.6284	1.1577	0.8104	0.4892	0.0525	0.0230
35	2.5211	2.2504	1.8787	1.4251	1.0596	0.6884	0.0860	0.0373
40	2.6223	2.3977	2.0747	1.6534	1.2891	0.8906	0.1309	0.0571
45	2.6953	2.5076	2.2280	1.8446	1.4937	1.0858	0.1869	0.0835
50	2.7494	2.5910	2.3489	2.0034	1.6726	1.2682	0.2527	0.1172
55	2.7905	2.6555	2.4450	2.1351	1.8273	1.4351	0.3266	0.1581
60	2.8225	2.7063	2.5223	2.2447	1.9604	1.5855	0.4069	0.2061
70	2.8680	2.7797	2.6367	2.4131	2.1733	1.8397	0.5794	0.3202
80	2.8981	2.8290	2.7154	2.5333	2.3316	2.0400	0.7587	0.4525



Продолжение таблицы 2

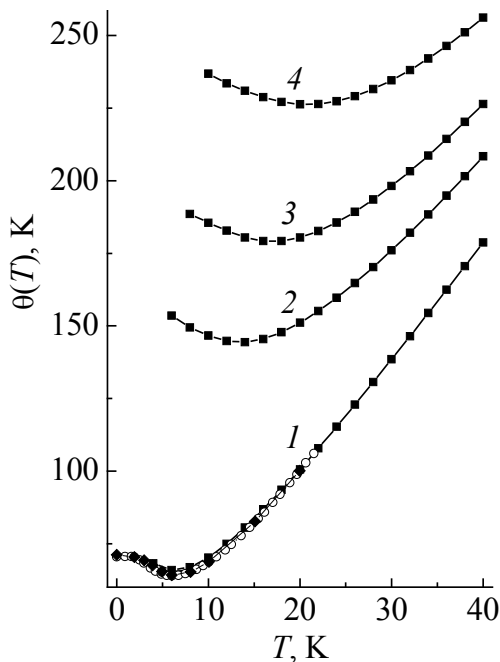
1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	2.9190	2.8636	2.7715	2.6212	2.4510	2.1975	0.9364	0.5951
100	2.9342	2.8888	2.8128	2.6872	2.5424	2.3220	1.1068	0.7412
110	2.9454	2.9076	2.8439	2.7376	2.6135	2.4214	1.2668	0.8855
120	2.9540	2.9221	2.8680	2.7771	2.6698	2.5015	1.4116	1.0246
130	2.9608	2.9334	2.8869	2.8083	2.7149	2.5668	1.5498	1.1561
140	2.9661	2.9424	2.9021	2.8336	2.7515	2.6204	1.6726	1.2789
150	2.9705	2.9498	2.9145	2.8542	2.7817	2.6650	1.7835	1.3926
160	2.9740	2.9558	2.9246	2.8712	2.8068	2.7023	1.8835	1.4973
200	—	—	—	2.9166	2.8740	2.8039	2.1928	1.8341
300	—	—	—	2.9625	2.9429	2.9103	2.5894	2.3049
400	—	—	—	2.9789	2.9677	2.9490	2.7569	2.5328
500	—	—	—	—	2.9793	2.9672	—	2.6640
600	—	—	—	—	2.9856	2.9772	—	2.7476

*Примечание.* Расчеты для сжатия 0.65 ( $p = 130$  GPa) проведены в модели М3.

На рис. 1,а приведены экспериментальные зависимости теплоемкости  $C_V$  от  $T$  для Кг при нулевом давлении как пересчитанные по значениям  $C_p$ , так и измеренные непосредственно. Кроме того, представлены результаты, полученные по формуле (1), а также теоретические результаты других авторов. Поскольку  $C_V(T)$  однозначно определяется фононным спектром во всей зоне Бриллюэна, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр. Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель М1) [20], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для  $\omega_{\lambda k}$  (в симметричных направлениях, так как других экспериментальных точек нет), приводит и к лучшему согласию для  $C_V(T)$  по сравнению с теорией [28], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, рассчитанными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот.

Мы не приводим теоретических результатов для  $C_V(T)$  из работы [29], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку они еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета). Обращает на себя внимание тот факт, что теория [28] при высоких температурах дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения  $C_V$  и даже «завал» кривых. Наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, напротив, приводят к лучшему согласию с экспериментом и хорошо согласуются с расчетами [9].

На рис. 1,б и в табл. 2 представлена удельная теплоемкость Кг при  $p \neq 0$  в зависимости от температуры. Как видно из рис. 1,б, при увеличении давления значения  $C_V$  уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения  $3R$ , и изменяется вид кривой. В рабо-



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\theta$  (см. (2)) Кг при разных давлениях: 1 –  $u = p = 0$ ; 2 –  $u = 0.3$ ,  $p = 4.47$  GPa; 3 –  $u = 0.4$ ,  $p = 10.87$  GPa; 4 –  $u = 0.5$ ,  $p = 27.19$  GPa; 5 –  $u = 0.65$ ,  $p = 130$  GPa; 6 –  $u = 0.7$ ,  $p = 245.23$  GPa. Символы: ■ – наши расчеты в модели М3а; ◆ – эксперимент [26]; ○ – расчеты [20]

Для удобства сравнения при низких  $T$  на рис. 2 приведены значения  $\theta(T)$ , полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений  $\theta(T)$  (рис. 2) при нулевом давлении с экспериментальными [26] показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения  $\omega_{\lambda k}$  в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения  $\theta(0) = \theta_D$  при  $p = 0$  в нашей теории и в модели М1 [20] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным  $C_{ijkl}$ .

#### 4. Заключение

В [20] было проведено исследование на сходимость результата расчета  $C_V(T)$  в зависимости от числа точек Чади–Коэна при  $p = 0$ . При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить  $C_V$  при 2 К. Расчет  $C_V(T)$  проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быстрее, чем выше температура. Проведенное исследование [18,20] для Ne–Kr

те [30] была измерена удельная теплоемкость Хе в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом возросло до 1.7 kbar. Автор нашел, что  $C_V$  повысилась от  $2.9R$  при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в  $3R$  при 200 К.

В наших расчетах для Кг мы также увеличили температурный интервал (см. рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при  $p = 0$ . С ростом сжатия для Кг получилось, что  $C_V = 2.99R$  при  $T > 600$  К, если  $u = 0.4$  ( $p = 10.87$  GPa); при  $T > 760$  К, если  $u = 0.5$  ( $p = 27.19$  GPa); при  $T > 1700$  К, если  $u = 0.65$  ( $p = 130$  GPa). Последний результат соответствует ГЦК–ГПУ-переходу.

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Кг незначителен и замечен при сжатии, начиная с  $u = 0.6$ , что соответствует  $p = 67.44$  GPa для Кг [31], причем в том температурном интервале, пока  $C_V$  еще не подошла к значению  $2.9R$ .

при  $p = 0$  показало, что если расчет  $E_{zp}^{(2)}$  по двум точкам  $\mathbf{k}$  существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение числа точек главного значения до 10 не имеет такого значения и исследования нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений, исключая только окрестность металлизации.

Интересно отметить, что вклад электрон-фононного взаимодействия при больших сжатиях, например вблизи структурных фазовых переходов, положителен и несколько увеличивает  $E_{zp}$  для Kr и Xe [18,19].

Для удельной теплоемкости нужно использовать не менее 10 точек главного значения. Значения  $C_V$  в двухточечной схеме интегрирования существенно отличаются, как это было показано для Xe (см. рис. 3,с в [19]).

В настоящее время пока получено мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Для Xe первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении LDA (см. [11,12] и ссылки там). Авторы работы [12] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [33].

В [19] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Xe с расчетами в DFT [13] и сделан следующий вывод.

Несмотря на некоторое различие, согласие рассчитанных нами частот [33] с расчетами [12], на наш взгляд, удовлетворительное, не хуже, чем в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [31], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с LDA-приближением [11].

Решеточная теплоемкость  $C_V$  является интегральной характеристикой, и поэтому согласие наших результатов зависимости  $C_V(T)$  с расчетами в [12] при  $p \neq 0$  лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [19]. Кроме того, зависимость  $C_V(T)$  содержит информацию обо всем фононном спектре, что позволяет также сделать вывод в пользу рассмотренных теорий.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Kr и Xe [19] при  $p \neq 0$ , выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики тяжелых КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).
2. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).

3. *A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.S. Zha*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
4. *H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).
5. *И.В. Александров, А.Н. Зисман, С.М. Стужиов*, ЖЭТФ **65**, 371 (1987).
6. *A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch, W.A. Grosshans*, Phys. Rev. **B39**, 1332 (1989).
7. *J. Hama, K. Suito*, Phys. Lett. **A140**, 117 (1989).
8. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
9. *G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk*, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
10. *P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano*, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
11. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
12. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
13. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
14. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **47**, 1683 (2005).
17. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **48**, 695 (2006).
18. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
19. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).
20. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
21. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon and Breach, London (1999).
22. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
23. *A. Baldereschi*, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
24. *A. Baldereschi*, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
25. *D.L. Losee, R.O. Simmons*, Phys. Rev. **172**, 944 (1968).
26. *P. Korpiun, H.J. Coufal*, Phys. Status Solidi **6**, 187 (1971).
27. *L. Finegold, N.E. Phillips*, Phys. Rev. **177**, 1383 (1969).
28. *J.W. Leech, J.A. Reassland*, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
29. *S.K. Jain, G.P. Srivastava*, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
30. *K. Gamper*, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
31. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
32. *W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
33. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).

*E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko, N.V. Kuzovoy*

## HEAT CAPACITY OF FCC Kr UNDER PRESSURE

Lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) has been theoretically studied *ab initio* within the K.B. Tolpygo's model which explicitly takes the deformation of electron shells into account in the dipole approximation. The specific heat capacity of compressed

fcc Kr has been calculated within harmonic approximation by using a dynamic matrix based on nonempiric short-range repulsion potential and by integration with respect to principal-value points in the Brillouin zone (BZ). The obtained temperature dependences of specific heat capacity and Debye temperature agree well with the experiment for zero pressure.

**Fig. 1.** Temperature dependence of crypton heat capacity  $C_V$ :  $a$  – for  $p = u = 0$ ,  $b$  – for compression:  $1 - u = p = 0$ ;  $2 - u = 0.3, p = 4.47$  GPa;  $3 - u = 0.4, p = 10.87$  GPa;  $4 - u = 0.5, p = 27.19$  GPa;  $5 - u = 0.65, p = 130$  GPa;  $6 - u = 0.7, p = 245.23$  GPa. Symbols: ■ and ▽ – our calculations within model M3 (no electron-phonon interaction) and model M3a (with electron-phonon interaction) taken into account; Δ, ●, + – experiment in [25], [26] and [27], respectively; ⊕ – calculations [28] within harmonic approximation; ○ – calculations [20]; ★ and ▲ – calculations [9] with Lennard-Jones potentials (LJ) and extended LJ potential, respectively. The melting temperature  $T_{m0} = 115.8$  K (for  $p = 0$ ) is shown by arrow

**Fig. 2.** Temperature dependence of  $\theta$  (see (2)) for Kr at different pressures;  $1 - u = p = 0$ ;  $2 - u = 0.3, p = 4.47$  GPa;  $3 - u = 0.4, p = 10.87$  GPa;  $4 - u = 0.5, p = 27.19$  GPa;  $5 - u = 0.65, p = 130$  GPa;  $6 - u = 0.7, p = 245.23$  GPa. Symbols: ■ – our calculations within the M3a model; ♦ – experiment [26]; ○ – calculations [20]

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ФОНОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 7 июня 2007 года

*Для описания переходов низкий спин (LS)–высокий спин (HS) с учетом колебаний октаэдрического комплекса используется представление двухуровневой модели. Каждому электронному уровню двухкомпонентной системы приписывается набор гармонических осцилляторов, характеризующихся собственными частотами. На основе соответствующего экспериментального материала для соединения  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  (некоторых характерных частот для HS- и LS-состояний; калориметрических данных – температурной зависимости теплоемкости  $C_p$ ; доли HS-состояний, рассматриваемой в терминах плотности вероятности  $\rho_H$ ) исследовались, с одной стороны, возможный вклад фоновой подсистемы в спиновые переходы, а с другой – поведение восстановленных термодинамических функций: потенциала Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  смешанной системы в зависимости от температуры  $T$ . Исследование подтвердило правомерность и ограниченность использования положений двухуровневой модели и даваемых ею оценок, несомненно, явную зависимость спиновых переходов от фононов, а также необходимость рассматривать спиновые состояния как элементы, входящие в сложноподчиненную, самосогласованную, кооперативную систему.*

### Введение

Эффект спинового перехода (СП), обусловленный взаимным кроссовером между HS и LS, индуцированный температурой, давлением или фотовозбуждением, наблюдаемый в металлосодержащих супрамолекулярных соединениях с октаэдрически координированными парамагнитными центрами, является одним из наиболее достойных примеров молекулярной спиновой бистабильности [1–4]. Соединения, реализующие СП, с точки зрения практического приложения интересны прежде всего тем, что относятся к тому классу веществ, которые позволяют надеяться на создание устройств хранения информации и разного рода дисплеев. С точки зрения академической науки интерес к СП обусловлен тем, что это явление оказывается наиболее ярким примером самосогласованного взаимодействия статико-деформаци-

онных и электромагнитных полевых структур с принципиально выраженным кооперативным характером.

К настоящему времени по спин-переходным соединениям накоплен обильный фактический материал (при этом предложено множество моделей и приближений [1–21]), но, несмотря на это, до сих пор отсутствует полное теоретическое описание эффекта СП, которое бы учитывало все особенности взаимодействий на всем температурном интервале (не говоря уже об учете влияния давления и других факторов). Среди экспериментальных данных несомненный интерес представляют калориметрические измерения, поскольку знание температурного поведения теплоемкости позволяет оценить сразу несколько важных термодинамических параметров соединения (таких как энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и потенциал Гиббса  $G$ ), а главное – судить о тех степенях свободы, которые определяют движение и распределение структурных элементов соединения, дающих основной вклад в реализацию высокоспинового состояния (ВС). Следовательно, имеется возможность качественно выделить физические механизмы, играющие основную роль в реализации СП [22–24].

Одним из основных механизмов, существенно влияющих на СП, является электрон-фононное взаимодействие. Фононы локальной подсистемы (колебания октаэдрических комплексов) наряду с фоном «длинноволновых» колебаний решетки (в узлах которой находятся парамагнитные центры) являются, по-видимому, одним из определяющих факторов в индуцировании спиновых состояний [3–5, 16–23].

### Модельные представления и оценки

Для набора осцилляторов, характеризующих гармонические локальные колебания октаэдрического комплекса в соответствующих спиновых состояниях, статистическая сумма имеет вид

$$Z^{\{H,L\}} = \prod_{i=1}^{v^{\{H,L\}}} z_i^{\{H,L\}} \left( x_i^{\{H,L\}} \right) = \prod_{i=1}^v z_i. \quad (1)$$

Здесь  $z_i = \frac{1}{2\text{sh}(x_i/2)}$ ;  $x_i^{\{H,L\}} = \frac{\hbar\omega_i^{\{H,L\}}}{kT} = \frac{T_{c(i)}^{\{H,L\}}}{T} = 2\varepsilon_{0\ i(\text{vib})}^{\{H,L\}}$ , где набор осцилляторов выражен через число колебательных мод  $v^{\{H,L\}}$  в HS- и LS-состояниях, равных  $v^H$  и  $v^L$  (индексы H и L, характеризующие соответственно высоко- и низкоспиновые состояния, в последующих формулах, где это не столь необходимо, опускаются);  $T_{c(i)}^L = \frac{\hbar\omega_i^L}{k}$  (аналогично определяется и характерная «критическая» температура  $T_{c(i)}^H$ );  $\varepsilon_{0\ i(\text{vib})} = \frac{\hbar\omega_i}{2}$  – соответствующая нулевая энергия.

Вводим среднее геометрическое

$$\overline{Z^*} = \left[ \prod_{i=1}^v z_i \right]^{1/v}, \quad (2)$$

которое обуславливает связь между логарифмом среднего геометрического и среднего арифметического:

$$\ln \overline{Z^*} \equiv \overline{\ln Z} = \frac{1}{v} \sum_i \ln z_i. \quad (3)$$

Соотношение типа (3) будет часто использоваться в последующих формулах.

Исходя из известных термодинамических соотношений

$$F_{\text{vib}} = -kTv \ln \overline{Z^*}, \quad E_{\text{vib}} = F_{\text{vib}} - T \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial T}, \quad \frac{S_{\text{vib}}}{k} = \frac{E_{\text{vib}} - F_{\text{vib}}}{kT},$$

а также из соотношений, связывающих плотность фононных состояний  $n(x_i)$ , их среднее число  $\langle n(x_i) \rangle$  со статистической суммой  $z_i = \exp(-x_i/2)n(x_i) = \exp(x_i/2)\langle n(x_i) \rangle$  (где  $n(x_i) = \frac{1}{1 - \exp(-x_i)}$ ;  $\langle n(x_i) \rangle = \frac{1}{\exp(x_i) - 1}$ ), используя

очевидную связь  $\overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} \equiv \frac{\bar{x}}{2} + x \langle n(x) \rangle$ , запишем свободную энергию

$F_{\text{vib}}$ , внутреннюю энергию  $E_{\text{vib}}$  и энтропию  $S_{\text{vib}}$  фононных состояний (для соответствующих спиновых) в удобной для исследования форме через среднее число фононов и выделенную нулевую энергию в следующем виде

$$\frac{F_{\text{vib.loc}}}{kT} = v \ln \left( 2 \text{sh} \frac{x}{2} \right) = \frac{1}{kT} \left[ F_{1(\text{vib.loc})} + F_{2(\text{vib.loc})} \right], \quad (4)$$

$$\frac{E_{\text{vib.loc}}}{kT} = v \overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth} \frac{x}{2}} = \frac{1}{kT} \left[ E_{1(\text{vib.loc})} + E_{2(\text{vib.loc})} \right], \quad (5)$$

$$\frac{S_{\text{vib.loc}}}{k} = \frac{S_{1(\text{vib.loc})}}{k} + \frac{S_{2(\text{vib.loc})}}{k}, \quad (6)$$

где

$$\frac{E_{1(\text{v.l})}}{kT} = \frac{F_{1(\text{v.l})}}{kT} = v \frac{\bar{x}}{2}, \quad (7)$$

$$\frac{F_{2(\text{v.l})}}{kT} = -v \left[ \bar{x} + \ln \langle n(x_i) \rangle^* \right], \quad (8)$$



$$\frac{E_{2(v,l)}}{kT} = v \overline{x \langle n(x) \rangle}, \quad (9)$$

$$\frac{S_{1(v,l)}}{k} = 0, \quad \frac{S_{2(v,l)}}{k} = v \left[ \ln \overline{\langle n(x) \rangle^*} + \bar{x} + \overline{x \langle n(x) \rangle} \right]. \quad (10)$$

Из соотношений (4)–(10) легко получить изменение термодинамических функций типа  $\Delta F_{v,l}^{\text{HL}} = \Delta F_{1(v,l)}^{\text{HL}} + \Delta F_{i(v,l)}^{\text{HL}}$  (где  $\Delta F_{i(v,l)}^{\text{HL}} = F_{i(v,l)}^{\text{H}} - F_{i(v,l)}^{\text{L}}$ ,  $i = 1, 2$ ) и т.д., которые можно представить в общем виде

$$\frac{\Delta E_{1(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} = \frac{\Delta F_{1(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} = v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta F_{2(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} = \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} \langle n_i^{\text{L}}(x_i^{\text{L}}) \rangle}{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} \langle n_i^{\text{H}}(x_i^{\text{H}}) \rangle}, \quad (12)$$

$$\frac{\Delta E_{2(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} = \left[ v^{\text{H}} \overline{x_i^{\text{H}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle} - v^{\text{L}} \overline{x_i^{\text{L}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle} \right], \quad (13)$$

$$\frac{\Delta S_{1(v,l)}^{\text{HL}}}{k} = 0, \quad \frac{\Delta S_{\text{vib.loc}}^{\text{HL}}}{k} \equiv \frac{\Delta S_{2(v,l)}^{\text{HL}}}{k} = \frac{\Delta S_{v,l}^{(1)\text{HL}}}{k} + \frac{\Delta S_{v,l}^{(2)\text{HL}}}{k} + \frac{\Delta S_{v,l}^{(3)\text{HL}}}{k}, \quad (14)$$

причем

$$\frac{\Delta S_{v,l}^{(1)\text{HL}}}{k} = \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle}{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle}, \quad (15)$$

$$\frac{\Delta S_{v,l}^{(2)\text{HL}}}{k} = 2 \left( v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} \right), \quad (16)$$

$$\frac{\Delta S_{v,l}^{(3)\text{HL}}}{k} = v^{\text{H}} \overline{x_i^{\text{H}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle} - v^{\text{L}} \overline{x_i^{\text{L}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle}. \quad (17)$$

В формулах (11)–(17) введены следующие упрощающие обозначения:  $\langle n_i \rangle \equiv \langle n(x_i(T)) \rangle$ ,  $\overline{\langle n(x_i) \rangle^*} = \left[ \prod_{i=1}^v \langle n_i \rangle \right]^{1/v} \equiv \exp(-\bar{x}/2) \bar{Z}^*$ ,  $\overline{x_i \langle n_i \rangle} = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^v x_i \langle n_i \rangle$ ,

$\bar{x}_i^{\{\text{H,L}\}} = \frac{1}{v^{\{\text{H,L}\}}} \sum_{i=1}^{v^{\{\text{H,L}\}}} x_i^{\{\text{H,L}\}}$ . Очевидно, приближение высоких температур

$T \gg T_c$  при  $x \ll 1$  существенно зависит от частоты осцилляторов и становится достаточно условным, когда вышеприведенные неравенства не столь сильны ( $x < 1 \Leftrightarrow T > T_c$ ). По-видимому, последнее обстоятельство может реализоваться для HS- и LS-состояний в соединениях, обнаруживающих кроссовер спина с характерными локальными частотными характеристиками нормальных мод октаэдрического комплекса. В отношении колебаний самой кристаллической решетки, узлами которой являются центрированные ионы металлов этих октаэдров, приближение высоких температур будет более убедительным вследствие того, что решеточные частоты заметно меньше локальных, а постоянная решетки такова, что предельный случай высоких температур  $T \gg \frac{\hbar u}{ka}$  (где  $a$  – постоянная решетки,  $u$  – скорость звука в кристалле

[27]) будет, по-видимому, характерен для  $T \gtrsim T_{1/2}$  (где  $T_{1/2}$  отвечает равновесной температуре СП HS  $\rightleftharpoons$  LS). Приближение высоких температур с учетом сохранения величин второго порядка малости (при этом используются разложения  $\sinh y \approx y + \frac{y^3}{3!}$ ,  $\cosh y \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}$ ,  $\ln(1+y) \approx y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3}$ ,  $e^y \approx 1 + \frac{y}{1!} + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!}$ ) при-

водит нас к оценкам вида  $\overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} \approx \left(1 + \frac{\bar{x}^2}{12}\right)$ ,  $\overline{x \langle n(x) \rangle} \approx \left(1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\bar{x}^2}{12}\right)$ ,  
 $\ln \overline{\langle n(x) \rangle^*} \approx -\ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{24}$ ,  $\overline{\langle n(x) \rangle^*} = \frac{1}{\bar{x}} - \frac{1}{2} + \frac{\bar{x}}{8} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\bar{x}^2}{\bar{x}^2}\right)$ ,  $\bar{x}^* = \left[\prod_{i=1}^v x_i\right]^{1/v}$ ,

откуда для  $x \ll 1$  получим

$$\frac{E_{l(v.l)}}{kT} = \frac{F_{l(v.l)}}{kT} = v \frac{\bar{x}}{2}, \quad F_{2(v.l)} \approx v \left[ \ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{24} \right], \quad (18)$$

$$\frac{E_{2(v.l)}}{k} \approx v \left[ 1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\bar{x}^2}{12} \right], \quad (19)$$

$$\frac{S_{(v.l)}}{k} \approx v \left[ 1 - \ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}^2}{24} \right] \equiv \frac{S_{v.l}^{(1)}}{k} + \frac{S_{v.l}^{(2)}}{k} + \frac{S_{v.l}^{(3)}}{k}, \quad (20)$$

$$\frac{S_{(v.l)}^{(1)}}{k} \approx v \left[ -\ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{8} \right], \quad (21)$$

$$\frac{S_{v,l}^{(2)}}{k} \approx v\bar{x}, \quad (22)$$

$$\frac{S_{v,l}^{(3)}}{k} \approx v x \overline{\langle n(x) \rangle} \approx v \left( 1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\overline{x^2}}{12} \right). \quad (23)$$

Для изменения термодинамических величин находим

$$\frac{\Delta E_{l(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} = \frac{\Delta F_{l(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} \approx \left( v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} \right), \quad (24)$$

$$\frac{\Delta F_{2(v,l)}^{\text{HL}}}{kT} \approx \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} x_i^{\text{H}}}{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} x_i^{\text{L}}} + \left( v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} - v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} \right) + \left( v^{\text{H}} \frac{\overline{(x^{\text{H}})^2}}{24} - v^{\text{L}} \frac{\overline{(x^{\text{L}})^2}}{24} \right), \quad (25)$$

$$\frac{\Delta E_{2(v,l)}^{\text{hl}}}{kT} \approx (v^{\text{h}} - v^{\text{l}}) + \left( v^{\text{l}} \frac{\bar{x}^{\text{l}}}{2} - v^{\text{h}} \frac{\bar{x}^{\text{h}}}{2} \right) + \left( v^{\text{h}} \frac{\overline{(x^{\text{h}})^2}}{12} - v^{\text{l}} \frac{\overline{(x^{\text{l}})^2}}{12} \right), \quad (26)$$

$$\frac{\Delta S_{(v,l)}^{\text{HL}}}{k} \approx (v^{\text{H}} - v^{\text{L}}) + \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} x_i^{\text{L}}}{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} x_i^{\text{H}}} + \left( v^{\text{H}} \frac{\overline{(x^{\text{H}})^2}}{24} - v^{\text{L}} \frac{\overline{(x^{\text{L}})^2}}{24} \right). \quad (27)$$

В Приложении 1 приведены графики зависимости статистической суммы  $Z(x)$ , плотности  $n(x)$  и среднего числа фононов  $\langle n(x) \rangle$  для одного произвольного электронного уровня, являющегося адиабатическим потенциалом и определяющего спектр фононных состояний, от переменных  $x$  и  $T_c$  (или  $\omega$  при  $T = \text{const}$ ) и зависимости соответствующих термодинамических функций гармонического вибратора.

Экспериментальные данные (см., напр., в [20,21,25]) для некоторых локальных мод колебаний октаэдрического комплекса в соединении  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , имеющем температуру перехода  $T_{1/2} = 176.3$  К, показывают, что  $\omega_1^{\{\text{L,H}\}}(\text{Fe}-\text{NCS}) = \{\omega_1^{\text{L}} = 533.528 \text{ см}^{-1}, \omega_1^{\text{H}} = 252 \text{ см}^{-1}\}$ ,  $\omega_2^{\{\text{L,H}\}}(\text{phen}) = \{\omega_2^{\text{L}} = 379 \text{ см}^{-1}, \omega_2^{\text{H}} = 220 \text{ см}^{-1}\}$ . На рис. 1, 2 дано схематическое изображение фрагмента супрамолекулярного соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (псевдооктаэдрического комплекса и его ближайшего окружения) и электронных

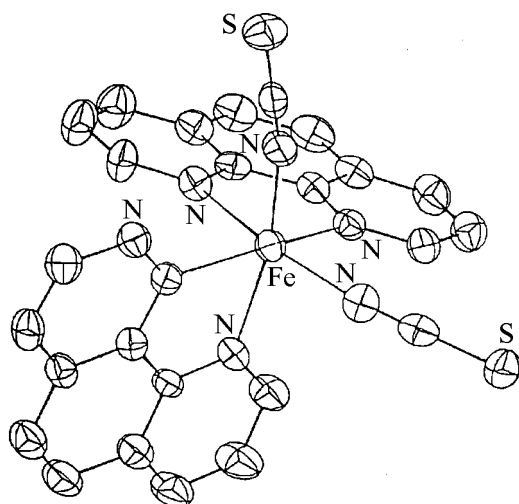


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

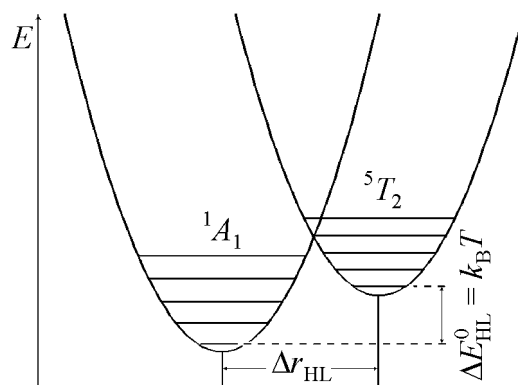


Рис. 2. Схематическое представление электронных потенциалов, реализующих спиновые состояния LS и HS:  $\Delta r_{\text{HL}}$  – расстояние между октаэдрическими комплексами;  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  – разность между нулевыми колебательными «уровнями»

потенциалов, реализующих спиновые состояния LS ( $S = 0$ ) и HS ( $S = 2$ ) с соответствующими электронными состояниями  $(t_{2g})^6$  и  $(t_{2g})^4(e_{2g})^2$ . Упрощенная оценка вклада локальных мод колебаний совокупности гармонических осцилляторов, приписываемых LS- и HS-состояниям, предполагает вначале определение распределений фононов  $\langle n_i^{\{\text{H,L}\}}(x_i^{\{\text{H,L}\}}) \rangle$  с заданными характерными частотами  $\omega_i^{\text{L}}$  и  $\omega_i^{\text{H}}$ , а затем уже геометрическое усреднение самих

функций распределения  $\overline{\langle n(x) \rangle^*} = \left[ \prod_{i=1}^v \langle n_i \rangle \right]^{1/v}$  отдельно для каждого спинового состояния. На рис. 3 показаны зависимости  $\langle n_i^{\text{L}}(x_i^{\text{L}}) \rangle$  и  $\langle n_i^{\text{H}}(x_i^{\text{H}}) \rangle$  ( $i = 1, 2$ )

от температуры при фиксированных вышеприведенных частотах. Характеристические критические температуры для этих частот соответственно равны:  $\omega_1^{\text{H}} \Rightarrow T_{c(1)}^{\text{H}} = 57.71 \text{ K}$ ,  $\omega_1^{\text{L}} \Rightarrow T_{c(1)}^{\text{L}} = 122.17 \text{ K}$ ,  $\omega_2^{\text{H}} \Rightarrow T_{c(2)}^{\text{H}} = 50.38 \text{ K}$ ,  $\omega_2^{\text{L}} \Rightarrow T_{c(2)}^{\text{L}} =$

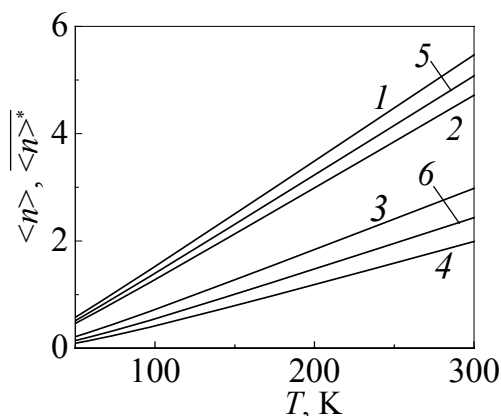


Рис. 3. Средние числа фононов в зависимости от температуры при заданной частоте для двух фононных мод: в состоянии HS: 1 –  $\langle n_2^{\text{H}} \rangle$ , 2 –  $\langle n_1^{\text{H}} \rangle$ ; в состоянии LS: 3 –  $\langle n_2^{\text{L}} \rangle$ , 4 –  $\langle n_1^{\text{L}} \rangle$ . Их средние геометрические: для состояния HS: 5 –  $\overline{\langle n^{\text{H}} \rangle^*}$ , для состояния LS: 6 –  $\overline{\langle n^{\text{L}} \rangle^*}$

= 86.79 К. Очевидно, для температур  $T \gtrsim T_{1/2}$  работает во всех случаях неравенство  $T_{c(i)}^{\{H,L\}} < T$ . Оценка вклада возбужденных фононных состояний при фиксированных частотах для ряда заданных температур  $T = \{100; 176.3; 250; 300\}$  К приводит к значениям  $\langle n(x(T)) \rangle \equiv \langle n(T) \rangle$ , представленным в табл. 1.

Таблица 1

Параметры	T, К			
	100	176.3	250	300
$\langle n_1^L \rangle$	0.41789	1.00036	1.58689	1.98944
$\langle n_1^H \rangle$	1.28063	2.58217	3.85122	4.71442
$\langle n_2^L \rangle$	0.72364	1.57219	2.40939	2.98069
$\langle n_2^H \rangle$	1.52672	3.02318	4.47907	5.46874

Значения  $\langle n(x) \rangle \geq 1$  позволяют судить о возможном вкладе возбужденных осцилляторных состояний. На рис. 3 также приведены зависимости  $\overline{\langle n_i(x_i) \rangle}^*$  от температуры для случая  $v^L = v^H = v = 2$ , когда для LS-состояния  $\overline{\langle n^L \rangle}^* \equiv \overline{\langle n(x^L(T)) \rangle}^* = \left[ \langle n_1^L(x_1^L(T)) \rangle \langle n_2^L(x_2^L(T)) \rangle \right]^{1/2}$  (случай для HS-состояния получаем заменой  $L \rightarrow H$ ). Оценка этих средних геометрических для ряда фиксированных использованных выше температур приводит к значениям, собранным в табл. 2.

Таблица 2

Параметры	T, К			
	100	176.3	250	300
$\overline{\langle n^L \rangle}^*$	0.54991	1.2541	1.95536	2.43514
$\overline{\langle n^H \rangle}^*$	1.39827	2.79398	4.15329	5.07759

Данные табл. 1, 2 и рис. 3 позволяют качественно оценить вклад возбужденных состояний фононов для разных температур. В случае  $v = 2$  и  $x \ll 1$  для  $T = 300$  К из (27) следует, что оценка  $\frac{\Delta S_{v,1}}{k} \approx \ln \frac{x_1^L x_2^L}{x_1^H x_2^H} + \frac{1}{12} \left( \overline{(x^H)^2} - \overline{(x^L)^2} \right)$ , где доминирующее первое слагаемое вообще не зависит от  $T$  и равно  $\ln \frac{x_1^L x_2^L}{x_1^H x_2^H} \equiv \ln \frac{\omega_1^L \omega_2^L}{\omega_1^H \omega_2^H} \approx 1.29388$ , а зависящий от  $T$  член при этом составляет все-

то  $\frac{1}{12} \left[ \overline{(x^H(300))^2} - \overline{(x^L(300))^2} \right] \approx -0.07221$ . В этом случае  $\Delta S_{v,l}^{HL}(300 \text{ K}) \approx$

$\approx (10.75807 - 0.06004) = 10.69803 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . В общем случае произвольного  $x$  более точная формула (14) для  $T = 300 \text{ K}$  дает оценку  $\Delta S_{v,l}^{HL}(300 \text{ K}) \approx 10.69445 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . При этом доминирующее слагаемое

$$\Delta S_{v,l}^{(1)HL} \Big|_{T=300\text{K}} = R \ln \frac{\langle n_1^H \rangle \langle n_2^H \rangle}{\langle n_1^L \rangle \langle n_1^L \rangle} \Big|_{T=300\text{K}} \approx 12.21929 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ а дополнительные}$$

слагаемые (16),(17) соответственно равны  $\Delta S_{v,l}^{(2)HL}(300 \text{ K}) \approx -2.79528 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,

$\Delta S_{v,l}^{(3)HL}(300 \text{ K}) \approx 1.27043 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Согласно (14)–(17) оценки  $\Delta S_{v,l}^{HL}$  для

температур  $T = 100 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}$ ,  $T = 250 \text{ K}$  приводят к следующим результатам:

$\Delta S_{v,l}^{HL}(100 \text{ K}) = 10.20579 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (доминирующее слагаемое при этом

$\Delta S_{v,l}^{(1)HL} = 15.51842 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\Delta S_{v,l}^{HL}(T_{1/2}) = 10.57566 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (при

$\Delta S_{v,l}^{(1)HL} = 13.32043 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\Delta S_{v,l}^{HL}(250 \text{ K}) = 10.63912 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (когда

$\Delta S_{v,l}^{(1)HL} = 12.52686 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Оценки показывают, что для температур

$T \geq 250 \text{ K}$  высокотемпературное приближение работает достаточно хорошо, тогда как при  $T < 250 \text{ K}$  наблюдаются некоторые расхождения (при этом вклад возбужденных фононных состояний более ощутим для HS-фракции, см. табл. 1, 2). Эти расхождения будут более значительными при учете других нормальных колебаний, число которых для октаэдрического комплекса  $v = 15$ . Очевидно, определяя изменения  $\Delta S_{v,l}^{HL}$  в приближении высоких  $T$

(когда  $x \ll 1$ ) по формуле  $\Delta S_{v,l}^{HL} \approx R \ln \prod_{i=1}^v \left( \frac{\omega_i^L}{\omega_i^H} \right)$ , мы получаем заведомо за-

вышенную оценку. Используемые экспериментальные данные для, по-видимому, доминирующих локальных мод колебаний в фенантролине дают

отношения  $\frac{\omega_1^L}{\omega_1^H} = 2.1172$ ,  $\frac{\omega_2^L}{\omega_2^H} = 1.723$  (при этом среднее геометрическое

$\left[ \left( \frac{\omega_1^L}{\omega_1^H} \right) \left( \frac{\omega_2^L}{\omega_2^H} \right) \right]^{1/2} \sim 1.9$ ), тогда как общепризнанным отношением для металл-

содержащих комплексов принято считать  $\frac{\langle \omega^L \rangle}{\langle \omega^H \rangle} \sim 1.2\text{--}1.5$  [3,20–22]. Грубую

оценку для случая учета 15 нормальных мод ( $v^L = v^H = 15$ ) можно найти, ес-

ли положить отношение  $\frac{\omega^L}{\omega^H} \approx \text{const}$  для всех 15 мод и получить оценку для

const = {1.9; 1.2}. Это приводит в первом случае к  $\Delta S_{v,1}^{(1)HL} \approx 15R \ln 1.9 \sim 80.8827 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , а во втором – к  $\Delta S_{v,1}^{(1)HL} \approx 15R \ln 1.2 \sim 22.7383 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Очевидно, существует значительное различие во вкладах в зависимости от отношения частот.

