

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

том 19  
2 2009

## Содержание

<i>CHRUNEOS A.I., GOULATIS I.L., VOVK R.V., ZAVGORODNIY A.A., OBOLENSKII M.A., PETRENKO A.G., SAMOILOV A.V.</i> Atomistic models for $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $R = Y$ and lanthanides) and related oxides .....	7
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Вопросы неравновесной термодинамики дефектов .....	14
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Электронное строение одномерных наноструктур лития и калия .....	20
<i>ТРУХАНОВ С.В., КОЗЛЕНКО Д.П., ТРУХАНОВ А.В.</i> Кристаллическая и магнитная структуры анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ под действием высокого давления .....	25
<i>BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., DOMAGALA J., MISIUK A., DYNOWSKA E., LUSAKOWSKA E., BARCZ A., SADOWSKI J., CALIEBE W.</i> Ferromagnetic nanoclusters in Si:Mn and GaMnAs annealed at high temperature–pressure .....	32
<i>БЕЖЕНАР Н.П., КОНОВАЛ С.М., БОЖКО С.А., БЕЛЯВИНА Н.Н., МАРКИВ В.Я.</i> Релаксационное взаимодействие в системе cBN–Al при высоком давлении .....	41
<i>НОВИКОВ Н.В., БОГАТЫРЕВА Г.П., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., НЕВСТРУЕВ Г.Ф., ПЕТАСЮК Г.А., ТКАЧ В.Н., БОГДАНОВ Р.К., ИСОНКИН А.М., ЗАКОРА А.П., ЗАЙЦЕВА И.Н.</i> Включения в кристаллах синтетических алмазных высокопрочных порошков .....	48

<i>МЕЛЬНИКОВА Н.В., КАДЫРОВА Н.И., УСТИНОВА И.С., ЗАЙНУЛИН Ю.Г., БАБУШКИН А.Н.</i> Синтез и электрические свойства фаз высокого давления $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .....	54
<i>ГРИБАНОВ И.Ф.</i> Магнитные свойства сплавов $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) под давлением .....	59
<i>РЯБЦЕВ С.И.</i> Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных сплавов с высокой положительной энергией смещения .....	66
<i>ПОПОВ В.В., РАССОЛОВ С.Г., ТКАЧ В.И., МАСЛОВ В.В., МАКСИМОВ В.В., НОСЕНКО В.К., ПЕТРЕНКО А.Г.</i> Влияние частичной замены никеля кобальтом на термическую устойчивость аморфных и нанокompозитных структур в сплавах $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ .....	76
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛИБЕКОВ У.З., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Влияние процентного содержания марганца на характеристические точки и параметры фазового перехода на шкале высоких давлений в $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ .....	88
<i>МИТЮК В.И., РЫЖКОВСКИЙ В.М., ТКАЧЕНКО Т.М.</i> Влияние термобарической обработки на растворимость меди и цинка в антимониде марганца со структурой типа $\text{NiAs}$ .....	94
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛИБЕКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Отрицательное магнитосопротивление в $p\text{-InAs:Mn}$ и $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ , индуцированное высоким давлением .....	99
<i>ШАПОВАЛОВ В.А.</i> Магнитные центры с исходной высокой симметрией ближайшего окружения и высоким порядком симметрии структуры .....	103
<i>АЛЕКСАНДРОВ И.В., СИТДИКОВ В.Д., БОНАРСКИ Я.Т.</i> Эволюция кристаллографической текстуры в меди, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением .....	110
<i>ЛАПТЕВ А.М., ПЕРИГ А.В., ПОДЛЕСНЫЙ С.В.</i> Механика равноканального углового прессования материала с деформационным упрочнением .....	118
<i>ПАПИРОВ И.И., ШОКУРОВ В.С., ПИКАЛОВ А.И., СИВЦОВ С.В., ШКУРОПАТЕНКО В.А.</i> Ультрамелкозернистые магниевый сплав и тантал, полученные интенсивной пластической деформацией .....	124
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В., ДЬЯКОНОВ В.П., СЕННИКОВА Л.Ф., МИРОНОВА О.Н., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Равноканальное многоугловое прессование многоволоконистого сверхпроводящего композита .....	129
<i>АНДРИЕВСКАЯ Н.Ф., ОКОВИТ В.С., РУДЫЧЕВА Т.Ю., СТАРОЛАТ М.П., СТОРОЖИЛОВ Г.Е., ТИХОНОВСКИЙ М.А., ХАЙМОВИЧ П.А., ШАПОВАЛ И.Н.</i> Эволюция структуры и свойств сплава НТ-50 при больших пластических деформациях .....	136
<i>ЦИСАР М.О., ШМИГЕРА Р.С.</i> Вплив функціонального шару на шорсткість поверхні .....	143
<i>БАРОНИН Г.С., СТОЛИН А.М., ПУГАЧЕВ Д.В., ЗАВРАЖИН Д.О., КОБЗЕВ Д.Е., КОЗЛУКОВА Ю.О., РАЗИНИН А.К.</i> Молекулярно-релаксационные и структурно-механические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных жидко- и твердофазной экструзией .....	146

# Contents

<i>CHRUNEOS A.I., GOULATIS I.L., VOVK R.V., ZAVGORODNIY A.A., OBOLENSKII M.A., PETRENKO A.G., SAMOILOV A.V.</i> Atomistic models for $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $R = Y$ and lanthanides) and related oxides .....	7
<i>METLOV L.S.</i> Problems of evolution nonequilibrium thermodynamics for defects .....	14
<i>BUTKO V.G.</i> Electronic structure of unidimensional lithium and potassium nanostructures .....	20
<i>TRUKHANOV S.V., KOZLENKO D.P., TRUKHANOV A.V.</i> Crystalline and magnetic structures of anion-deficient manganite $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ influenced by high pressure .....	25
<i>BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., DOMAGALA J., MISIUK A., DYNOWSKA E., LUSAKOWSKA E., BARCZ A., SADOWSKI J., CALIEBE W.</i> Ferromagnetic nanoclusters in Si:Mn and GaMnAs annealed at high temperature–pressure .....	32
<i>BEZHENAR N.P., KONOVAL S.M., BOZHKO S.A., BELJAVINA N.N., MARKIV V.YA.</i> Reaction interaction in cBN–Al system at high pressure .....	41
<i>NOVIKOV N.V., BOGATYREVA G.P., ILNITSKAYA G.D., NEVSTRUEV G.F., PETASJUK G.A., TKACH V.N., BOGDANOV R.K., ISONKIN A.M., ZAKORA A.P., ZAITSEVA I.N.</i> Inclusions in crystals of synthetic diamond high-strength powders .....	48

<i>MELNIKOVA N.V., KADYROVA N.I., USTINOVA I.S., ZAYNULIN YU.G., BABUSHKIN A.N.</i> Synthesis and electrical properties of high-pressure phases $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .....	54
<i>GRIBANOV I.F.</i> Magnetic properties of $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) alloys under pressure .....	59
<i>RYABTSEV S.I.</i> Phase formation peculiarities and properties of nonequilibrium solidified alloys with high positive energy of mixing .....	66
<i>POPOV V.V., RASSOLOV S.G., TKATCH V.I., MASLOV V.V., MAKSIMOV V.V., NOSENKO V.K., PETRENKO A.G.</i> Effect of partial replacement of Ni with Co on thermal stability of amorphous and nanocomposite structures in $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ alloys .....	76
<i>MOLLAEV A.YU., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., ZALIBEKOV U.Z., NOVOTORZEV V.M., MARENKIN S.F.</i> Influence of manganese percentage on characteristic points and phase-transition parameters on scale of high pressures in $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ .....	88
<i>MITIUK V.I., RYZHKOVSKII V.M., TKACHENKO T.M.</i> The influence of hot-pressing treatment on solubility of copper and zinc in manganese antimonide with the $\text{NiAs}$ -type crystal structure .....	94
<i>MOLLAEV A.YU., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., ZALIBEKOV U.Z., ARSLANOV T.R., NOVOTORZEV V.M., MARENKIN S.F.</i> Negative magnetoresistance in $p\text{-InAs:Mn}$ and $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ induced by high pressure .....	99
<i>SHAPOVALOV V.A.</i> Magnetic centres with the initial high symmetry of nearest environment and structure symmetry of high order .....	103
<i>ALEXANDROV I.V., SITDIKOV V.D., BONARSKY YA.T.</i> The evolution of crystallographic texture in copper subjected to severe plastic deformation by torsion under high pressure .....	110
<i>LAPTEV A.M., PERIG A.V., PODLESNY S.V.</i> Mechanics of equal-channel angular pressing of strain-hardening material .....	118
<i>PAPIROV I.I., SHOKUROV V.S., PIKALOV A.I., SIVTSOV S.V., SHKUROPATENKO V.A.</i> Ultrafine-grained magnesium alloy and tantalum produced by severe plastic deformation .....	124
<i>BELOSHENKO V.A., MATROSOV N.I., CHISHKO V.V., DYAKONOV V.P., SENNIKOVA L.F., MIRONOVA O.N., MEDVEDSKAYA E.A., SHEVCHENKO B.A.</i> Equal-channel multiangular pressing of multifibre superconducting composite .....	129
<i>ANDRIEVSKAYA N.F., OKOVIT V.S., RUDYCHEVA T.YU., STAROLAT M.P., STOROZHILOV G.E., TIKHONOVSKY M.A., KHAIMOVICH P.A., SHAPOVAL I.N.</i> Evolution of the structure and properties of alloy NT-50 during severe plastic deformation .....	136
<i>TSISAR M.O., SHMYGERA R.S.</i> Influence of functional layer on surface roughness .....	143
<i>BARONIN G.S., STOLIN A.M., PUGACHEV D.V., ZAVRAZHIN D.O., KOBZEV D.E., KOZLUKOVA YU.O., RAZININ A.K.</i> Molecular-relaxation and structure-mechanical characteristics of composites based on ultrahigh-molecular weight polyethylene produced by liquid- and solid-phase extrusion .....	146



## Зміст

<i>КРОНЕОС А.І., ГУЛАТИС І.І., ВОВК Р.В., ЗАВГОРОДНІЙ А.А., ОБО- ЛЕНСЬКИЙ М.О., ПЕТРЕНКО О.Г., САМОЙЛОВ О.В.</i> Атомістичні мо- делі для $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і супутніх оксидів .....	7
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Питання нерівноважної термодинаміки дефектів .....	14
<i>БУТЬКО В.Г.</i> Електронна будова одномірних наноструктур літію і калію .....	20
<i>ТРУХАНОВ С.В., КОЗЛЕНКО Д.П., ТРУХАНОВ А.В.</i> Кристалічна і магнітна структури аніон-дефіцитного манганіту $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ під дією високо- го тиску .....	25
<i>BAK-MISIUK J., ROMANOWSKI P., DOMAGALA J., MISIUK A., DYNOWSKA E., LUSAKOWSKA E., BARCZ A., SADOWSKI J., CALIEBE W.</i> Феромагнітні нанокластери в Si:Mn і GaMnAs, відпалених при високих температурі і тиску .....	32
<i>БЕЖЕНАР М.П., КОНОВАЛ С.М., БОЖКО С.О., БІЛЯВІНА Н.М., МАР- КІВ В.Я.</i> Релаксаційна взаємодія в системі cBN–Al при високому тиску .....	41
<i>НОВІКОВ М.В., БОГАТИРЬОВА Г.П., ІЛЬНИЦЬКА Г.Д., НЕВСТРУЄВ Г.Ф., ПЕТАСЮК Г.А., ТКАЧ В.Н., БОГДАНОВ Р.К., ІСОНКІН А.М., ЗАКОРА А.П., ЗАЙЦЕВА І.Н.</i> Включення в кристалах синтетичних діамантових високоміцних порошків .....	48

<i>МЕЛЬНИКОВА Н.В., КАДИРОВА Н.І., УСТИНОВА І.С., ЗАЙНУЛІН Ю.Г., БАБУШКІН О.Н.</i> Синтез та електричні властивості фаз високого тиску $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .....	54
<i>ГРИБАНОВ І.Ф.</i> Магнітні властивості сплавів $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) під тиском .....	59
<i>РЯБЦЕВ С.І.</i> Особливості фазоутворення і властивості нерівноважно закристалізованих сплавів з високою позитивною енергією зміщення .....	66
<i>ПОПОВ В.В., РАСОЛОВ С.Г., ТКАЧ В.І., МАСЛОВ В.В., МАКСИМОВ В.В., НОСЕНКО В.К., ПЕТРЕНКО О.Г.</i> Вплив часткової заміни нікелю кобальтом на термічну стійкість аморфних і нанокompозитних структур в сплавах $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ .....	76
<i>МОЛАСЬВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛІБЕКОВ У.З., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКІН С.Ф.</i> Вплив процентного вмісту марганцю на характеристичні точки і параметри фазового переходу на шкалі високого тиску в $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ .....	88
<i>МІТЮК В.І., РИЖКОВСЬКИЙ В.М., ТКАЧЕНКО Т.М.</i> Вплив термобаричної обробки на розчинність міді та цинку в антимоніді марганцю зі структурою типу $\text{NiAs}$ .....	94
<i>МОЛАСЬВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛІБЕКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКІН С.Ф.</i> Негативний магнітоопір в $p\text{-InAs:Mn}$ і $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$ , індукційований високим тиском .....	99
<i>ШАПОВАЛОВ В.А.</i> Магнітні центри з початковою високою симетрією найближчого оточення і високим порядком симетрії структури .....	103
<i>ОЛЕКСАНДРОВ І.В., СИТДІКОВ В.Д., БОНАРСЬКИ Я.Т.</i> Еволюція кристалографічної текстури в міді після інтенсивної пластичної деформації крученням під високим тиском .....	110
<i>ЛАПТЄВ О.М., ПЕРИГ О.В., ПІДЛІСНИЙ С.В.</i> Механіка рівноканального кутового пресування матеріалу з деформаційним зміцненням .....	118
<i>ПАПІРОВ І.І., ШОКУРОВ В.С., ПІКАЛОВ А.І., СІВЦОВ С.В., ШКУРОПАТЕНКО В.А.</i> Ультрадрібнозернисті магнієві сплави і тантал, отримані інтенсивною пластичною деформацією .....	124
<i>БІЛОШЕНКО В.О., МАТРОСОВ М.І., ЧИШКО В.В., ДИЯКОНОВ В.П., СЕННІКОВА Л.Ф., МІРОНОВА О.М., МЕДВЕДСЬКА Е.О., ШЕВЧЕНКО Б.А.</i> Рівноканальне багатокутове пресування багатоволокнистого надпровідного композиту .....	129
<i>АНДРІЄВСЬКА Н.Ф., ОКОВІТ В.С., РУДИЧЕВА Т.Ю., СТАРОЛАТ М.П., СТОРОЖИЛОВ Г.Е., ТИХОНОВСЬКИЙ М.А., ХАЙМОВИЧ П.А., ШАПОВАЛ І.Н.</i> Еволюція структури і властивостей сплаву НТ-50 при великих пластичних деформаціях .....	136
<i>ЦИСАР М.О., ШМИГЕРА Р.С.</i> Вплив функціонального шару на шорсткість поверхні .....	143
<i>БАРОНІН Г.С., СТОЛІН О.М., ПУГАЧОВ Д.В., ЗАВРАЖИН Д.О., КОБЗЕВ Д.Є., КОЗЛУКОВА Ю.О., РАЗІНІН О.К.</i> Молекулярно-релаксаційні і структурно-механічні характеристики композитів на основі надвисокомолекулярного поліетилену, отриманих рідко- і твердофазною екструзією .....	146