Из приведенных выше оценок следует, что хотя вклад возбужденных фоновых состояний ( $\langle n(x) \rangle > 1$ ) и не столь заметен в силу их небольшого числа (см. табл. 1, 2 и рис. 3), но само число колебательных мод  $\nu$  играет существенную роль (при этом, по-видимому, значительную роль может играть случай  $\nu^H \neq \nu^L$ ,  $\nu^H > \nu^L$ , если он реализуем в принципе), как и непосредственная температурная зависимость статистической суммы.

Рассмотрим в рамках двухуровневой модели термодинамический потенциал Гиббса смешанной системы

$$\begin{aligned} G &= \rho_L G_L + \rho_H G_H + G_{\text{int}} = \frac{1}{2}(G_L + G_H) + \frac{1}{2}\Delta G^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + G_{\text{int}} = \\ &= \bar{H} - TS = \frac{1}{2}(H_L + H_H) + \frac{1}{2}\Delta H^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + H_{\text{int}} - TS_{\text{mix}} - \\ &- T \left[ \frac{1}{2}(S^L + S^H) + \frac{1}{2}\Delta S^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь

$$G_{\text{int}} = H_{\text{int}} - TS_{\text{mix}}, \quad (29)$$

$$\bar{H} = \rho_L H^L + \rho_H H^H + H_{\text{int}} = \frac{1}{2}(H^L + H^H) + \frac{1}{2}\Delta H^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + H_{\text{int}}, \quad (30)$$

$$S = \frac{1}{2}(S^L + S^H) + \frac{1}{2}\Delta S^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + S_{\text{mix}},$$

$$S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^2 \rho_i \ln \rho_i > 0, \quad (31)$$

$$S^{\{H,L\}} = S_{\text{el}}^{\{H,L\}} + S_{\text{vib.loc}}^{\{H,L\}} + S_{\text{vib.cr}}^{\{H,L\}}. \quad (32)$$

В формулах (28)–(32)  $\rho_i$  – статистический вес или плотность вероятности существования LS-, HS-фракции при соответствии  $i = 1$  ( $i \Rightarrow L$ ) и  $i = 2$  ( $i \Rightarrow H$ );  $\Delta S_{\text{el}}^{\text{HL}} = S_{\text{el}}^H - S_{\text{el}}^L = k \ln(g_2/g_1) = k \ln 5 = 13.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (вырождение  $g = 2S + 1$  дает для HS-состояний  $S = 2$  значение  $g_2 = 5$ , для LS-состояний  $S = 0 - g_1 = 1$ );  $\Delta S_{\text{vib.loc}}^{\text{HL}}$  – соответствующее изменение энтропии локальных колебаний,  $\Delta S_{\text{vib.cr}}^{\text{hl}}$  – изменение энтропии вследствие колебаний решетки;

$$H^{\{H,L\}} = E_{\text{el}}^{\{H,L\}} + E_{\text{def.loc}}^{\{H,L\}} + E_{\text{def.cr}}^{\{H,L\}} + E_{\text{vib.loc}}^{\{H,L\}} + E_{\text{vib.cr}}^{\{H,L\}}, \quad (33)$$

где  $E_{\text{el}}^{\{\text{H,L}\}}$  – электронная часть внутренней энергии;  $E_{\text{def. loc}}^{\{\text{H,L}\}}$ ,  $E_{\text{def. cr}}^{\{\text{H,L}\}}$  – деформационная часть внутренней энергии, вызванная помещением иона металла в центр октаэдрического комплекса соответственно локального характера и кристалла в целом (при этом  $\Delta E_{\text{def}}^{\text{HL}} = \Delta E_{\text{def. loc}}^{\{\text{H,L}\}} + \Delta E_{\text{def. cr}}^{\{\text{H,L}\}} = \Delta_{\text{elast}}$ ,  $\Delta_{\text{elast}}$  – упругая часть внутренней энергии, обусловленная вышеуказанной деформацией);  $E_{\text{vib. loc}}^{\{\text{H,L}\}}$ ,  $E_{\text{vib. cr}}^{\{\text{H,L}\}}$  – колебательная часть внутренней энергии, обусловленная колебательными модами октаэдрического комплекса, носящими локальный характер (рассмотрено выше) и решеточными колебаниями соответственно:

$$H_{\text{int}} = J_0 + J_1 \rho_{\text{H}} + J_2 \rho_{\text{H}}^2. \quad (34)$$

Здесь параметры межмолекулярного взаимодействия  $J_0 = I_{\text{LL}}$ ,  $J_1 = 2(I_{\text{LH}} - I_{\text{LL}})$ ;  $J_2 = (I_{\text{HH}} + I_{\text{LL}}) - 2I_{\text{LH}}$  возникают вследствие предполагаемого разложения  $H_{\text{int}}$  по степеням плотности вероятности  $\rho_i$  ( $i = 1, 2$ ) [2,21]:

$$H_{\text{int}} = I_{\text{LL}} \rho_{\text{L}}^2 + 2I_{\text{LH}} \rho_{\text{H}} \rho_{\text{L}} + I_{\text{HH}} \rho_{\text{H}}^2, \quad (34')$$

откуда при условии нормировки  $\sum_{i=1}^2 \rho_i = 1$  и получаем (34). Заметим, что при:

1)  $J_i = 0$  или  $J_1 \neq 0$ , но  $J_2 = 0$  получаем приближение идеального ( $J_1 = J_2 = 0$ ) и квазиидеального раствора ( $J_1 \neq 0$ ,  $J_2 = 0$ ) (результат отсутствия или компенсации взаимодействий) [25]; 2)  $J_1 = 0$  или  $J_1 \neq 0$ , но  $J_2 \neq 0$  – приближение типа решеточного газа (приближение Брэгга–Вильямса) с Изинг-подобным взаимодействием [3,20–22]; 3)  $J_1 = -J_2 = J$  – приближение типа регулярных растворов [6]. Весовой «множитель»  $\rho_{\text{H}}$ , характеризующий заселенность HS-состояний, должен быть определен из условия вариации  $\delta G = 0$  по  $\rho_{\text{H}}$  с учетом условия связи  $\rho_{\text{H}} + \rho_{\text{L}} = 1$ . Уравнение, определяющее  $\rho_{\text{H}}$ , имеет вид

$$\frac{\partial G}{\partial \rho_{\text{H}}} = \Delta G^{\text{HL}} + \frac{\partial G_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = 0. \quad (35)$$

Здесь

$$\frac{\partial G_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}} - T \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}}, \quad (36)$$

где

$$\frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = -k \ln \frac{\rho_{\text{H}}}{1 - \rho_{\text{H}}} = -k \ln K > 0, \quad (37)$$

равновесная функция

$$K = \frac{\rho_{\text{H}}}{1 - \rho_{\text{H}}} = \exp \left( -\frac{1}{k} \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \right) \quad (38)$$

и

$$\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = J_1 + 2\rho_{\text{H}} J_2. \quad (39)$$



Уравнение равновесия (35) можно представить в виде

$$\ln K = - \left[ \frac{\Delta G_{\text{HL}} + \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}}{kT} \right]. \quad (40)$$

Формула (40) является основой в определении плотности вероятности спиновых состояний HS-фракций

$$\rho_{\text{H}} = \frac{1}{\left[ 1 + \exp \left( \frac{\Delta G^{\text{HL}} + \partial H_{\text{int}} / \partial \rho_{\text{H}}}{kT} \right) \right]}, \quad (41)$$

где

$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta H^{\text{HL}} - T \Delta S^{\text{HL}} \quad (42)$$

и  $\Delta H^{\text{HL}} > 0$ ;  $\Delta S^{\text{HL}} > 0$ . Из (40) можно определить температуру перехода  $T_{1/2}$ , когда  $\rho_{\text{H}} = 0.5$  и  $\ln K = 0$ . Тогда  $\Delta G^{\text{HL}}(T_{1/2}) = -\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2})$  или  $\Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) - T_{1/2} \Delta S^{\text{HL}}(T_{1/2}) = -\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2})$  и

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) + \left( \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) \right)}{\Delta S^{\text{HL}}(T_{1/2})}, \quad (43)$$

где член  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) = J_1 + J_2$ . Условие  $\Delta G^{\text{HL}} = 0$ , согласно (42) определяющее переходную температуру  $T_{1/2}$ , означает  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) = 0$ , откуда следует

связь  $J_1(T_{1/2}) = -J_2(T_{1/2})$ . При этом если основываться на предполагаемом наличии экстремума функции  $H_{\text{int}}(\rho_{\text{H}})$  по отношению к аргументу  $\rho_{\text{H}}$  и непрерывности температурной зависимости параметров, определяющих в (34) межмолекулярное взаимодействие, то  $J_2 < 0$ ,  $J_1 > 0$ .

В Приложении 2 уравнение состояния (35) качественно проанализировано с позиции интерпретации функции  $\Delta G^{\text{HL}}$  при задаваемой аппроксимации величины  $\frac{\partial G_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}$ . Согласно определению

$$C_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (44)$$

Под  $S$  и  $G$  в (44) понимаются термодинамические функции за вычетом их конфигурационных частей. Конкуренция энтальпии и энтропии, возникающая вследствие самосогласованного характера взаимодействий в смешанной

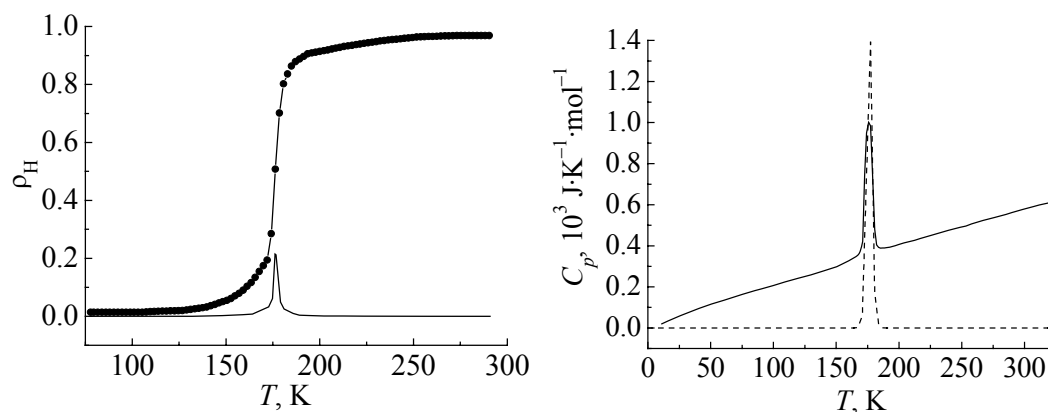
системе, приводит к определенным трудностям теоретической интерпретации теплоемкости системы, адекватной эксперименту. Удобно определить теплоемкость через энтальпию смешанной системы

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H^L + H^H}{2} \right) + \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) \Delta H^{\text{HL}}(T) + \rho_H \left( \frac{\partial \Delta H^{\text{HL}}}{\partial T} \right) + \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial T}. \quad (45)$$

В отсутствие внешнего давления в приближении  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial T} = \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_H} \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) = 0$  (т.к.  $\left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) \neq 0$ , то  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_H} = J_1 + 2\rho_H J_2 = 0$  в случаях  $J_1 = J_2 = 0$  или  $J_1 = -2\rho_H J_2$ ), предполагая независимость энтальпии от  $T$ , когда  $\Delta H^{\text{HL}} = \text{const}$ , приходим к стандартной доминантной аппроксимации вида

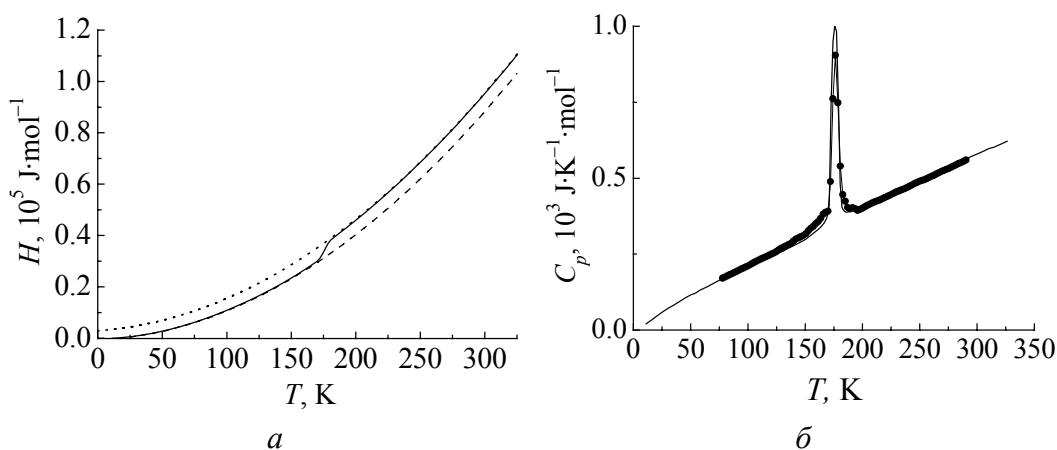
$$C_p \approx \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right)_p \Delta H^{\text{HL}}. \quad (46)$$

Оценка теплоемкости по (46) с использованием экспериментальных данных по  $\rho_H(T)$ ,  $\frac{\partial \rho_H}{\partial T}$  и  $C_p(T)$  (рис. 4, 5) в задаваемом приближении,  $\Delta H^{\text{HL}} \approx \Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [1] приводит в сравнении с экспериментальной кривой  $C_p$  к определенным расхождениям (рис. 5). Для устранения несоответствия, исходя из формы восстановленной из эксперимента температурной зависимости энтальпии смешанной системы согласно формуле  $\bar{H} = \int C_p dT$  (рис. 6,а; 7) и из соображений, приведенных ниже, учтем явную зависимость энтальпии каждой фракции от температуры в виде

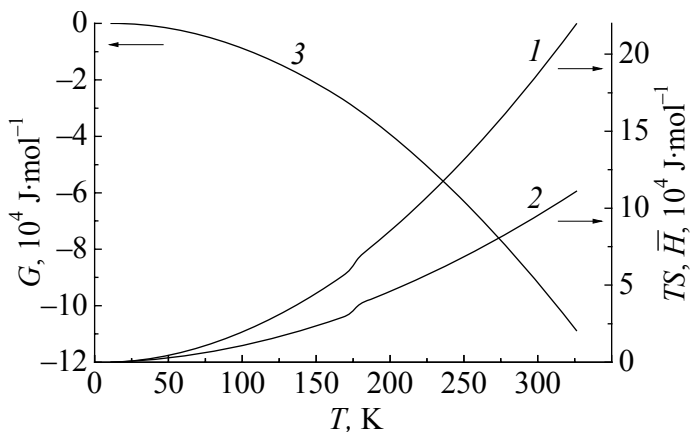


**Рис. 4.** Температурные зависимости плотности вероятности  $\rho_H$  (—●—) и ее производной (—) для HS-состояния в  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , построенные на основе эксперимента по магнитной восприимчивости [12]

**Рис. 5.** Температурные зависимости  $C_p$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ : — — экспериментальная [23], --- — теоретическая ( $C_p = \Delta H \cdot \partial \rho_H / \partial T$ , в предположении  $\Delta H = \text{const}$  для случая, когда  $\Delta H = \Delta H(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )



**Рис. 6.** Аппроксимирующее представление энтальпии (*a*) и теплоемкости (*б*) смешанной системы: *a*: — — энтальпия  $\bar{H}$ , --- — ее компонента  $H_L$   $((1 - \rho_H)(-700.74 + 22T + 0.916T^2))$ , .... —  $H_H$   $(\rho_H(2938.76 + 34.08T + 0.914T^2))$ ; *б*: — — экспериментальная и • — теоретическая теплоемкость  $C_p$

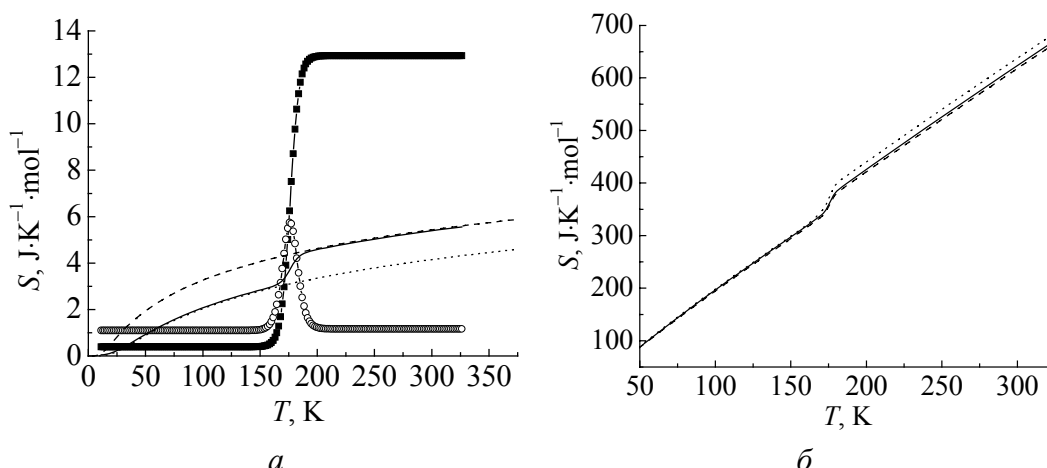


**Рис. 7.** Графики термодинамических потенциалов, восстановленных из экспериментальной зависимости  $C_p$  для  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ : 1 —  $TS$ , 2 —  $\bar{H}$ , 3 —  $G$

$$H^{\{H,L\}} = c_{\{H,L\}} + b_{\{H,L\}}T + a_{\{H,L\}}T^2. \quad (47)$$

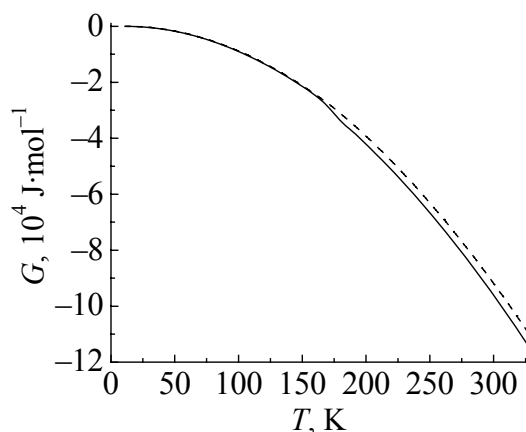
Коэффициенты разложения (47) находим подгонкой  $\bar{H} = (1 - \rho_H)H^L + \rho_H H^H$  к восстановленной из экспериментальной  $C_p$  на доступном температурном интервале (рис. 6, *a*; 7). При такой подгонке, несмотря на явное пренебрежение членами  $H_{\text{int}}$ , они, тем не менее, неявно присутствуют в  $\rho_H$ , а значит, и при усреднении коэффициентов аппроксимации согласно (47). Очевидное улучшение согласия теории и эксперимента (рис. 6, *б*) говорит в пользу предполагаемой зависимости (47). Заметим, что именно доминирующий член в (45) несет основную энтропийную нагрузку. Все прочие слагаемые и предполагаемые явные зависимости параметров от  $T$  обусловлены изменением объема и фононами с сопутствующим самосогласованием. Это подчеркивается аналогией с однородной, однокомпонентной (однофракционной) средой, когда до усреднения (самосогласования) имеем  $C_p = (\partial E / \partial T)_V + [(\partial E / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$  [28] (здесь члены в скобках, ум-

ноженные на коэффициент теплопроводности  $\alpha_P V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , определяют изменение внутренней энергии среды вследствие изменения ее объема  $\left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$  и работы внутреннего давления  $P$  по расширению тела  $\left( P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)$ , причем для конденсированных сред второе слагаемое на несколько порядков меньше первого). При этом теплоемкость можно представить в виде соотношения  $C_P = C_V + (TV\alpha_P^2)/\beta_T$  (где  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  – коэффициент упругого сжатия или сжимаемость), которое в свою очередь при учете фононных частот от объема (в приближении Грюнрайзена  $\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = -\gamma_G$ ) с использованием соотношения Грюнрайзена  $(\alpha_P/\beta_T) = \gamma_G (C_V/V)$  сводится к виду  $C_P = C_V (1 + \gamma_G \alpha_T T)$ . Следует отметить, что в общем случае  $C_V$ ,  $\gamma_G$ ,  $\alpha_T$  сами являются функциями температуры (при этом  $\alpha_T(0) = 0$  и  $C_V(0) = 0$ ) [27–30]. Приведенные выше соотношения показывают, что  $C_P$  пропорционально  $C_V$  и  $C_P > C_V$  на величину ангармоничности, обусловленной параметрами  $\gamma_G$ ,  $\alpha_T$ . Этими соображениями по сути и обуславливается принятая нами явная аппроксимирующая температурная зависимость термодинамических потенциалов ( $H^{\text{HL}}$ ) (47) исследуемой двухкомпонентной системы, где с необходимостью следует учитывать ее кооперативность. К тому же можно сделать вывод о доминировании в (45) второго слагаемого в сравнении с остальными (с определенными оговорками, отмеченными выше и связанными с самосогласованностью системы), что подчеркивает превалирующую роль энтропии в сравнении с энтальпией. А более удовлетворительное согласование «крыльев»  $C_P$  говорит о ключевой роли длинноволновой фононной подсистемы в рассматриваемой области  $T$  (рис. 6,б). Восстановленные зависимости от  $T$  энтальпии, энтропии смешанной системы  $S = \int C_P d \ln T$  (без учета конфигурационной части) и соответствующего термодинамического потенциала Гиббса  $G = \bar{H} - TS$  показаны на рис. 7. Знак  $G < 0$  говорит о доминировании энтропийного характера взаимодействия в системе. Роль фононов прослеживается на графиках (рис. 8), отображающих поведение полной энтропии ансамбля  $S$ , ее электронной части  $S_{\text{el}} = \rho_{\text{H}} S_{\text{el}}^{\text{H}}$ , вибронной  $S_{\text{vib.loc}} = \rho_{\text{L}} S_{\text{vib.loc}}^{\text{L}} + \rho_{\text{H}} S_{\text{vib.loc}}^{\text{H}}$  (где  $S_{\text{vib.loc}}^{\{\text{H,L}\}}$  оценивается по (6), (10)), энтропии смешения  $S_{\text{mix}}$  и их разностей, что позволяет в некоторой степени судить о соответствующих вкладах колебаний октаэдрических комплексов и решетки. По оценкам, основанным на калориметрических измерениях  $C_P(T)$  в  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCX})_2$  (где  $X = \text{S, Se}$ ), величина  $\Delta S^{\text{HL}} \approx 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [3,5]. Проведенные оценки  $\Delta S_{\text{vib.loc}}^{\text{H,L}}$  для



**Рис. 8.** Поведение различных частей энтропии смешанной системы: *a*: ■ —  $S_{el}$ , ○ —  $S_{mix}$ , — —  $S_{vib.loc}$ , - - - —  $S_{vib.loc}^H$ , ··· —  $S_{vib.loc}^L$ ; *б*: — —  $S_{exp}$ , - - - —  $S_{exp} - S_{vib.loc}$ , ··· —  $S_{exp} + S_{mix} + S_{el}$

$Fe(phen)_2(NCS)_2$  показывают, что вклад локальных колебаний может предположительно составлять  $\sim 30\text{--}50\%$  от этой величины. Оставшаяся часть изменения вибронной энтропии системы, реализующей СП, обусловлена, очевидно, другими колебательными степенями свободы, связанными в первую очередь, по-видимому, с колебаниями решетки. Предполагаемый малый перегиб истинной функции  $G$  (учитывающей конфигурационные части) в окрестности  $T_{1/2}$  (рис. 9) говорит о некоторых элементах проявления фазового перехода I рода и о небольшом, но явном наличии  $\Delta G^{HL}$ , что может свидетельствовать о возможной тенденции системы к осуществлению гистерезиса при определенных условиях, на что указывалось в [8]. Поведение  $G$ ,  $\bar{H}$ ,



**Рис. 9.** Графическое сравнение потенциалов Гиббса: - - - —  $G_{exp} = H_{exp} - TS_{exp}$  (эксперимент); — —  $G = G_{exp} - T(S_{mix} + S_{el})$ , предполагаемая реальная зависимость

$S$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  говорит о тенденции системы к фазовому переходу, который в сравнении с общепринятыми критериями фазовых переходов I и II родов как бы совмещает элементы обоих (Приложение 3).

Условие равновесия, определяемое (40), предполагает существование равновесных решений в случае, если графики левых и правых частей формулы касаются или пересекаются. Однако даже грубая схема реализации равновесного условия (даже в приближении  $\partial H_{int}/\partial \rho_H = 0$ ) при экстраполированном (исходя из графика постро-

енной реальной  $G$  (рис. 9)) выделении идеальных потенциалов по аналогии с (47) типа

$$\Delta G^{\{HL\}} \sim \Delta \tilde{c}_{\{HL\}} + \Delta \tilde{b}_{\{HL\}} T + \Delta \tilde{a}_{\{HL\}} T^2$$

(где  $\Delta G^{\{HL\}}$  может быть определено через «чистые» термодинамические потенциалы  $G^L$ ,  $G^H$  невзаимодействующих фракций) весьма проблематична. Это связано с тем, что подгонку следует осуществлять по кривой  $G$  смешанной системы, но для асимптотических температур (довольно-таки далеких от  $T_{1/2}$ ), что приводит к определенным сложностям, возникающим, с одной стороны, с правильным построением вначале на доступном материале самой реальной кривой  $G$ , а, с другой стороны, из-за высокой чувствительности самих параметров разложения  $G^{\{HL\}}$  – к выбору асимптотического интервала  $\Delta T$  (к нему привязывается подгонка), который существенно зависит от правильного построения истинного профиля  $G$  на всей температурной шкале. Поэтому, по нашему мнению, проще было бы осуществлять подгонку по всему профилю истинной  $G$  (тогда коэффициенты разложения  $G^L$ ,  $G^H$  приобретают смысл неких усредненных по всей шкале  $T$  параметров), что в итоге меняет смысловую схему выделения чистых фракций (что априори лежит в основе смешанного приближения двухуровневой модели), связанную прямо с асимптотикой поведения смешанной системы на границах температурного интервала  $(0, \infty)$ .

Очевидно, и само условие  $\partial H_{\text{int}} / \partial p_H = 0$ , и явная зависимость  $H_{\text{int}}$  от температуры (зависимость параметров  $J_1(T)$ ,  $J_2(T)$  с учетом их знаков) могут качественно повлиять как на зависимость от  $T$  функции правой части уравнения равновесия, так и на степень наклона кривой и кривизны  $p_H(T)$  и  $G(T)$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$ , а значит, по сути, как на процесс СП, так и на проявление гистерезиса, если он существует. Предполагаемая температурная зависимость разности  $\Delta G^{\{HL\}}$  при определенных условиях, накладываемых на  $H_{\text{int}}$ , рассмотрена в Приложении 2. Более последовательно оценку решеточных колебаний можно осуществить, используя модели Эйнштейна или Дебая, как, например, это было сделано для случая учета акустических колебаний в [18].

### Обсуждение

Несмотря на упрощающие предположения, как показывают аппроксимации, описание с точки зрения двухуровневой модели влияния фононов на спиновые переходы в металлсодержащих комплексных соединениях типа фенантролина позволяет сделать определенные, вполне качественные оценки. Такой подход априори предполагает аддитивность термодинамических функций, поскольку статистическая сумма смешанной системы оказывается состоящей из произведения независимых статистических сумм отдельных подсистем типа  $Z = Z_{\text{el}} Z_{\text{vib.loc}} Z_{\text{vib.cr}}$ , что позволяет пренебречь взаимодей-

вием между подсистемами (перемешивание на данном этапе и корреляции отсутствуют). Поэтому свободная энергия Гельмгольца представляется линейной комбинацией  $F = F_{\text{el}} + F_{\text{vib.loc}} + F_{\text{vib.cr}}$ . И только на этой стадии отдельные сомножители общей статистической суммы представляются линейной комбинацией типа  $Z_{\text{el}} = z^{\text{L}} + z^{\text{H}}$ , где  $z^{\{\text{H,L}\}} = g_{\{\text{H,L}\}} e^{-E_{\{\text{H,L}\}}/kT}$  ( $g_{\{\text{H,L}\}}$  – числа вырождения). Однако наличие внутренних параметров (скрытых переменных) системы, таких, например, как внутренняя деформация, обусловленная присутствием в октаэдрическом комплексе центрированного парамагнитного иона металла, осуществляющего спиновые переходы (деформацию динамического характера обуславливают также квазигармонические колебания системы и ангармонизм), приводят к перенормировке взаимодействий. Напряженные состояния в октаэдрическом комплексе (а значит, и во всем кристалле), вызванные взаимодействием  $d$ -электронов оболочки иона металла, центрированного в псевдооктаэдре, с лигандами, обуславливают деформацию комплекса, что меняет его эффективный объем и конфигурацию. В этом случае необходимо рассматривать потенциал Гиббса системы, а не свободную энергию Гельмгольца. К тому же фононная подсистема вследствие зависимости частот от плотности «частиц», находящихся в LS- и HS-состояниях (т.е. зависимость от объема, изменяющегося в свою очередь в результате изменения  $T$  и давления), должна порождать самосогласованное взаимодействие между составляющими элементами всей системы. Внутреннее давление вносит свои коррективы в условие самосогласования. Поскольку частота, изменяясь по закону  $\omega(T) \cong \omega_0 \left(1 - \langle \gamma_G \rangle \frac{\Delta V}{V}\right)$  (что по сути оказывается следствием приближения Грюнайзена  $\frac{d\omega}{dV} = -\gamma_G \frac{\omega}{V}$  [25–29] с последующей аппроксимацией конечными разностями  $\frac{d\omega}{dV} \approx \frac{\Delta\omega}{\Delta V}$ ), зависит от деформации  $\frac{\Delta V}{V} = U$  (которую приближенно можно представить линейной комбинацией деформационных полей различной природы, выражаемых через внутренние параметры, через средние величины которых выражаются другие физические переменные), поэтому и возникает самосогласованный, кооперативный характер системы. Следовательно, в общем случае значения энергетических уровней  $E_{\text{el}}^{\{\text{H,L}\}}$ ,  $E_{\text{vib.loc}}^{\{\text{H,L}\}}$  на самом деле будут функцией усредненных внутренних параметров, определяемых из условий (типа  $\frac{\partial G}{\partial q} = 0$ ,  $\frac{\partial G}{\partial u} = 0$ , где  $q, u$  – деформации октаэдрических комплексов и окружающей их среды, составной частью которой сами комплексы и являются (см. [16,31])), дополняющих основное условие равновесия  $\frac{\partial G}{\partial \rho_{\text{H}}} = 0$ .

Очевидно, внешнее давление должно вносить коррективы в схему самосогласования, определяющего кооперативность системы. С целью учета самосогласованных связей целесообразно представить статистическую сумму всей системы в виде, например, линейной комбинации статистических сумм отдельных частей типа  $Z \approx z_{\text{el}}^{\text{L}} z_{\text{vib.loc}}^{\text{L}} z_{\text{vib.cr}}^{\text{L}} + z_{\text{el}}^{\text{H}} z_{\text{vib.loc}}^{\text{H}} z_{\text{vib.cr}}^{\text{H}}$ , что, конечно же, нарушит аддитивность системы из-за более сильной корреляции связи элементов.

К тому же заметим, что изменение частотных характеристик фононной подсистемы, существенно влияющих на спиновые состояния, очень чувствительно к химическому замещению. Это наглядно продемонстрировано на примере изменения  $C_p(T)$  и кристаллографических данных в  $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) при замещении  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$  [24], когда  $T_{1/2}(\text{Se}) > T_{1/2}(\text{S})$ , а  $C_p(T_{1/2}(\text{Se})) > C_p(T_{1/2}(\text{S}))$  при очевидном сдвиге по шкале  $T$ . Это, по-видимому, в первом приближении объясняется изменением массы октаэдрического каркаса, что отражается как на статической деформации, так и динамической вследствие зависимости ( $\omega = \sqrt{K/M}$ ) частот соответствующих мод локальных колебаний от приведенной массы и упругих постоянных. Заметим, что изменение силовых постоянных (частот) локальных мод колебаний обусловлено ангармонизмом и, по-видимому, с преимущественно вибронным механизмом [33]. К тому же и частотные, и кристаллографические характеристики чувствительны к *cis*- и *trans*-позициям NCX-групп [24].

В отношении членов взаимодействия  $H_{\text{int}}$  можно сказать, что в приближении среднего поля члены этого слагаемого в потенциале Гиббса, по всей вероятности, проистекают из  $\Delta_{\text{elast}}$ , условно разбиваемое на «коротко-» и «дальнодействие», которые в любом приближении и представлении каким-то образом связаны (предполагаемая связь может быть при определенных предпосылках установлена достаточно просто [13]).

Наконец, следует обратить внимание и на мало освещаемые в литературе анизотропные и поляризационные свойства спин-кроссоверных систем, эффект Яна–Теллера [33]. Нельзя игнорировать также и возможное существование промежуточных спиновых состояний, которые при определенных условиях могут, по-видимому, становиться основными (или иметь тенденцию стать таковыми). Существование промежуточного спинового состояния, очевидно, осуществимо вследствие перераспределения электронной плотности в октаэдрическом комплексе, когда заряд иона металла становится дробным, характеризуя промежуточную валентность, либо в результате спин-орбитального взаимодействия или каких-то характерных статико-динамических деформаций связей металл–лиганд с учетом ангармонизма и кооперативности – это может предположительно привести к «виртуальным» энергетическим состояниям в системе и, как следствие, к определенным гистерезисным явлениям.



### Выводы

В результате проведенных исследований в рамках двухуровневой модели в отношении влияния фононов на температурно-индуцированный спиновый кроссовер в металлосодержащих соединениях на примере  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  были выяснены следующие основные особенности в поведении смешанной системы.

1. Вклад локальной фононной подсистемы (колебаний октаэдрического комплекса в гармоническом приближении) зависит прежде всего от числа мод, затем – от возбужденных фононных состояний отдельных осцилляторов, что существенно сказывается на реализации HS-состояний при повышении температуры.

2. Явно прослеживается энтропийный характер взаимодействий в смешанной системе исследуемого типа, проявленный в перераспределении энтропийных степеней свободы к энтропийным. На это указывает более резкое изменение энтропии  $S$  в сравнении с энтальпией  $H$ , приводящее к такой зависимости потенциала Гиббса от  $T$ , что на всей температурной шкале  $G < 0$ .

3. Резонансный характер  $C_p$  в точке перехода  $T_{1/2}$  и само поведение экспериментальной кривой теплоемкости на доступной температурной шкале, как и поведение восстановленных температурных зависимостей  $G$ ,  $H$ ,  $S$  с явно выраженной  $S$ -образностью и точкой перегиба в окрестности  $T_{1/2}$ , свидетельствуют о своеобразии фазового СП, представляющего тенденцию к элементам фазовых переходов как I, так и II родов, но обладающего, по-видимому, такими особенностями, которые можно характеризовать как фазовый переход особого рода.

4. Определенная  $S$ -образность термодинамических функций в окрестности перехода говорит о сложном характере поведения системы в данной области, тогда как выход на доминирующие состояния HS и LS наблюдается на «крыльях», тяготеющих к слабой нелинейной зависимости от  $T$ . Характерное поведение зависимости от  $T$  «крыльев» термодинамических и калориметрических функций свидетельствует о вкладе прежде всего фононов решетки и об их взаимодействии с электронной подсистемой. Это в основном обусловлено ангармонизмом (тепловое расширение плюс изменение констант упругой связи).

5. Удовлетворительный результат подгонки температурного поведения энтальпии и теплоемкости свидетельствует о возможной реализации приближения квазиидеальных растворов, в котором компенсируются взаимодействия между комплексами, а оставшаяся часть взаимодействия комплексов зависит от температуры.

6. Тенденция в поведении  $C_p$  на всей экспериментальной температурной шкале теоретически смоделирована вполне удовлетворительно. Сравнение экспериментальной кривой теплоемкости с модельной теоретической кривой говорит прежде всего о необходимости учитывать зависимость термодинамических функций обеих фракций от  $T$ . В общем случае теоретическое

определение  $C_p$  должно учитывать поправки, отсутствующие при стандартном подходе.

7. Поведение энтропийных кривых позволяет судить о значительном вкладе в СП и  $C_p$  фононов по отношению к другим степеням свободы системы.

8. Очевидная монотонно непрерывная  $S$ -образная температурная зависимость кривой  $S(T)$  исследуемой системы, характеризующаяся соотношениями  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p > 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p \geq 0$ , позволяет говорить о прохождении термического

коэффициента устойчивости  $T/C_p$  через резко выраженный минимум, что является характеристикой фазовых превращений системы в закритической области изменения ее термодинамических параметров. Свойства системы в закритической области изменяются непрерывно на некотором температурном интервале в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  и сопровождаются прохождением системы через область относительно пониженной устойчивости (где коэффициент энтропоемкости  $T/C_p$  экстремален) [32].