PACS: 71.20.Ad

A.I. Chroneos<sup>1</sup>, I.L. Goulatis<sup>2</sup>, R.V. Vovk<sup>2</sup>, A.A. Zavgorodniy<sup>2</sup>,  
M.A. Obolenskii<sup>2</sup>, A.G. Petrenko<sup>3</sup>, A.V. Samoilov<sup>2</sup>

ATOMISTIC MODELS FOR  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
( $R = Y$  AND LANTHANIDES) AND RELATED OXIDES

<sup>1</sup>Institute of Microelectronics, NCSR Demokritos  
Aghia Paraskevi 15310, Greece  
E-mail: chroneos@imel.demokritos.gr

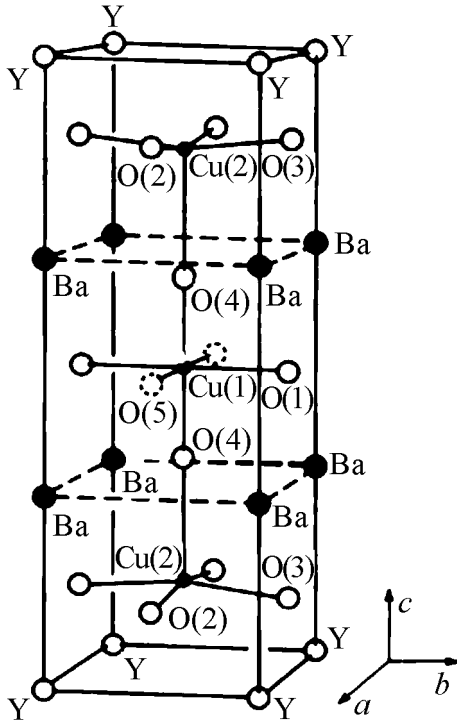
<sup>2</sup>Kharkov National University  
4 Svoboda Sq., Kharkov, 61077, Ukraine  
E-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

<sup>3</sup>Donetsk National University  
24 University St., Donetsk, 83055, Ukraine

*Atomistic simulation techniques based on energy minimization have been employed to study the structural parameters of a series of orthorhombic  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.5}$  and related compounds. The new interatomic potential parameters have been derived by simultaneous fitting the properties of a series of oxides such as CuO,  $R_2O_3$ ,  $RBa_2Cu_3O_{6.5}$  and  $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.5}$  a total of 62 compounds. The predicted structural parameters have been compared with previous experimental and theoretical studies yielding excellent agreement. The aim of this work is to generate transferable potentials that can be applied as the basis for future theoretical studies of the defect chemistry of cuprate superconductors and other technologically important oxides.*

### Introduction

$RBa_2Cu_3O_7$  ( $R = Y$  and lanthanides) compounds are of technological importance as high-temperature superconductors since their critical temperature  $T_c$  is about 90 K. It should be stressed that Ce and Tb do not form the orthorhombic structure [1], Pm is radioactive, and  $PrBa_2Cu_3O_7$  is non-metallic and non-superconducting («praseodymium anomaly») even though it exhibits the orthorhombic unit cell [2].  $PrBa_2Cu_3O_7$  is important as the investigation of the presence or absence of superconductive properties in compounds of identical crystal structure and the understanding of the conditions under which the phenomenon is not present can be important. This is evident by the amount of experimental work aiming at explaining the «praseodymium anomaly» [3]. The structure-property relationships are tech-



**Fig. 1.** The orthorhombic unit cell and atom labelling of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [5]

nologically significant because of the application of high-temperature cuprate superconductors [3]. For example, oxygen vacancies are modulating the hole doping of the Cu–O planes that in turn are critically important for the superconductivity of cuprates. There have previously been a number of atomistic simulation studies of cuprate superconductors including the structural and defect properties of  $\text{R}_2\text{MCu}_2\text{O}_6$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Y}$ ;  $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) [4], the ionic and electronic defects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) [5] and the defect chemistry in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  [6].

$\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  exhibits the orthorhombic structure (space group  $Pmmm$ , No. 47) [7] with a range of lattice parameters depending on the rare-earth ion. In this orthorhombic structure there exist two independent Cu sites consisting of square-planar  $\text{CuO}_3$  chains and square-pyramidal  $\text{CuO}_2$  planes in

the  $a$ – $b$  plane. The  $\text{R}^{3+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions provide an effective framework that bounds the copper oxide. The orthorhombic unit cell of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  is presented in Fig. 1. The  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  considered has a closely related crystal structure and only differs by the partial occupancy of the O(1) oxygen ions. In  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  there is partial occupancy of the  $\text{R}^{3+}$  sites by the praseodymium atoms.

The aim of this work is to introduce a transferable two-body potential model that can describe the structure of a series of oxides including  $\text{CuO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  and  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . To illustrate the applicability of the atomic scale techniques the dependence of the lattice parameters and interatomic distances of a series of  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  ( $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ ) on the ionic radius of  $\text{R}^{3+}$  and the Pr content has been determined. Even though pair potentials have limits they are able to model large numbers of atoms. Consequently the potential models developed in this study can be applied to simulate the defect chemistry of these materials.