Вероятнее всего, степень наклона кривой  $\left(\partial^2 T / \partial S^2\right)_p$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  (определяемая величиной  $\left(\partial^3 T / \partial S^3\right)_p$  в этой точке) характеризует степень устойчивости и по предположению связана с наличием или отсутствием гистерезиса. Для более полной характеристики поведения системы в переходной области необходимо, несомненно же, исследование изодинамического (механического) коэффициента устойчивости  $(\partial P / \partial V)_T$  в отношении изменения объема  $V$  и температуры  $T$  (целесообразно выяснить положение точки перегиба, решив уравнение  $\left(\partial^2 P / \partial V^2\right)_T = 0$ , знак  $\partial^3 P / \partial V^3$  в этой точке и, конечно же, температурное поведение  $(\partial P / \partial V)_T$ ) [27–30,32]. Кроме этого, заметим, давно известно, что переходы в «безспиновых» кристаллических полимерах (например, в полиэтилене 1) в большинстве случаев имеют характер закритических, где механический  $(\partial P / \partial V)_T$  и термический  $T/C_p$  коэффициенты устойчивости проходят через резко выраженные минимумы, так же как и детерминант устойчивости [32]. Роль фононов в переходной области как для исследуемого соединения, так и для ему подобных несомненна. Очевидно, что область устойчивости (в окрестности  $T_{1/2}$ ) в закритическом состоянии системы (если оно реализуется) с резко проявленным вибронно-самоорганизующимся характером взаимодействий тесно связана и с гистерезисным поведением металлоорганики, реализующей СП.

В заключение подчеркнем, что, как свидетельствуют оценки, проведенные исследования и выводы, фононы в соединениях, реализующих темпера-

турно-индуцированный СП, играют, без сомнения, одну из ключевых ролей. Это прежде всего фононы локальных колебаний с учетом ангармонизма (преимущественно с вибронным механизмом), самосогласованные с фононным полем окружения (решетки). Очевидно, дальнейшее исследование СП в металлоорганических соединениях необходимо проводить с более последовательным учетом корреляций между взаимодействующими элементами смешанной системы с целью более удовлетворительного описания ее кооперативных свойств. Для этого необходимо расширить рамки двухуровневой модели, что в определенной мере, конспективно было затронуто в статье. По-видимому, спиновый кроссовер в металлоорганике с присущими ему самоорганизацией и кооперативными свойствами можно сопоставить с «критическими» или закритическими явлениями [32].

1. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
2. O. Kahn, Molecular magnetism, VCH Publishers, Inc. (1993).
3. A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
4. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
5. M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids **35**, 555 (1974).
6. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
7. P. Gülich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, J. Chem. Phys. **70**, 3977 (1979).
8. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, Chem. Phys. Lett. **93**, 567 (1982).
9. E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gülich, Chem. Phys. Lett. **95**, 163 (1983).
10. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, J. Chem. Phys. **79**, 1439 (1983).
11. E. König, G. Ritter, J. Waigel, H.A. Goodwin, J. Chem. Phys. **83**, 3055 (1985).
12. S. Usha, R. Srinivasan, Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
13. N. Willenbacher, H. Spiering, J. Phys. C: Solid Phys. **21**, 1423 (1988); H. Spiering, N. Willenbacher, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 10089 (1989).
14. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
15. V. Ksenofontov, H. Spiering, Sreiner et al., J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
16. T. Kambara, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979); J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1806 (1980); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981); J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
17. N. Sasaki, T. Kambara, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 1035 (1982).
18. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K.I. Gondaira, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1391 (1983).
19. R. Zimmermann, E. König, J. Phys. Chem. Solids **38**, 779 (1977).
20. A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, J. Phys. I France **5**, 747 (1995).
21. C. Enacheanu, J. Linares, F. Varret, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 2481 (2001).
22. R. Boča, W. Linert, Monatshefte für Chemie **134**, 199 (2003).
23. M. Sorai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2223 (2001).
24. N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, J-F. Létard et al., Inorg. Chem. Acta **291**, 279 (1999).
25. R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, John Wiley & Sons, N.Y. (1972).
26. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
27. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая механика, Наука, Москва (1973).

28. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
29. Л. Журифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
30. П.П. Павинский, Введение в теорию твердого тела, Изд-во Ленингр. ун-та, Ленинград (1979).
31. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **16**, № 2, 28 (2006).
32. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
33. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987).

### Приложение 1

#### Основные термодинамические свойства линейного гармонического вибратора

Статистическая сумма  $Z(x)$  и ее связь с плотностью фононов  $n(x)$  и их средним числом  $\langle n(x) \rangle$ :

$$Z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-x(m+1/2)} = e^{-x/2} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-xm} = e^{-x/2} n(x), \quad (\text{П1.1})$$

$$n(x) = \frac{1}{1 - e^{-x}} = e^{x/2} Z(x) = e^x \langle n(x) \rangle, \quad (\text{П1.2})$$

$$\langle n(x) \rangle = \frac{1}{e^x - 1} = e^{-x/2} Z(x) = e^{-x} n(x), \quad (\text{П1.3})$$

$$Z^2(x) = n(x) \langle n(x) \rangle, \quad n(x) - \langle n(x) \rangle = 1, \quad n(x) + \langle n(x) \rangle = \text{cth} \frac{x}{2}. \quad (\text{П1.4})$$

Здесь  $x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_c}{T} = \frac{2\varepsilon_{0(\text{vib})}}{kT}$ , где  $\omega$ ,  $T_c = \frac{\hbar\omega}{k}$ ,  $\varepsilon_{0(\text{vib})} = \frac{1}{2}\hbar\omega$  – основная частота, характерная температура и нулевая энергия фононной моды соответственно. На рис. П1.1, П1.2 приведены зависимости функций  $Z(x)$ ,  $n(x)$ ,  $\langle n(x) \rangle$  от параметра  $x$  и от  $T_c$  (или  $\omega$  при заданной  $T = \text{const}$ ) соответственно. Вклад возбужденных состояний вибратора в термодинамические потенциалы характеризуется значениями параметра  $x$ , для которого  $\langle n(x) \rangle \geq 1$ .

Термодинамические функции вибратора:

$$\frac{F_{\text{vib}}}{kT} = -\ln Z = \ln \left[ 2 \text{sh} \left( \frac{x}{2} \right) \right] = - \left[ \frac{x}{2} + \ln \langle n(x) \rangle \right], \quad (\text{П1.5})$$

$$\frac{E_{\text{vib}}}{kT} = T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \left( \frac{x}{2} \right) \text{cth} \left( \frac{x}{2} \right) = \left[ \frac{x}{2} + x \langle n(x) \rangle \right], \quad (\text{П1.6})$$

$$\frac{S_{\text{vib}}}{k} = \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{E_{\text{vib}} - F_{\text{vib}}}{kT} = \ln \langle n(x) \rangle + x + x \langle n(x) \rangle. \quad (\text{П1.7})$$

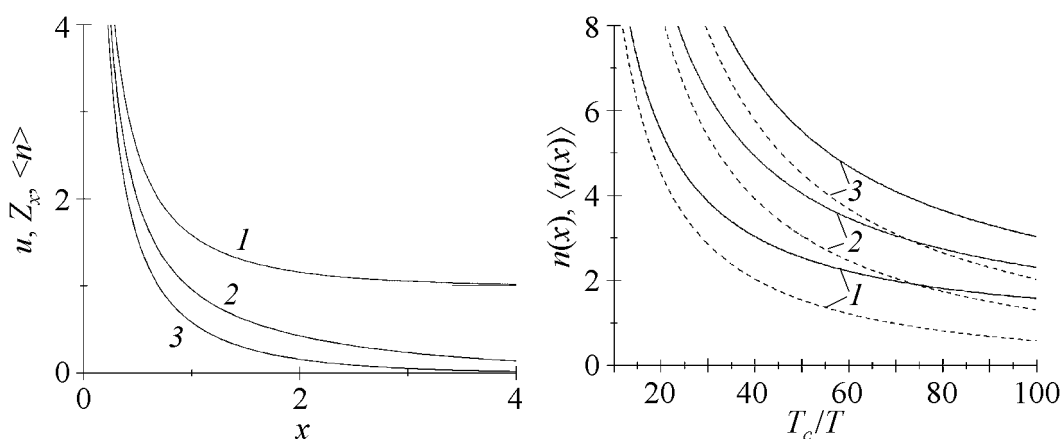


Рис. П1.1. Зависимость  $u$  (1),  $Z_x$  (2),  $\langle n \rangle$  (3) от параметра  $x$

Рис. П1.2. Зависимость плотности фононов  $n(x)$  (—) и их среднего числа  $\langle n(x) \rangle$  (---) от  $T_c$  при  $T = \text{const}$ : 1 –  $T = 100$  К, 2 – 176.3, 3 – 250

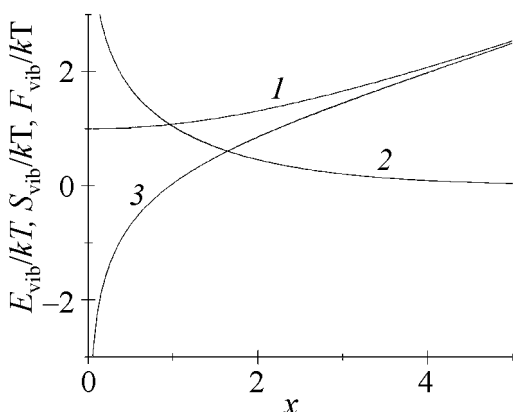


Рис. П1.3. Зависимости термодинамических функций  $E_{\text{vib}}/kT$  (1),  $S_{\text{vib}}/kT$  (2),  $F_{\text{vib}}/kT$  (3) от параметра  $x$

На рис. П1.3 даны зависимости приведенных термодинамических функций от параметра  $x$ . Приближения высоких ( $T \rightarrow \infty$ ) и низких ( $T \rightarrow 0$ ) температур отвечают неравенствам соответственно  $x \ll 1$  и  $x \gg 1$ . Значения параметра  $x = 1$  соответствуют частотам (при заданной  $T$ ) или температурам (при заданной  $\omega$ ), удовлетворяющим равенству  $\hbar\omega = kT$ .

## Приложение 2

### Исследование уравнения состояния (35) двухкомпонентной среды, реализующей спиновый кроссовер

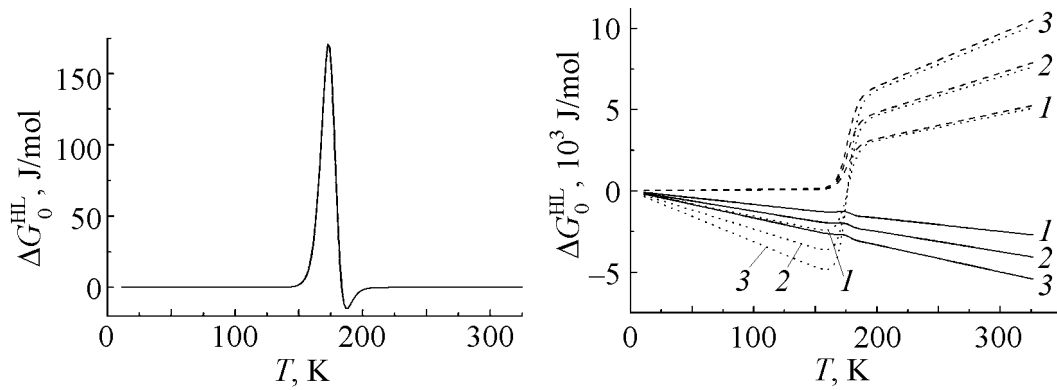
Разность потенциалов Гиббса двух фракций

$$\Delta G^{\text{HL}} = -\frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}}, \quad (\text{П2.1})$$

где

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}, \quad (\text{П2.2})$$

$$H_{\text{mix}} = J_0 + J_1 \rho_{\text{H}} + J_2 \rho_{\text{H}}^2, \quad S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^2 \rho_i \ln \rho_i. \quad (\text{П2.3})$$



**Рис. П2.1.** Температурная зависимость разности энергии Гиббса двух фаз в приближении  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} = 0$  (при  $\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}}$  – случай идеальных растворов)

**Рис. П2.2.** Зависимость от температуры разности потенциалов Гиббса двух фракций, когда  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} = J_1 + 2J_2\rho_H$ , при  $|J_1| = |J_2| = J = akT$  для трех случаев  $a = \{1 (1); 1.5 (2); 2 (3)\}$ . Варианты: — – квазиидеальные растворы ( $J_1 = +J, J_2 = 0$ ), --- – решеточный газ ( $J_1 = 0, J_2 = -J$ ), .... – регулярные растворы ( $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J$ )

Рассмотрим (П2.1)–(П2.3) в приближениях: 1)  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} = 0$ ; 2)  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \neq 0$  в предположении равенства и линейной температурной зависимости параметров межмолекулярного взаимодействия

$$|J_1| = |J_2| = J = akT, \quad (\text{П2.4})$$

когда параметр  $a = \{1; 1.5; 2\}$ .

1. Приближение идеальных растворов (рис. П2.1)

$$\Delta G^{\text{HL}} = T \left( \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \right)_T \equiv \Delta G_0^{\text{HL}}(T). \quad (\text{П2.5})$$

2. Приближение  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \neq 0$  приводит к возможным вариантам (рис. П2.2):

а) квазиидеальные растворы:  $J_1 = +J \neq 0, J_2 = 0$  ( $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \approx J_1 = +J$ )

$$\Delta G^{\text{HL}}(T) = \Delta G_0^{\text{HL}} - akT; \quad (\text{П2.6})$$

б) решеточный газ:  $J_1 = 0, J_2 = -J \neq 0$  ( $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \approx 2J_2\rho_H = -2J\rho_H$ )

$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}} + 2akT\rho_H; \quad (\text{П2.7})$$

в) регулярные растворы:  $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J, J_1 = -J_2$  ( $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} \approx J_1 + 2J_2\rho_H = J(1 - 2\rho_H)$ )

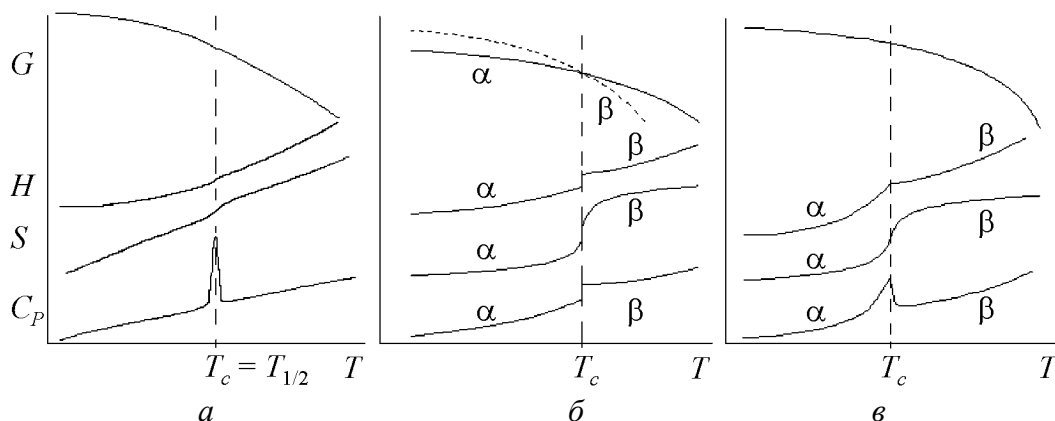
$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}} - 2akT(1 - 2\rho_{\text{H}}). \quad (\text{П2.8})$$

Для качественной оценки и сравнения различных подходов (рис. П2.1 и П2.2) использовались экспериментальные данные  $\rho_{\text{H}}$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (см. рис. 4).

### Приложение 3

#### *Сопоставление экспериментальной теплоемкости и соответствующих термодинамических потенциалов с диаграммами температурных зависимостей аналогичных величин, характеризующих типичные фазовые переходы I и II родов*

На рис. ПЗ.1 представлено качественное графическое сравнение экспериментальной зависимости от температуры  $T$ , теплоемкости  $C_p(T)$  и восстановленных из эксперимента термодинамических функций: потенциала Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  для соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  с предполагаемыми изменениями этих же величин для гипотетически чистых фазовых переходов I и II родов между двумя произвольными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . При  $T = T_c = T_{1/2}$  идеализированная система претерпевает фазовый переход, сопровождающийся выделением или поглощением скрытой теплоты (рис. ПЗ.1,б) (разрыв непрерывности энтропии, энтальпии), а также без скрытой теплоты (рис. ПЗ.1,в).



**Рис. ПЗ.1.** Поведение свободной энергии Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$ , энтропии  $S$  и теплоемкости  $C_p$  в зависимости от температуры  $T$ : *а* – эксперимент с учетом конфигурационных частей в  $G$ ,  $S$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ; *б*, *в* – формальная, идеализированная схема зависимости  $G$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $C_p$  от  $T$ , описывающая фазовые переходы I и II родов между двумя фазами  $\alpha$  и  $\beta$

*V.V. Shelest, A.V. Khristov, G.G. Levchenko*

#### THE ESTIMATION OF PHONON SUBSYSTEM INFLUENCE ON SPIN CROSSOVER IN COMPOUNDS LIKE $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

To describe low-spin (LS)–high-spin (HS) crossover and octahedral complex oscillations the two-level model representation is used. A set of harmonic oscillators characterized by

eigenfrequencies is ascribed to each electronic level of two-component system. Experimental data for the  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  compound (several typical frequencies for HS- and LS-states; calorimetric data, such as temperature dependences of heat capacity  $C_p$ ; HS-state share considered in terms of probability density  $\rho_h$ ) have been used to investigate, on the one hand, a possible phonon subsystem contribution to spin crossover and, on the other hand, the behavior of restored thermodynamic functions, such as the Gibbs thermodynamic potential  $G$ , enthalpy  $H$ , and entropy  $S$  of the mixed system as a function of temperature  $T$ . Rightfulness and limitations of two-level model statements and estimations have been confirmed, in particular, the explicit dependence of spin crossover on phonons and the necessity to treat the spin states as components of a complex self-consistent cooperative system.

**Fig. 1.** A fragment of  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  molecular structure

**Fig. 2.** Schematic representation of electron potentials realizing HS- and LS-states:  $\Delta r_{\text{HL}}$  – distance between octahedral complexes;  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  – difference between zero oscillatory «levels»

**Fig. 3.** Phonon average numbers depending on temperature for a preset frequency and for two phonon modes: in HS-states:  $1 - \langle n_2^{\text{H}} \rangle$ ,  $2 - \langle n_1^{\text{H}} \rangle$ ; in LS-state:  $3 - \langle n_2^{\text{L}} \rangle$ ,  $4 - \langle n_1^{\text{L}} \rangle$ . Their geometric means for HS-state:  $5 - \langle n^{\text{H}} \rangle^*$ , for LS-state:  $6 - \langle n^{\text{L}} \rangle^*$

**Fig. 4.** Temperature dependences of probability density  $\rho_{\text{H}}$  (●) and of its derivative (—) for HS-state in  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , constructed from experimental data, on magnetic susceptibility [12]

**Fig. 5.** Temperature dependence  $C_p$  for  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ : — – experiment [23], --- – theory ( $C_p = \Delta H \cdot \partial \rho_{\text{H}} / \partial T$ , on the assumption  $\Delta H = \text{const}$  for  $\Delta H = \Delta H(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**Fig. 6.** Approximating representation of enthalpy ( $a$ ) and heat capacity ( $b$ ) of the mixed system:  $a$ : — – enthalpy  $\bar{H}$ , --- – its component  $H_{\text{L}}$  ( $(1 - \rho_{\text{H}})(-700.74 + 22T + 0.916T^2)$ ), .... –  $H_{\text{H}}$  ( $\rho_{\text{H}}(2938.76 + 34.08T + 0.914T^2)$ );  $b$ : — – experimental and ● – theoretical heat capacity  $C_p$

**Fig. 7.** Graphs of thermodynamic potentials restored from experimental dependence of  $C_p$  for  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ :  $1 - TS$ ,  $2 - \bar{H}$ ,  $3 - G$

**Fig. 8.** Behavior of different entropy parts for mixed system:  $a$ : ■ –  $S_{\text{el}}$ , ○ –  $S_{\text{mix}}$ , — –  $S_{\text{vib.loc}}$ , - - - –  $S_{\text{vib.loc}}^{\text{H}}$ , .... –  $S_{\text{vib.loc}}^{\text{L}}$ ;  $b$ : —  $S_{\text{exp}}$ , - - - –  $S_{\text{exp}} - S_{\text{vib.loc}}$ , .... –  $S_{\text{exp}} + S_{\text{mix}} + S_{\text{el}}$

**Fig. 9.** Graphical comparison of Gibbs potentials: - - - –  $G_{\text{exp}} = H_{\text{exp}} - TS_{\text{exp}}$  (experiment); — –  $G = G_{\text{exp}} - T(S_{\text{mix}} + S_{\text{el}})$ , probable real dependence

## Supplement 1

**Fig. S1.1.** Dependence of  $u$  (1),  $Z_x$  (2),  $\langle n \rangle$  (3) on parameter  $x$

**Fig. S1.2.** Dependence of phonon frequency  $n(x)$  (—) and their average number  $\langle n(x) \rangle$  (---) on  $T_c$  for  $T = \text{const}$ :  $1 - T = 100 \text{ K}$ ,  $2 - 176.3$ ,  $3 - 250$

**Fig. S1.3.** Dependence of thermodynamic functions  $E_{\text{vib}}/kT$  (1),  $S_{\text{vib}}/kT$  (2),  $F_{\text{vib}}/kT$  (3) on parameter  $x$



### Supplement 2

**Fig. S2.1.** Temperature dependence of the Gibbs energy difference for two phases in the  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} = 0$  approximation (for  $\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}}$  – the case of ideal solutions)

**Fig. S2.2.** Temperature dependence of the Gibbs thermodynamic potential difference for two fractions,  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_H} = J_1 + 2J_2\rho_H$ , for  $|J_1| = |J_2| = J = akT$ , and  $a = \{1 \text{ (1)}; 1.5 \text{ (2)};$

$2 \text{ (3)}\}$ . Versions: — – quasi-ideal solutions ( $J_1 = +J, J_2 = 0$ ), --- – lattice gas ( $J_1 = 0, J_2 = -J$ ), .... – regular solutions ( $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J$ )

### Supplement 3

**Fig. S3.1.** Behavior of the free Gibbs energy  $G$ , enthalpy  $H$ , entropy  $S$  and heat capacity  $C_p(T)$  as a function of temperature  $T$ :  $a$  – experiment with configuration parts in  $G, S$  taken into account for  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ ;  $\delta$ ,  $\epsilon$  – formal, idealized scheme of  $G, H, S, C_p$  dependence on  $T$  describing I and II order phase transitions between two phases  $\alpha$  and  $\beta$

PACS: 75.70.Kw

А.В. Безус, Т.Ю. Борисенко, Ю.А. Сирюк, В.В. Смирнов

## ПОВЕДЕНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ФЕРРИТ-ГРАНАТОВОЙ ПЛЕНКЕ С МАЛОЙ ОДНООСНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 6 июля 2007 года

*Экспериментально изучены особенности доменной структуры (ДС) и доменной границы (ДГ) в пленке с малой одноосной анизотропией, имеющей точку магнитной компенсации  $T_c$ . Обнаружены два вида спин-переориентационного фазового перехода (СПФП). При  $T < T_c$  СПФП из одной угловой фазы в другую происходил путем поворота вектора намагниченности домена в энергетически более выгодное состояние, а при  $T > T_c$  – от осевой фазы к угловой.*

### Введение

Большое многообразие ДС, наблюдаемых в пленках ферритов-гранатов, определяется смешанным характером анизотропии. Магнитная анизотропия наряду с кубической кристаллографической содержит дополнительную одноосную компоненту, наведенную в процессе роста. Относительное влияние двух видов анизотропии зависит от температуры, в результате чего в пленке могут реализоваться ДС как типичные для одноосных или кубических магнетиков, так и обладающие совершенно отличными свойствами.

В работе поставлена задача экспериментально изучить особенности поведения ДС при изменении температуры  $T$  или магнитного поля  $H$  в пленке с малой одноосной анизотропией. Для исследования была выбрана пленка состава  $(YBi)_3(FeGa)_5O_{12}$ . Эта пленка отличается от изученных в [1] тем, что в ней очень слабая одноосная анизотропия, наблюдающаяся при высоких значениях  $T$ .

Параметры пленки: толщина  $h = 18 \cdot 10^{-6}$  м, намагниченность насыщения при комнатной температуре  $4\pi M_s = 10^{-2}$  Т, поле анизотропии  $H_a = 15 \cdot 10^5 / 4\pi$  А/м, коэрцитивность  $H_{coer} = 10^3 / 4\pi$  А/м. Исследования проводили на магнитооптической установке, в которой были предусмотрены изменение температуры от 90 К до температуры Нееля  $T_N$ , а также действие магнитных полей, перпендикулярных плоскости пленки: монополярное импульсное  $H_{pul}$  и поле смещения  $H$  двух направлений. Если  $\mathbf{H} \uparrow \downarrow \mathbf{M}$  (где  $\mathbf{M}$  – намагниченность

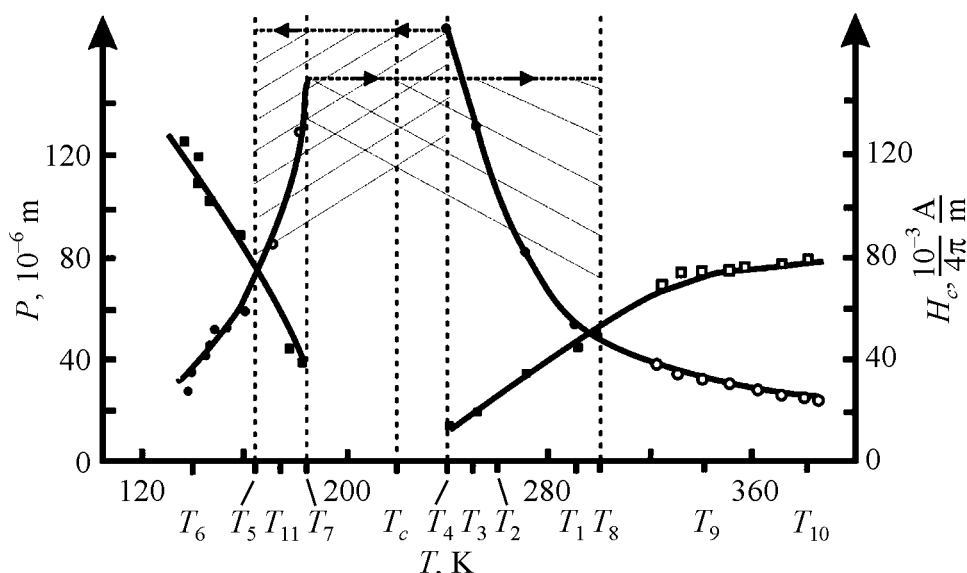
внутри ЦМД), то  $H > 0$ , если  $\mathbf{H} \downarrow \downarrow \mathbf{M}$ , то  $H < 0$ . ДС наблюдалась благодаря эффекту Фарадея. Цветовая регистрация позволяла заметить изменение направления вектора намагниченности в доменах.

### Описание экспериментальных результатов

Было проведено два вида исследований: при первом на ДС периодически воздействовали импульсным полем и полем смещения; при втором – влияние магнитных полей отсутствовало.

#### Доменная структура под действием магнитных полей

Изучали равновесную доменную структуру, которую формировали при каждой температуре импульсным полем. Ранее нами были измерены период  $P$  и поле коллапса  $H_c$  равновесной ДС (рис. 1) [2].



**Рис. 1.** Температурные зависимости поля коллапса и периода ДС при охлаждении ( $\blacksquare - H_c(T)$ ,  $\bullet - P(T)$ ) и нагревании ( $\square - H_c(T)$ ,  $\circ - P(T)$ )

При  $T_5 > T > T_1$  наблюдались желтые и зеленые домены с отростками, направленными вдоль трех осей, являющихся проекциями осей типа  $\langle 111 \rangle$  на плоскость пленки (рис. 2,а). В окрестности  $T_1$  ДГ широкие, красноватого цвета, неодинаковой ширины и в некоторых местах неровные, как будто с ворсинками. Если на ДС действовало поле смещения небольшой величины, то после его снятия ширина красных ДГ изменялась, в некоторых местах оставалась только тонкая темная ДГ. На доменах местами наблюдались блеклые пятна. Появление белесого цвета могло быть связано с тем, что при указанной температуре под действием магнитного поля изменялся угол ориентации железных подрешеток по отношению друг к другу, т.е. появлялась неколлинеарность между подрешетками [3]. При понижении  $T$  период доменов увеличивался, а поле коллапса уменьшалось (см. рис. 1). В интервале  $T_2 - T_3$

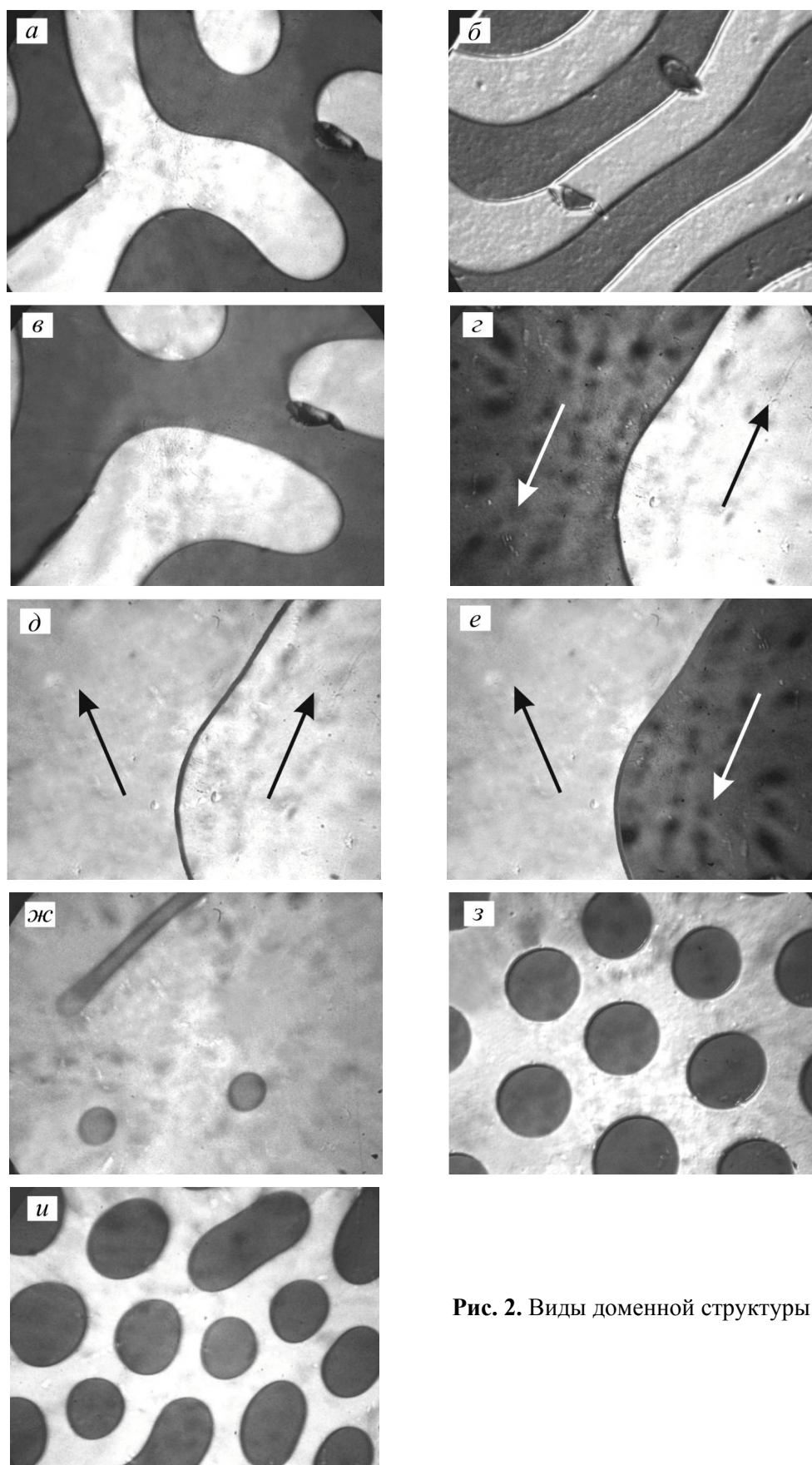


Рис. 2. Виды доменной структуры

между желтыми и зелеными доменами через один домен исчезала красная ДГ, а вместо нее появлялась узкая темная граница (рис. 2,б). Затем при дальнейшем уменьшении температуры между зелеными и желтыми доменами снова появлялась широкая ДГ красного цвета. При приближении к  $T_c$  форма доменов изменялась, исчезали отростки (рис. 2,в). При  $T_4$  исчезали желтые домены и появлялась монодоменность зеленого цвета, которая наблюдалась в интервале  $T_4-T_c$ . При  $T_c$  цвет монодоменности скачком изменялся с зеленого на желтый. Это можно объяснить тем, что достигнута температура магнитной компенсации  $T_c$ . Монодоменность желтого цвета наблюдалась до  $T_5$ , а затем на желтом фоне появлялись зеленые домены с коричневой ДГ, более четкой, чем наблюдавшаяся при приближении к  $T_c$  со стороны высокой температуры. При понижении  $T$  период зеленых доменов уменьшался,  $H_c$  росло (см. рис. 1). При  $T_6$  коричневые ДГ изменялись по ширине, а вместо зеленых наблюдались желтые домены. Это означало, что между доменами произошел скачком обмен цветом, т.е. наблюдался СПФП. С понижением  $T$  уменьшался период желтых доменов.

С повышением температуры в интервале  $T_7-T_c$  наблюдалась монодоменность зеленого цвета, изменяющегося при  $T_c$  на желтый. При  $T_8$  появлялись домены зеленого цвета с коричневой ДГ. По мере удаления от  $T_c$  ширина ДГ уменьшалась.

Итак, результаты можно обобщить следующим образом. В области, близкой к температуре магнитной компенсации, наблюдалась монодоменность, цвет которой при  $T_c$  изменялся. Монодоменность сохранялась при охлаждении в интервале  $T_4-T_5$ , при нагревании в интервале  $T_7-T_8$ , т.е. наблюдался гистерезис. Вблизи  $T_c$  в интервале  $T_1-T_4$  наблюдалась равновесная ДС и широкая ДГ красного цвета, неодинаковой ширины по всей длине домена. В интервале  $T_2-T_3$  широкая ДГ исчезала через каждый домен, а на ее месте наблюдалась тонкая контрастная ДГ темного цвета. При  $T_1 < T \leq T_{10}$  и в интервале  $T_6-T_7$  ДГ была более узкая, коричневого цвета.

#### *Доменная структура при отсутствии магнитных полей*

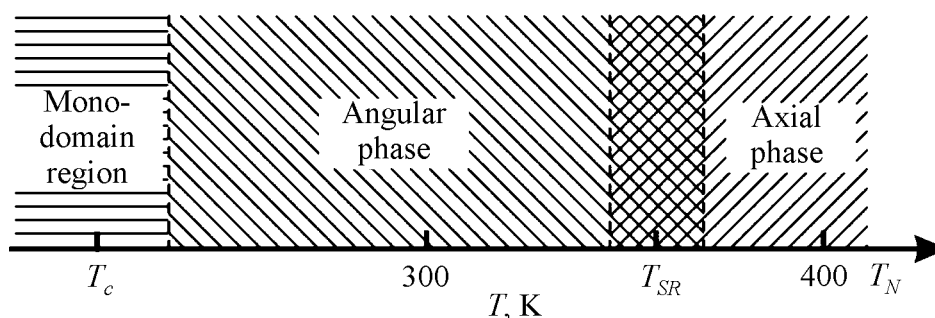
Если ДС сформировать при определенной температуре, а затем выключить поле, то в исследуемом температурном интервале она будет неравновесной. Ранее нами в [4] изучалось поведение неравновесной ДС в окрестности  $T_c$ . Было замечено, что в интервале  $T_3-T_1$  желтый и зеленый домены приобрели розовый оттенок, а в интервале  $T_6-T_7$  – лимонный. При охлаждении в районе  $T_{11}$  наблюдался интересный цветовой обмен. Зеленые домены приобрели желтый цвет окружающего поля, и на сплошном желтом поле видна была только коричневая ДГ. Потом те домены, что раньше были желтыми, приобрели зеленый цвет (рис. 2,з-е). Следовательно, произошел такой же СПФП, как и при  $T_6$  в эксперименте с полем. Но тогда СПФП произошел быстро, а теперь он происходил медленнее, в интервале 174–177 К, и при нагревании повторился в обратном порядке.

Из результатов эксперимента видно, что вблизи  $T_c$  поведение равновесной ДС отличается от поведения неравновесной. Если эксперимент проводили при воздействии полей на пленку, то вблизи  $T_c$  имела место монодоменность. При охлаждении ниже  $T_c$  цвет монодоменности изменялся, как и должно быть при переходе через  $T_c$  в однородном образце. Если же наблюдение ДС происходило без действия полей, то вблизи  $T_c$  монодоменность не наблюдалась, т.к. образец был многодоменным. Приведенные результаты можно объяснить тем, что вдали от  $T_c$  при  $T > T_9$  и  $T < T_6$  существуют две коллинеарные магнитные фазы с направлениями результирующей намагниченности вдоль трех осей типа  $\langle 111 \rangle$ , расположенных под углом к плоскости пленки (желтые и зеленые домены). При приближении к  $T_c$  в интервалах  $T_4$ – $T_8$  и  $T_6$ – $T_7$  появляются две неколлинеарные фазы, так как магнитные подрешетки становятся неколлинеарными [5–7], что подтверждается изменением цвета ДС и видом ДГ. Результирующий магнитный момент направлен по-прежнему вдоль одной из осей  $\langle 111 \rangle$  под углом к плоскости пленки, но из-за неколлинеарности домены приобретают другие оттенки.