### Computational techniques

This study is based on the classical Born model description of the lattice [8]. Thus, the interaction between a pair of ions,  $E(r_{ij})$ , is given by

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

where the first term is the Coulomb interaction between a pair of ions, the second term represents the short-range repulsive interaction and the third term is the van der Waals energy. In this equation  $r_{ij}$  is the separation between ions  $i$  and  $j$  and  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  and  $C_{ij}$  are adjustable parameters specific to the given pair of ions. It is important to appreciate that a single set of potentials has been derived to model all these structures in order to support further studies of more complex systems in future. The Buckingham interatomic potential parameters are reported in Table 1.

Table 1

**Buckingham interatomic potential parameters**

Interaction	$A$ , eV	$\rho$ , Å <sup>-1</sup>	$C$ , eV·Å <sup>-6</sup>
O <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup>	9547.96	0.21916	32.0
Cu <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup>	3859.2	0.245	15.5
Ba <sup>2+</sup> -O <sup>2-</sup>	905.7	0.3976	0.0
Y <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1766.4	0.3385	0.0
La <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	2078.5	0.3467	15.55
Pr <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	2004.6	0.3415	14.2
Nd <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1975.2	0.3404	13.8
Sm <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1941.9	0.34	12.55
Eu <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1888.6	0.34	12.2
Gd <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1855.9	0.339	11.9
Tb <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1838.2	0.3385	14.5
Dy <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1787.4	0.338	10.94
Ho <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1738.7	0.338	11.1
Er <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1694.5	0.338	11.3
Yb <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1624.2	0.338	13.5
Lu <sup>3+</sup> -O <sup>2-</sup>	1533.6	0.339	10.3

In all cases a single unit cell is repeated periodically through the space. The Coulomb forces are summed using Ewald's method [9], whereas the short-range forces are summed explicitly up to a cut-off value of 20 Å. For a given set of parameters, the lattice parameters and positions of ions within the unit cells are identified through energy minimization. The parameters were selected by fitting to an extensive set of oxides structures. The code GULP [10] was used for all simulations. GULP requires manual set up of the crystal structure, whereas accuracy depends on the precise fitting of the potential parameters.

### Results and discussion

To extend the transferability the potential model derived for RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> and R<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> has also been fitted to a number of rare-earth oxides (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In previous studies the potential model has reproduced the lattice parameters of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to within 0.1% of the experimental values [11–13]. Shan-

non [14] has tabulated the ionic radii of the chemical elements for a range of possible coordination environments and oxidation states. In all the figures Shannon's [14] ionic radii  $r$  for oxidation number +3 and 8-fold coordination have been adopted.

To demonstrate the efficacy of the computational methodology applied to study orthorhombic cuprates, the structural parameters of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  and  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  have been compared to previous studies.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  has been selected as YBCO is one of the most studied superconductors. The predictions for lattice parameters, the Y–O and Cu–O distances for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  have been compared with experimental and computational investigations [15] (Table 2). It is evident that the derived parameters are in excellent agreement with the experimental values. Furthermore, the volume per unit cell of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  is predicted to 0.05%. The equivalent structural parameters of  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  have been compared to experimental results [16] and the Er–O and Cu–O distances have been predicted to within 0.3% whereas the volume per unit cell to 0.7% (Table 3). The structure-property relations of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  are important because of the «praseodymium anomaly» and have been the subject of a number of crystallographic studies. The experimentally determined [17] structure of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  has been compared to the predicted values (Table 4). The derived volume per unit cell is underestimated by 1.13%, a fact that can be partially attributed to the difference in the oxygen concentration between the experimental and calculated unit cell. The Pr–O and Cu–O distances have been predicted to within 0.7%.

Table 2

**The determined structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  compared with previous experimental and calculated data [15]**

Parameters	Experiment	Previous calculated data	This study
$a, \text{\AA}$	3.842	3.797	3.812
$b, \text{\AA}$	3.878	3.872	3.907
$c, \text{\AA}$	11.747	11.710	11.747
Cu(1)–O(1)	1.939	1.936	1.942
Y–O(2)	2.406	2.387	2.404
$V, \text{\AA}^3$	175.02	172.16	174.95

Table 3

**The experimentally determined [16] and calculated structure of  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$**

Parameters	Experiment	This study
$a, \text{\AA}$	3.835	3.785
$b, \text{\AA}$	3.879	3.877
$c, \text{\AA}$	11.751	11.831
Cu(1)–O(1)	1.918	1.924
Er–O(2)	2.378	2.372
$V, \text{\AA}^3$	174.81	173.61

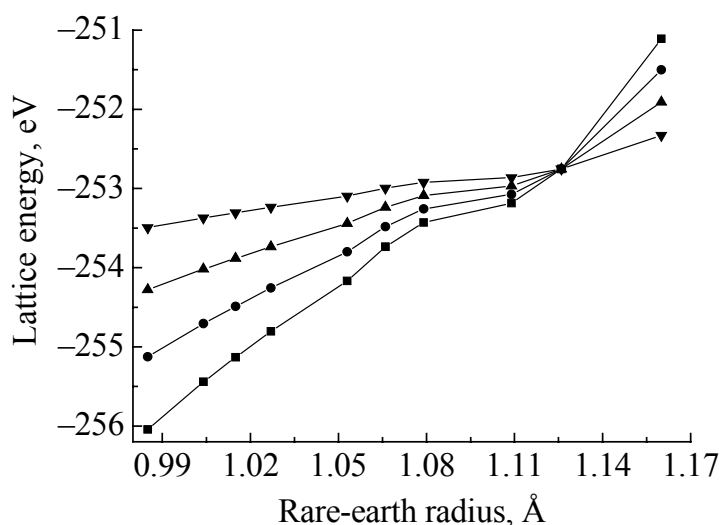
Table 4

The experimentally determined [17] and calculated structure of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Parameters	Experiment	This study
$a, \text{\AA}$	3.914	3.850
$b, \text{\AA}$	3.919	3.948
$c, \text{\AA}$	11.727	11.701
Cu(1)–O(1)	1.960	1.967
Pr–O(2)	2.437	2.456
$V, \text{\AA}^3$	179.88	177.85

In this study the dependence of the lattice parameters,  $\text{R}^{3+}\text{--O}(2)$  and  $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)$  distances on the rare-earth radius and the Pr content has been investigated systematically for a series of  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  compounds. The larger rare-earth atoms increase the  $a$  and  $b$  unit cell parameters (Fig. 1) and effectively lead the Ba atoms to reposition within the cuprate block. This is enhanced because of the partial occupancy of the O(1) atoms that in turn increases the available space within the cuprate block. As a consequence, the increase in the rare-earth radius results in an increase of the  $a$  and  $b$  unit cell parameters and a reduction of the height (lattice parameter  $c$ ) of the unit cell. This is confirmed by the experimental results [15–17] for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  and  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  (Tables 2–4).

The average rare-earth radius influences the structure of the mixed rare-earth compounds. For example, Yb and Pr have an average Shannon [14] 8-fold ionic radius of 1.055  $\text{\AA}$ , which is close to the equivalent radius of Gd (1.053  $\text{\AA}$ ). The lattice parameters of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Yb}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  differ by only 0.1%. The dependence on the average rare-earth radius is also evident on the lattice energy (Fig. 2). For the previous example, the lattice energies of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Yb}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  differ by only 0.04%. This structural relation has been verified for different combinations of rare-earth ions and all Pr contents.



**Fig. 2.** Dependence of the lattice energy per unit cell on the Shannon [14] radii (8-fold coordination) and the Pr content of the  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  compounds:  $\blacksquare$  – 0.00,  $\bullet$  – 0.25,  $\blacktriangle$  – 0.50,  $\blacktriangledown$  – 0.75

### Conclusion

The results suggest that the average rare-earth ionic radius is critically important on the structure and energetics of  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  and  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  compounds. The differences in the lattice parameters between the  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  compounds are rectified with the increase of the Pr content. Energy minimization techniques can provide structural data comparable to the experimental determinations and of predictive nature that can be complementary to the experimental studies. These methods allow the systematic analysis of the complex behaviour and defect chemistry of these materials at the atomic level.

1. K.N. Yang, B.W. Lee, M.B. Maple, S.S. Laderman, *Appl. Phys.* **A46**, 229 (1988).
2. L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Segre, I.K. Schuller, *Nature (London)* **328**, 604 (1987).
3. H.B. Radousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
4. N.L. Allan, P.S. Baram, A. Gormezano, W.C. Mackrodt, *J. Mater. Chem.* **4**, 817 (1994).
5. R.C. Baetzold, *Phys. Rev.* **B38**, 11304 (1988).
6. M.S. Islam, L.J. Winch, R.C. Baetzold, *Phys. Rev.* **B52**, 10510 (1995).
7. F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, R.S. Roth, *Phys. Rev.* **B35**, 8778 (1987).
8. M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, Oxford (1954).
9. P.P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
10. J.D. Gale, *Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).
11. R.W. Grimes, G. Busker, M.A. McCoy, A. Chroneos, J.A. Kilner, S.P. Chen, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **101**, 1204 (1997).
12. G. Busker, A. Chroneos, R.W. Grimes, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1553 (1999).
13. A. Chroneos, G. Busker, *Acta Chim. Slov.* **52**, 417 (2005).
14. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
15. R.C. Baetzold, *Physica* **C181**, 252 (1991).
16. J. Mesot, P. Allenspach, U. Staub, A. Furrer, H. Mutka, R. Osborn, A. Taylor, *Phys. Rev.* **B47**, 6027 (1993).
17. G. Collin, P.A. Albouy, P. Monod, M. Ribault, *J. Phys.* **51**, 1163 (1990).

A.I. Кронеос, І.Л. Гулатіс, Р.В. Вовк, А.А. Завгородній, М.О. Оболенський,  
О.Г. Петренко, О.В. Самойлов

### АТОМІСТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ І СУПУТНІХ ОКСИДІВ

Атомістичні методи імітаційного моделювання, основані на принципі мінімізації енергії, використані для вивчення структурних параметрів ряду орторомбічних  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  і пов'язаних з ними сполук. Нові міжатомні потенційні парамет-



ри взаємодії одержані для широкого діапазону оксидів, таких як  $\text{CuO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  і  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  (всього 62 сполуки). Одержані дані знаходяться в доброму узгодженні з попередніми результатами експериментальних і теоретичних досліджень. Мета даної роботи – прогнозування решіточних потенціалів взаємодії, що можуть бути надалі використані як основа для теоретичного вивчення дефектної хімії надпровідних купратів та інших технологічно важливих оксидів.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов

## ВОПРОСЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЕФЕКТОВ

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

*Посредством фильтрации общее тепловое движение в задаче о вдавливании индентора в атомарный образец разбито на равновесную и неравновесную подсистемы. Установлено, что последняя состоит из низкочастотных колебательных пакетов и представляет собой акустическую эмиссию, возникающую вследствие динамических явлений в момент генерации дислокаций. Обнаружено, что энергия неравновесной подсистемы пополняется в момент генерации дислокаций и убывает вследствие рассеяния на высокочастотных колебаниях, переходя в равновесную подсистему. Путем осреднения кинетической энергии введен и исследован некоторый аналог температуры отдельно для равновесной и неравновесной подсистем.*

### Введение

Динамика дефектов в твердых телах под интенсивным внешним воздействием является объектом многочисленных исследований (см., напр., обзоры [1–3]). Неравновесная термодинамика, развиваемая в работах [1–3], базируется на представлениях о дефектной структуре как о дополнительных относительно теплового канала уровнях диссипации энергии. Дефекты не только рассеивают энергию, полученную от внешних источников, в процессах рождения и движения дефектов, но и непосредственно запасают ее, образуя систему промежуточных энергетических уровней. Тепловой канал диссипации энергии рассматривается как единый, однако очевидно, что его свойства зависят от характера и типа дефектов, принимающих участие в рассеянии энергии. В общем случае необходимо рассматривать  $N$  типов каналов тепловой диссипации. Отсюда следует, что баланс внутренней энергии, учитывающий как процессы подкачки от внешних источников, так и преобразование энергии на внутренних степенях свободы, необходимо записать в такой форме:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \sum_{i=1}^N \tilde{T}_i \delta \tilde{s}_i + \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta h_i, \quad (1)$$

где  $u$  – плотность внутренней энергии;  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}^e$  – соответственно напряжения и упругие деформации;  $T$ ,  $s$  – температура и энтропия равновесной подсистемы;  $\tilde{T}_i$ ,  $\tilde{s}_i$  – температура и энтропия  $i$ -й неравновесной подсистемы;  $\varphi_i$ ,  $h_i$  – соответственно энергия и плотность дефектов  $i$ -типа;  $N$  – число типов дефектов твердого тела.

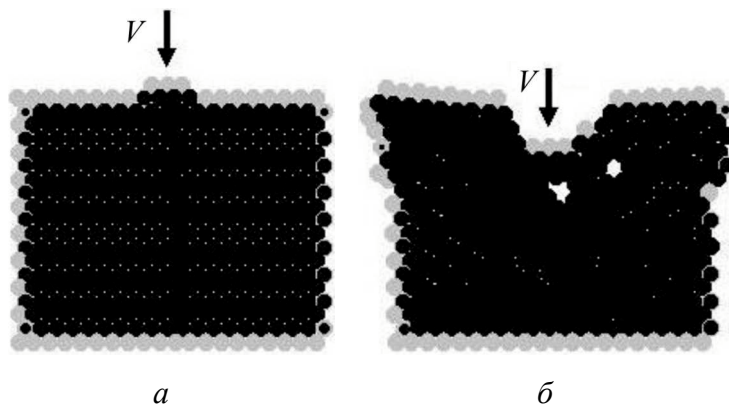
Два первых слагаемых в (1) описывают равновесную подсистему, остальные – неравновесную. Производство энтропии неравновесной подсистемы и дефектов можно записать в форме кинетических уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{s}_i}{\partial t} &= \eta_{\tilde{s}_i} \left( \frac{\partial u}{\partial \tilde{s}_i} - \tilde{T}_i \right), \\ \frac{\partial h_i}{\partial t} &= \eta_{h_i} \left( \frac{\partial u}{\partial h_i} - \varphi_i \right),\end{aligned}\quad (2)$$

где  $\eta_{\tilde{s}_i}$ ,  $\eta_{h_i}$  – соответствующие кинетические коэффициенты. Здесь формально не записаны перекрестные слагаемые, однако ясно, что соответствующей процедурой диагонализации произвольную систему эволюционных уравнений можно всегда привести к виду (2).