СПФП, наблюдаемый при  $T_{11}$ , происходил путем переориентации намагниченности всего домена. Изменение направления вектора намагниченности насыщения схематически показано на рис. 2,з–е. Приложение поля сместило температуру этого СПФП в область низких температур и привело к необратимости спиновой переориентации. В [8,9] проведен теоретический расчет энергии ДС ферритов-гранатов, обладающих смешанной анизотропией. Показано, что ДС перестраиваются так, чтобы достичь минимальной энергии. При этом происходит поворот вектора намагниченности в одном из доменов.

### **Формирование ЦМД и решетки ЦМД**

Особый интерес вызывает в этой пленке формирование ЦМД и его поведение. ЦМД можно было создать только при  $T \geq 370$  К. В отличие от пленок с большой одноосной анизотропией, где ЦМД можно было создать  $H_{\text{pul}}$  при отсутствии поля смещения [1], в этой пленке таким способом сформировать ЦМД не удалось. Были найдены два способа формирования ЦМД. При первом ЦМД создавали импульсным полем только в присутствии  $H > 0$ , близкого по величине полю коллапса, например, зеленого полосового домена (ПД). На обоих концах ПД, словно мыльные пузыри, создавались ЦМД, отрывались и сохранялись в присутствии  $H$  при выключенном импульсном поле (рис. 2,ж). Но при уменьшении  $H$  до нуля ЦМД теряли свою форму и вновь превращались в ПД. При втором способе импульсным полем при  $H < 0$  (до  $3 \cdot 10^4 / 4\pi$  А/м) из зеленых ПД формировались округлые домены. При выключении полей они превращались в ЦМД. При 370 К была создана гексагональная решетка ЦМД (рис. 2,з). Поскольку решетка ЦМД создается  $H_{\text{pul}}$ , перпендикулярным плоскости пленки, значит, при высокой  $T$  пленка имеет слабую осевую анизотропию. При понижении  $T$  ЦМД не создаются. Следовательно, с уменьшением  $T$  анизотропия уменьшается (рис. 3).



**Рис. 3.** Схематическое изображение распределения магнитных фаз по температуре, К:  $T_c$  – точка компенсации,  $T_{SR}$  – температура спиновой переориентации,  $T_N$  – температура Нееля

В интервале температур 370–350 К наблюдалось изменение цвета ДС: темно-зеленые ЦМД становились светло-зелеными, а оранжевое поле – желтым. Таким образом, в этом интервале происходил СПФП от осевой к угловой фазе (рис. 3), как в [10]. При приближении к  $T_c$  некоторые ЦМД уменьшались и затем, как ртутные капли, сливались с большими ЦМД (см. рис. 2, *u*). Большие ЦМД двигались, при этом неравномерно изменялась ширина ДГ. С уменьшением  $T$  ЦМД теряли свою форму и превращались в ПД. Следовательно, в угловой фазе ЦМД не являлись устойчивыми, отвечающими минимуму энергии. Движение ЦМД происходило вдоль проекции оси легкого намагничивания на плоскость пленки. В этих направлениях ДГ была более широкая.

### Выводы

Из приведенных результатов исследований можно сделать такие выводы. Вдали от  $T_c$  существуют две коллинеарные магнитные фазы с направлением результирующей намагниченности вдоль трех осей типа  $\langle 111 \rangle$ , расположенных под углом к плоскости пленки. Вблизи  $T_c$  наблюдаются две неколлинеарные фазы. Отмечено изменение ширины ДГ через один домен.

При  $T < T_c$  обнаружен СПФП из одной угловой фазы в другую, который происходил путем поворота вектора намагниченности домена в энергетически более выгодное состояние. Под действием магнитных полей СПФП смещался в область более низкой температуры и оказывался необратимым. При  $T > T_c$  обнаружен СПФП из осевой фазы в угловую. ЦМД формируется при высоких  $T$ , где существует осевая фаза.

1. Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, ФТТ **45**, 1645 (2003).
2. Ю.А. Сирюк, Ю.А. Кузин, А.В. Безус, А.А. Леонов, Сб. трудов 7-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА-2004), 6–10 сентября 2004 г., г. Сочи, Россия, с. 38.
3. P. Molho, M.P. Albuquerque, JMMM **226–230**, 1388 (2001).

4. А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Сб. трудов 20-й Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (НМММ-XX), 12–16 июня 2006 г., г. Москва, Россия, с. 455.
5. Ф.В. Лисовский, В.И. Шаповалов, Письма в ЖЭТФ **20**, № 2, 128 (1974).
6. Н.Ф. Харченко, В.В. Еременко, С.А. Гнатченко, ЖЭТФ **69**, 1697 (1975).
7. К.П. Белов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Р.З. Левитин, Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, Наука, Москва (1979).
8. Я.И. Грановский, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Сб. трудов 8-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (ОМА-2005), 12–16 сентября 2005 г., г. Сочи, Россия, ч. I, с. 223.
9. Я.И. Грановский, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 956 (2006).
10. А.В. Безус, А.А. Леонов, Ю.А. Мамалуй, Ю.А. Сирюк, ФТТ **46**, 277 (2004).

*A.V. Bezus, T.Yu. Borisenko, Ju.A. Siryuk, V.V. Smirnov*

## THE BEHAVIOUR OF DOMAIN STRUCTURE IN THE FERRITE-GARNET FILM OF LOW UNIAXIAL ANISOTROPY

Domain structure (DS) and domain boundary (DB) peculiarities in the film of low uniaxial anisotropy with a magnetic compensation point  $T_c$  have been experimentally investigated. Moreover, the two types of the spin-reorientation phase transitions (SRPT) were detected. In the event of  $T < T_c$  the SRPT occurs from one angular phase to another by domain magnetization vector rotation to energetically advantageous state and for  $T > T_c$  – from an axial to angular phase.

**Fig. 1.** Temperature dependences of collapse field and period of DS under cooling (■ –  $H_c(T)$ , ● –  $P(T)$ ) and heating (□ –  $H_c(T)$ , ○ –  $P(T)$ )

**Fig. 2.** Domain structure types

**Fig. 3.** Areas occupied by magnetic phases at different temperatures, K:  $T_c$  – compensation point,  $T_{SR}$  – spin-reorientation temperature,  $T_N$  – the Neel temperature



PACS: 74.76.Bz, 74.60.Ge

А.И. Коссе<sup>1</sup>, А.Ю. Прохоров<sup>1</sup>, В.А. Хохлов<sup>1</sup>, П.Н. Михеенко<sup>2</sup>,  
Г.Г. Левченко<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК ГЕТЕРОСТРУКТУР YBCO–STO–LCMO

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83144, Украина

<sup>2</sup>Department of Physics, The University of Birmingham, UK

Статья поступила в редакцию 30 мая 2008 года

*Проведены исследования комплексной дифференциальной восприимчивости пленки YBaCuO (YBCO) и структур YBCO–SrTiO<sub>3</sub> (STO)–La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) с различной толщиной STO (0; 2; 7 nm). Обнаружены немонотонные зависимости критического тока и температуры начала диамагнитного отклика от толщины изолирующего слоя. Наблюдаемое поведение определяется конкурирующим вкладом эффектов рассеивания и создания дополнительных центров пиннинга вихрей.*

Влиянию ферромагнитного слоя (F), нанесенного непосредственно на сверхпроводник (S) или на изолирующую прослойку (I), в последнее время уделялось большое внимание. При этом рассматривалось три основных фактора влияния ферромагнитного слоя на сверхпроводящую пленку. При непосредственном контакте F–S наличие в ферромагнетике сильного обменного поля благодаря эффекту близости подавляет параметр порядка сверхпроводника. При этом должна понижаться температура сверхпроводящей пленки  $T_c$  [1,2]. В гетероструктурах F–I–S наблюдается самоиндукция квазичастиц из сверхпроводника в ферромагнетик [3]. Благодаря большой протяженности волновой функции куперовских пар при наличии не очень толстого изоляционного слоя должно также наблюдаться понижение  $T_c$  и уменьшение плотности критического тока  $j_c$  [3,4]. Тонкая ферромагнитная пленка, нанесенная на сверхпроводник, разбивается на домены. Поля рассеяния от доменной структуры в ферромагнитной пленке способны или разрушать сверхпроводимость в области порядка ширины доменной стенки, или создавать в сверхпроводящей пленке области, которые могут быть источниками зарождения под доменами противоположной намагниченности пар вихрь–антивихрь [5].

С целью выяснения влияния вышеперечисленных факторов на сверхпроводящие свойства YBCO-пленок были проведены измерения диамагнитного

отклика четырех образцов. YBCO-пленки одновременно напыляли методом лазерной абляции на подложки STO. Один образец YBCO оставался контрольным, а на другие наносили слои изолятора STO и манганита LCMO, являющегося ферромагнетиком и обладающего почти 100%-ной поляризацией спинов.

В работе проведены измерения дифференциальной комплексной магнитной восприимчивости в поле Земли при возбуждающих полях  $H_{ac}$  в диапазоне  $5 \cdot 10^{-3}$ –0.8 Ое. Используя выражение  $j_c(T_m) = 1.03 H_{ac} / D$  из [6], где  $T_m$  – температура максимума мнимой части восприимчивости, получили значения  $j_c(0)$  и  $j_c(77)$ . Толщина слоев изучаемых гетероструктур, а также результаты исследования приведены в таблице. Из таблицы видно, что в случае отсутствия изолирующего слоя происходит понижение  $j_c$  и температуры начала диамагнитного отклика  $T_{onset}$ . В образце № 3 наблюдается повышение  $T_{onset}$  и рост  $j_c$  почти в два раза по сравнению с образцом № 1. В образце № 4  $j_c$  понижается до минимального значения, а  $T_{onset}$  несущественно увеличивается.

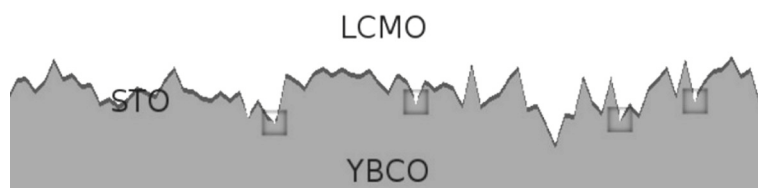
Таблица

**Толщина слоев сверхпроводника, изолятора и ферромагнетика, значения критического тока и температуры начала диамагнитного отклика  $T_{onset}$  в исследованных гетероструктурах**

№ пленки	Толщина, nm			$j_c(0)$	$j_c(77)$	$T_{onset}$ , K
	YBCO	STO	LCMO	$10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>		
1	100	–	–	9.7	4.7	89.20
2	100	0	100	8.1	3.7	88.75
3	100	2	100	15.8	8.2	89.62
4	100	7	100	5.6	2.8	89.70

Уменьшение  $j_c$  и  $T_{onset}$  в структуре № 2 по сравнению с пленкой чистого YBCO можно объяснить частичным разрушением сверхпроводящих корреляций обменным полем LCMO, которое велико из-за отсутствия изолирующего слоя. Повышение  $T_{onset}$  для гетероструктур № 3 и 4 по сравнению с пленкой чистого YBCO связано с уменьшением влияния LCMO за счет изолирующего слоя. Кроме того, пленка YBCO после напыления при контакте с воздухом частично теряет кислород. Если же на пленку нанести изолятор STO, то такие потери отсутствуют (или резко уменьшаются) и  $T_c$  соответствует тому значению, которое получается в камере напыления.

Повышение критического тока при высоких температурах в гетероструктуре № 3 по сравнению с пленкой чистого YBCO можно объяснить тем, что изолирующий слой в этой структуре составляет всего 2 nm, причем он не сплошной, а сетчатый. Это легко можно продемонстрировать с помощью схематического изображения сечения многослойной структуры S–I–F (рисунков). На рельеф поверхности сверхпроводящей пленки YBCO, взятый из



**Рис.** Схематическое изображение сечения гетероструктуры. Темными зонами обозначены места отсутствия изолятора и игольчатые соприкосновения слоев YBCO и LCMO

данных атомной силовой микроскопии, с помощью компьютерного моделирования нанесены слои изолятора STO и ферромагнетика LCMO. Понятно, что уровень «сплошности» покрытия зависит как от шероховатости пленки, так и от толщины слоя STO и условий роста. На рисунке выделены те места, где слой изолятора практически отсутствует. Проникший через поры STO ферромагнетик LCMO может создавать поля рассеяния достаточно малых размеров, способные пиннинговать вихри. То есть влияние ферромагнитного слоя сводится к двум противоположным явлениям: уменьшению энергии распаривания и увеличению центров пиннинга. Похожая картина наблюдалась в [6] при напылении на пленку Pb ферромагнитных капель диаметром  $0.4 \mu\text{m}$ .

В случае, когда изолирующая прослойка между LCMO и YBCO составляет  $7 \text{ nm}$  (образец № 4), слой STO уже сплошной и отсутствуют диффузия LCMO и проникающие ферромагнитные «иглы» в пленку YBCO. В таком случае наблюдаются непосредственное влияние обменного поля LCMO на сверхпроводящие свойства пленки YBCO и уменьшение  $j_c$  даже по сравнению со структурой № 2.

Таким образом, в результате проведенных исследований с гетероструктурами обнаружены немонотонные зависимости критического тока и температуры начала диамагнитного отклика от толщины изолирующего слоя в гетероструктурах S–I–F. Наблюдаемое поведение является следствием конкуренции двух механизмов: разрушения сверхпроводимости YBCO обменным полем ферромагнетика и возникновением дополнительных центров пиннинга в результате проникновения ферромагнитных «игл» через сетчатый слой изолятора в пленку YBCO.

1. B.Y. Jin, J.B. Ketterson, Adv. Phys. **38**, 189 (1989).
2. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусейнов, УФН **172**, 113 (2002).
3. N.C. Yen, R.P. Vasquez, C.C. Fu, A.V. Samoilov, Y. Li, K. Vakili, Phys. Rev. **B60**, 10522 (1999).
4. M. Johnson, R.H. Silbce, Phys. Rev. Lett. **55**, 1970 (1985); Phys. Rev. **B35**, 4957 (1987).
5. Ю.И. Безмятных, В. Василевский, А.И. Будин, Л.Н. Булаевский, Adv. Phys. **34**, 176 (1985); ЖЭТФ **94**, № 3, 256 (1988).
6. Q. Lu, C.C. Chen, A. Lozanne, Science **276**, 2006 (1997).

*A.I. Kosse, A.Yu. Prokhorov, V.A. Khokhlov, P.N. Mikheenko, G.G. Levchenko*

## INFLUENCE OF THE FILM SURFACE RELIEF ON CRITICAL CURRENT OF HETEROSTRUCTURES YBCO-STO-LCMO

The complex differential susceptibility of a pure YBaCuO (YBCO) film and YBCO–SrTiO<sub>3</sub> (STO)–La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) structures with different STO width (0; 2; 7 nm) is studied. Non-monotonic dependences of critical current density and temperature of diamagnetic response beginning on the insulator thickness are found. Such a behavior is determined by the competition of contributions from the dissipation effect and that of additional pinning centers creation.

**Fig.** Schematic picture of cross-section of the heterostructure. Dark areas correspond to the sites of insulator absence and needle-shaped contacts between YBCO and LCMO layers

PACS: 74.25.Nf, 74.20.De, 74.50.+r, 74.81.-g

Л.В. Белевцов

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ ИМПЕДАНС В ГРАНУЛИРОВАННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ ВТОРОГО РОДА В СМЕШАННОМ СОСТОЯНИИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2008 года

*Исследовано совместное влияние границ гранул и вихрей Абрикосова на поведение поверхностного импеданса  $Z_s$  сверхпроводника второго рода. Рассмотрение проведено на основе двухжидкостной модели и вихрь-слоистой модели для внутригранульного транспортного тока в гранулах и модели межгранульных джозефсоновских переходов. Анализируется предел малой плотности вихрей Абрикосова, когда их взаимодействием можно пренебречь. Результаты указывают на то, что в отличие от безвихревой модели Маватари [1] поверхностное сопротивление  $R_s$  монотонно зависит от плотности критического тока  $J_{cj}$  в межгранульных границах и размера гранул  $a$ . Наличие абрикосовских вихрей ведет к усилению микроволновой диссипации в переходах с ростом  $J_{cj}$  и  $a$ .*

### Введение

Высокотемпературные сверхпроводники состоят из большого количества гранульных границ, на которых локально понижается параметр порядка вследствие короткой длины когерентности [2]. Гранульные границы представляют большой интерес как в фундаментальной физике, так и в прикладной сверхпроводимости [3–5] и играют существенную роль в микроволновом отклике и поверхностном сопротивлении  $R_s$  высокотемпературных пленок [6–14].

Электродинамика межгранульных границ может быть описана с использованием модели джозефсоновских переходов и одного из наиболее важных параметров, характеризующих переход, – плотности критического тока  $J_{cj}$  для джозефсоновских туннельных токов через гранульную границу [15–17]. Величина  $J_{cj}$  сильно зависит от угла разориентации гранульных границ [18,19]. В пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в результате допирования Са величина  $J_{cj}$  может возрасти [20], а  $R_s$  – уменьшиться [14]. Исследование отношения между  $R_s$  и  $J_{cj}$  важно для понимания поведения  $R_s$  и  $J_{cj}$  в допированных Са сверхпроводящих пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Тем не менее в настоящее время зависимость  $J_{cj}$  от  $R_s$

не является тривиальной и недостаточно ясна, а именно не ясно, каким образом гранульные границы усиливают микроволновую диссипацию, величина которой пропорциональна  $R_s$ . Роль межгранульных границ в микроволновой диссипации рассмотрена в работе Маватары [1] в области полей  $B < B_{c1}$  в отсутствие вихрей Абрикосова. В то же время известно, что изменение положения вихревой нити в грануле меняет свойства системы вследствие взаимодействия нити с межгранульными границами [21,22].

В настоящей работе теоретически исследована совместная роль межгранульных границ и вихрей Абрикосова в поверхностном импедансе в смешанном состоянии в сверхпроводниках с ламинарной структурой границ. Выражения для поверхностного импеданса  $Z_s = R_s - iX_s$  записаны как функция от  $J_{cj}$  плотности тока в контакте. Каждая вихревая нить взаимодействует с вихрями-изображениями через поверхность и межгранульные переходы [21,22].

## Основные уравнения

### *Сверхпроводник с межгранульными границами*

Рассмотрим проникновение микроволнового поля (т.е. магнитной индукции  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ , электрического поля  $\mathbf{E}$  и плотности тока  $\mathbf{J}$ ) в сверхпроводник, который занимает полубесконечную область  $x > 0$ . Линейный отклик исследуем в пределе малого микроволнового поглощения, так что временная зависимость микроволнового поля выражается гармоническим параметром  $e^{-i\omega t}$ , где  $\omega/2\pi$  – частота микроволнового поля, которая много меньше частоты энергетической щели сверхпроводника. Магнитную индукцию  $\mathbf{B}$  будем полагать порядка нижнего критического поля  $\mathbf{B}_{c1}$ , так что в грануле находится один вихрь Абрикосова. Предлагаемое решение может быть распространено и на случай  $\mathbf{B} < \mathbf{B}_{c1}$ , когда при понижении поля в грануле остался запиннигованный вихрь. Микроволновый отклик в смешанном состоянии без учета границ рассматривался в работе [23].

Сверхпроводник моделируется как слоистая структура (как в работах [21,22,24]): гранульные границы параллельны плоскости  $xu$  и расположены при  $z = na$ , где  $a$  – пространство между гранулами (т.е. эффективный размер гранулы) и  $n = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty$ . Толщина барьера межгранульных границ  $d_j$  много меньше чем, размер  $a$  и лондоновская глубина проникновения  $\lambda$ . Поэтому мы исследуем предел малого барьера  $d_j \rightarrow 0$ , а именно барьеры межгранульных границ задаются как  $na - 0 < z < na + 0$ .

### *Двужидкостная модель для внутригранульного тока*

Приспособим стандартную двужидкостную модель [1,16,17] для транспортного тока в грануле при  $na + 0 < z < (n+1)a - 0$ . Внутригранульный ток  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_n$  представляется как сумма сверхпроводящего тока  $\mathbf{J}_s = i\sigma_s \mathbf{E}$  и нормального  $\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E}$ , где  $\sigma_s = 1/\omega\mu_0\lambda^2$ ,  $\sigma_n$  – нормальная проводимость в грануле. Для микроволнового диапазона  $\omega/2\pi \sim \text{GHz}$  можно пренебречь то-

ком смещения  $\mathbf{J}_d = -i\omega\epsilon\mathbf{E}$  с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Тогда соотношение Ампера  $\mu_0^{-1}\nabla \times \mathbf{B} = (\sigma_n + i\sigma_s)\mathbf{E}$  можно записать в виде

$$\mathbf{E} = -i\omega\Lambda_g^2\nabla \times \mathbf{B}, \quad (1)$$

где  $\Lambda_g$  – внутригранульная глубина проникновения переменного поля, определяемая выражением

$$\Lambda_g^{-2} = \omega\mu_0(\sigma_s - i\sigma_n) = \lambda^{-2} - i\omega\mu_0\sigma_n. \quad (2)$$

Объединяя (1) с выражением Фарадея  $\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mathbf{B}$ , получим уравнение Лондона для магнитной индукции  $\mathbf{B} = B_y(x, z, \mathbf{e})_y$  при  $z \neq na$ :

$$B_y - \Lambda_g^2 \nabla^2 B_y = 0. \quad (3)$$

Для идеальных однородных сверхпроводников без межгранульных границ уравнение (3) верно при  $-\infty < z < +\infty$ , решением является выражение вида  $B_y(x) = \mu_0 H_0 e^{-x/\Lambda_g}$ , а электрическое поле следует из (1) в виде  $E_y(x) = -i\omega\mu_0\Lambda_g H_0 e^{-x/\Lambda_g}$ . Поверхностный импеданс  $Z_{s0} = R_{s0} - iX_{s0}$  для однородного сверхпроводника задается выражением  $Z_{s0} = E_y(x=0)/H_0 = -i\omega\mu_0\Lambda_g$ . Поверхностное сопротивление  $R_{s0} = \text{Re}(Z_{s0})$  и реактивность  $X_{s0} = -\text{Im}(Z_{s0})$  идеального однородного сверхпроводника без межгранульных границ выражаются формулами [17]:

$$R_{s0} = \mu_0^2 \omega^2 \lambda^3 \sigma_n / 2, \quad (4)$$

$$X_{s0} = \mu_0 \omega \lambda \quad (5)$$

для  $\sigma_n/\sigma_s \ll 1$  в области температур  $T$  ниже температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ .

### Модель смешанного состояния в слоистой структуре

Положению вихря отвечают координатные точки  $(x_0, z_0)$ . Будем считать  $a \gg 1$ , ось вихря совпадает с осью  $y$  и параллельна поверхности образца ( $x = 0$ ) и внутренним границам гранул. Вихрь добавляет свое магнитное поле, которое искажается поверхностями так, чтобы, во-первых, не создавалось добавочное поле ни на поверхности, ни в джозефсоновских контактах (поскольку поле на поверхности задано), а, во-вторых, ток, нормальный к поверхностям, обращался в нуль. Это можно осуществить, если добавить к вихрю его зеркальные изображения относительно поверхностей с противоположным направлением поля и тока [21,22]. Поле вихря Абрикосова удовлетворяет лондоновскому уравнению для магнитной индукции

$$B_y - \Lambda_g^2 \nabla^2 B_y = \mu_0 \Phi_0 e_y \left[ \sum_{n=-L}^L \left\{ (-1)^n \delta(\rho - \rho_n^{(+)}) + (-1)^{n+1} \delta(\rho - \rho_n^{(-)}) \right\} \right]. \quad (6)$$

Здесь  $\Phi_0 = h/2e$  – квант магнитного потока;  $e_y$  – единичная орта вдоль оси  $Y$ ;  $\delta(\rho - \rho_n)$  – двумерная дельта-функция Дирака в  $X$ - $Z$ -плоскости;  $\rho_{\pm n}^{(+)} = \left[ x_0, (-1)^n \left( z_0 - \frac{a}{2} \right) \pm na \right]$  – положение вихря ( $n = 0$ ) и изображений ( $n \neq 0$ ) в области сверхпроводящих гранул (вдоль оси  $Z$ ), где « $+n$ » и « $-n$ » отвечают отсчету соответственно вправо и влево от вихря;  $\rho_{\pm n}^{(-)} = \left[ -x_0, (-1)^n \left( z_0 - \frac{a}{2} \right) \pm na \right]$  – положение изображений, расположенных в несверхпроводящей области ( $x < 0$ ),  $x = 0$  – граница образца.

### Модель межгранульных переходов для межгранульного тока

Приспособим модель джозефсоновских слабых связей [1,15–17] для туннельного тока через межгранульные границы при  $z = na$ . Состояние переходов определяется разницей градиентно-инвариантной фазы через межгранульную границу  $\phi_j(x)$  и индуцированным напряжением через переход  $V_j(x)$ , что выражается соотношением

$$\int_{na-0}^{na+0} E dz = V_j = \frac{\Phi_0}{2\pi} (-i\omega\phi_j), \quad (7)$$

где  $\Phi_0$  – квант потока. Туннельный ток параллелен  $z$ -оси и является суммой сверхпроводящего (джозефсоновского) туннельного тока  $J_{sj} = J_{cj} \sin \phi_j$  и нормального (квазичастичного) туннельного тока  $J_{nj} = \gamma_{nj} V_j$ . Плотность критического тока  $J_{cj}$  в межгранульном переходе является одним из наиболее важных параметров в настоящей работе и в области резистивности перехода соответствует величине  $1/\gamma_{nj}$ . Будем пренебрегать током смещения через переход:  $J_{dj} = -i\omega C_j V_j$ , где  $C_j$  – емкость межгранульного перехода.

Определим глубину проникновения поля в межгранульный джозефсоновский контакт  $\lambda_J$  и характеристическую плотность тока  $J_0$  следующим образом [1]:

$$\lambda_J = \left( \Phi_0 / 4\pi\mu_0 J_{cj} \lambda \right)^{1/2}, \quad (8)$$

$$J_0 = \Phi_0 / 4\pi\mu_0 \lambda^3. \quad (9)$$

Отношение  $J_{cj}/J_0 = (\lambda/\lambda_J)^2$  представляет силу связи между гранулами [25]. Для слабосвязанных границ  $J_{cj}/J_0 = (\lambda/\lambda_J)^2 \ll 1$  (случай высокоугловых гранульных границ) электродинамика переходов может быть хорошо описана слабосвязанной моделью [15–17]. Для сильносвязанных границ, когда  $J_{cj}/J_0 = (\lambda/\lambda_J)^2 \geq 1$  (низкоугловые границы), модель джозефсоновских контактов также является верной, однако необходимы соответствующие граничные условия, как, например, соотношение (4) в работе [25].

В пределе малой энергии микроволнового поля, так, что  $\sin \phi_j \approx \phi_j = 2\pi V_j / (-i\omega\Phi_0)$  для  $|\phi_j| \ll 1$ , вид параметра  $J_{cj}$  упрощается:

$$J_{cj} \approx J_{cj} \phi_j = i\gamma_{sj} V_j, \quad (10)$$



где  $\gamma_{sj} = 2\pi J_{cj} / \omega \Phi_0 = 1 / 2\omega \mu_0 \lambda \lambda_J^2$ . Суммарный туннельный ток через межгранульную границу принимает вид

$$-\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B_y}{\partial x} \Big|_{z=na} = J_{sj} + J_{nj} = (i\gamma_{sj} + \gamma_{nj}) V_j. \quad (11)$$

Интегрируя соотношение Фарадея  $\partial E_z / \partial x - \partial E_x / \partial z = i\omega B_y$ , получаем

$$\begin{aligned} E_x(x, z = na + 0) - E_x(x, z = na - 0) = \\ = \int_{na-0}^{na+0} dy \left[ \frac{\partial E_z(x, z)}{\partial x} + i\omega B_y(x, z) \right] = \frac{\partial V_j(x)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (12)$$

где используется соотношение (7). В стационарном случае ( $\omega \rightarrow 0$ ) выражение (12) соответствует соотношению (4) в работе [25]. Подставляя (1) и (11) в (12), получаем граничное условие для  $B_y$  при  $z = na$ :

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} \Big|_{z=na+0} - \frac{\partial B_y}{\partial z} \Big|_{z=na-0} = \frac{a\Lambda_j^2}{\Lambda_g^2} \frac{\partial^2 B_y}{\partial x^2} \Big|_{z=na}, \quad (13)$$

где  $\Lambda_j^{-2}$  – характерная длина для проникновения переменного поля в межгранульный переход

$$\Lambda_j^{-2} = \omega \mu_0 a (\gamma_{sj} - i\gamma_{nj}) = \mu_0 a (2\pi J_{cj} / \Phi_0 - i\omega \gamma_{nj}). \quad (14)$$

### Поверхностный импеданс

Соотношения (3) и (13) объединяются в одно уравнение для  $x > 0$  и  $0 < z < a$ :

$$\begin{aligned} B_y - \Lambda_g^2 \nabla^2 B_y - \mu_0 \Phi_0 \sum_{n=-L}^L \left[ (-1)^n \delta(x - x_0) \delta\left(z - \frac{a}{2} - (-1)^n \left(z_0 - \frac{a}{2}\right) - na\right) + \right. \\ \left. + (-1)^{n+1} \delta(x + x_0) \delta\left(z - \frac{a}{2} - (-1)^n \left(z_0 - \frac{a}{2}\right) - na\right) \right] = a\Lambda_j^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 B_y}{\partial x^2} \delta(z - na), \end{aligned} \quad (15)$$

для которого однородным решением является выражение вида [1]:

$$\begin{aligned} \frac{B_{ly}(x, z)}{\mu_0 H_0} = e^{-x/\Lambda_g} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\cosh[K(z - a/2)]}{(2K\Lambda_g^2 / a\Lambda_j^2) \sinh(Ka/2)} \times \\ \times \frac{k \sin kx}{(2K\Lambda_g^2 / a\Lambda_j^2) + k^2 \coth(Ka/2)} \end{aligned} \quad (16)$$

для  $0 < z < a$ , где  $K = (k^2 + \Lambda_g^{-2})^{1/2}$ . Правая часть уравнения (15) и второй член правой части выражения (16) отображают граничные эффекты. Частное решение для (15) найдено в работе [22]:

$$\frac{B_{2y}}{\mu_0} = \frac{\Phi_0}{2\pi\Lambda_g^2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n K_0 [D_n(z, z_0, x - x_0)] + (-1)^{n+1} K_0 [D_n(z, z_0, x + x_0)] \}, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} D_n(z, z_0, x \pm x_0) &= \sqrt{A^2(x \pm x_0) + B_n^2(z, z_0)}; \\ A(x \pm x_0) &= \frac{x \pm x_0}{\Lambda_g}; \\ B_n(z, z_0) &= \frac{z - a/2 - (-1)^n(z_0 - a/2) - na}{\Lambda_g}. \end{aligned}$$

Тогда общим решением неоднородного уравнения (15) является выражение

$$B_y(x, z) = B_{1y}(x, z) + B_{2y}(x, z). \quad (18)$$

Электрическое поле в гранулах следует из (1):  $E_z = i\omega\Lambda_g^2 \partial B_y / \partial x$ , а индуцированное через границу напряжение следует из (11):  $V_j = i\omega a \Lambda_j^2 \partial B_y / \partial x|_{z=0}$ . Тогда усредненное электрическое поле  $\bar{E}_s$  на поверхности сверхпроводника можно привести к виду

$$\begin{aligned} \bar{E}_s &\equiv \frac{1}{a} \int_{-0}^{a-0} dz E_z(x=0, z) = \frac{1}{a} \left[ V_j(x=0) + \int_{+0}^{a-0} dz E_z(x=0, z) \right] = \\ &= i\omega \left[ \Lambda_j^2 \frac{\partial B_y}{\partial x} \Big|_{x=z=0} + \frac{\Lambda_g^2}{a} \int_{+0}^{a-0} dz \frac{\partial B_y}{\partial x} \Big|_{x=0} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя (18) в (19), получаем выражение для поверхностного импеданса  $Z_s = R_s - iX_s \equiv \bar{E}_s / H_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{Z_s}{-i\omega\mu_0\Lambda_g} &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\Lambda_g^{-3}}{\left(K\Lambda_g^2/\Lambda_j^2\right) + \left(k^2 a/2\right) \coth(Ka/2)} + \\ &+ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n+2}}{\Lambda_g} \left( \frac{\Lambda_j^2}{\Lambda_g^2} \right) \frac{K_1 [D_n(0, z_0, 0 \pm x_0)]}{\sqrt{A^2(0 \pm x_0) + B_n^2(0, z_0)}} + \right. \\ &\left. + \frac{(-1)^{n+2}}{\Lambda_g} \frac{x_0}{a} \int_{+0}^{a-0} dz \frac{K_1 [D_n(z, z_0, 0 \pm x_0)]}{\sqrt{A^2(0 \pm x_0) + B_n^2(z, z_0)}} \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Поверхностное сопротивление и реактивность определяются соответственно как  $R_s = \text{Re}(Z_s)$  и  $X_s = -\text{Im}(Z_s)$ .

В работе [1] отмечалось, что поверхностное сопротивление  $R_s = \text{Re}(\bar{E}_s / H_0) = \text{Re}(Z_s)$  распадается на два слагаемых:

$$R_s = R_{sg} + R_{cj}. \quad (21)$$

Внутригранульный вклад  $R_{sg}$  и межгранульный  $R_{sj}$  происходят от энергии диссипации соответственно в гранулах и на межгранульных границах.

Поверхностная реактивность  $X_s = -\text{Im}(\bar{E}_s / H_0) = -\text{Im}(Z_s)$  также распадается на два члена:

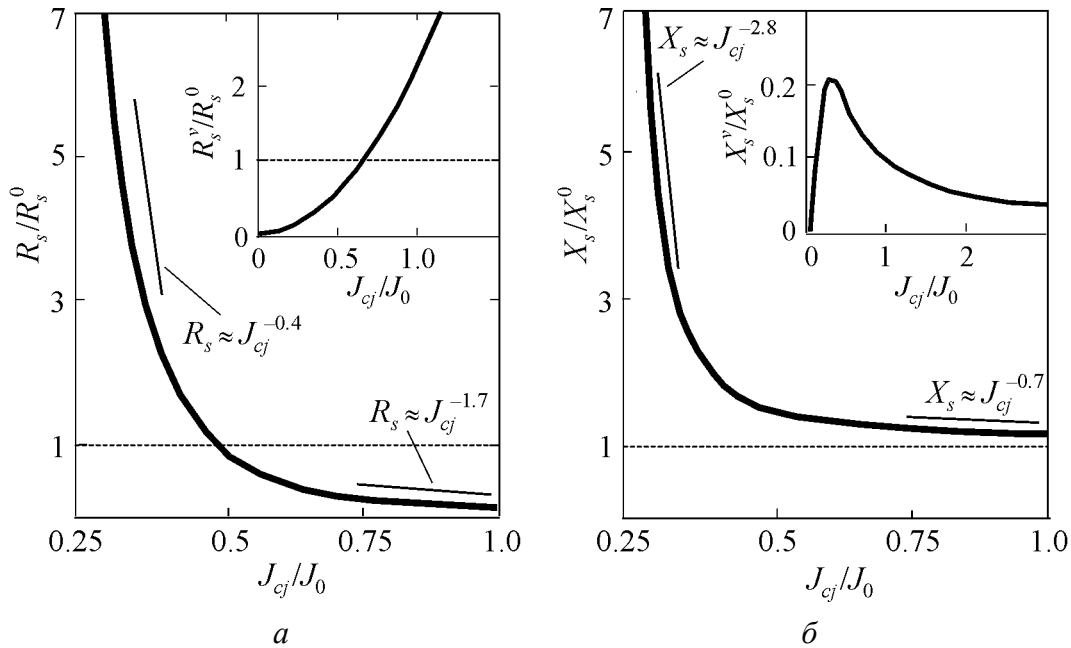
$$X_s = X_{sg} + X_{sj}, \quad (22)$$

где  $X_{sg}$  и  $X_{sj}$  – соответственно внутри- и межгранульная составляющие.