### 1. Изучение связи динамики дислокаций с тепловым движением

Рассмотрим взаимосвязь динамики дислокаций с тепловым движением на примере задачи о вдавливании индентора в атомарный 3D-образец. Постановку задачи в рамках метода молекулярной динамики можно найти в работах [4–6]. Общая схема компьютерного эксперимента такова: атомарный образец располагается на неподвижной платформе из атомов того же сорта (нижний ряд атомов на рис. 1), а индентор из трех атомов (в сечении) движется с постоянной скоростью 5 m/s в нижнем направлении, сжимая образец. Перпендикулярно плоскости изображения рисунка система содержит 10 плоскостей атомов максимальной упаковки, уложенных в ГПУ (двухслойную) структуру. Боковые грани свободны. На рис. 1,б приведен фрагмент, соответствующий той стадии деформирования образца, когда в нем появилась дислокация.



**Рис. 1.** Геометрия компьютерного 3D-эксперимента: *а, б* – положения атомов соответственно в начальный момент времени и на 2900-м временном шаге (временной шаг равен 10.6 fs)

На рис. 2 представлены графики во времени полной внутренней (кривая 1) и потенциальной (кривая 2) энергии. Изломы на графике соответствуют моменту зарождения в системе дислокаций. На этом же рисунке приведена временная развертка скорости движения одной из произвольно выбранных частиц системы, фактически – запись теплового движения, в котором участвует эта частица (кривая 3). С формальной точки зрения эта запись представляет собой случайный высокочастотный сигнал, частота которого обусловлена собственными колебаниями отдельных межатомных связей. На рис. 2 приведена запись этого же сигнала, усредненного по скользящему среднему с интервалом 100 временных шагов (кривая 4, в увеличенном масштабе – кривая 5). Такое усреднение фактически эквивалентно низкочастотной фильтрации.

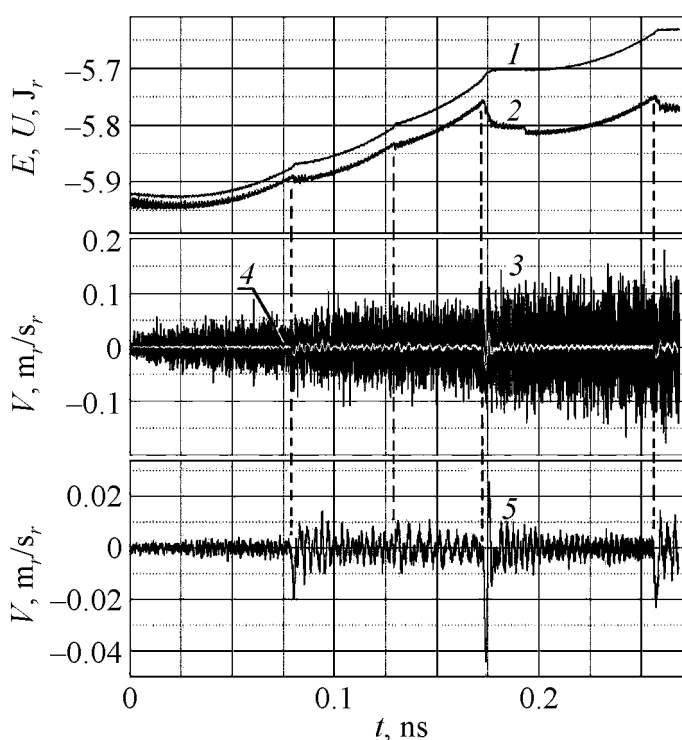


Рис. 2. Временная развертка: 1 – полной энергии; 2 – потенциальной энергии; 3 – скорости произвольной частицы; 4, 5 – отфильтрованные записи скорости частицы

На кривых 4, 5 видны затухающие со временем низкочастотные колебания. Сравнивая кривые 1–5, можем заключить, что начало возбуждения низкочастотных колебаний приурочено к моменту генерации в системе дислокаций. Эти колебания, с одной стороны, представляют собой акустическую эмиссию, обусловленную динамическими эффектами при рождении и движении дислокаций, с другой – являются неравновесным потоком фононов определенной частоты, амплитуда которых значительно превосходит амплитуду этого частотного диапазона для равновесного распределения.

## 2. Равновесная и неравновесная подсистемы

Общую картину динамики твердого тела под интенсивным внешним воздействием можно представить следующим образом. В процессе внедрения

индентора за счет выполняемой им работы происходит увеличение потенциальной и внутренней энергии (возрастающая часть кривых 1 и 2 на рис. 2). Далее в момент рождения дислокации при  $t = 0.075$  ns потенциальная энергия уменьшается скачком (кривая 2). Часть этой энергии идет на обеспечение избыточной энергии дислокации (энергия дефекта). Вторая часть должна перейти в энергию теплового движения, в которую, однако, она переходит не сразу, а сначала излучается в форме низкочастотных колебаний и волн (кривые 4, 5).

Эти колебания и волны можно считать неравновесной частью теплового движения, так как их амплитуда значительно превосходит амплитуду соответствующего частотного диапазона равновесного распределения. Распространяясь как обычные акустические волны (акустическая эмиссия), они рассеиваются на высокочастотных фонах, в результате чего их амплитуда будет затухать. Это затухание и есть процесс релаксации неравновесного состояния. В результате затухания энергия низкочастотных волн переходит в энергию равновесного теплового движения, что приводит к росту равновесной температуры и энтропии. Если бы дислокации больше не возникали, то энергия акустической эмиссии полностью перешла бы в энергию равновесного теплового движения.