Кроме того, как видно из выражения (20), в полях выше  $B_{c1}$  параметры  $R_s$  и  $X_s$  распадаются еще на два слагаемых: «вихревые»  $R_s^v$ ,  $X_s^v$  и «безвихревые»  $R_s^0$ ,  $X_s^0$ :

$$\begin{aligned} R_s &= R_s^v + R_s^0, \\ X_s &= X_s^v + X_s^0. \end{aligned} \quad (23)$$

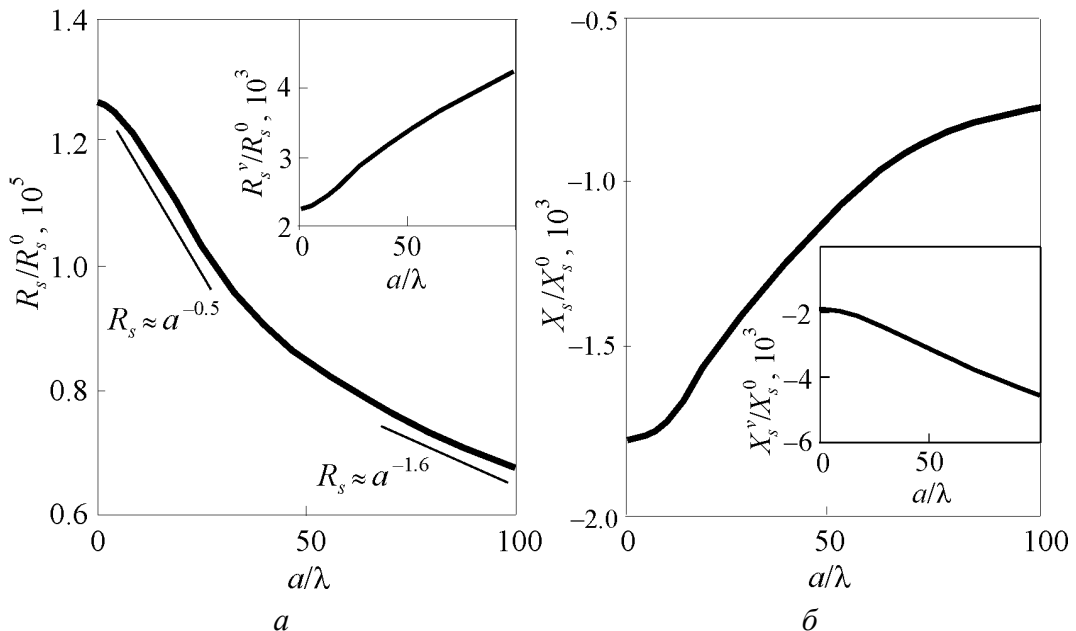
На рис. 1,а показана зависимость  $J_{cj}$  от  $R_s$ . Видно, что межгранульный вклад  $R_{sj}$  является преобладающим в области слабосвязанных границ, тогда как внутригранульный  $R_{sg}$  – в области сильной межгранульной связи  $J_{cj}/J_0$ . Параметр  $R_{sj}$  уменьшается с ростом  $J_{cj}$  как  $R_{sj} \propto J_{cj}^{-0.4}$ , т.е. спад менее крутой,



**Рис. 1.** Зависимость поверхностного сопротивления  $R_s = \text{Re}(Z_s)$  (а) и поверхностной реактивности  $X_s = -\text{Im}(Z_s)$  (б) от плотности критического тока  $J_{cj}$  в межгранульных переходах при  $a/\lambda = 1$  и  $\Phi = 170\Phi_0$ . Параметры  $R_s$  и  $X_s$  нормализованы к параметрам соответственно  $R_s^0$  и  $X_s^0$  без гранульных границ. На вставках показаны зависимости отношения «вихревого» параметра  $R_s^v$  из выражения (20) к «безвихревому» параметру  $R_s^0$  (а) и аналогично для поверхностной реактивности  $X_s^v/X_s^0$  (б) от  $J_{cj}/J_0$

чем в аналогичной ситуации в области безвихревых полей [1]. Параметр  $R_{sg}$  убывает с ростом  $J_{cj}$  подобно  $R_{sg} \propto J_{cj}^{-1.7}$ . Результирующее поверхностное сопротивление  $R_s = R_{sg} + R_{cj}$  монотонно зависит от  $J_{cj}$ . При этом, как показано на вставке к рис. 1,а, с ростом  $J_{cj}$  увеличивается «вихревой» вклад в сопротивление и становится преобладающим при  $J_{cj} \geq 0.75J_0$ . Именно вихревым вкладом объясняется отличие наших результатов от немонотонной зависимости  $R_s$  от  $J_{cj}$  в работе [1]. Как видно из рис. 1,б, монотонное убывание проявляется для  $X_s$  при росте  $J_{cj}$  (т.е. в области слабой межгранульной связи  $X_s \propto J_{cj}^{-2.8}$  и в области сильной связи  $X_s \propto J_{cj}^{-0.7}$ ). Из рис. 2,а можно видеть монотонную зависимость  $R_s$  от размера гранулы  $a$  при  $J_{cj} = 10^{-2}J_0$ . Несмотря на то, что при росте  $a$  вклад вихрей в поверхностное сопротивление в сравнении с безвихревым членом (вставка к рис. 2,а) ничтожен ( $\propto 10^{-3}$ ), он ведет к монотонной зависимости, что также отличается от немонотонной зависимости из расчетов Маватари [1]. Однако для малых размеров гранул  $R_{sg} \propto a^{-0.5}$ , т.е. имеем сходный результат с безвихревым случаем [1], тогда как для больших гранул  $R_{sg} \propto a^{-1.6}$ .

На рис. 2,б виден монотонный рост  $X_s$  с увеличением  $a$ . При этом отсутствует зависимость вихревой части реактивности  $X_s^v$  от размера зерна, т.е. изменение параметра  $X_s$  при вариации размера зерна происходит за счет внутренних характеристик самой гранулы.



**Рис. 2.** Зависимость поверхностного сопротивления  $R_s = R_{sj} + R_{sg}$  (а) и поверхностной реактивности  $X_s = X_{sj} + X_{sg}$  (б) от характерного размера гранул  $a/\lambda$  при  $J_{cj} = 10^{-2}J_0$  и  $\Phi = 170\Phi_0$ . На вставках показаны аналогичные зависимости «вихревых» параметров  $R_s^v$  (а) и  $X_s^v$  (б), приведенных к «безвихревым» параметрам  $R_s^0$  и  $X_s^0$

По-видимому, полученные результаты можно наблюдать при измерении  $R_s$ ,  $X_s$  и  $J_{cj}$  в пленках  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ , допированных Са. Отдельно экспериментально наблюдались рост  $J_{cj}$  [20] и уменьшение  $R_s$  [14] при внедрении Са в  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$ . Однако для исследования отношения между  $R_s$  и  $J_{cj}$  необходимы одновременные измерения.

Таким образом, в работе теоретически исследовано распределение микроволнового поля в сверхпроводнике со слоистыми границами гранул в смешанном состоянии. Вычисления выполнены на основе двухжидкостной модели и вихрь-слоистой модели для транспортного тока в гранулах, а также модели джозефсоновских переходов для туннельных токов через переход. Результаты указывают на то, что наличие абрикосовских вихрей ведет к усилению микроволновой диссипации на границах гранул для  $J_{cj} > J_0$  и с ростом размера гранул  $a$ . Такая особенность ведет к монотонной зависимости  $R_s$  от  $J_{cj}$  и  $a$  в отличие от ситуации без вихревых нитей. С ростом  $J_{cj}$  параметр  $R_s$  уменьшается при  $J_{cj} \ll J_0$  как  $R_{sj} \propto J_{cj}^{-0.4}$ , а при  $J_{cj} \gg J_0$  – как  $R_{sg} \propto J_{cj}^{-1.7}$ .

Реактивность  $X_s$  определяется доминантным образом межгранульными границами. Роль абрикосовских вихрей незначительна, однако в отличие от работы [1] зависимость  $R_s$  от  $X_s$  всегда имеет монотонный характер.

Автор выражает признательность А.И. Дьяченко за обсуждение полученных результатов.

1. Y. Mawatari, Phys. Rev. **B71**, 64507 (2005).
2. G. Deutcher, K. Müller, Phys. Rev. Lett. **59**, 1745 (1987).
3. J. Mannhart, H. Hilgenkamp, Physica **C317–318**, 383 (1999).
4. D. Larbalestier, A. Gurevich, D.M. Feldman, A. Polyanskii, Nature **414**, 368 (2001).
5. H. Hilgenkamp, J. Mannhart, Rev. Mod. Phys. **74**, 485 (2002).
6. T.L. Hylton, A. Kapitulnik, M.R. Beasley, J.P. Carini, L. Drabeck, G. Grüner, Appl. Phys. Lett. **53**, 1343 (1988).
7. C. Attanasio, L. Maritato, R. Vaglio, Phys.Rev. **B43**, 6128 (1991).
8. J. Halbritter, J. Appl. Phys. **71**, 339 (1992).
9. P.P. Nguen, D.E. Oates, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. **B48**, 6400 (1993).
10. R. Fagertberg, J.K. Grepstad, J. Appl. Phys. **75**, 7408 (1994).
11. M. Mahel, Solid State Commun. **97**, 209 (1996).
12. J. McDonald, J.R. Clem, Phys. Rev. **B56**, 14723 (1997).
13. J.C. Gallop, A. Cowie, L.F. Cohen, Physica **C282–287**, 1577 (1997).
14. H. Obara, A. Sawa, H. Yamasaki, S. Kosaka, Appl. Phys. Lett. **78**, 646 (2001).
15. А. Бароне, Дж. Патерно, Эффект Джозефсона: физика и применения, Мир, Москва (1984).
16. М. Тинкхам, Введение в сверхпроводимость, Мир, Москва (1980).

17. *T. Van Duzer, C.W. Turner*, Principles of superconductive devices and circuits, Prentice Hall, New Jersey (1999).
18. *D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart*, Phys. Rev. **B57**, 13873 (1998).
19. *A. Gurevich, E.A. Pashitskii*, Phys. Rev. **B57**, 13878 (1998).
20. *G. Hammerl, A. Schmehl, R.R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C.W. Schneider, H. Hilgenkamp, J. Mannhart*, Nature (London) **407**, 162 (2000).
21. *Л.В. Белевцов*, ФНТ **31**, 155 (2005).
22. *Л.В. Белевцов, А.А. Костиков*, ЖЭТФ **128**, 586 (2005).
23. *M.W. Coffey, J.R. Clem*, Phys. Rev. Lett. **67**, 386 (1991).
24. *T.L. Hylton, M.R. Beasley*, Phys. Rev. **B39**, 9042 (1989).
25. *A. Gurevich*, Phys. Rev. **B46**, R3187 (1992).

*L.V. Belevtsov*

## SURFACE IMPEDANCE IN THE SECOND-ORDER GRANULATED SUPERCONDUCTORS IN MIXED STATE

A joint influence of granule boundaries and Abrikosov vortices on the behavior of surface impedance  $Z_s$  of second-order superconductor has been investigated. Two-liquid model and vortex-layered model for intragranular transport current in granules, as well as the model of intergranular Josephson junction have been considered. A limit of low-density Abrikosov vortices is analysed when their interaction can be neglected. It follows that in contrast to the Mawatari vortex-free model [1], the surface resistance  $R_s$  monotonously depends on critical-current density  $J_{cj}$  at the intergranular boundaries and on granule size  $a$ . The presence of Abrikosov vortices results in a more intensive microwave dissipation with  $J_{cj}$  and  $a$  increase.

**Fig. 1.** Dependence of surface resistance  $R_s = \text{Re}(Z_s)$  ( $a$ ) and surface reactivity  $X_s = -\text{Im}(Z_s)$  ( $\theta$ ) on critical-current density  $J_{cj}$  in intergranule junctions for  $a/\lambda = 1$  and  $\Phi = 170\Phi_0$ . Parameters  $R_s$  and  $X_s$  have been normalized to parameters  $R_{s0}$  and  $X_{s0}$ , respectively, in the absence of granule boundaries. In the inserts there are dependences of the ratio between «vortex» parameter  $R_s^v$  from expression (20) and «vortex-free» parameter  $R_s^0$  ( $a$ ), and similarly for surface reactivity  $X_s^v / X_s^0$  ( $\theta$ ) on  $J_{cj} / J_0$

**Fig. 2.** Dependence of surface resistance  $R_s = R_{sj} + R_{sg}$  ( $a$ ) and surface reactivity  $X_s = X_{sj} + X_{sg}$  ( $\theta$ ) on the typical granule size  $a/\lambda$  for  $J_{cj} = 10^{-2}J_0$  and  $\Phi = 170\Phi_0$ . In the inserts there are analogous dependences for «vortex» parameters  $R_s^v$  ( $a$ ) and  $X_s^v$  ( $\theta$ ) reduced to «vortex-free» parameters  $R_s^0$  and  $X_s^0$

PACS: 61.43.Hv

В.В. Пашинский

## ФРАКТАЛЬНАЯ ПРИРОДА СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В СПЕЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 29 октября 2008 года

*Исследованы особенности структуры твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Установлено, что структура характеризуется наличием иерархической неоднородности, степень которой возрастает с увеличением скорости процесса формообразования. Неоднородная иерархическая структура обладает фрактальными свойствами, при этом фрактальная размерность исследованных материалов изменяется в пределах 1.38–2 и является количественной оценкой неоднородности. Возрастание значения размерности свидетельствует о повышении однородности структуры. Первичным элементом иерархии является конгломерат карбидных частиц, поэтому оценить степень неоднородности можно по размеру и доле конгломератов в структуре. Установлено, что с возрастанием их доли до 20–22% прочностные свойства исследованных материалов снижаются на 35–40%.*

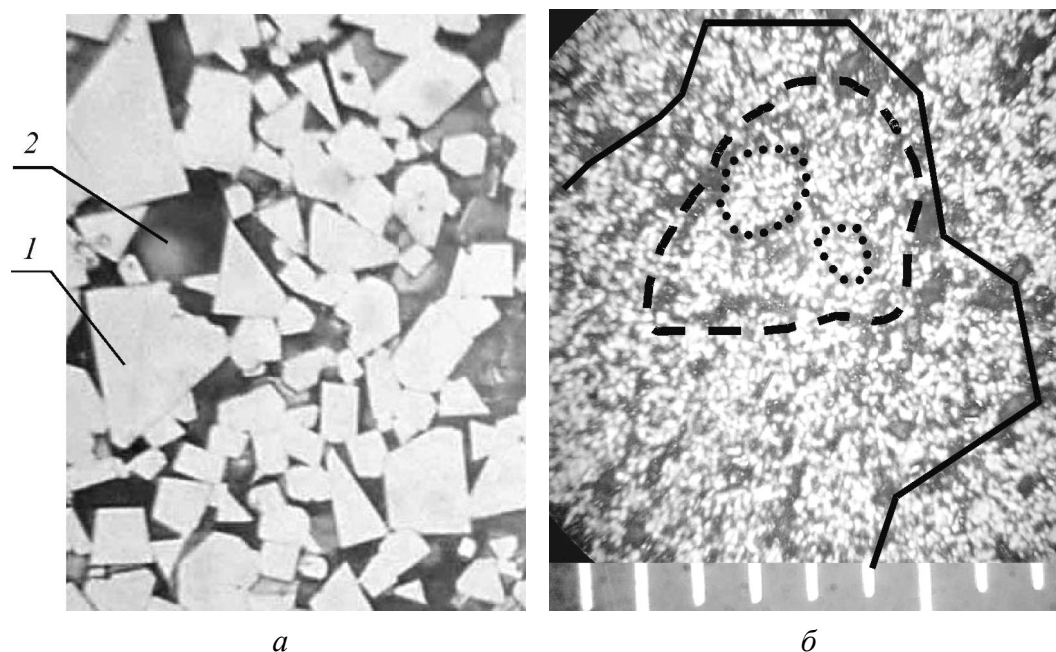
Определение количественных характеристик структуры является актуальной задачей при проведении исследований, направленных на совершенствование существующих и разработку новых материалов. Численные значения структурных параметров используются для разработки критериев оценки структуры и отыскания зависимостей, связывающих структуру и свойства материала. Основы методов количественной металлографии, позволяющие определить такие параметры структуры, как соотношение фаз, размеры участков фаз и стереологические характеристики их взаимного расположения, изложены в работах [1–3]. Развивая указанный подход, авторы работ [4–6] установили, что структура реальных материалов имеет иерархическую организацию на различных масштабных уровнях и комплекс свойств материала зависит от степени проявления этой организации.

Целью настоящей работы являлось развитие методов количественной оценки структуры твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой и кобальто-никелевой связками. Такие оценки необходимы для получения количественных критериев оптимизации структуры и свойств материалов. Для достижения поставленной цели с использованием методик количественной металлографии проведены исследования структуры твердых

сплавов, полученных методами вакуумного спекания (ВС), горячего изостатического прессования (ГИП), ускоренного (УГВП) и традиционного горячего вакуумного прессования (ГВП). На основании полученных данных была проведена оценка степени развития неоднородности микроструктуры сплавов.

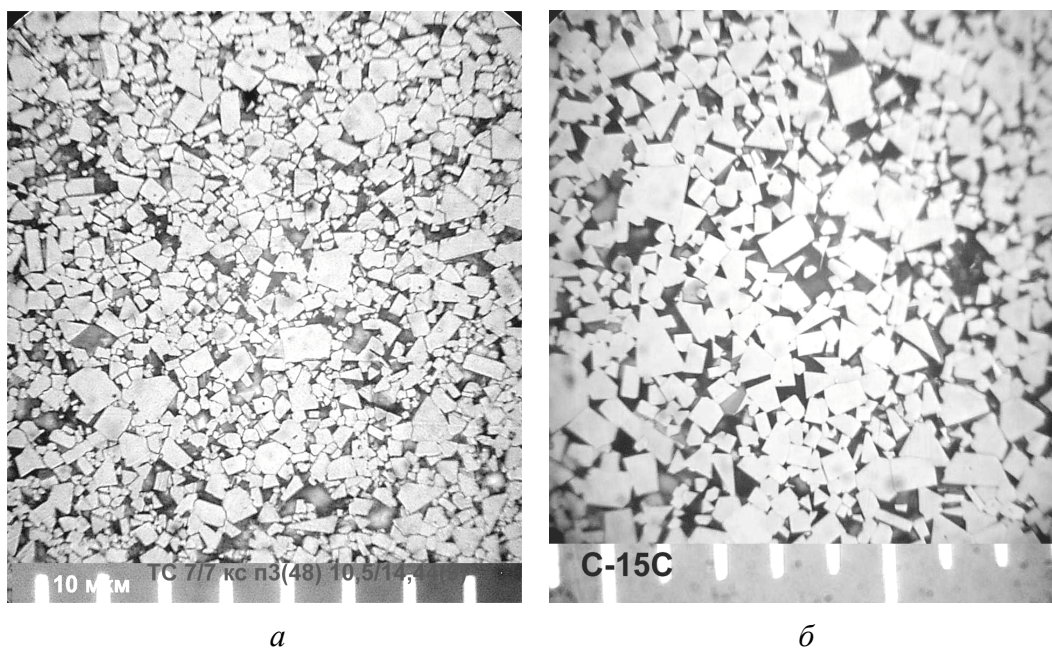
Требования к структуре твердых сплавов и методы ее оценки в производственной практике регламентируются ГОСТ 9391–67, который был разработан в то время, когда эти сплавы применялись главным образом для изготовления режущего инструмента. Основными показателями гетерогенности структуры в соответствии со стандартом служат наличие либо отсутствие в структуре аномально-крупных зерен или участков связки. При этом оценка является практически качественной («наличие–отсутствие»). Систематическое изучение микроструктуры крупногабаритных твердосплавных изделий, выполненное в данной работе, показало, что для эффективного анализа взаимосвязи структуры и свойств необходимо введение дополнительных характеристик. Типичные структуры приведены, в частности, на рис. 1. На изображениях структур в той или иной степени выявляется гетерогенность нескольких масштабных уровней, в частности:

- первого – базовые элементы структуры (зерна и участки связки) с характерным размером 1–5  $\mu\text{m}$  (рис. 1,а);
- второго – конгломераты зерен с размером 5–10  $\mu\text{m}$  (рис. 1,б);
- третьего – скопления конгломератов, разделенные протяженными участками связки с размером более 30  $\mu\text{m}$  (рис. 1,б).



**Рис. 1.** Иерархическая неоднородность в сплавах с 15% связки: а – первого уровня – базовые элементы структуры (1 – зерна карбида, 2 – связка), б – второго (....), третьего (---) и четвертого (—) уровней (цена деления линейки 10  $\mu\text{m}$ )





**Рис. 2.** Структура сплава BK15: *а* – неоднородная структура с наличием конгломератов зерен (метод ГВП); *б* – однородная структура без конгломератов зерен (метод ГИП)

Скопления конгломератов (третий уровень неоднородности) в некоторых случаях имеют тенденцию к объединению в группе следующего (четвертого) уровня (рис. 1, *б*). Наиболее часто указанная особенность наблюдается в материалах, полученных методом УГВП. Склонность к формированию такой неоднородности снижается с увеличением среднего размера карбидных зерен и с переходом к технологиям, протекающим в более равновесных условиях, – ГИП и ВС. На рис. 2 показаны примеры структур, в которых наблюдается только первичная гетерогенность (на уровне отдельных зерен) или двухуровневая (зерна и конгломераты).

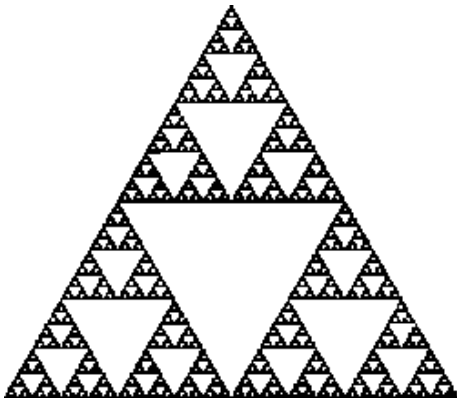
Для количественной оценки структур с масштабной иерархией в современном материаловедении используется метод фрактальных размерностей [7]. Теоретические и методические аспекты определения фрактальной размерности рассмотрены в [8–10]. Основное уравнение, связывающее размерный и масштабный факторы, имеет вид [10]:

$$M^D = N$$

или в случае дискретного разбиения плоскости на ячейки с размером  $L$

$$(1/L)^D = N,$$

где  $M$  – увеличение, при котором изучается структура;  $D$  – фрактальная размерность;  $N$  – число наблюдаемых элементов структуры;  $L$  – размер ячейки сетки, полностью покрывающей объект.



**Рис. 3.** Иерархический фрактал, получаемый разбиением площади фигуры на подобные фигуры меньшего размера [10]

В структурах, представленных на рис. 1, наблюдаемый тип неоднородности близок к известному [10] точному фракталу типа «салфетка Серпинского» (рис. 3). Он формируется последовательным разбиением площади геометрической фигуры на подобные фигуры меньшего размера. Размерность фрактала такого типа определяется как отношение числа фигур  $n$ , формируемых на каждом шаге, к характерному размеру получаемой фигуры  $d$ . В данном случае  $D = \frac{\ln n}{\ln d} = \frac{\ln 3}{\ln 2} \approx 1.5849$ .

Очевидно, что структуры, приведенные на рис. 1, 2, не являются точными фракталами и их размерность будет иной.

Число вложенных фигур для структур, показанных на рис. 1, б, на каждом шаге разбиения составляет 3–4, т.е. пропорционально  $3^k$ – $4^k$ , а размер фигуры уменьшается в 1.6–2.2 раза, т.е. пропорционален  $1.6^{-k}$ – $2.2^{-k}$ , где  $k$  – номер шага разбиения. Количественная оценка размерности структур на рис. 1 дает значение  $D = 1.38$ – $2.32$ . Эта оценка является приближенной. Очевидно, что для двумерных объектов, к которым относятся изображения микроструктур, максимальное значение размерности  $D = 2$  и величина экспериментальных размерностей, превышающая 2, являются следствием неточности измерений. Для получения статистически достоверных значений необходимо накопление большого массива измерений. Это представляет отдельную задачу и выходит за рамки настоящего исследования. В данном случае больший интерес представляет физическая трактовка фрактальной размерности применительно к оценке неоднородности структуры.

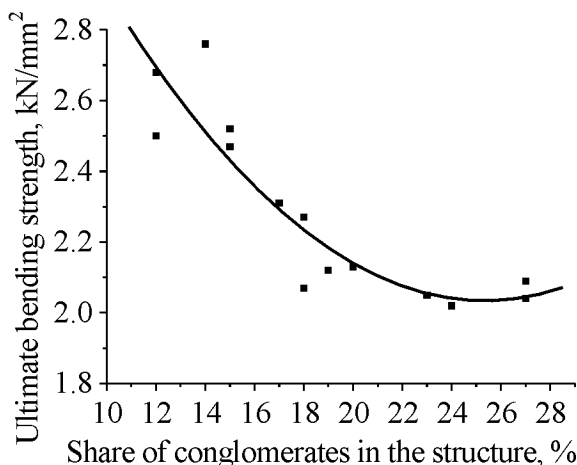
Известно, что физические фракталы, в отличие от алгебраических, существуют только в определенном диапазоне характерных размеров  $d$ . Для спеченного твердого сплава  $d_{\min}$  не может быть меньше размера карбидной частицы (порядка  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  м), а  $d_{\max}$  не может превышать размеров изделия (порядка  $10^{-1}$  м). Если частицы распределены абсолютно однородно, то наблюдаемое количество частиц на площади шлифа квадратично возрастает с ростом линейного размера площади наблюдения, т.е. фрактальная размерность объекта  $D = 2$ . В литературе [7–10] показано, что при образовании сложных упорядоченных иерархических структур фрактальная размерность снижается и может достичь  $D = 1$ . Поэтому можно предположить, что, чем ближе экспериментально определенное значение  $D$  к величине 2, тем менее выявлена иерархичность в структуре и тем выше однородность распределения частиц. Этот вывод совпадает также с получаемым при анализе так называемых «броуновских фракталов». Размерность траектории хаотического

броуновского движения частицы на плоскости близка к 2, тогда как упорядоченные линии (например, «снежинка Коха») имеют размерности меньше 2.

Простой алгоритм определения фрактальной размерности можно получить, реализуя последовательный подсчет числа пересекаемых объектов  $n$  при линейном количественном анализе с разным расстоянием между линиями сканирования  $d$ . Однако, основываясь на постулате о самоподобии фрактала, т.е. о независимости его геометрических характеристик от масштаба измерения, для оценки однородности структуры можно ограничиться анализом соотношения двух иерархических уровней – элементарного («частица») и первого («конгломерат»), либо следующего – «конгломерат»–«скопление конгломератов». Нами разработана методика определения наличия конгломератов в структуре сплава [11]. Эта методика была использована для количественной оценки структуры образцов, изготовленных по технологии ГВП. В процессе отработки технологии изменяли режимы подготовки смеси к прессованию и температурно-деформационный режим прессования.

На рис. 4 приведен график зависимости временного сопротивления изгибу от доли конгломератов зерен в структуре материала. При этом средний размер единичной частицы составлял 2–2.5  $\mu\text{m}$ , средний размер конгломерата – 9–10  $\mu\text{m}$ , среднее число частиц в конгломерате – 12–15, т.е. размерность  $D = 1.8\text{--}1.9$ . Поскольку частицы в конгломерате расположены достаточно однородно, размерность фрактала на этом уровне близка к 2. При переходе же на следующий уровень неоднородности (см. рис. 1) число конгломератов внутри одного участка составляет 5–7, а размер участка увеличивается до 30–35  $\mu\text{m}$ , что приводит к уменьшению размерности до значений  $D < 1.5$ . При переходе к более высокому уровню неоднородности фрактальная размерность остается значительно ниже 2.

В результате проведенных исследований установлено, что структура твердых сплавов на основе карбида вольфрама характеризуется наличием иерархической неоднородности, степень проявления которой возрастает при использовании процесса УГВП по сравнению с более длительными равновесными процессами ГИП, ВС, ГВП. Неоднородная иерархическая структура



**Рис. 4.** Зависимость временного сопротивления изгибу сплава ВК15, полученного методом ГВП, от доли конгломератов в структуре

обладает фрактальными свойствами, при этом фрактальная размерность исследованных материалов изменяется в пределах 1.38–2 и служит количественной оценкой неоднородности. Возрастание значения размерности свидетельствует о повышении однородности структуры. Первичным элементом иерархии является конгломерат карбидных частиц, поэтому оценить степень неоднородности можно по размеру и доле конгломератов в структуре. Установлено, что с возрастанием их доли до 20–22% прочностные свойства исследованных материалов снижаются на 35–40%.

1. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография. Стереологический анализ материалов, Металлургия, Москва (1976).
2. К.С. Чернявский, Стереология в металловедении, Металлургия, Москва (1977).
3. И.Н. Чапорова, К.С. Чернявский, Структура спеченных твердых сплавов, Металлургия, Москва (1975).
4. В.С. Иванова, А.С. Баланкис, А.А. Оксогоев, Синергетика и фракталы в материаловедении, Наука, Москва (1994).
5. В.С. Иванова, А.В. Корзинников, Металлы № 1, 103 (2002).
6. В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев, Структурные уровни деформации твердых тел, Наука, Новосибирск (1985).
7. В. Mandelbrot, The Fractals Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, № 4 (1982).
8. М.Ю. Яблоков, Физическая химия № 2, 73 (1999).
9. В.К. Балханов, Введение в теорию фрактального исчисления, Изд-во Бурятского гос. ун-та, Улан-Удэ (2001).
10. Е. Федер, Фракталы, Мир, Москва (1991).
11. В.В. Пашинский, ФТВД **18**, № 1, 101 (2008).

V.V. Pashinsky

## FRACTAL NATURE OF STRUCTURAL NONUNIFORMITY IN SINTERED HARD ALLOYS

Peculiarities of structure of hard alloys on tungsten carbide base were investigated. It is established that hierarchic nonuniformity takes place in the structure. Degree of nonuniformity increases with velocity of shape-forming process. Nonuniform hierarchic structure has fractal properties and for investigated materials the fractal dimension varies in the range 1.38–2. It is the quantitative evaluation of nonuniformity. Dimension value increase is the evidence of uniformity increasing. Conglomerate of carbide particles is the basic element of hierarchy, therefore its size and volume fracture in the structure may be used for evaluation of nonuniformity. It is established that strength properties of investigated materials decrease by 35–40% with conglomerate fracture increase up to 20–22%.

**Fig. 1.** Hierarchic nonuniformity in alloy with 15% binder: *a* – of the first level – basic structure elements (*1* – carbide grains, *2* – binder), *b* – second (····), third (– – –) and fourth (—) levels (rule scale division 10 μm)

**Fig. 2.** Structure of alloy BK15: *a* – nonuniform structure with grain conglomerates (method of hot vacuum pressing (HVP)); *b* – uniform structure having no grain conglomerates (method of hot isostatic pressing)

**Fig. 3.** Hierarchic fractal – the result of figure area subdivision into similar ones of smaller size [10]

**Fig. 4.** Dependence of ultimate bending strength for HVP-alloy BK15 on share of conglomerates in the structure

PACS: 61.43.Hv, 61.43.Gt, 61.46.Df

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: gabelkov@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 6 марта 2008 года

*Исследована эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония, стабилизированного иттрием, при размоле и прессовании с использованием методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении. Как размол, так и прессование приводят к разрушению части агломератов порошка и размещению их фрагментов между целыми. Отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размола (или прессования) к таковому до размола (или прессования) предлагается использовать как критерий степени разрушения агломератов при размоле (или прессовании) порошков. В результате прессования порошков практически не изменяются диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами, а сокращение объема происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений.*

### Введение

Разностороннее применение в химической промышленности, электро- и радиотехнике, в медицине и других отраслях экономики керамических изделий из стабилизированного оксида циркония обеспечено сочетанием высоких физико-механических, теплофизических, электрических, коррозионных и радиационных свойств [1–11]. Последние обеспечивают использование оксида циркония в качестве матриц для изоляции радиоактивных отходов [12,13], матричного топлива [14] и мишеней для трансмутации актиноидов [15] с целью защиты окружающей среды от радиоактивных продуктов ядерной энергетики.

Для успешного решения этих задач целесообразно применение наноразмерных порошков, однако их возможности реализуются далеко не полностью из-за образования агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц. Известно, что полученные методом соосаждения порошки оксида циркония, стабилизирован-

ного оксидом иттрия, имеют три уровня организации: первичная частица → → агрегат → агломерат [11]. Для создания материалов с заданными свойствами и структурой необходимо понимание влияния агломерации порошков на физико-механические характеристики полученной керамики. Важным моментом является изучение эволюции морфологии порошков в результате размол и прессования. В свою очередь, структурная организация наноразмерных порошков (форма, размеры и прочность агломератов, агрегатов и первичных частиц, поровых каналов между ними) определяется условиями совместного осаждения, термического разложения труднорастворимых соединений и последующего синтеза стабилизированного оксида циркония, т.е. всей предысторией получения порошков [1,4,5,7–11].

Размол порошков и прессование из них заготовок, являющиеся основными стадиями технологии изготовления нанокерамики, решающим образом влияют на формирование поровой структуры пористого объекта. Требуется иметь не только качественные, но и количественные критерии для возможности сравнения и оценки степени разрушения агломератов порошка. В свою очередь, параметры поровой структуры пористого объекта в значительной степени определяют необходимые режимы спекания и, в конечном итоге, свойства полученного керамического материала.

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации при размол и прессовании наноразмерных порошков оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

### Методика эксперимента

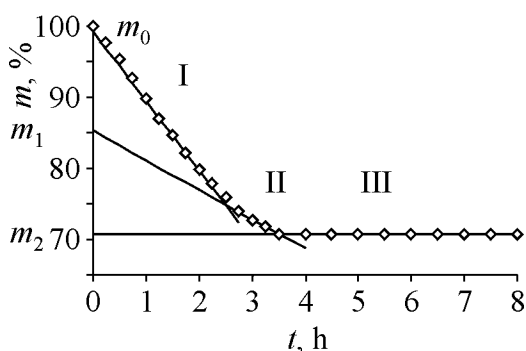
Наноразмерный порошок оксида циркония, стабилизированный 3.6 mass% оксида иттрия, получали методом совместного осаждения гидрооксидов циркония и иттрия из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидрооксидом аммония с последующим синтезом твердого раствора при температуре 600°C в течение 0.5 h [1]. Размол порошка оксида циркония вели в шаровой мельнице стальными шарами в течение 10 h при отношении массы материала к массе шаров, равном 1:20. Пористые порошковые объекты в виде таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 2–5 mm готовили из порошков стабилизированного оксида циркония прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельном давлении 2560 kg/cm<sup>2</sup>.

Объем поровых каналов в порошках оксида циркония до размол, после него и в пористых образцах, полученных прессованием из этих порошков, определяли по удалению из них воды при ее испарении согласно методике [16], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [17] и во время измерения не приводит к разрушению порошков и пористых объектов из них.

Методом водной пикнометрии определяли плотность порошков оксида циркония для последующего расчета закрытой пористости.

### Экспериментальные результаты

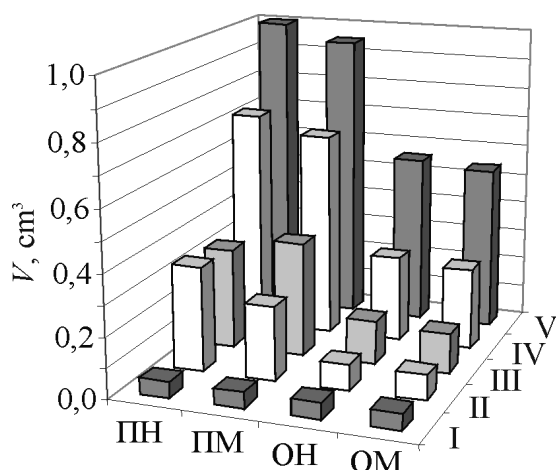
При проведении исследований изучали немолотый и молотый порошки оксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, и полученные из них прессованием пористые порошковые объекты. Насыпная плотность обоих порошков составляла  $1.50 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ . Согласно методике [16] образцы порошков или пористые объекты помещали в лоток, откачивали до вакуума и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «порошок оксида циркония–вода» и «пористый объект из порошка оксида циркония–вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре. Зависимость массы системы «пористый объект из молотого порошка оксида циркония–вода» от времени приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, масса системы с течением времени убывает и через определенный промежуток достигает постоянной величины. Зависимость имеет три линейных участка. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых ( $m_0 - m_1$ ) и ( $m_1 - m_2$ ) численно равны объемам поровых каналов между агломератами и между агрегатами соответственно. Абсциссы точек пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров. Объемы поровых каналов для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.



**Рис. 1.** Зависимость массы системы «пористый объект из молотого порошка оксида циркония–вода» от времени сушки при температуре  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – начальная масса системы;  $(m_0 - m_1)$  и  $(m_1 - m_2)$  – разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агломератами и между агрегатами; I, II и III – первый, второй и третий участки соответственно

Для удобства анализа полученных результатов рассмотрим образец объемом  $1 \text{ cm}^3$  немолотого порошка стабилизированного оксида циркония. Этот объем представляет собой сумму объемов всех совокупностей поровых каналов и твердой фазы. В результате размолы объем твердой фазы не меняется, так как масса остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем порошка. Для возможности сравнения суммарных объемов немолотого и молотого порошков и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов рассматриваем такую же массу молотого порошка, как и немолотого, для обеспечения равенства объемов твердых фаз. Таким образом, получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотых и молотых порошков и полученных из них пористых объектов, так и, что более важно, объемов имеющихся в них сово-





**Рис. 2.** Объемы поровых каналов и закрытых пор в наноразмерных порошках  $Zr(Y)O_2$  и в пористых объектах из них. Объем твердой фазы постоянен и равен  $0.274 \text{ cm}^3$  (на рисунке не приведен). ПН и ПМ – порошки немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованные пористые объекты из немолотого и молотого порошков соответственно; I – закрытые поры; II – каналы между агрегатами; III – каналы между агломератами; IV – все каналы и закрытые поры; V – суммарный объем (объемы твердой фазы, всех поровых каналов и закрытых пор)

кажущуюся плотность первичных частиц, агрегатов и агломератов, равную соответственно  $6.07$ ,  $5.07$  и  $2.48 \text{ g/cm}^3$ , так и их пористость –  $0$ ,  $16.5$  и  $59.2\%$ . Наименьшую плотность и соответственно наибольшую пористость имеют агломераты. Насыпная плотность немолотого порошка после пропитки водой и ее испарения составляет  $1.66 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Учитывая, что насыпная плотность немолотого порошка до пропитки была  $1.5 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ , он имел объем, равный  $1.107 \text{ cm}^3$ , т.е. объем был больше на  $1.107 \text{ cm}^3 - 1.0 \text{ cm}^3 = 0.107 \text{ cm}^3$ . После пропитки водой и ее испарения порошок занимает меньший объем за счет лучшей укладки агломератов, т.е. объем поровых каналов между агломератами до пропитки составлял  $0.329 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.436 \text{ cm}^3$ , а объем порового пространства –  $0.726 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.833 \text{ cm}^3$ .

В результате размол суммарный объем молотого порошка (рис. 2, ПМ) стал несколько меньше ( $0.949 \text{ cm}^3$ ), чем немолотого. Объем твердой фазы не изменился. Хотя объем порового пространства сократился незначительно (до  $0.675 \text{ cm}^3$ ), объем поровых каналов между агломератами увеличился до  $0.377 \text{ cm}^3$ , а между агрегатами уменьшился до  $0.244 \text{ cm}^3$ . Объем закрытых пор не изменился ( $0.054 \text{ cm}^3$ ). Насыпная плотность составила  $1.75 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ .

купностей поровых каналов и закрытых пор. Значения объемов поровых каналов, закрытых пор, твердой фазы и суммарные объемы наноразмерных порошков  $Zr(Y)O_2$  и пористых объектов из них приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность порошка оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, составила  $5.07 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ , закрытая пористость –  $5.4 \pm 0.2\%$ .

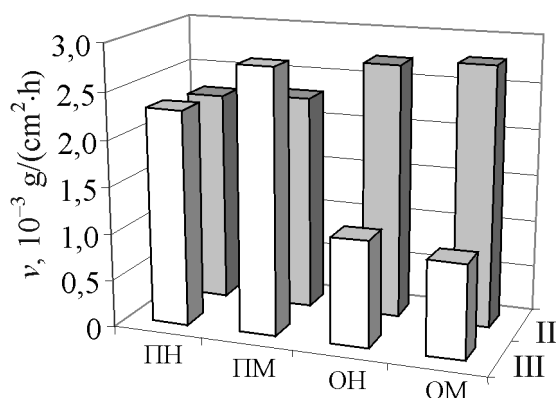
Немолотый наноразмерный порошок стабилизированного оксида циркония (рис. 2, ПН) в  $1 \text{ cm}^3$  содержит  $0.274 \text{ cm}^3$  твердой фазы и  $0.726 \text{ cm}^3$  порового пространства. Последнее состоит из  $0.329 \text{ cm}^3$  поровых каналов между агломератами,  $0.343 \text{ cm}^3$  – между агрегатами внутри агломератов и из  $0.054 \text{ cm}^3$  закрытых пор. С учетом данных по рентгеновской [1] и пикнометрической плотности немолотого порошка можно рассчитать как

Принимая во внимание насыпную плотность немолотого порошка до пропитки водой, получим, что тогда он занимал объем, равный  $1.107 \text{ cm}^3$ . Суммарный объем был больше на  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.949 \text{ cm}^3 = 0.158 \text{ cm}^3$ , объем поровых каналов между агломератами составлял  $0.377 \text{ cm}^3 + 0.158 \text{ cm}^3 = 0.535 \text{ cm}^3$ , а объем порового пространства –  $0.675 \text{ cm}^3 + 0.107 \text{ cm}^3 = 0.782 \text{ cm}^3$ .

Суммарный объем пористого объекта из немолотого порошка оксида циркония (рис. 2, ОН) уменьшился в 2 раза (до  $0.557 \text{ cm}^3$ ) по сравнению с немолотым порошком. При этом значительно (в 2.9 раза) уменьшился объем порового пространства (до  $0.283 \text{ cm}^3$ ). Объем твердой фазы не изменился. Объем поровых каналов между агломератами уменьшился в 3.03 раза (до  $0.144 \text{ cm}^3$ ), а между агрегатами – в 4.04 раза (до  $0.085 \text{ cm}^3$ ). Объем закрытых пор не изменился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равна  $3.0 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Таким образом, в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

В пористом объекте из молотого порошка наблюдаются подобные изменения. Так, суммарный объем (рис. 2, ОМ) уменьшился в 2.05 раза (до  $0.541 \text{ cm}^3$ ). Еще более существенно (в 2.7 раза) сократился объем порового пространства (до  $0.267 \text{ cm}^3$ ). Объем твердой фазы не изменился. Еще значительнее (в 3.72 раза) уменьшился объем поровых каналов между агломератами (до  $0.13 \text{ cm}^3$ ), в то время как между агрегатами – только в 2.94 раза (до  $0.083 \text{ cm}^3$ ). Объем закрытых пор не изменился. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого порошка равна  $3.07 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Сравнение этих результатов для пористых объектов из немолотого и молотого порошков показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.0 и 2.05 раз соответственно), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 2.9 и 2.7 раз соответственно). Объем порового пространства в пористом объекте из немолотого порошка уменьшился в большей степени за счет сокращения объема поровых каналов между агрегатами, а из молотого порошка – за счет уменьшения объема поровых каналов между агломератами и между агрегатами примерно в равной степени. Погрешность измерений объемов поровых каналов, закрытых пор и твердой фазы составила  $0.005\text{--}0.01 \text{ cm}^3$ .

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с  $1 \text{ cm}^2$  открытой поверхности лотков, в которых находились навески пропитанных водой немолотых и молотых наноразмерных порошков оксида циркония и пористых объектов из них, представлены на рис. 3. Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами у немолотого порошка оксида циркония практически равны ( $0.023 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ ). В результате размолота у молотого порошка скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами увеличилась до



**Рис. 3.** Скорость испарения воды из поровых каналов в наноразмерных порошках  $Zr(Y)O_2$  и в пористых объектах из них. Обозначения те же, что на рис. 2

пористого объекта из молотого порошка ( $0.010 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ ), в то время как из поровых каналов между агрегатами их значения отличаются незначительно. Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла  $\pm 0.0005 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ . Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами у молотого порошка оксида циркония по сравнению с немолотым возросла за счет того, что фрагменты разрушившихся агрегатов разместились между целыми, увеличив при этом поперечные сечения каналов. Скорости испарения воды из поровых каналов между агрегатами в пористых объектах из немолотого и молотого порошков по сравнению с таковыми для немолотого и молотого порошков понижаются в 2–2.8 раза за счет значительного уменьшения поперечных сечений поровых каналов, вызванного разрушением большей части агрегатов при прессовании.

Продолжительности испарения воды из поровых каналов порошков и пористых объектов, нормированные на толщину слоя порошка в лотке или толщину пористого объекта, приведены в таблице. У всех порошков и пористых объектов из них нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агрегатами и между агрегатами. Это указывает на то, что в данном ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами для обоих порошков и обоих пористых объектов с точностью измерения попарно равны. Нормированная на толщину продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами молотого порошка ( $14.8 \text{ h/cm}$ ) больше, чем немолотого ( $12.6 \text{ h/cm}$ ). В результате размола диаметр каналов между агрегатами уменьшился за счет того, что фрагменты разрушившихся агрегатов заполнили часть пространства в каналах между целыми. Продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами в пористых объектах, полученных из немолотых и молотых порошков, увеличилась по сравнению с таковой для

$0.028 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ , а между агрегатами – не изменилась. После прессования для пористых объектов из немолотого и молотого порошков скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами значительно уменьшилась (до  $0.010\text{--}0.011 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ ), а из поровых каналов между агрегатами – увеличилась (до  $0.027\text{--}0.028 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ ). Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами для пористого объекта из немолотого порошка несколько больше ( $0.011 \text{ g/(cm}^2\cdot\text{h)}$ ), чем у

Таблица

**Продолжительность испарения воды из поровых каналов, нормированная на толщину слоя порошка или пористого объекта из него**

Стабилизированный оксид циркония	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину $t_n$ , h/cm	
	между агломератами	между агрегатами
ПН	12.6	17.5
ПМ	14.8	17.4
ОН	15.1	20.5
ОМ	16.5	21.5
$*\Delta t_n/t_n$ , %	$\pm 3.5$	$\pm 3.0$

Примечание. \* – относительная погрешность нормированной продолжительности.

этих порошков, что объясняется уменьшением диаметров поровых каналов в результате прессования. Продолжительность испарения воды из поровых каналов между агломератами в пористых объектах, полученных из молотого порошка (16.5 h/cm), больше, чем из немолотого (15.1 h/cm). Это свидетельствует о том, что пористый объект из молотого порошка имеет меньшие диаметры поровых каналов между агломератами.

### Обсуждение

Объем поровых каналов между агломератами немолотого порошка оксида циркония составляет  $0.436 \text{ cm}^3$  (см. рис. 2), а объем агломератов равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами, т.е.  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.436 \text{ cm}^3 = 0.671 \text{ cm}^3$ , что составляет 61% суммарного объема. Это близко к доле объема (62–64%), который занимают гранулы близких диаметров с заметной несферичностью при их плотной укладке [18]. В результате размолы объем поровых каналов между агломератами у молотого порошка увеличился до  $0.484 \text{ cm}^3$  за счет того, что между агломератами находятся их разрушенные фрагменты. В данном случае объем агломератов равен  $1.107 \text{ cm}^3 - 0.484 \text{ cm}^3 = 0.623 \text{ cm}^3$  и составляет 56.2% суммарного объема молотого порошка. Так как объем агломератов в молотом порошке меньше, чем объем гранул близких диаметров с заметной несферичностью, можно утверждать, что часть агломератов разрушена на фрагменты несферической формы. Объем каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился до  $0.244 \text{ cm}^3$ . Для порошка отношение объема поровых каналов между агрегатами внутри агломератов после размолы к таковому до размолы составляет  $0.244/0.343 = 0.71$ , т.е. после размолы осталось 71% объема этих поровых каналов. Значит, объем поровых каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился на 29%. Величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размолы к та-

ковому до размола может служить критерием степени разрушения агломератов  $K_m$  при размоле порошков:

$$K_m = \frac{V_i - V_m}{V_i}, \quad (1)$$

где  $V_i$ ,  $V_m$  – объемы поровых каналов между агрегатами внутри агломератов порошка до и после размола. В нашем случае  $K_m = 0.29$ .

Ранее в статье [1] изучена морфология молотого порошка тетрагонального оксида циркония методом просвечивающей электронной микроскопии. Основная часть порошка представлена большими агломератами эллипсоидальной формы с размерами 1.5–2  $\mu\text{m}$ , меньшая часть – агломератами средних (0.5–1  $\mu\text{m}$ ) размеров в основном неправильной формы. Агломераты состоят из агрегатов с размерами 30–60 nm. Агрегаты имеют округлую или неправильную форму и состоят из одного или нескольких кристаллов размерами  $28 \pm 3$  nm. Диаметры поровых каналов между агломератами равны 230–550 nm, а между агрегатами – 30–70 nm. Агломераты неправильной формы получены разрушением целых во время размола.

В результате прессования немолотого и молотого порошков объем поровых каналов между агломератами значительно уменьшился (рис. 2, ОН и ОМ) и составляет  $0.144 \text{ cm}^3 / 0.557 \text{ cm}^3 = 0.258$ , т.е. 25.8% и  $0.13 \text{ cm}^3 / 0.541 \text{ cm}^3 = 0.24$ , т.е. 24% суммарного объема соответственно. А объем агломератов и их фрагментов в пористом объекте из немолотого порошка равен 100% – 25.8% = 74.2%, а из молотого – 100% – 24% = 76% (рис. 2, ОН и ОМ). Известно, что совокупность гранул с заметной несферичностью одного и двух узких интервалов диаметров (одно- и двухфракционные системы) при их плотной укладке занимает 62–64% и 85% суммарного объема соответственно [18]. Исходя из этого, можно считать, что пористые объекты из немолотого и молотого порошков представляют собой, как минимум, двухфракционные системы, первая из которых – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты. Учитывая, что объем агломератов и их фрагментов составляет 74–76%, можно утверждать, что доля второй и последующих фракций (фрагментов агломератов) не оптимальна, а форма – далека от сферической.

Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах в результате прессования немолотого и молотого порошков существенно уменьшился (рис. 2, ОН и ОМ) и составляет  $0.085 \text{ cm}^3 / 0.343 \text{ cm}^3 = 0.248$ , т.е. 24.8% и  $0.083 \text{ cm}^3 / 0.343 \text{ cm}^3 = 0.242$ , т.е. 24.2% от объема агрегатов в немолотом и молотом порошках соответственно. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился соответственно на 75.2 и 75.8%, т.е. практически в 4 раза. Сравнивая доли объемов между агрегатами в агломератах в пористых объектах из немолотого и молотого порошков, можно оценить вклад прессования и суммарный вклад размола и прессования в разрушение агломератов. Определяющий вклад (24.2%) вносит прессование. Совместное влияние размола и прессования (24.8%) незначительно больше, чем влияние

прессования. Величина отношения разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах в пористом объекте и в порошке к таковому объему в порошке может служить критерием степени разрушения агломератов  $K_p$  при прессовании:

$$K_p = \frac{V_i - V_p}{V_i}, \quad (2)$$

где  $V_i$ ,  $V_p$  – объемы поровых каналов между агрегатами внутри агломератов соответственно порошка и пористого объекта. Критерий степени разрушения агломератов при прессовании равен 0.752 и 0.758 для немолотых и молотых порошков соответственно.

Поскольку в результате прессования часть агломератов не была разрушена, диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах остались прежними, и нормированные продолжительности испарения воды из них не должны измениться. Однако из анализа данных таблицы видно, что отношение нормированных продолжительностей испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах пористых объектов к соответствующим значениям для порошков равно 1.22. Это дает повод предполагать, что диаметры поровых каналов между агрегатами в уцелевших агломератах уменьшились в 1.22 раза. В действительности этого не случилось. Изменились условия испарения воды из поровых каналов пористых объектов по сравнению с порошками. Причиной этого является различная теплопроводность пористых объектов и порошков ввиду изменившегося соотношения объема порового пространства к объему твердой фазы. Поэтому для корректного сравнения нормированных продолжительностей испарения воды для пористых объектов с таковыми для порошков первые необходимо разделить на 1.22. Их значения с точностью измерений совпадают не только для поровых каналов между агрегатами в агломератах, но и для поровых каналов между агломератами. Это свидетельствует о том, что диаметры наиболее узких сечений в поровых каналах пористых объектов и соответствующих порошков в результате прессования практически не изменились.

Значения скоростей испарения воды в поровых каналах между агрегатами в пористых объектах (рис. 3) составляют 0.010–0.0011 г/(см<sup>2</sup>·h), что в 2.1–2.3 раза меньше, чем между агломератами в немолотом порошке. Если считать, что в результате прессования и разрушения агломератов количество поровых каналов между ними, как минимум, не уменьшилось, то понижение значений скоростей испарения воды из них обусловлено уменьшением среднего эффективного диаметра не менее чем в 1.45–1.5 раза.

Из приведенных рассуждений вытекает, что поровые каналы между агломератами в результате прессования претерпевают следующие изменения: диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами практически не изменяются; сокращение объема поровых каналов происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их

широких сечений. Это уменьшение обеспечивается за счет заполнения части объема широких сечений поровых каналов фрагментами разрушившихся агломератов.

Авторы [5] приводят данные ртутной порометрии порошков оксида циркония с насыпным весом ( $1.48 \text{ g/cm}^3$ ), близким к нашим результатам. По их данным, объем поровых каналов между агломератами равен  $0.499 \text{ cm}^3$  (в  $1 \text{ cm}^3$  порошка), следовательно, агломераты занимают  $0.501 \text{ cm}^3$ , т.е. 50.3% суммарного объема. Это указывает на то, что укладка агломератов намного менее плотная, чем у гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах составляет  $0.258 \text{ cm}^3$ , что существенно меньше, чем у наших порошков ( $0.343 \text{ cm}^3$ , см. рис. 1). Порошок авторов [5] имеет более плотные агрегаты и менее плотную укладку агломератов. По-видимому, более плотные агрегаты и приводят к меньшей ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ), чем у нас ( $3.0 \text{ g/cm}^3$ ), кажущейся плотности пористого объекта, полученного из порошков прессованием при удельном давлении  $2760 \text{ kg/cm}^2$ . При близких к нашим значениям объемов твердой фазы ( $0.243 \text{ cm}^3$ ) и поровых каналов между агломератами ( $0.128 \text{ cm}^3$ ) пористый объект указанных авторов имеет значительно больший объем поровых каналов между агрегатами ( $0.199 \text{ cm}^3$ ) по сравнению с таковым в нашем порошке, составляющим  $0.083 \text{ cm}^3$ .

Отнормировав значения удельных объемов поровых каналов [5] на объем твердой фазы порошка, как ранее было сделано относительно наших порошков, находим значение отношения объемов поровых каналов между агрегатами в пористом объекте к таковым в порошке, равное 0.77, т.е. 77% объема этих поровых каналов осталось после прессования. Объем поровых каналов между агрегатами уменьшился на 23%. Таким образом, критерий степени разрушения агломератов при прессовании равен 0.23. В пористом объекте, полученном прессованием из нашего порошка, этот критерий равен 0.75, т.е. больше в 3.26 раза. Поэтому пористый объект из нашего порошка, спрессованный при близких значениях давления прессования, имеет большую кажущуюся плотность ( $3.0 \text{ g/cm}^3$ ), чем у авторов [5] ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ).

Идеализированное рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре позволяет выделить три стадии: I – перегруппировка и проскальзывание агломератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [8]. Однако в экспериментальных исследованиях не все стадии удается наблюдать. Стадия перегруппировки экспериментально подтверждена авторами [3,6,10], а стадия разрушения агломератов – исследователями [3,5–7]. В данной работе стадия перегруппировки агломератов наблюдается при уменьшении суммарного объема порошка, вызванного более плотной укладкой агломератов в водной среде. Стадия разрушения агломератов отмечается при прессовании пористого объекта по уменьшению объема поровых каналов между агрегатами в агломератах. При исследовании поведения порошков оксида циркония при прессовании автор

[9] обнаружил деформационное поведение не отдельных частиц, а всей системы в целом, которое происходит по механизму проскальзывания групп частиц без потери связи между ними.

### Выводы

Как размол, так и прессование приводят к разрушению части агломератов порошка и размещению их фрагментов между целыми. В результате размол объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшается на 29%, в результате прессования – на 75.2%, т.е. в 4 раза. Разрушение агломератов при прессовании значительно больше, чем при размоле. Размол приводит к увеличению объема поровых каналов между агломератами порошка на 14%, а прессование – к уменьшению объема таких поровых каналов в пористом объекте на 56.2%.

Отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах порошка до и после размол к таковому до размол предлагается использовать как критерий степени разрушения агломератов при размоле порошков. В свою очередь, как критерий степени разрушения агломератов при прессовании может быть использовано отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах до и после прессования к таковому до него.

В результате прессования порошков практически не изменяются диаметры узких сечений поровых каналов между агломератами, а сокращение объема происходит практически полностью за счет уменьшения объема и соответственно диаметров их широких сечений. При этом часть объема широких сечений поровых каналов заполняется фрагментами разрушившихся агломератов.

Прессование немолотого порошка позволяет перевести однофракционную систему, состоящую из агломератов, в, как минимум, двухфракционную систему (первая фракция – агломераты, вторая и последующие – их фрагменты). Пористый объект, спрессованный при удельном давлении  $2560 \text{ kg/cm}^2$ , имеет не оптимальную долю второй и последующих фракций и далекую от сферической форму фрагментов агломератов.

1. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андриевская, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, М.А. Одейчук, Ф.В. Белкин, *Functional materials* № 2, 187 (2007).
2. И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константиновна, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова, *Конструкции из композ. материалов* **1**, 14 (2007).
3. Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, З.А. Зайцева, В.М. Верещака, В.П. Редько, А.А. Чеховский, *Порошковая металлургия* № 7/8, 45 (2007).
4. К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Пащикова, А.Г. Белоус, С.Д. Несин, *Неорган. материалы* **43**, 307 (2007).
5. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, *Огнеупоры и техн. керамика* № 9, 12 (1989).



6. *M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand*, J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 759 (1995).
7. *R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao*, Ceram. Inter. **22**, № 2, 123 (1996).
8. *J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier*, Mat. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
9. *Т.Е. Константинова*, Межд. конф. «Наноразмерные системы. Строение–свойства–технологии. НАНСИС-2007», 21–23 ноября 2007 г., Киев, Украина, с. 14.
10. *Т.Е. Константинова, О.А. Горбань, А.С. Дорошкевич, В.В. Токий, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова*, Межд. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы. MMS-2005», 26 фев.–1 мар. 2005 г., Киев, Украина, т. II, с. 667.
11. *C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij*, J. Eur. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
12. *В.М. Ажажа, В.А. Белоус, С.В. Габелков, Е.Д. Джур, Ю.А. Крикун, В.В. Левенец, Г.В. Лисиченко, И.М. Неклюдов, С.Ю. Саенко, Р.В. Тарасов, Б.А. Шуляев, Б.М. Широков, А.В. Щур*, Ядерная энергетика. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, Наукова думка, Киев (2006).
13. *M. Streit, W. Wiesenack, T. Trverberg, Ch. Hellwing, B.C. Oberlander*, J. Nuc. Mater. **352**, 349 (2006).
14. *E.A. Schneider, M.R. Deinert, S.T. Herring, K.B. Cady*, J. Nuc. Mater. **361**, 41 (2007).
15. *Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez, R.J.M. Koninds, F. Desmouliere, L. Donnet*, J. Nuc. Mater. **320**, 11 (2003).
16. *С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев*, Огнеупоры и техн. керамика № 12, 41 (2006).
17. *А.Г. Косторнов*, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
18. *R.K. McGeary*, J. Am. Ceram. Soc. **44**, 513 (1961).

*S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, L.M. Litvinenko*

## EVOLUTION OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF ZIRCONIA NANOSIZE POWDER AT MILLING AND COMPACTION

Evolution of structural organization of nanosize powder of yttrium-stabilized zirconia at milling and compaction with use of method, which allows determining volume of pore channels by evacuation of water at its evaporation, has been investigated. Both milling and pressing result in destruction of a part of powder agglomerates and placement of their fragments between the intact ones. The ratio of difference in volumes of pore channels between aggregates in powder agglomerates before and after milling (or compaction) to that before milling (or compaction) is suggested for using as a criterion of the degree of agglomerates destruction at milling (or compaction) the powders. Diameters of narrow cross-sections of pore channels between agglomerates practically don't change, and their volume reduces practically completely with decrease in volume, and, accordingly, diameters of their wide cross-sections as a result of powder compaction.

**Fig. 1.** Dependence of mass of system «porous object from milled zirconia powder–water» on drying time at temperature  $40 \pm 3^\circ\text{C}$ :  $m_0$  – initial mass of the system;  $(m_0 - m_1)$

and  $(m_1 - m_2)$  – differences of masses numerically equal to volumes of pore channels between agglomerates and between aggregates; I, II and III – the first, second and third sections accordingly

**Fig. 2.** Volumes of pore channels and closed pores in nanosize powders  $\text{Zr(Y)O}_2$  and in porous objects from them. Solid-phase volume is constant and equal to  $0.274 \text{ cm}^3$  (in the figure it is not given). PN and PM – powder not milled and milled; ON and OM – pressed porous object from not milled and milled powder, accordingly; I – closed pores; II – channels between aggregates; III – channels between agglomerates; IV – all channels and closed pores; V – total volume (volumes of a solid phase, all pore channels and closed pores)

**Fig. 3.** Rate of water evaporation from pore channels in nanosize powders  $\text{Zr(Y)O}_2$  and in porous objects from them. The designation is the same as in Fig. 2

PACS: 61.72.-y

Е.Г. Пашинская

## МОДЕЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СО СДВИГОМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2008 года

*Рассмотрен вопрос зернограничного проскальзывания (ЗПП) в деформированных металлических субмикроструктурных (СМК) материалах, полученных с применением комбинированной пластической деформации со сдвигом (КПДС). Показано, что при малых размерах зерен может реализоваться механизм ротационной неустойчивости, приводящий к быстрой эволюции границ и росту угла их разориентации в процессе КПДС.*

Пластическая деформация оказывает существенное влияние на микроструктуру и свойства материалов. Однако материалы, подвергнутые деформации традиционными методами, обычно обладают пониженной пластичностью. Это является причиной роста интереса к развитию методов КПДС, позволяющих формировать СМК-структуры с новыми физическими и механическими свойствами.

Хорошо известно, что медь в крупнокристаллическом состоянии имеет предел текучести всего 250 МПа. Это позволяет проводить прокатку до степени деформации 400%. В СМК-состоянии после кручения в наковальнях Бриджмена указанные характеристики составляют 600 МПа и 5000% соответственно [1,2]. КПДС может привести к проявлению в металлах и сплавах микроструктурных особенностей и свойств, отличающихся от тех, которые выявляются при использовании традиционных методов обработки. Полученные особенности структуры определяют одновременно высокие характеристики прочности и пластичности материала непосредственно после деформации и приводят к значительному ресурсу пластичности при последующем деформировании. Необычное механическое поведение, обнаруженное в некоторых металлах, подвергнутых КПДС, свидетельствует о принципиальных изменениях механизма деформации после образования СМК-структуры. Именно поэтому материа-

лы в СМК-состоянии способны выдерживать значительные величины пластической деформации до разрушения.

Принято считать, что в деформированных материалах движение дислокаций приводит к формоизменению кристалла в результате трансляционных сдвигов [3,4], обуславливая упругое искажение решетки. В результате релаксации внутренних напряжений за счет макроскопических деформаций, распространяющихся на значительный объем кристаллитов, может происходить изгиб и ротация кристалла. Современные представления о мезоскопических процессах в структурообразовании при пластической деформации [5,6] рассматривают роль изгибной моды в ходе фрагментации как предшествующей ротационной. Высокая плотность дислокаций приводит к локальным изгибам кристаллических плоскостей и предопределяет размер будущих фрагментов. Снятие напряжений и образование тонких границ фрагментов практически означает переход к ротационной моде (поворотам на дискретные углы).

При развитой КПДС такой переход происходит быстрее, чем при других видах пластической деформации. Это обеспечивается вкладом плоскостей скольжения, обычно не задействованных в процессе пластической деформации, что приводит к интенсифицированному движению дефектов. За его счет осуществляется быстрый сток дефектов в границы зерен, способствуя созданию фасеток в границах, увеличивая их толщину и угол разориентации.

В СМК-металлах затрудняется зарождение и перемещение дислокаций, что приводит к увеличению прочности. Если размеры границ зерен в поликристалле окажутся меньше, чем характерные размеры источников дислокаций, то дислокационные механизмы пластичности могут быть заблокированы. Наличие мелких зерен может способствовать развитию других деформационных механизмов, например ЗГП.

Исследованиями [7–9] показано, что в случае формирования СМК-структур методами КПДС этот специфический механизм деформации вносит значительный вклад. Иными словами, в процессе КПДС в некоторых условиях может реализоваться ЗГП, обычно фиксируемое в работах по изучению эффекта высокотемпературной сверхпластичности [10,11]. Считается, что для достижения сверхпластичности в материалах на основе металлов основным требованием является получение структуры, состоящей из очень мелких зерен. Точный механизм ЗГП при сверхпластичности остается спорным вопросом. Авторы работ [12–17] обращают внимание на то, что ЗГП обеспечивается посредством кооперативного действия ряда зерен, следующих по направлению максимального напряжения при сдвиге. Рассмотрим этот фактор более подробно.

Известно [18], что основной причиной разрушения твердых тел является накопление в них в процессе пластической деформации внутренних напряжений. Существует несколько каналов релаксации напряжений в кристаллитах. Например, формирование и эволюция дефектной структуры, приводя-

щей к росту напряжений, появлению пор и микротрещин, которые, разрастаясь до макротрещин, приводят материал к разрушению. Другим каналом диссипации энергии может служить инволюционный путь – развитие процессов динамических возврата, полигонизации и рекристаллизации. Третий канал диссипации может обеспечить способность деформированных СМК-структур активно изменять форму кристаллитов и разворачиваться под действием внутренних напряжений. Последние, закручивая и изгибая кристалл, будут тем самым ослабляться. В СМК-материалах осуществляется перераспределение локальных высоких внутренних напряжений от отдельных зерен на значительно больший объем, который охватывает области кристалла характерных размеров (100–10000 зерен).

В настоящей работе ставится цель показать возможность развития ЗГП при холодной деформации методами КПДС. Для СМК-материалов характерным является то, что изменения прочностных свойств описываются кривыми насыщения при повышении степени деформации. Выявлено также отсутствие существенного деформационного упрочнения во время дальнейшей холодной деформации металлов, обработанных методами КПДС [7,8,17,20]. Полученные экспериментальные данные позволяют полагать, что повышенная пластичность металлов связана с развитием процессов ЗГП.

В условиях КПДС существует возможность частичной релаксации внутренних напряжений путем осевого закручивания зерна и/или комплекса зерен. Проведем оценку напряжений при приложении к кристаллу внешнего крутящего момента и проанализируем, как это может отразиться на развитии кооперативного ЗГП. При таком нагружении в кристалле возникают напряжения, вызывающие вход в него дислокаций. Введенные дислокации создают изгиб и кручение, чем снижают напряжения от внешнего момента. При комбинированном нагружении с кручением возникают два вопроса: дислокации какого знака входят в кристалл, и какой знак будет иметь кручение, создаваемое ими, по сравнению с приложенным внешним моментом?

Необходимо отметить, что в настоящее время в такой постановке задачи не решены, но в работе [19] рассмотрены аналогичные вопросы по отношению к нитевидным кристаллам. Хорошо известно, что последние имеют в поперечном сечении размеры менее 1  $\mu\text{m}$  и являются, в некотором смысле, аналогом, модельным материалом для СМК-материалов [20]. Для нитевидных кристаллов отношение объема свободной поверхности к внутреннему объему кристалла составляет примерно 50 на 50%, к тому же эти кристаллы характеризуются совершенством внутреннего объема. Для СМК-материалов характерно такое же соотношение объемной доли зернограницной поверхности и объема зерна. К тому же часто такие мелкие зерна отличаются малой плотностью дефектов. В связи с этим для модельной ситуации можно представить СМК-материал как упаковку разориентированных нитевидных кристаллов. Применим математический аппарат, разработанный [14,19,21] для нитевидных кристаллов, к анализу СМК-материалов, подвергнутых КПДС.

Напряженное состояние, возникающее в кристалле при кручении, способствует зарождению в нем дислокаций, причем максимальные сдвиговые напряжения соответствуют внешнему контуру сечения кристалла. При воздействии на кристалл крутящего момента согласно [19] можно записать

$$\Omega_M \Omega_D > 0, \quad (1)$$

где  $\Omega_M$ ,  $\Omega_D$  – углы, создаваемые соответственно внешним моментом и дислокацией;  $\Omega_M$  и  $\Omega_D$  имеют один и тот же знак. Это означает, что зарождающаяся дислокация вызывает кручение в ту же сторону, что и кручение от внешнего момента сил. При этом согласно [19] образуются такие дислокации, что компоненты их тензора плотности, формирующие  $k_{zz}$ -компоненту тензора кривизны Ная, имеют один и тот же знак во всем кристалле. Подобные дислокации не смогут проходить в глубь кристалла, поскольку вызываемое ими кручение будет тогда менять знак, следовательно, они должны скапливаться у поверхности кристалла. Но при смене направления внешнего кручения за их счет обеспечивается активная аннигиляция дислокаций.

Произведем оценку величины угла кручения. Дж. Эшелби [22] показал, что наличие аксиальных винтовых дислокаций в тонком стержне приводит к появлению в нем необычного потенциального рельефа за счет закручивания на определенный угол, обусловленного взаимодействием упругих полей дислокаций с поверхностью.

Исходя из [18], можно получить следующее соотношение:

$$\Omega = \frac{Nb}{18dl_p} = \frac{\pi}{36} \rho b, \quad (2)$$

где  $\Omega$  – угол кручения на единицу длины  $l_p$  кристаллита;  $N$  – количество дислокаций;  $b$  – модуль вектора Бюргерса;  $d$  – диаметр кристалла;  $\rho$  – плотность дислокаций.

В работе [19] получено, что с точностью до знака угол упругого кручения  $\Omega$  для аксиальных винтовых дислокаций и дислокаций, линия которых перпендикулярна оси кристалла, выражается в виде

$$\Omega = \frac{\rho b}{2}. \quad (3)$$

Как видно, формулы (2) и (3) совпадают с точностью до постоянного множителя. Из этих формул можно получить для минимально определяемого угла  $\varphi = 1'$  при длине кристалла  $l_p = 10^{-3}$  м, диаметре  $d = 20 \cdot 10^{-6}$  м и  $b = 3.84 \cdot 10^{-10}$  м значение  $N$ , лежащее в пределах 10–100. Такое количество дислокаций может испускаться одним источником в одиночную плоскость скольжения [22]. Проведенные оценки позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемое в [19] макроскопическое кручение, которое на 2–4 порядка превышает угол  $\varphi$ , должно быть вызвано соответствующим количеством дислокаций. При этом дислокации, приводящие к однонаправленному кручению, должны иметь один знак для винтовой компоненты.

Формирование большого количества избыточных дислокаций одного знака, очевидно, невозможно объяснить статистическими флуктуациями в условиях равновероятного зарождения дислокаций разных знаков в кристалле, ориентированном под множественное скольжение. Отсюда следует, что характер процесса накопления дислокаций одного знака является стимулированным и автокаталитическим. Пусть в процессе пластической деформации в СМК-материале появилась некоторая дислокационная неоднородность, вызвавшая относительно небольшое упругое закручивание. Как следует из результатов [19], даже при равном нулю суммарном векторе Бюргерса всех дислокаций угол кручения не обязательно должен быть равен нулю:

$$\Omega = \frac{b}{\pi R^2} \left( 1 - \frac{\xi}{R^2} \right), \quad (4)$$

где  $R$  – радиус кристалла;  $\xi$  – расстояние от дислокации до центра сечения.

С другой стороны,

$$\Omega = \frac{4\mu}{C} \int \chi \overline{k_{zz}} df, \quad (5)$$

где  $\mu$  – модуль сдвига;  $C = 4\mu \int \chi df$  – крутильная жесткость кристалла;  $\chi$  – функция кручения Прандтля;  $\overline{k_{zz}}$  – осевая компонента тензора Ная, усредненная по элементам длины кристалла;  $df$  – элемент площади сечения кристалла.

Как видно из выражений (4) и (5), угол кручения существенно зависит от расположения дислокаций в кристалле. Наибольший вклад в кручение вносят те дислокации, которые расположены ближе к середине поперечного сечения кристаллита. Следовательно, даже при одинаковом числе дислокаций с противоположными знаками винтовой компоненты в случае асимметричного расположения их относительно центра сечения кристаллита угол кручения будет отличен от нуля. Таким образом, вследствие небольшой дислокационной неоднородности кристаллит претерпевает слабое закручивание, что означает появление в нем напряжений кручения. Как следует из рассмотренного выше механизма кручения, напряжения эти направлены таким образом, что будут облегчать зарождение и заход в кристаллит дислокаций того же знака, что и дислокации, вызвавшие первоначальное закручивание. Это приводит к развитию автокаталитического процесса увеличения угла разориентировки границ, совмещенному с активным стоком дефектов из поля зерна на границу. В результате формируются мелкие зерна с малым количеством дефектов в их теле.

Необходимо подчеркнуть, что напряжения кручения, сопутствующие пластической деформации растяжением или сжатием, определяют выбор знака вновь образующихся дислокаций в условиях множественного скольжения.

Рассмотренный выше механизм ЗГП, вскрывая природу сил, ответственных за его проявление, вместе с тем отвечает на вопрос о структурном уров-

не, на котором реализуется ротационная неустойчивость. Очевидно, что такое кручение реализуется только в случае локализации деформации преимущественно в одном месте. Анализ формул (4) и (5) показывает, что ротационная неустойчивость в наиболее чистом виде проявляется в ограниченных по размерам деформируемых объемах. При увеличении поперечных размеров зерен происходит быстрое уменьшение угла закручивания  $\Omega$  и напряжений кручения. В результате величина этих напряжений может оказаться недостаточной для того, чтобы обеспечить зарождение дислокаций только с одним знаком винтовой компоненты. Таким образом, размер кристаллитов является определяющим фактором при реализации ротационной неустойчивости.

**Выводы.** Показано, что зернограничное проскальзывание может обеспечиваться механизмом ротационной неустойчивости, который реализуется при очень малых размерах зерен. Вследствие дислокационной неоднородности кристаллит претерпевает слабое закручивание, обеспечивающее появление в нем напряжений кручения. Их направление облегчает зарождение и вход в кристаллит дислокаций того же знака, что и дислокации, вызвавшие первоначальное закручивание.

Таким образом, при продолжающейся деформации ЗГП приобретает характер автокаталитического. Именно этот процесс лежит в основе аномально быстрого формирования новых границ зерен и их эволюции во время комбинированной деформации с кручением (сдвигом), которая приводит к увеличению угла разориентации. Рост размера зерен вызывает резкое уменьшение угла закручивания напряжений кручения, вследствие чего вклад ЗГП становится меньше.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **88**, № 1, 50 (1999).
2. А.И. Гусев, УФН **168**, 55 (1998).
3. Дж. Хирт, Н. Лоте, Теория дислокаций, Атомиздат, Москва (1972).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
5. Т.Е. Константинова, Мезоструктура деформированных сплавов, ДонФТИ НАНУ, Донецк (1997).
6. Т.Е. Константинова, ФТВД **8**, № 4, 85 (1998).
7. А.А. Кориунов, Ф.У. Еникеев, М.И. Мазурский, Металлы № 3, 121 (1994).
8. Р.З. Валиев, Р.К. Исламгалиев, Н.Ф. Юнусова, МТМ № 2, 21 (2006).
9. F.Z. Utyashev, B.P. Bewlay, M.F.X. Giliotti, O.A. Kaibyshev, Material and Design **21**, 287 (2000).
10. О.А. Кайбышев, В.А. Валитов, Ш.Х. Мухтаров, Б.П. Бьюлей, М.Ф.Х. Джиглиотти, Тр. Междунар. научной конф. «Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов», посвященной 15-летию ИПСМ РАН, Гилем, Уфа (2000), с. 124–129.
11. F.Z. Utyashev, F.U. Enikeev, V.V. Latysh, E.N. Petrov, V.A. Valitov, in: Proc. NATO Advances Research Workshop «Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation», Series 3. High Technology **80**, 73 (2000).



12. *О.А. Кайбышев*, Научные основы, достижения и перспективы сверхпластической деформации, Гилем, Уфа (2000).
13. *Г.Б. Строганов, О.А. Кайбышев, О.Х. Фаткуллин*, Сверхпластичность при обработке материалов давлением, ОНТИ МАТИ, Москва (2000).
14. *В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин*, ФММ **51**, 650 (1981).
15. *В.С. Иванова, А.В. Корзников*, Металлы № 1, 103 (2002).
16. *R.R. Mulyukov, M.D. Starostenkov*, Acta Metallurgica Sinica (English Letters) **13**, 301 (2000).
17. *М.М. Мышляев, С.Ю. Миронов*, ФТТ **44**, 711 (2002).
18. *В.И. Владимиров*, Физическая природа разрушения металлов, Металлургия, Москва (1984).
19. *А.М. Беликов, А.И. Дрожжин, А.М. Рошупкин*, Пластическая деформация нитевидных кристаллов, Изд-во ВГУ, Воронеж (1991).
20. *Н.И. Носкова, А.В. Корзников, С.Р. Идрисова*, ФММ **89**, № 4, 103 (2000).
21. *В.С. Постников, А.М. Беликов, А.Т. Косилов*, в кн.: Физические процессы пластической деформации при низких температурах, Наукова думка, Киев (1974), с. 120–124.
22. *Дж. Эшелби*, Континуальная теория дислокаций, Мир, Москва (1963).

*E.G. Pashinskaya*

#### MODEL OF GRAIN-BOUNDARY SLIP UNDER COMBINED PLASTIC DEFORMATION WITH SHEAR

Problem of grain-boundary slip (GBS) in deformed metallic submicrocrystalline (SMC) materials obtained using combined plastic deformation with shear is considered. It is shown that the rotation instability mechanism results in quick evolution of the boundaries and reorientation thereof during the combined plastic deformation with shear.

PACS: 81.40.Lm, 81.40.Pq

В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, И.М. Коваленко

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СИЛОВОГО РЕЖИМА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ЗАГОТОВОК

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 25 марта 2008 года

*Предложен метод прогнозирования силового режима процесса равноканального углового прессования (РКУП). Оценка контактного трения осуществляется по закону Зибеля. Сопоставлены теоретическая и экспериментальная зависимости давления прессования от перемещения пресс-штемпеля.*

Разработка методов интенсивной пластической деформации (ИПД) остается актуальным направлением исследований, одной из главных целей которых является создание пригодных для промышленного применения технологий производства материалов с наноструктурой либо субмикроструктурой, отличающихся повышенным уровнем свойств.

Одним из наиболее перспективных методов ИПД является РКУП [1]. Метод широко используется при исследовании изменений структуры и свойств металлов и сплавов в результате ИПД. Достоинством метода является возможность формирования наноструктурного состояния материалов в объемных образцах, причем обеспечивается достаточно однородное распределение параметров структуры и свойств по их объему. В то же время высокий уровень давлений РКУП ограничивает возможности обработки прочных материалов. Силы трения заготовки о стенки рабочего канала являются причиной значительного повышения давления прессования с увеличением длины заготовок. Этот недостаток преодолевается при использовании разрабатываемого нами метода угловой гидроэкструзии (УГЭ), согласно которому заготовка выдавливается из рабочего канала через угловую матрицу жидкостью, сжатой до высокого давления [2].

Научный и практический интерес представляют результаты исследований контактного трения в процессах РКУП и УГЭ, разработка расчетных соотношений для определения напряжений трения и рабочего давления. В [1] представлены результаты аналитического исследования напряженно-деформированного состояния материала при РКУП, распределения давлений в рабочем канале, при этом давление определяется с использованием закона Амонто-

на–Кулона. В работах [3–5] показано, что учет элементарных сил трения путем осреднения коэффициента трения по нормальному давлению целесообразно вести в процессах с малыми гидростатическими давлениями. В этих условиях не возникает возможности получения расчетных значений напряжения трения, превышающих максимальное значение напряжения сдвига  $k$ . При больших гидростатических давлениях учет элементарных сил трения целесообразно вести путем осреднения напряжений трения, используя закон Зибеля. Такая необходимость может иметь место при РКУП длинномерных заготовок и высоком уровне контактного трения в рабочем канале.

В данной работе предложены выражения для давления РКУП с использованием коэффициентов пластического трения. При этом учитывается упрочнение материала и рассматривается изменение давления РКУП по ходу процесса. Предложены соотношения для пересчета значения коэффициента пластического трения по величине коэффициента кулоновского трения применительно к условиям процесса. Приведены результаты экспериментальной проверки предложенных формул.

### Силовой режим процесса в начальной стадии

При анализе напряженно-деформированного состояния заготовки в процессе РКУП [1] принято, что на нижней стенке выходного канала действуют нормированные на площадь поперечного сечения канала нормальная сила  $F_N$  и сила трения  $\mu F_N$  (рис. 1). Тогда абсолютное значение силы трения металла в выходном канале

$$Q = \mu F_N S, \quad (1)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения канала.

Эта же сила может быть выражена с использованием коэффициента пластического трения в выходном канале  $m_2$  в виде

$$Q = m_2 k S_c, \quad (2)$$

где  $S_c$  – площадь контакта заготовки с поверхностью выходного канала. Приравнявая представленные выражения силы трения, получаем соотношение коэффициентов трения в виде

$$\mu = m_2 \frac{k S_c}{F_N S}. \quad (3)$$

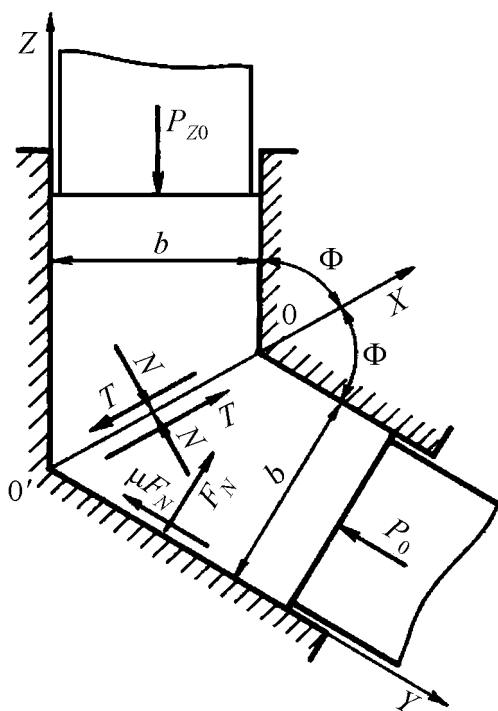


Рис. 1. Схема действия сил на заготовку и инструмент при РКУП [1]

Площадь контакта заготовки с инструментом в выходном канале выражается как

$$S_c = Sn = G\Delta z, \quad (4)$$

где  $n$  – показатель соотношения площадей  $S_c$  и  $S$ ,  $G$  – периметр канала,  $\Delta z$  – величина смещения верхнего торца заготовки. Тогда из (3) и (4) имеем

$$\mu = m_2 \frac{kn}{F_N}, \quad (5)$$

где  $n = 4\Delta\bar{z}$ ,  $\Delta\bar{z}$  – относительная величина смещения верхнего торца заготовки ( $\Delta\bar{z} = \Delta z / D$  для канала круглого сечения и  $\Delta\bar{z} = \Delta z / B$  – для канала квадратного сечения,  $D$  – диаметр,  $B$  – сторона квадрата рабочего канала).

Учитывая [1], что

$$F_N = k + p \operatorname{ctg} \Phi,$$

получаем

$$\mu = m_2 \frac{kn}{k + p \operatorname{ctg} \Phi}, \quad (6)$$

где  $p$  – гидростатическое давление на линии сдвига.

Из выражения для гидростатического давления на линии сдвига [1]

$$p = \frac{p_0 + k(\mu + \operatorname{ctg} \Phi)}{1 - \mu \operatorname{ctg} \Phi} \quad (7)$$

(где  $p_0$  – противодействие) следует, что

$$\mu = \frac{p - p_0 - k \operatorname{ctg} \Phi}{k + p \operatorname{ctg} \Phi}. \quad (8)$$

Тогда из (6), (8) и выражения для осевого давления в нижней части рабочего канала [1]:

$$p_{Z_0} = p + k \operatorname{ctg} \Phi \quad (9)$$

получаем его выражение с использованием коэффициента пластического трения в виде

$$p_{Z_0} = p_0 + 2k \operatorname{ctg} \Phi + m_2 kn. \quad (10)$$

Из (10) может быть рассчитана величина коэффициента трения в выходном канале

$$m_2 = \frac{1}{kn} (p_{Z_0} - p_0 - 2k \operatorname{ctg} \Phi). \quad (11)$$

Для учета упрочнения материала целесообразно использовать осредненную величину максимального сдвигающего напряжения в виде  $k_m = \sqrt{k_0 k_d}$ , где  $k_0$  и  $k_d$  – значения максимального сдвигающего напряжения материала соответственно в исходном состоянии и после деформации. Тогда

$$p_{Z_0} = p_0 + 2k_m \operatorname{ctg} \Phi + m_2 k_d n. \quad (12)$$

Давление на пресс-штемпеле определяется как

$$p_Z = p_{Z_0} + p_{f_1}, \quad (13)$$

где  $p_{f_1}$  – составляющая, отражающая удельное усилие, обусловленное силами трения заготовки о стенки рабочего канала, которая оценивается как

$$p_{f_1} = 4m_1 k_0 \bar{z}. \quad (14)$$

Здесь  $m_1$  – коэффициент пластического трения металла о стенки рабочего канала,  $\bar{z}$  – относительная длина заготовки в рабочем канале, для круглого сечения  $\bar{z} = z/D$ , для квадратного –  $\bar{z} = z/B$ . Тогда давление прессования определяется из (12)–(14) выражением

$$p_Z = 2k_m \operatorname{ctg} \Phi + 4m_1 k_0 \bar{z} + m_2 k_d n + p_0. \quad (15)$$

С учетом того, что  $n = 4\Delta\bar{z}$ , давление составляет

$$p_Z = 2k_m \operatorname{ctg} \Phi + 4m_1 k_0 \bar{z} + 4m_2 k_d \Delta\bar{z} + p_0. \quad (16)$$

При  $\Delta\bar{z} \ll 1$  приращение давления за счет трения в выходном канале мало, и его величиной можно пренебречь. Тогда

$$p_Z = 2k_m \operatorname{ctg} \Phi + 4m_1 k_0 \bar{z}_0 + p_0, \quad (17)$$

где  $\bar{z}_0$  – исходная относительная длина заготовки.

Для прогнозирования силового режима РКУП важно правильно оценивать не только величину коэффициента трения с учетом эффективности смазочного слоя, но и прочностные свойства деформируемого материала. Более точная оценка силового режима РКУП достигается при корректном назначении величины напряжения пластического сдвига деформируемого материала. Ее величина определяется с учетом скорости деформации, которая, в свою очередь, рассчитывается с учетом значения коэффициента пластического трения. Среднее по очагу сдвига значение скорости деформации при РКУП рассчитывается по формуле

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2V_p \operatorname{ctg} \Phi}{D\sqrt{3}\operatorname{tg} \theta}, \quad (18)$$

где  $V_p$  – скорость прессования,  $2\theta$  – угол разворота центрированного веера, согласно [1] имеем  $2\theta = \pi - 2\Phi - \arccos \frac{\tau_f}{k}$  ( $\tau_f$  – напряжение контактного трения).

### Связь с расчетными соотношениями теории [1]

В принятых обозначениях формула для давления прессования, полученная в [1], имеет вид

$$p_Z = p_{Z_0} \exp(4\mu c \bar{z}). \quad (19)$$

Здесь  $\bar{Z} = \frac{Z}{D}$  для круглого сечения,  $\bar{Z} = \frac{\sqrt{\pi}Z}{2B}$  – для квадратного.

Из сопоставления (13) и (19) с учетом (14) определяется соотношение значений коэффициентов трения в рабочем канале

$$m_1 = \frac{p_{Z_0}}{4k_0 z} [\exp(4\mu c \bar{z}) - 1]. \quad (20)$$

Наконец, если полагать, что  $m_1 = m_2 = m$ , то из (12), (16) и (19) следует

$$m = \frac{(p_0 + 2k_m \operatorname{ctg} \Phi) [\exp(4\mu c \bar{z}) - 1]}{4k_0 \bar{z} - 4k_d \Delta \bar{z} [\exp(4\mu c \bar{z}) - 1]}. \quad (21)$$

Такой пересчет значений коэффициентов трения  $m$  по значениям  $\mu$ , формулам (20), (21), естественно, обеспечивает одинаковые результаты для  $p_Z$  по (16) и (19).

#### Зависимость давления РКУП от перемещения пресс-штемпея

Зависимость давления от относительного перемещения пресс-штемпея выражается в виде

$$p_Z(\Delta \bar{z}) = p_S + p_{f_1}(\Delta \bar{z}) + p_{f_2}(\Delta \bar{z}) + p_0, \quad (22)$$

где  $p_S = 2k \operatorname{ctg} \Phi$  – давление, необходимое для простого сдвига металла без учета сил трения;  $p_{f_1}(\Delta \bar{z})$  и  $p_{f_2}(\Delta \bar{z})$  – составляющие давления, отражающие влияние сил трения соответственно в рабочем и выходном каналах.

Зависимость составляющей  $p_{f_1}(\Delta \bar{z})$ , обусловленной силами трения заготовки о стенки рабочего канала, от величины перемещения пресс-штемпея с учетом (14) имеет вид

$$p_{f_1}(\Delta \bar{z}) = 4m_1 k (\bar{z}_0 - \Delta \bar{z}). \quad (23)$$

По мере выдавливания заготовки из рабочего канала увеличивается площадь ее контакта со стенками выходного канала, равная, как обозначено выше (4),  $S_c = \Delta z G$ . Тогда зависимость силы трения металла в выходном канале от величины перемещения пресс-штемпея выражается аналогично (2) в виде

$$Q = m_2 k \Delta z G, \quad (24)$$

а зависимость удельного усилия, обусловленного трением заготовки о стенки выходного канала, от относительного перемещения  $\Delta \bar{z}$  составляет

$$p_{f_2}(\Delta \bar{z}) = \frac{Q}{S} = 4m_2 k \Delta \bar{z}. \quad (25)$$

Следовательно, зависимость давления РКУП от относительного перемещения пресс-штемпея имеет вид

$$p_Z(\Delta\bar{z}) = 2k\text{ctg}\Phi + 4m_1k(\bar{z}_0 - \Delta\bar{z}) + 4m_2k(\Delta\bar{z}) + p_0, \quad (26)$$

причем необходимо учитывать, что в составляющей  $4m_2k(\Delta\bar{z})$  величина  $\Delta\bar{z}$  не может превышать относительную длину выходного канала.

В случае РКУП неупрочняемого материала, если  $m_1 = m_2 = m$  и величина относительного перемещения пресс-штемпея не превышает относительную величину выходного канала, получается

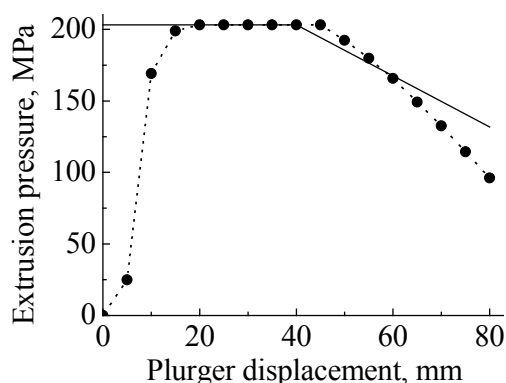
$$p_Z(\Delta\bar{z}) = 2k\text{ctg}\Phi + 4mk\bar{z}_0 + p_0, \quad (27)$$

т.е. после прохождения передней части заготовки через очаг сдвиговой деформации уровень давления остается постоянным, не зависит от положения пресс-штемпея в рабочем канале до тех пор, пока выдавленная часть заготовки не начнет выходить из матрицы и фактически будет уменьшаться поверхность ее контакта с инструментом.

С учетом упрочнения выражение (26) принимает вид

$$p_Z(\Delta\bar{z}) = 2k_m\text{ctg}\Phi + 4m_1k_0(\bar{z}_0 - \Delta\bar{z}) + 4m_2k_d(\Delta\bar{z}) + p_0. \quad (28)$$

Полученные выражения (26), (28) позволяют достаточно просто приблизительно оценить уровень рабочего давления РКУП и характер его изменения по мере выдавливания заготовки из рабочего канала, что бывает необходимо на практике. Более точная оценка достигается, если учесть неравномерное по высоте заготовки распределение напряжений осевого  $\sigma_z$ , радиального  $\sigma_r$  и контактного  $\tau_f$  [1,4,5]. Это можно сделать, если принять различные величины коэффициентов пластического трения на разных участках рабочего канала. Например, в выражении (23) для составляющей  $p_{f_1}$  принимать при  $\Delta\bar{z} = (0 - 0.5)\bar{z}_0$  одну величину коэффициента пластического трения, а при  $\Delta\bar{z} = (0.5 - 1)\bar{z}_0$  брать несколько меньшую величину.



**Рис. 2.** Зависимость давления прессования от перемещения пресс-штемпея: ...•... — экспериментальная кривая, — — теоретическая

На рис. 2 представлена экспериментально полученная зависимость давления РКУП свинцовой заготовки длиной 102 mm от перемещения пресс-штемпея. РКУП заготовки из рабочего канала диаметром 16 mm в перпендикулярный выходной канал протяженностью 40 mm осуществлялось со скоростью  $V_p = 0.75$  mm/s без противодействия. С использованием рассчитанной по (18) средней скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 0.1$  s<sup>-1</sup> свойства свинца определены как  $k_0 = 8.7$  МПа,  $k_d = 13$  МПа [7].

В условиях эксперимента на кривой зависимости давления РКУП от перемещения пресс-штемпея получен участок установившегося давления. Этот результат объясняется тем, что средние значения напряжений трения в рабочем и выходном каналах равны между собой и согласно (28) давление сохраняется на постоянном уровне. Хотя очаг пластической деформации ограничен и большая часть выдавленного прутка в выходном канале находится в упругом состоянии, длина выходного канала в эксперименте оказалась такой, что среднее значение коэффициента трения в выходном канале соответствовало равенству  $m_1 k_0 = m_2 k_d$ .

Методом идентификации параметров модели в эксперименте выполнена оценка средних значений коэффициентов пластического трения в рабочем и выходном каналах. С использованием экспериментальных значений  $p_{z_{\max}}$ ,  $k_0$ ,  $k_d$  средние значения коэффициентов пластического трения составляли:  $m_1 = 0.82$  – в рабочем и  $m_2 = 0.55$  – в выходном каналах. С использованием таких значений коэффициентов трения по (28) определены расчетные значения давления РКУП, приведенные на рис. 2. Характер зависимости расчетных значений давлений РКУП от перемещения пресс-штемпея удовлетворительно соответствует результатам эксперимента. Снижение давления на теоретической кривой наблюдается немного раньше, чем в эксперименте. Объясняется это тем, что в начальной стадии РКУП заготовка проталкивается к нижней стенке выходного канала, в связи с чем участок стабильного в эксперименте давления, соответствующий длине выходного канала, на экспериментальной зависимости смещается вправо.

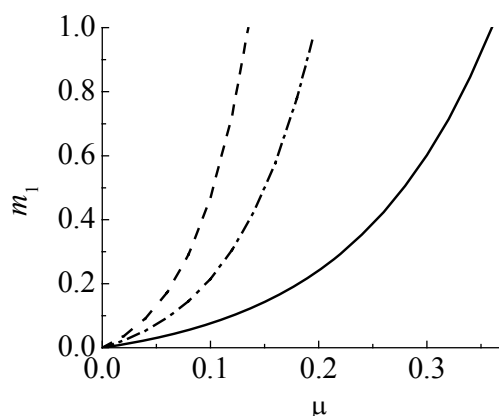
Менее крутое падение давления по расчетной кривой в сравнении с экспериментом связано с тем, что коэффициент пластического трения  $m_1$  имеет постоянное максимальное значение, хотя в действительности потери на трение в рабочем канале уменьшаются более интенсивно со снижением высоты невыдавленной части заготовки.

### Практическое значение полученных расчетных соотношений

Применение предлагаемых выражений для оценки давления РКУП с использованием коэффициентов пластического трения может быть целесообразным и полезным в ряде случаев.

На рис. 3 представлены рассчитанные по (20) соотношения коэффициентов трения в рабочем канале  $\mu$  и  $m_1$  при РКУП заготовок с относительной длиной  $\bar{z} = 6$ . Оценки выполнены для случая, когда угол пересечения каналов  $2\Phi = 90^\circ$ , а коэффициент бокового (нормального) давления на стенке канала принимается  $c = 0.25-0.75$ . Поскольку согласно условию Прандтля коэффициент пластического трения не может быть больше единицы, приведенные зависимости показывают область приемлемых значений коэффициентов трения  $\mu$  для расчета давления прессования при РКУП по соотношениям [1]. Так, в случае РКУП менее прочных материалов, когда коэффициент  $c$ , определяющий величину нормального давления, становится большим, получаются относительно высокие значения коэффициента пластического трения даже при сравнительно





**Рис. 3.** Соотношение расчетных значений коэффициентов трения  $\mu$  и  $m_1$  для случая РКУП при  $2\Phi = 90^\circ$ ,  $\bar{z} = 6$ ,  $p_0 = 0$ : —  $c = 0.25$ , — · —  $c = 0.5$ , — —  $c = 0.75$

малых значениях  $\mu$ . При  $c = 0.75$  усредненное по длине рабочего канала значение коэффициента пластического трения достигает предельного значения  $m_1 = 1$  уже при  $\mu = 0.135$ .

В [1] показано, что даже при достаточно хорошей смазке на основной длине рабочего канала закон трения оказывается близким к прандтлеву и это позволяет применять его для всех случаев горячей деформации методом РКУП. При этом весьма полезными могут быть предложенные в данной работе соотношения.

С использованием коэффициентов пластического трения проще сравнивать силовые режимы процессов прессования. Ранее [1] показано, что при эквивалентной интенсивности деформации за проход и одинаковой площади поперечного сечения обработанного материала рабочее давление, оцениваемое без учета контактного трения, в случае простого сдвига в 2–3 раза, а усилие в 5–15 раз меньше, чем при прямом прессовании. Ниже приведены результаты сравнения давления РКУП, традиционного прямого прессования (ПП) и гидроэкструзии (ГЭ) с учетом влияния контактного трения. Силовые режимы процессов сравнивались при эквивалентной пластической деформации за проход, одинаковой площади поперечного сечения и длине обработанных заготовок, равной  $\bar{z} = 6$ . Оценки выполнены для идеально пластичного материала. Для сравниваемых процессов принят одинаковый коэффициент трения на различных участках контакта заготовки с инструментом.

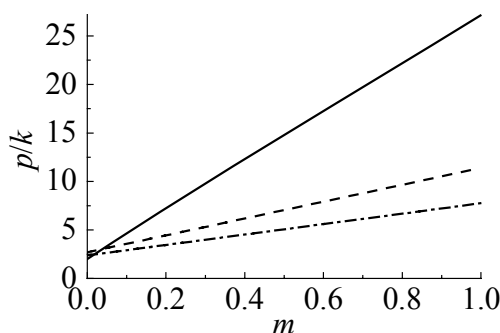
Силовой режим холодного прессования рассчитан по формуле [5]:

$$\frac{P}{k} = 4m\bar{z}_1 + \frac{m \ln R}{\sin \alpha} + \frac{2 \ln R}{\cos^2 \frac{\alpha}{2}} + 4m\bar{z}_2, \quad (29)$$

где  $\bar{z}_1 = L/D$  – относительная длина исходной заготовки,  $\bar{z}_2 = l/d$  – относительная длина пояски матрицы,  $R$  – коэффициент вытяжки.

На рис. 4 приведены расчетные значения относительного давления на пресс-штемплеле в случаях ПП, ГЭ и РКУП ( $2\Phi = 90^\circ$ ). При этом соответствие величин коэффициентов трения обеспечивалось по (21), коэффициент нормального давления  $c$  принимался равным 0.25. При ПП  $\alpha = 45^\circ$ ,  $\bar{z}_2 = 0.5$ ,  $R = 3.17$  относительная длина исходной заготовки увеличена на 0.2 в связи с наличием пресс-остатка  $\bar{z}_1 = \frac{\bar{z}}{R\sqrt{R}} + 0.2$ . Силовой режим при ГЭ оценивался

по формуле (29) без учета трения заготовки о стенки контейнера, при этом  $\alpha =$



**Рис. 4.** Зависимости относительного давления РКУП (—), ПП (---) и ГЭ (- · - · -) от коэффициента пластического трения  $m$

многоцикловом (5–8 циклов) РКУП давление изменяется незначительно, а методами ПП и ГЭ невозможно реализовать за один проход эквивалентные деформации (в 5–8 раз большие, чем  $\ln R = 1.15$ ) заготовок из большинства металлов и сплавов при комнатной температуре. Как показано в [1] при многократном прессовании методами ПП и ГЭ размеры исходных заготовок, а соответственно и усилия деформирования многократно возрастают. Известно также, что в результате деформации методами ПП и ГЭ не достигается формирование равноосных субмикрозерен с большими углами их разориентировки, как при РКУП.

### Выводы

Получены выражения для оценки давления РКУП и скорости деформации заготовок с использованием коэффициентов пластического трения. Соотношения удобны для расчета максимального давления и, как показала экспериментальная проверка, обеспечивают удовлетворительное описание зависимости давления от перемещения пресс-штемпея. Показано, что при определенных условиях реализации РКУП наблюдается продолжительная по времени стадия, в течение которой процесс протекает при стабильном максимальном уровне давления.

$= 20^\circ$ ,  $R = 3.17$ ,  $\bar{z}_1 = \frac{\bar{z}}{R\sqrt{R}}$ . Давление

РКУП оценивалось по (17) таким образом, чтобы обеспечивалось соответствие расчетам по (19).

Видно, что при сравниваемых условиях давление РКУП больше, чем при ПП и ГЭ. Однако приведенные результаты не ставят под сомнение преимущества РКУП в накоплении пластических деформаций и формировании субмикрокристаллической структуры металлов и сплавов. При

1. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994), с. 44.
2. В.З. Спусканюк, Т.Е. Константинова, А.А. Давиденко и др., в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, Краматорск (2007), с. 37–42.
3. С.И. Губкин, Теория обработки металлов давлением, Металлургиздат, Москва (1947).
4. С.И. Губкин, Пластическая деформация металлов, Металлургиздат, Москва (1960).

5. И.Л. Перлин, Л.Х. Райтбарг, Теория прессования металлов, Металлургия, Москва (1975).
6. Э. Зибель, Обработка металлов в пластическом состоянии, Metallurgizdat, Москва (1934).
7. В.А. Кроха, Упрочнение металлов при холодной пластической деформации. Справочник, Машиностроение, Москва (1980).

*V.Z. Spuskanyuk, A.N. Gangalo, A.A. Davydenko, I.M. Kovalenko*

## PREDICTION OF FORCE REGIME FOR THE EQUAL-CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

Prediction method of an equal-channel angular extrusion (ECAE) force regime was proposed. Friction was appreciated with using Siebel rule. Theoretical and experimental extrusion pressure dependences on the plunger displacement are compared.

**Fig. 1.** Scheme for the action of forces on billet and tool under the ECAE [1]

**Fig. 2.** Dependence of extrusion pressure on plunger displacement:  $\cdots\bullet\cdots$  – experimental curve, — – theoretical one

**Fig. 3.** Relationship for calculated friction coefficients  $\mu$  and  $m_1$  in case of the ECAE,  $2\Phi = 90^\circ$ ,  $\bar{z} = 6$ ,  $p_0 = 0$ : — –  $c = 0.25$ ,  $-\cdot-\cdot-$  –  $c = 0.5$ ,  $----$  –  $c = 0.75$

**Fig. 4.** Dependences for relative pressure of the ECAE (—), direct extrusion (----) and hydroextrusion ( $-\cdot-\cdot-$ ) on coefficient of plastic friction  $m$

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов,  
Г.П. Стариков

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 14 марта 2008 года

*Представлены результаты измерений с помощью методики ЯМР спин-эхо времени продольной и поперечной релаксации протонов воды во влагонасыщенных образцах природных сорбентов – ископаемых углей с целью исследования их пористой структуры. Сделаны выводы относительно возможности использования приближения быстрой релаксации для определения механизма и основных характеристик процесса сорбции воды для исследованных сорбентов.*

Изучение пористых сред методами ЯМР-спектроскопии имеет достаточно длительную историю, начиная с середины прошлого века [1]. Один из методов, который применяется в данной области – это методика спин-эхо CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill), где используется последовательность радиочастотных импульсов с интервалом между ними  $\tau$  и с задержкой эхосигнала  $2\tau$ .

Когда в качестве сорбата применяют воду, заключенную в поровом пространстве, измеряют зависимость амплитуды спин-эхо сигнала ЯМР ядер водорода от времени задержки  $\tau$ . Индивидуальные кривые магнитной спин-спиновой релаксации протонов воды в диффузионном приближении имеют экспоненциальную зависимость

$$A(t) = M(t) / M(0) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (1)$$

Время релаксации  $T_2$  определяется геометрически средней величиной между поверхностной и объемной скоростями [2]:

$$\frac{1}{T_2} = \left(1 - \frac{\lambda S}{V}\right) \frac{1}{T_b} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_s}, \quad (2)$$

где  $T_b$  и  $T_s$  – времена релаксации соответственно для объемной и поверхностной частей жидкости;  $S$  и  $V$  – локальные площадь поверхности и объем,

занимаемый жидкостью в поре;  $\lambda$  – длина, представляющая протяженность взаимодействия молекул сорбата с поверхностью, ответственного за увеличение скорости релаксации. Отношение  $\rho = \lambda/T_s$  (surface relaxivity) характеризует силу взаимодействия молекул жидкости с поверхностью сорбента и проницаемость поверхности для данной молекулы. Действительно,  $\rho \rightarrow \infty$  соответствует случаю идеально поглощающей поверхности, и большая величина  $\rho$  означает более высокую проникающую способность сорбента [3].

Когда имеется некоторое распределение пор по размерам, из кривой релаксации можно получить усредненное значение времени релаксации [4]:

$$\rho \frac{1}{T_2} = \sum_{j=1}^N \rho \frac{1}{T_{2j}} \frac{n_j}{N} = \sum_{j=1}^N \frac{S_j}{V_j} \frac{n_j}{N} = \overline{\left( \frac{S}{V} \right)}. \quad (3)$$

В (3) суммирование проводится по номерам групп пор,  $n_j/N$  – относительная доля пор, имеющих площадь поверхности  $S_j$  и объем  $V_j$ . Поскольку молекулы сорбируются в атмосфере, насыщенной парами жидкости, по всей поверхности пор, можно считать, что  $S = \text{const}$ . Изменяя влажность образца последовательным просушиванием его при повышенной температуре, можно по измеренному времени релаксации  $T_2$  определить произведение  $\rho S$ . При этом принимается, что  $\rho$  не зависит от размеров пор.

Действительно, если реализуется режим насыщения влагой в один слой, то в выражении (2) поверхность  $S$  можно считать постоянной величиной. Поэтому изменение объема  $V$  жидкости в порах при десорбции будет связано с  $T_2$  линейной зависимостью [5]:

$$T_2(w) = \left( \frac{m_0}{S \rho \rho_w} \right) w, \quad (4)$$

где  $m_0$  – масса сухого образца сорбента,  $\rho_w$  – плотность сорбата. Выражение в скобках является тангенсом угла зависимости  $T_2 = T_2(w)$  и позволяет вычислить произведение поверхности пор  $S$  и  $\rho$ . Для наших данных принималась плотность насыщенных паров воды  $\rho_w = 3 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$  при температуре 303 K.

В приближении быстрой релаксации (short time) [3] при спин-эхо спектроскопии пористых сред предполагается выполнение условия

$$\rho \gg \sqrt{D_0/t}, \quad (5)$$

где  $D_0$  – коэффициент самодиффузии воды в объеме,  $t$  – время измерения. Тогда кривая намагниченности отклика среды на импульсное изменение воздействия в малых объемах пор аппроксимируется зависимостью

$$M(t)/M_0 = 1 - 2 \frac{S}{V_p} \left( \frac{D_0 t}{\pi} \right)^{1/2} + O(t). \quad (6)$$

Если

$$\rho \ll \sqrt{D_0/t}, \quad (7)$$

временная зависимость кривой намагниченности имеет вид

$$M(t)/M_0 = 1 - \frac{S}{V_p} \rho t + O(t^{3/2}). \quad (8)$$

В настоящее время известны экспериментальные методы совместного определения распределения пор, удельной поверхности сорбентов и  $\rho$ , требующие одновременного использования методик ЯМР, сорбционных методов или методов малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяний [3,6,7]. Получаемые при этом величины  $\rho$  для исследуемых сорбентов находятся в интервале  $\rho < 100 \text{ } \mu\text{m/s}$ , что соответствует приближению (7). При одновременном определении времени спин-спиновой  $T_2$  и спин-решеточной  $T_1$  релаксации появляется возможность из экспериментальных данных по релаксации в градиентном магнитном поле протонов воды, которой насыщен пористый материал, получить данные о диффузионной подвижности воды в порах, а также удельную поверхность пор  $S/V_p$  и величину  $\rho$  [4].

Предполагается, что время поперечной (спин-спиновой) релаксации для протонов воды  $T_2$  связано с параметрами порового пространства и градиентом магнитного поля  $G_0$  при ЯМР спин-эхо согласно [8] выражением

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho \frac{S}{V_p} + \frac{2}{3} \gamma^2 \tau^2 D G_0^2, \quad (8)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона,  $D$  – коэффициент самодиффузии,  $\tau$  – расстояние между импульсом и эхо-сигналом. Для условий эксперимента на установке спин-эхо ИФГП при индукции магнитного поля  $B = 0.4 \text{ Т}$  и постоянном градиенте  $G_0 = 1.6 \text{ Т/м}$  второе слагаемое существенно меньше первого, и им можно пренебречь. Тогда

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho \frac{S}{V_p}. \quad (9)$$

Следует также учитывать, что релаксация полного сигнала ЯМР зависит как от молекул сорбата, связанных с поверхностью, так и от молекул, заполняющих объем пор. Поэтому  $T_2$  связано с объемным  $T_b$  и поверхностным  $T_s$  временами поперечной релаксации равенством (2) или следующим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_b}. \quad (10)$$

Поскольку время релаксации жидкости при объемном заполнении пор гораздо больше, чем время релаксации спинов у поверхности ( $T_b \gg T_s$ ), будет справедливо равенство  $T_s \approx T_2$ .

В наших измерениях величины  $T_2$  использовалась двухимпульсная методика ( $90^\circ$ – $\tau$ – $180^\circ$ ) спин-эхо, предложенная Г. Карром и И. Парселом [9].

Дополнительную информацию удастся получить о структурных неоднородностях сорбентов, используя теорию фракталов [10]. Анализ двумерных изображений структуры пористых материалов, полученных с помощью атомного силового [11] и сканирующего [12] микроскопов, позволяет получить фрактальную размерность  $d_f$  иерархической структуры поверхности, заключенную в интервале  $1 < d_f < 2$ . Из двумерных изображений поверхности для области монофрактала линейных масштабов иерархической структуры можно определить фрактальную размерность поверхности порового пространства  $D$ , предполагая скейлинговое распределение пор по размерам  $f(r) \sim r^{-B}$ , где  $f$  – плотность вероятности,  $B = D - 1$ , поскольку выполняется равенство  $D = d_f + 1$  [7] в области монофрактала линейных масштабов иерархической структуры.

Если известны нижняя  $l$  и верхняя  $\xi$  границы области фрактальности, то минимальный масштаб  $L_{cg}$ , на котором релаксируют спины в пространстве пор, связан с временем релаксации равенством [10]:

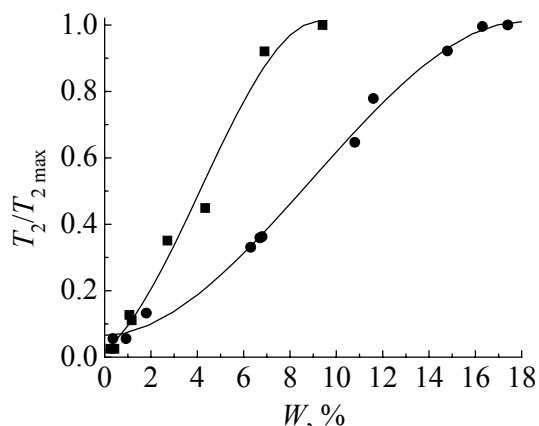
$$T_{2,short} = L_{cg}^2 / D_0, \quad (11)$$

где

$$L_{cg} = l(\Lambda/l)^{D-1}, \quad (12)$$

$\Lambda = D_0 / \rho$ ,  $D_0$  – коэффициент самодиффузии воды. Часть намагниченности, которая следует этому закону быстрой релаксации, определится из равенства  $f = (L_{cg} / \xi)^{2-D}$ .

С помощью (11) и (12), зная наименьшее измеренное значение  $T_2$  при изменении влагонасыщенности сорбента, можно определить толщину слоя  $\lambda$ ,



**Рис. 1.** Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов воды в поровом пространстве углей от влажности: ■ – антрацит, ● – уголь марки Д

соответствующего традиционно называемому приближению сорбции монослоя. Толщину последнего находят по точке перегиба графика зависимости  $T_2(w)$  (рис. 1).