В то же время генерация дислокаций в процессе внедрения индентора не прекращается (см. моменты времени  $t = 0.125, 0.175$  и  $0.26$  ns на рис. 2), и в общем поле теплового движения всегда присутствует некоторая доля низкочастотных неравновесных фононов. С одной стороны, они генерируются в результате необратимых процессов рождения и движения дислокаций (в общем случае, дефектов), а с другой – постоянно уходят в равновесную подсистему. Поскольку низкочастотная составляющая волнового движения отличается от поля фононов только пространственным и временным масштабам, для ее описания можно применить те же понятия, что и для фононов. Тепловое поле фононов характеризуется температурой и энтропией. Причем температура понимается как средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы, или средняя энергия колебательного движения одной частицы. Ее можно получить путем усреднения квадрата скорости произвольной частицы (кривая 3 на рис. 2), по временному интервалу содержащего большое количество высокочастотных колебаний. Точно так же можно поступить и с квадратом низкочастотной компоненты скорости движения частицы (кривые 4 и 5) с тем, однако, отличием, что интервал осреднения должен быть большим и содержать большое количество низкочастотных колебаний.

С обоснованием понятия энтропии для равновесной и неравновесной подсистем несколько сложнее, поскольку физический смысл энтропии остается не ясным до настоящего времени. В то время как температуру неравновесной подсистемы можно вычислить по результатам компьютерного эксперимента посредством процедуры осреднения, для нахождения энтропии неравновес-

ной подсистемы нет четких физических предпосылок. Поэтому определим ее величину феноменологически как некоторую переменную, термодинамически сопряженную с температурой неравновесной подсистемы. В этом случае эволюционное уравнение для энтропии неравновесной подсистемы (2) описывает баланс ее производства и уничтожения. Производство осуществляется в результате необратимых процессов рождения и движения дефектов, а уничтожение – за счет ее перехода в равновесную форму. Благодаря этому энтропия неравновесной подсистемы не может накопиться до больших значений. Поэтому в разложении внутренней энергии по такой «неравновесной энтропии» можно ограничиться квадратичным приближением:

$$u = u_0 + \tilde{T}_1 \tilde{s} - \frac{1}{2} \tilde{T}_2 \tilde{s}^2 + \dots \quad (3)$$

Здесь нижний индекс опущен. Первое уравнение в системе (2) в этом приближении можно записать в явном виде:

$$\tau_{\tilde{s}} \frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = \tilde{T}_1 - \tilde{T} - \tilde{T}_2 \tilde{s}. \quad (4)$$

Здесь  $\tilde{T}_1$  – постоянные источники энтропии неравновесной подсистемы, приводящие к росту внутренней энергии;  $\tilde{T}$  – постоянные стоки неравновесной энтропии. Величина  $\tilde{T}$  наряду со стационарными значениями других переменных является интегральной характеристикой всей системы и на данном уровне понимания проблемы должна определяться экспериментально. Последнее слагаемое в (4) – релаксационный член, который описывает переход энтропии из неравновесной в равновесную подсистему.

### Заключение

Производство дефектов и энтропии представляют собой взаимосвязанные процессы. При наличии только одного типа дефекта диссипация энергии осуществляется по двум каналам – частично идет на формирование дефектов, частично – переходит в тепло. Однако в тепло энергия переходит не сразу, а вначале излучается в виде низкочастотных колебаний, которые формируют неравновесную подсистему. С привлечением методов обработки сигналов эту подсистему удастся выделить из общего теплового движения. Энергия неравновесной подсистемы пополняется в момент генерации дислокаций и убывает вследствие рассеяния на высокочастотных колебаниях, переходя в равновесную подсистему.

Путем осреднения кинетической энергии отдельно для равновесной и неравновесной подсистем вводится и исследуется некоторый аналог температуры. Энтропии равновесной и неравновесной подсистем определяются как термодинамически сопряженные к соответствующим температурам. Это позволяет для описания производства энтропии неравновесной подсистемы применить кинетическое уравнение (2).

1. Л.С. Метлов, Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1353 (2008).
2. L.S. Metlov, Bulletin of RAS. Physics **72**, 1283 (2008).
3. Л.С. Метлов, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки вип. 1, 250 (2008).
4. Л.С. Метлов, ФТВД **7**, № 3, 89 (1997).
5. L.S. Metlov, cond-mat/0210486.
6. L.S. Metlov, cond-mat/0305129.
7. А.М. Глезер, Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1767 (2007).

*Л.С. Метлов*

## ПИТАННЯ НЕРІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ДЕФЕКТІВ

За допомогою фільтрації загальний тепловий рух в задачі про втиснення індентора в атомарний зразок розбито на рівноважну та нерівноважну підсистеми. Встановлено, що остання складається з низькочастотних коливальних пакетів і являє собою акустичну емісію, яка виникає внаслідок динамічних явищ в момент генерації дислокацій. Знайдено, що енергія нерівноважної підсистеми поповнюється в момент генерації дислокацій і знижується внаслідок розсіювання високочастотних коливань, переходячи в рівноважну підсистему. Шляхом осереднення кінетичної енергії введено і досліджено деякий аналог температури окремо для рівноважної та нерівноважної підсистем.

*L.S. Metlov*

## PROBLEMS OF EVOLUTION NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS FOR DEFECTS

In the problem on indenter forcing into a monatomic specimen, the total thermal motion has been subdivided by filtering into equilibrium and nonequilibrium subsystems. It has been determined that the nonequilibrium subsystem consists of low-frequency oscillatory packets and represents an acoustic emission resulting from dynamic phenomena at the moment of dislocation generation. It has been shown that the nonequilibrium-subsystem energy is replenished at the moment of dislocation generation and diminishes through scattering at high-frequency oscillations going then over into the equilibrium subsystem. By averaging the kinetic energy, a temperature analogue has been introduced and examined for equilibrium and nonequilibrium subsystems separately.

**Fig. 1.** Geometry of computer experiment: *a*, *b* – positions of atoms at zero time and at 2900-th time step (a time step makes 10.6 fs)

**Fig. 2.** Time-base: 1 – total energy; 2 – potential energy; 3 – velocity of a particle; 4, 5 – filtered records of particle velocity

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ЛИТИЯ И КАЛИЯ

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

*Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры одномерных наноструктур лития и калия. Расчеты проведены с учетом оптимизации параметров наноструктур, найдены равновесные длины связей между атомами. Показано, что все рассматриваемые структуры обладают металлической проводимостью.*

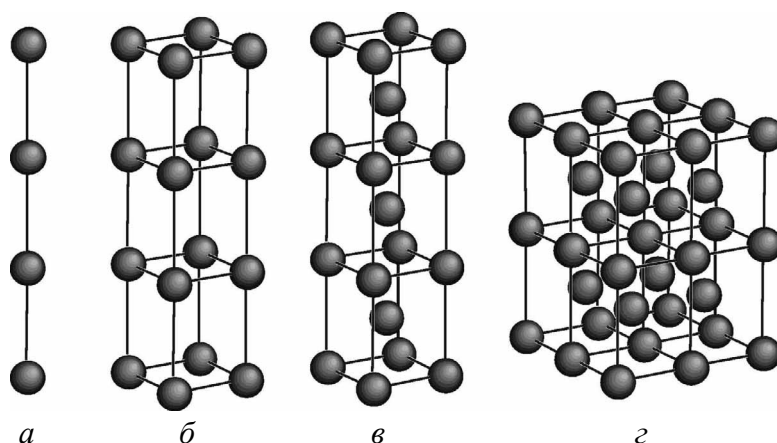
Наличие полости внутри нанотрубки открывает возможность создания нового класса объектов, представляющих собой заполненные веществом нанотрубки [1]. Пожалуй, наибольший интерес вызывает проблема заполнения нанотрубок металлами [2,3], поскольку такие системы могут рассматриваться как миниатюрные соединительные элементы микроэлектроники.