Ранее, используя изображения структуры ископаемых углей, были определены характерные масштабы фрактальности и фрактальная размерность иерархической структуры поверхности, полученные с помощью атомного силового микроскопа [11]. Для исследуемых в данной статье образцов углей марок Д (длиннопламенный) и А (антрацит)

интервалы линейных размеров 14–195 nm и 28–389 nm соответственно можно рассматривать как монофрактал, где фрактальная размерность  $d_f \cong \text{const}$ . Значениям  $T_{2,\text{short}} = 88$  и  $213 \mu\text{s}$  соответствуют характерные размеры  $L_{cg} \approx 439$  и  $650 \text{ nm}$  для образцов угля Д и А. Поэтому из (12) были определены значения  $\rho = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$  и  $7.3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ , что указывает на выполнение неравенства (5) и позволяет использовать для кривой намагниченности  $M(t)$  приближение (6). Действительно, из (5) имеем верхнюю границу отрезка времени  $t_c$ , удовлетворяющего условию

$$t_c < \left( \frac{D_0}{\rho^2} \right), \quad (13)$$

на котором выполняется приближение быстрой релаксации. Для антрацита  $t_c = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ , для угля Д  $t_c = 3.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . Поэтому из коэффициента при  $t^{1/2}$  в уравнении (6) при известном значении коэффициента самодиффузии воды  $D_0$  можно получить отношение поверхности пор к объему жидкости, заполняющей поры ( $S/V$ ). Это отношение совпадает с отношением  $(S/V)_p$  для пор, если имеется насыщение сорбатом всего объема пор. Данные для отношения  $S/V$  получены методом наименьших квадратов при логарифмировании зависимости (6). Поскольку из графика для  $T_2(w)$  (рис. 1) известны значения произведения  $S\rho$ , равные  $0.587$  и  $2.27 \text{ m}^3/\text{s}$  соответственно для углей Д и А, из полученных значений  $S/V$  можно вычислить удельную поверхность пор. При максимальной влажности образцов согласно [6] получены отношения  $S/V = 2.2 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$  и  $3.8 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , а также удельные поверхности  $S/m_0$ :  $221 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $69 \text{ m}^2/\text{g}$  соответственно для углей Д и А.

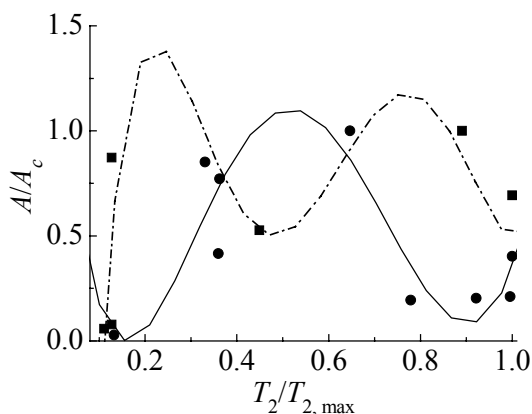
Хорошее согласие с этими значениями получилось для угля Д при вычислении удельной поверхности из графика зависимости  $T_2(w) - 185 \text{ m}^2/\text{g}$ . В то же время для угля А получено  $S/m_0 = 1.54 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$  и  $S/V = 4.9 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Последнее значение идеально согласуется с результатами измерений [13] для австралийских углей. Поверхность открытых пор в угле доступна для измерения другими методами, в то время как закрытую пористость можно измерить только неинвазивными методами, каковым является и ЯМР. Действительно, методом ВЕТ получено для удельной поверхности угля Д значение  $38.8 \pm 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , в то время как для антрацита – менее  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Эти значения относятся только к открытой пористости.

Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  вычислялось из зависимости амплитуды спин-эхо сигнала для каждого значения влажности, представленной в виде суммы двух экспонент:

$$A(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2,\text{coal}}) + b \exp(-2\tau/T_2), \quad (14)$$

где  $T_{2,\text{coal}}$  – время релаксации протонов угля;  $a, b, T_2$  – варьируемые константы;  $\tau$  – время задержки между  $90^\circ$  и  $180^\circ$  импульсами. Аппроксимация кривой релаксации двумя экспонентами осуществлялась методом наименьших квадра-





**Рис. 2.** Относительное распределение времени спин-спиновой релаксации для протонов воды в поровом пространстве углей: ● – антрацит, ■ – уголь марки Д

необходимого для вычисления коэффициента диффузии, проводили методом прогрессивного насыщения [8] одновременно с измерением времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Для калибровки связи коэффициента диффузии  $D$  и времени релаксации  $T_1$  определены время релаксации воды в свободном пространстве  $T_{1,w} = 1.8$  s и коэффициент самодиффузии воды  $D_0 = 2.15 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, что хорошо согласуется с данными других авторов [14].

При этом мы исходили из предположения, что релаксация спинов протонов воды происходит за счет внутримолекулярного взаимодействия. Тогда характерное время релаксации  $\tau_c$  связано с коэффициентом  $D_r$  равенствами

$$M_2 = \frac{3}{10} \frac{1}{T_1 \tau_c} = 7.4 \cdot 10^8, \quad (15)$$

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}, \quad (16)$$

где  $a$  – радиус молекулы,  $\eta$  – вязкость,  $k$  – постоянная Больцмана.

Для двухатомной молекулы [16]:

$$M_2 = \frac{9}{20} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6}, \quad (17)$$

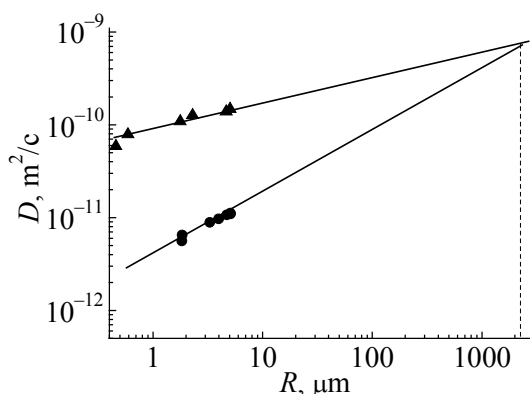
где  $\mu_0$  – магнитная постоянная;  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона;  $r$  – расстояние между ближайшими протонами в молекуле. Тогда для коэффициента диффузии  $D_r$  можно получить выражение

$$D_r = \left( \frac{9}{5M_2} \right) T_1. \quad (18)$$

Подставляя  $M_2$  из (15), имеем связь между коэффициентом диффузии воды и временем продольной релаксации  $T_1$ :  $D_r = 0.25 \cdot 10^{-8} \cdot T_1$ .

тов. Для угля Д принято  $T_{2,coal} = 37$   $\mu$ s, для антрацита  $T_{2,coal} = 58$   $\mu$ s. Поскольку вклад интенсивности сигнала в  $A(\tau)$  от угля остается постоянной величиной, отношение  $b/a$  дает распределение количества протонов воды от времени релаксации  $T_2$  и соответственно от радиуса сферических пор. Распределения пор по величине  $T_2$  представлены на рис. 2. Экспериментальные точки аппроксимированы полиномами методом наименьших квадратов.

Измерения времени продольной релаксации спинов протонов  $T_1$ ,



**Рис. 3.** Коэффициенты самодиффузии воды в образцах углей А (▲) и Д (●) в зависимости от радиуса пор. Уравнения прямой линии получены методом наименьших квадратов

Значения коэффициента самодиффузии  $D$  для антрацита превосходят таковые для угля  $D$  почти на порядок (рис. 3). Экстраполяция на большие значения радиусов пор дает точку пересечения прямых линий, соответствующую коэффициенту  $D_0$  для объемного коэффициента самодиффузии воды. Радиусы пор получены в предположении их сферической формы из выражения  $R = 3\rho T_2$ .

Первичные центры адсорбции воды на угольных адсорбентах (элементы химической структуры) способны образовывать водород-

ные связи. Для угля, кроме неорганических включений, это гидрофильные центры в структуре его органического вещества. К таким центрам относятся кислородсодержащие функциональные группы, а также  $\pi$ -компоненты и сетки ароматически полимеризованного углерода [16]. В свою очередь, вода полимеризуется посредством водородных мостиков и может образовывать в порах конгломераты, среднее число молекул в которых меньше, чем в объемной жидкости. Следствием такого механизма являются полученные значения поверхностного слоя воды  $\lambda$ : для угля Д – 220 nm, для антрацита – 155 nm, значительно превышающие размеры (0.18 nm) молекул воды. Это означает, что формирование поверхностного слоя при адсорбции на поверхности пор углей определяется кластерным механизмом, при котором молекулы воды образуют конгломераты с энергией связи, превосходящей энергию связи  $H_2O$  с активными центрами поверхности пор углей [17]. Реализуется механизм объемного заполнения пор насыщенными парами адсорбата.

Кроме минимальных масштабов структуры порового пространства  $L_{cg}$ , ЯМР-измерения спин-эхо позволили определить максимальный масштаб  $L_{int}$  [10]. При диффузионно-контролируемом режиме время релаксации  $T_2$  связано с внутренним масштабом пор  $L_{int}$  равенством

$$T_{2,long} \approx L_{int}^2 / (2\pi^2 D_0). \quad (19)$$

Для измеренных максимальных значений  $T_2$  для угля Д (665  $\mu s$ ) и антрацита (2.31 ms) получаем из (19) соответственно  $L_{int} = 5.1$  и 9.6  $\mu m$ . Последние значения характеризуют максимальные размеры пор, заполненных водой. Интересно, что из предположения сферической формы пор можно получить их радиус  $R = 3T_2\rho$ . Для угля Д имеем  $R = 5.1 \mu m$ , для антрацита  $R = 7.2 \mu m$ , что хорошо согласуется с оценками, полученными выше из фрактальности структуры угольного вещества.

### Выводы

Релаксационный метод ЯМР-спектроскопии является неинвазивным методом анализа структуры и физико-химических свойств гетерогенной пористой среды. Применение его к анализу скорости релаксации в таких сорбентах, как ископаемые угли, позволяет на основе достаточно простых физических моделей получить важные сведения об их структуре.

Характерные масштабы пространственного разрешения установки ЯМР спин-эхо, на которой проводились измерения, соответствуют размерам пор 0.15–9  $\mu\text{m}$ .

Согласно данным спин-эхо спектроскопии уголь Д имеет более высокую способность поглощать воду, чем антрацит ( $\rho_D > \rho_A$ ). На это указывает и более высокая влажность, достигнутая при насыщении образцов углей (17.4% – для Д и 9.4% – для А). Полученные значения  $\rho$  для углей значительно превосходят данные для других материалов, но сравнимы с экспериментальными значениями для песчаника [6].

Поверхностный слой существенно превышает толщину монослоя молекул воды и соответствует модели кластерного механизма формирования слоя воды в поровом пространстве углей.

1. J.R. Zimmerman, W.E. Brittin, J. Phys. Chem. **61**, 1328 (1957).
2. А.Д. Алексеев, Г.А. Троицкий, Е.В. Ульянова, В.М. Хмара, В.В. Завражин, ФТВД **9**, № 4, 104 (1999).
3. P.P. Mitra, Phys. Rev. **B47**, 8565 (1993).
4. G.H. Sorland, K. Djurhuus, H.C. Wideroe, J.R. Lien, A. Skauge, Diffusion Fundamentals № 5, 4.1 (2007).
5. F.L'Orazio, S. Bhattacharja, W.P. Halperin, Phys. Rev. **B42**, 9810 (1990).
6. G.P. Matthews, Ch.F. Canonville, A.M. Moss, Phys. Rev. **E73**, 031307 (2006).
7. B. Sapoval, S. Russ, D. Petit, J.P. Koarb, Magn. Reson. Imaging **14**, 863 (1996).
8. А.А. Ваишман, И.С. Пронин, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
9. H.J. Carr, E.M. Purcell, Phys. Rev. **94**, 630 (1954).
10. A.P. Radlinski, M.A. Ioannidis, A.L. Hinde, M. Haunbuchner et al., J. Colloid and Interface Science **274**, 607 (2004).
11. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, ФТРПИ № 3, 39 (2008).
12. S. Talibuddin, J.P. Runt, J. Appl. Phys. **76**, 5070 (1994).
13. A.P. Radlinski, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner et al., Int. J. Coal Geology **59**, № 3–4, 245 (2004).
14. Y. Nakashima, J. Nuclear Science and Technology **41**, 981 (2004).
15. B. Cowan, Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation, Cambridge University Press, New York, (1997).
16. Е.Б. Винокурова, М.С. Гасоян, С.Э. Сахаров, Химия твердого топлива № 6, 56 (1986).
17. А.А. Ванин, Е.М. Пиотровская, Е.Н. Бродская, ЖФХ **77**, 921 (2003).

*T.A. Vasylenko, A.K. Kirillov, G.A. Troitsky, A.N. Molchanov, G.P. Starikov*

## INVESTIGATION OF THE FOSSIL COALS STRUCTURE BY NMR SPECTROSCOPY METHODS

Results of spin-echo NMR measurements of the time of longitudinal and transverse relaxation of water protons in moisture-saturated samples of natural sorbents, such as fossil coals, are given and used for investigation of their porous structure. Conclusions have been made about a possible application of fast-relaxation approximation to determine the mechanism and basic characteristics of water sorption processes.

**Fig. 1.** Dependence of the spin-spin relaxation time on moisture for water protons in pore space of coals: ■ – anthracite, ● – long-flame coal

**Fig. 2.** Relative distribution of the spin-spin relaxation time for water protons in pore space of coals: ● – anthracite, ■ – long-flame coal

**Fig. 3.** Coefficients of water self-diffusion in anthracite (▲) and long-flame coal (●) samples as functions of pore radius. Straight-line equations have resulted from the least-squares method

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

А.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИАМИДА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 мая 2008 года

*Исследовано влияние различных схем твердофазной экструзии (ТФЭ), основанных на простом сдвиге, на относительное удлинение  $\Delta l/l_0$  полиамида-6 (ПА-6). Показано, что деформация методами равноканальной многоугольной (РКМУЭ), винтовой (ВЭ) и Т-образной (РКТЭ) экструзии приводит к неодинаковому поведению  $\Delta l/l_0$  при нагревании образцов, вырезанных вдоль их оси. Оно отличается от такового для исходного полимера. Деформированные образцы, вырезанные в поперечном направлении, обнаруживают традиционное изменение длины. Наблюдаемые эффекты связываются с особенностями эволюции структуры, вызываемой рассмотренными схемами деформирования.*

### Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования, посвященные методам ТФЭ полимеров, которые основаны на схемах простого сдвига и получили название методов интенсивной пластической деформации (ИПД). В отличие от традиционных методов ТФЭ (плунжерной и гидростатической) они не приводят к изменению геометрии полимерных заготовок и вместе с тем благоприятно влияют на их физико-механические свойства. Повышение физико-механических характеристик достигается благодаря молекулярной ориентации, вызываемой ИПД. Результаты работ [1–3] показали эффективность применения одной из схем ТФЭ – равноканальной угловой экструзии (РКУЭ) для модификации структуры и свойств полимеров.

В Донецком физико-техническом институте имени А.А. Галкина НАН Украины разработаны новые схемы ИПД, основанные на простом сдвиге, – равноканальная многоугольная, равноканальная Т-образная и винтовая экструзия [4,5]. В случае РКМУЭ цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами (рис. 1,а). Процесс ВЭ представляет собой проталкивание призматической заготовки через матрицу с винтовым

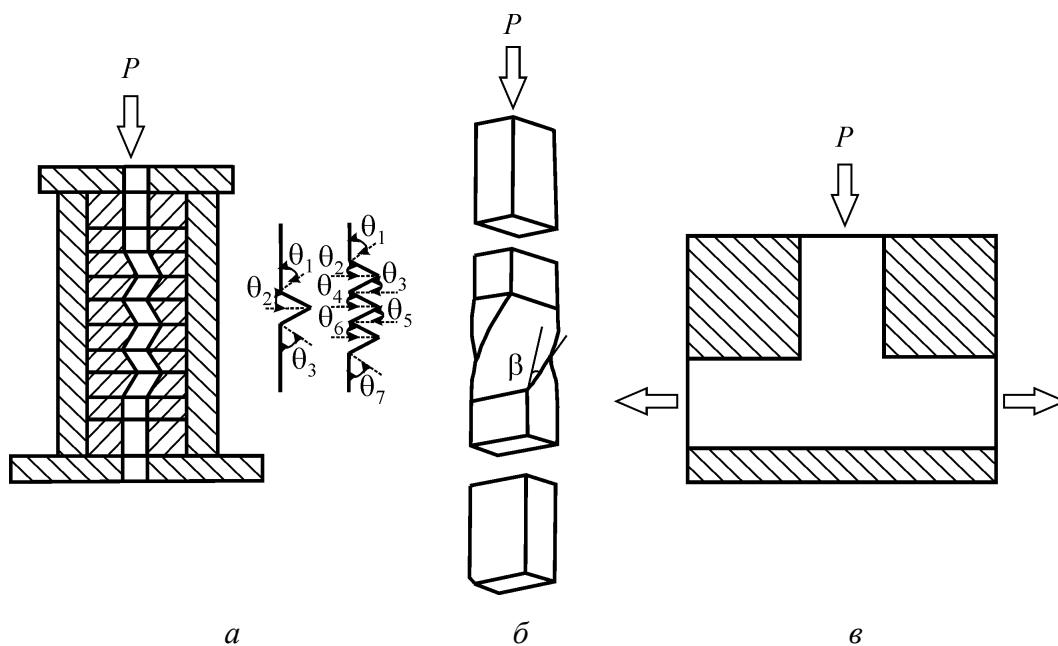


Рис. 1. Схемы РКМУЭ (а), ВЭ (б) и РКТЭ (в)

каналом (рис. 1,б). Сечение канала, ортогональное оси экструзии, постоянно вдоль оси. Угол наклона винтовой линии к оси экструзии изменяется по высоте матрицы, однако на начальном и конечном участках он равен нулю. В случае РКТЭ заготовка выдавливается из вертикального в два горизонтальных канала, причем площади поперечных сечений всех каналов равны (рис. 1,в). Авторами [6,7] показана перспективность их применения для структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров.

Целью настоящей работы является исследование влияния указанных схем ТФЭ на характер поведения относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  при нагреве кристаллизующихся полимеров.

В качестве объекта исследования выбран ПА-6. Варьировали температуру экструзии  $T_e$ , скорость экструзии  $V_e$ , величину накопленной деформации  $\varepsilon$ . Значение  $\varepsilon$  рассчитывали по формулам:

для РКМУЭ, РКТЭ

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}},$$

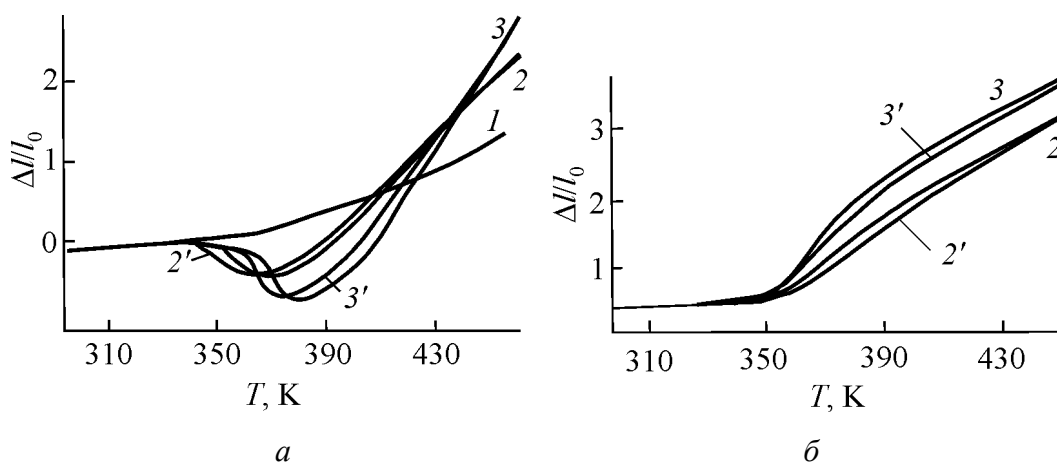
для ВЭ

$$\varepsilon = \text{tg} \beta.$$

Изменение линейных размеров образцов определяли с помощью дилатометра DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагрева 1 K/min. Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с использованием термоаналитического комплекса DuPont 9900. Скорость нагрева образцов составляла 20 grad/min, масса навески – 15 mg.

### Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 2 показано изменение  $\Delta l/l_0$  исходного и деформированных методом РКМУЭ образцов ПА-6 при нагревании в зависимости от  $T_e$  и  $\varepsilon$ . Последние вырезали из экструдатов в направлениях, перпендикулярном и параллельном их оси. Исходный образец во всем исследованном температурном интервале ведет себя традиционным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры за счет термического расширения. Деформирование по схеме РКМУЭ изменяет характер зависимости  $\Delta l/l_0(T)$ . У образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном их оси, зависимость  $\Delta l/l_0(T)$  аналогична таковой исходного материала, а абсолютное значение  $\Delta l/l_0$  определяется  $T_e$  и  $\varepsilon$  (рис. 2,б). Для образцов, вырезанных вдоль их оси, наблюдается изменение знака  $\Delta l/l_0$  (рис. 2,а). Положение экстремума зависит от  $T_e$  и  $\varepsilon$ . С ростом  $T_e$  и  $\varepsilon$  отмечается увеличение абсолютного значения  $\Delta l/l_0$  в точке экстремума, а его положение смещается в сторону больших температур. При  $T_e$ , близкой к температуре плавления  $T_m$  полимера, наблюдается вырождение экстремума.



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме РКМУЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2, 2' –  $T_e = 373$  К, 3, 3' –  $423$  К; 2, 3 –  $\varepsilon = 4.0$ , 2', 3' –  $1.3$

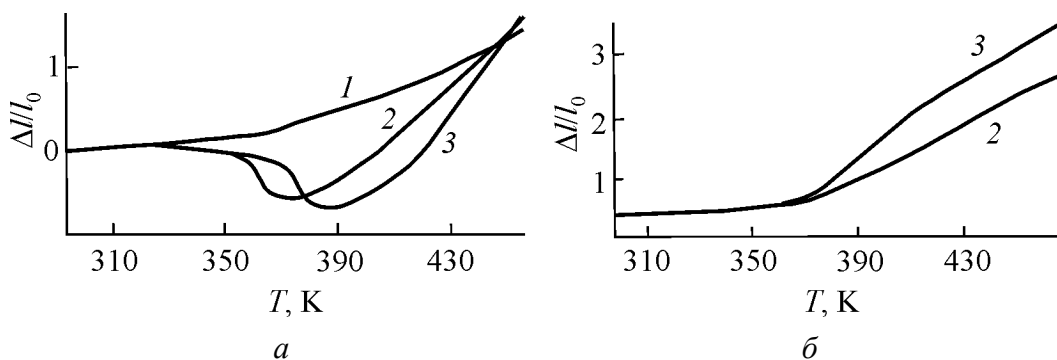
Подобное экстремальное поведение  $\Delta l/l_0(T)$  наблюдалось и в случае РКУЭ [3]. По мнению авторов данной работы, такая форма зависимости определяется конкуренцией двух процессов, имеющих место при нагревании ориентированных аморфно-кристаллических полимеров: релаксации деформированной аморфной фазы, заключенной между кристаллическими ламелями и приводящей к уменьшению величины  $\Delta l/l_0$ , а также термическим расширением экструдата, обуславливающим рост  $\Delta l/l_0$ .

В случае РКМУЭ для образца, вырезанного перпендикулярно оси экструдата, сокращение вытянутой вдоль оси экструдата аморфной компоненты не

сказывается на изменении  $\Delta l/l_0(T)$  – с ростом температуры наблюдается увеличение длины, обусловленное термическим расширением. Для образца, сориентированного вдоль оси экструдата, сокращение вытянутых проходных молекулярных цепей до определенного момента препятствует его удлинению. Этот процесс начинается вблизи температуры стеклования, активизируется с ростом сегментальной подвижности и прекращается при завершении термической усадки [8]. Следует отметить, что абсолютная величина  $\Delta l/l_0$  и положение экстремума будут определяться направлением и степенью ориентации макромолекул в полимере.

Влияние  $T_e$  и  $\varepsilon$  на характер зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  связано с особенностями создания ориентационного порядка в кристаллизующихся полимерах при ТФЭ. Известно, что повышение  $T_e$  способствует созданию более совершенной ориентированной структуры. При этом степень ориентации молекулярных цепей определяется величиной  $\varepsilon$ .

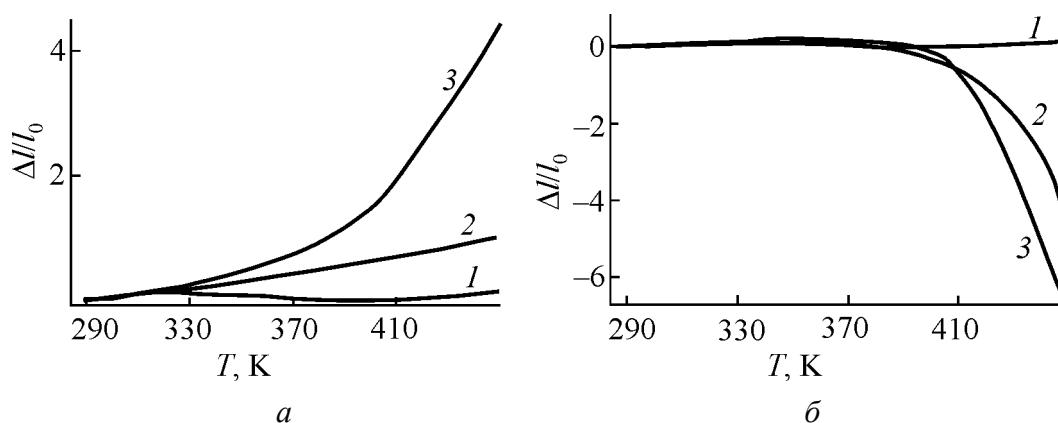
Следовательно, в результате РКМУЭ формируется анизотропная структура с преимущественной ориентацией вдоль оси экструдата. Последнее предположение подтверждается и анизотропией в распределении микротвердости  $H_\mu$  (средняя величина микротвердости  $\bar{H}_\mu$  в продольном сечении выше, чем в поперечном), характерной для ориентированных полимеров [6,9]. Аналогичные зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  наблюдаются и в случае ВЭ, что говорит о схожести протекающих ориентационных процессов (рис. 3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме ВЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2 –  $T_e = 373$  K, 3 – 423 K

При РКТЭ для образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном их оси, характер зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  совпадает с таковым при РКМУЭ и ВЭ: абсолютные значения  $\Delta l/l_0$  увеличиваются с ростом температуры экструзии и температуры нагрева (рис. 4,а). Для образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, параллельном их оси, зависимость  $\Delta l/l_0(T)$  качественно отличается от таковых при РКМУЭ и ВЭ: наблюдается уменьшение относительного удлинения вплоть до температур, близких к температуре плавления полимера (рис. 4,б).





**Рис. 4.** Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА-6, деформированных по схеме РКТЭ: *а* – продольное направление, *б* – поперечное; 1 – исходный, 2 –  $T_e = 423$  К, 3 –  $473$  К

Очевидно, что выявленные особенности в поведении материала после РКМУЭ, ВЭ и РКТЭ связаны с отличиями в схемах напряженно-деформированного состояния. При РКМУЭ и ВЭ реализуется в основном интенсивный сдвиг, приводящий к поворотам кристаллической фазы полимера и вытяжке аморфной компоненты. Относительно незначительная молекулярная ориентация релаксирует в процессе нагревания, и с определенных температур начинает превалировать термическое расширение полимера. При  $T_e$ , близких к  $T_m$ , молекулярная ориентация релаксирует в ходе процесса РКМУЭ или ВЭ, и экструдат при нагревании ведет себя подобно исходному материалу.

При РКТЭ происходит не только сдвиг, но и значительная вытяжка полимерных цепей в продольном направлении. Как результат, степень текстурированности материала, достигаемая вследствие РКТЭ, существенно выше, чем при РКМУЭ и ВЭ. Сильная вытяжка аморфной компоненты затрудняет термическое расширение в процессе нагревания, что сказывается на ходе зависимости  $\Delta l/l_0(T)$ . Это подтверждается данными энтальпии плавления, рассчитанными по ДСК-кривым: наблюдается увеличение энтальпии плавления экструдатов полимера после РКТЭ. Подобное поведение может быть связано как с увеличением степени кристалличности, так и с сильной вытяжкой аморфной фазы. В пользу последнего свидетельствуют более высокие величины энтальпии плавления  $\Delta H_m$  в результате РКТЭ по сравнению с таковыми после РКМУЭ и ВЭ:  $\Delta H_m^{\text{РКТЭ}} = 118\text{--}126$  Дж/г,  $\Delta H_m^{\text{РКМУЭ}} = 102\text{--}114$  Дж/г,  $\Delta H_m^{\text{ВЭ}} = 97\text{--}108$  Дж/г.

### Выводы

1. Использование методов ТФЭ, основанных на схемах простого сдвига, приводит к характерному поведению  $\Delta l/l_0$ , имеющему место при нагревании ориентированных аморфно-кристаллических полимеров.
2. Форма зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  определяется направлением и степенью ориентации макромолекул в полимере.

1. H.J. Sue, H. Dilan, Y. Li, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
2. Z. Xia, H.J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang, J. Polym. Sci.: Part B **39**, 1394 (2001).
3. Z. Xia, H.-J. Sue, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
4. В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.В. Спусканюк, Е.А. Павловская, ФТВД **12**, № 4, 31 (2002).
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, С.Г. Сынков, А.Н. Сапронов, В.Г. Сынков, ФТВД **9**, № 3, 109 (1999).
6. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Ю.В. Возняк, ФТВД **15**, № 1, 107 (2005).
7. Пат. 8795 Україна, В.О. Білошенко, Ю.В. Возняк, Опубл. 15.08. 2005.
8. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Эффект памяти формы в полимерах и его применение, Наукова думка, Киев (2005).
9. Г.В. Козлов, В.А. Белошенко, В.З. Алоев, В.Н. Варюхин, Физ.-хим. механика материалов **36**, № 3, 98 (2000).

A.P. Borzenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, S.V. Prokhorenko

## INFLUENCE OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON THERMAL EXPANSION OF POLYAMIDE

Influence of different solid-phase extrusion schemes basing on simple share on elongation  $\Delta l/l_0$  of polyamide-6 (PA-6) has been investigated. Deformation by methods of equal-channel multiple angle (ECMAE), twist (TE) and T-shaped (ECTE) extrusion is shown to result in a different  $\Delta l/l_0$  behavior when samples cut along their axes are heated. The behavior differs from that for the original sample. The deformed samples cut in the transverse direction show traditional change of the length. The observed effects relate to peculiarities of structure evolution initiated by deformation schemes under consideration.

**Fig. 1.** ECMAE (a), (TE) (b) and ECTE (c) schemes

**Fig. 2.** Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the ECMAE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse; 1 – original, 2, 2' –  $T_e = 373$  K, 3, 3' – 423 K; 2, 3 –  $\varepsilon = 4.0$ , 2', 3' – 1.3

**Fig. 3.** Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the TE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse, 1 – original, 2 –  $T_e = 373$  K, 3 – 423 K

**Fig. 4.** Temperature dependences of elongation for PA-6 samples deformed by the ECTE scheme: a – longitudinal direction, b – transverse; 1 – original, 2 –  $T_e = 423$  K, 3 – 473 K

PACS: 82.80.Ej

П.Н. Постол, Л.В. Бережная, А.И. Скрыпарь, В.Ф. Ховяков,  
С.А. Терехов, Г.Г. Левченко

## АЗОТНЫЙ КРИОСТАТ ДЛЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: levch@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2007 года

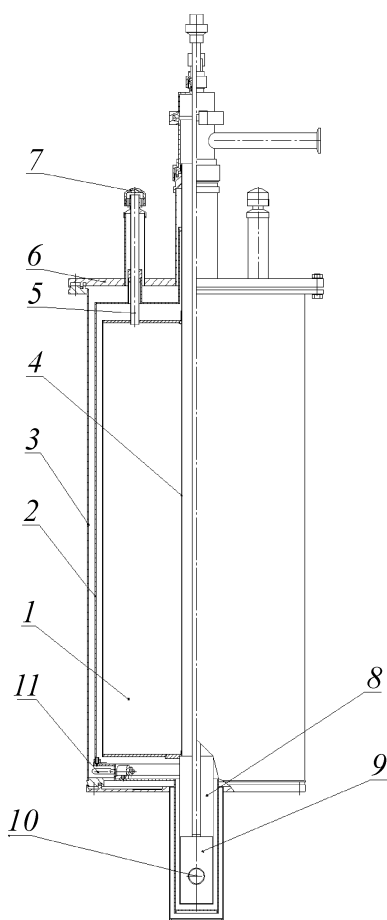
*Разработан азотный криостат с горизонтальными окнами, предназначенный для мессбауэровских и оптических исследований в длительном режиме без дозаправки жидким азотом.*



**Рис. 1.** Внешний вид криостата

Особенностью мессбауэровских измерений является большая длительность проведения и необходимость наличия окон, сквозь которые свободно проходят  $\gamma$ -лучи, между источником излучения, камерой стабилизации температуры и приемником. Требования к увеличению длительности измерений возрастают при исследовании образцов под давлением, так как при этом объем образцов значительно меньше, чем при объемных измерениях, и, кроме того, привносятся поглощения  $\gamma$ -излучения окнами самой камеры высокого давления. Поэтому для работы в условиях пониженных температур необходимо иметь криостаты, оснащенные окнами и способные длительное время поддерживать заданные температуры.

Нами разработан азотный криостат с горизонтальными окнами, предназначенный для мессбауэровских и оптических исследований в длительном режиме без дозаправки жидким азотом. Отличительной особенностью конструкции криостата является использование радиационного экрана для отвода теплопритоков, поступающих от внешнего излучения и по элементам крепления к жидкому азоту в его выходящие пары.



**Рис. 2.** Конструкция криостата для мессбауэровских исследований

Внешний вид криостата показан на рис. 1. Его конструкция (рис. 2) представляет собой криогенную емкость 1, охваченную радиационным экраном 2 и помещенную в вакуумный кожух 3. В криогенной емкости вдоль оси криостата установлен центральный патрубок 4. Крепление криогенной емкости в вакуумном кожухе осуществляется двумя горловинами 5 и центральным патрубком, приваренными к верхнему фланцу 6 вакуумного кожуха. Выходные отверстия горловин снабжены крышками 7, предназначенными для предотвращения попадания конденсата и сторонних предметов в криогенную емкость, а также для уменьшения теплопритока, излучаемого в жидкий азот. Центральный патрубок оканчивается рабочей камерой 8, в которой установлена камера высокого давления 9 с окнами 10, расположенными в одной плоскости с окнами криостата. Сквозные горизонтальные окна криостата, расположенные на рабочей камере («холодные» окна), находятся в условиях низких температур, а установленные на нижней части вакуумного кожуха («теплые» окна) имеют температуру окружающей среды. Для мессбауэровских исследований окна изготавливают из майлара. Криостат может быть использован и для оптических исследований, для которых окна изготавливают из материала, пропускающего необходимую длину волны.

Опоры 11 установлены на радиационном экране для надежной фиксации его и криогенной емкости в вакуумном кожухе.

Радиационный экран, выполненный из материала, обладающего высокой теплопроводностью (медь М1), подвешен на горловинах криогенной емкости и центральном патрубке. Точки подвеса радиационного экрана определялись из учета эффективного теплообмена для использования хладосодержания выходящих паров азота. Работа радиационного экрана заключается в следующем. Тепловая энергия, излучаемая вакуумным кожухом, а также поступающая по центральному патрубку и опорам на радиационный экран, отводится с него через точки подвеса горловин в выходящие пары азота. При этом понижается температура экрана, что приводит к уменьшению теплопритока в криогенную емкость. Эти и другие примененные конструкторские решения позволили достичь предельно длительного времени работы криостата с одной заливки жидким азотом.

Охлаждение исследуемого образца осуществляется за счет теплообмена рабочей камеры с криогенной емкостью. Повышение температуры образца производится нагревателем. Регулировка и контроль температуры осуществляются с помощью цепи, состоящей из нагревателя и датчика температуры.

На криостат разработан полный комплект конструкторской документации, по которой он изготовлен на опытном производстве Донецкого физико-технического института НАН Украины.

**Технические характеристики криостата:** объем азотной емкости 18 л; температурный интервал работы криостата 78–300 К; внутренний диаметр центрального патрубка 34.4 mm; диаметр «теплых» окон 18 mm; диаметр «холодных» окон 16 mm; наружный диаметр 255 mm; высота между фланцами 900 mm.

Проведенные испытания криостата в режимах 80–85 К показали, что срок его работы с одной заливки жидким азотом составляет не менее 15 d.

Проект криостата выполнен с учетом требований европейских стандартов и имеет коммерческую ценность. В настоящее время один экземпляр продан в Германию.

*P.N. Postol, L.V. Berezhnaya, A.I. Skrypar, V.F. Khovyakov, S.A. Terekhov,  
G.G. Levchenko*

## NITROGEN CRYOSTAT FOR MÖSSBAUER MEASUREMENTS UNDER PRESSURE

Nitrogen cryostat with horizontal windows has been designed for Mössbauer and optical durable investigations without liquid-nitrogen refilling.

**Fig. 1.** Cryostat exterior

**Fig. 2.** Structure of cryostat for Mössbauer investigations

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2008 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах. Статьи подлежат обязательному рецензированию.

**Тематика журнала**

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления рукописей для авторов журнала  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий 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 дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, 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. Не допустимо 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** желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

**4. Иллюстрации** должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, 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 ½ 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, английском, украинском (для граждан Украины) языках (на отдельных страницах).

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) 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):

*V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic*, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

**8. Подписуночные подписи** так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющие рисунок подписи.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

*Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.



**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2008 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

**Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:**

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц  | на 3 месяца – 20    |
|                       | на 6 месяцев – 40   |
|                       | на 12 месяцев – 80  |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40    |
|                       | на 6 месяцев – 80   |
|                       | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

**Адрес редакции журнала:**

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.

**Индекс 74528**

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*  
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*  
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*  
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*  
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «Цифровая типография»  
г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а

Подп. в печать 11.06.2007 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9.54.  
Уч.-изд. л. 10.87. Тираж 110 экз.