На настоящий момент из металлов калий является наиболее часто применяемым для инкапсулирования и допирования нанотрубок элементом [4–6]. Внедрение калия в нанотрубки существенно меняет электронные характеристики объекта [5]. Есть данные, что инкапсулирование нанотрубок калием увеличивает их проводимость в 20–30 раз [6]. Литий же является элементом, который удалось инкапсулировать в нанотрубку минимального размера – диаметром всего 4 Å [7].

При неэмпирических расчетах углеродных нанотрубок, инкапсулированных металлами, последние рассматривались пока только в виде цепочки атомов вдоль оси нанотрубки [8–10], причем проблема соразмерности двух структур учитывалась крайне редко [11]. Эксперименты показывают, что в нанотрубках большего радиуса могут образовываться и более сложные одномерные металлические структуры [12], которые, в частности, представляют собой совокупность элементарных ячеек металла вдоль оси нанотрубки. Мы будем рассматривать и такие объекты. Заметим, что исследование подобных одномерных наноструктур представляет и самостоятельный интерес, поскольку, как будет показано ниже, они являются проводящими системами.

На рис. 1 приведены возможные варианты одномерных наноструктур: линейная цепочка (ЛЦ); одномерный объемно-центрированный нанокристалл (ООН);





**Рис. 1.** Рассматриваемые структуры: *a* – ЛЦ, *б* – ООН, *в* – ОТН, *г* – ОЦК

одномерный тетрагональный нанокристалл (ОТН). Там же показана и самая распространенная для лития и калия трехмерная структура – объемно-центрированный кристалл (ОЦК). Неэмпирические расчеты одномерных наноструктур проводили по схеме, аналогичной примененной при исследовании идеальных нанотрубок. Вначале строили одну одномерную структуру, а затем она транслировалась с выбранным нами периодом по квадратной решетке. Такая совокупность одномерных наноструктур и составляет кристалл. Расстояние между наноструктурами выбирали таким, что взаимодействие между ними становилось пренебрежимо мало.

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [13]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [14].

В результате проведения самосогласованных расчетов находятся оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитывается зонная структура соединения, плотность электронных состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимается за точку отсчета. Процедура оптимизации позволяет минимизировать силы, действующие на атомы, – они меньше, чем  $0.05 \text{ eV/\AA}$ .

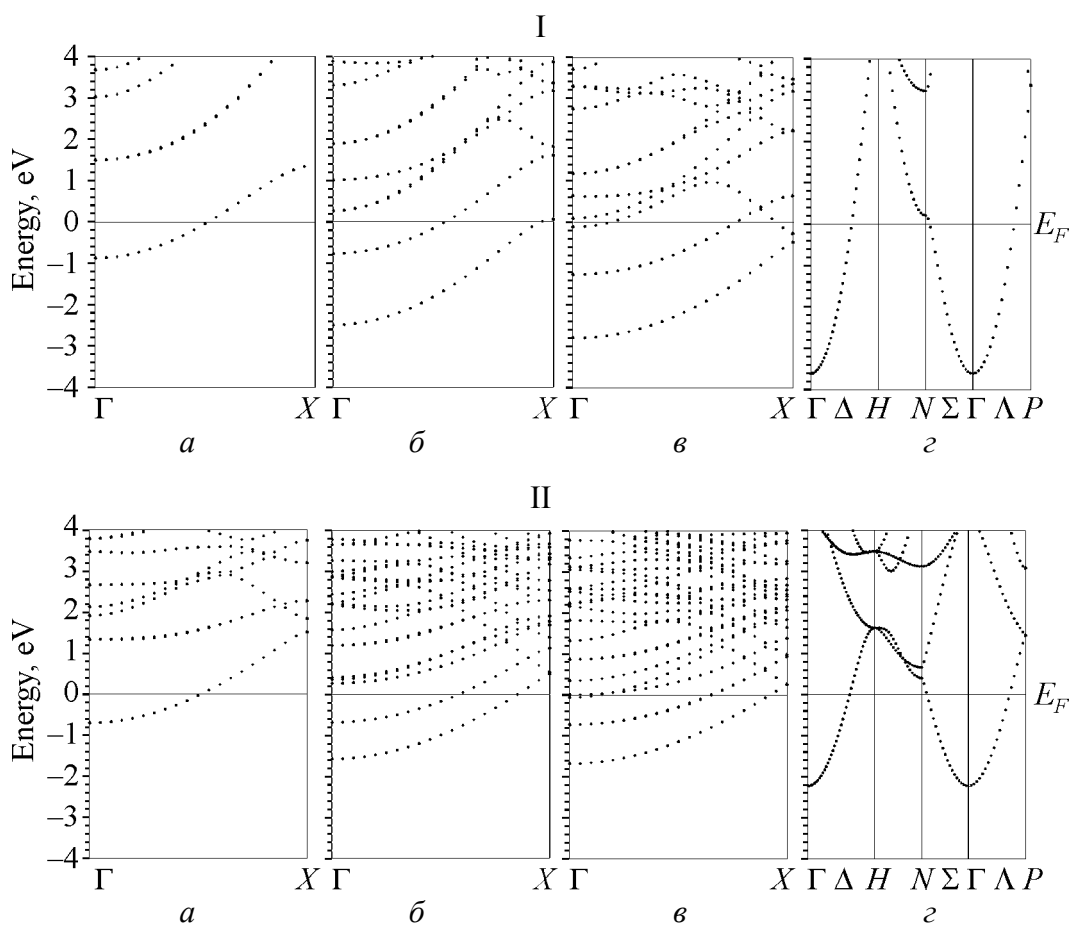
В таблице приведены результаты оптимизации наноструктур и кристаллов. У всех рассматриваемых одномерных объектов энергия связи положительна, т.е. они могут реально существовать. Тенденция нарастания величин параметров в 3-м и 4-м столбцах одинакова для лития и калия и отражает степень усложнения структуры в пределе к трехмерной. Энергии связей растут по той же причине. Не вызывает удивления и факт, что энергии связи литиевых структур выше аналогичных величин для калия, поскольку валентные электроны лития ближе к соответствующему ядру. Заметим, что энергии связей ОТН и ООН довольно близки как для лития, так и для калия. Поэтому если геометрические размеры нанотрубки не позволяют инкапсулирование ООН металла, то вполне возможен процесс с тетрагональной наноструктурой.

### Таблица

### Оптимизированные параметры неэмпирического расчета

Элемент	Структура	$a$ , Å	$b$ , Å	$E_b$ , eV	DOS <sub>0</sub> , states/eV/atom
1	2	3	4	5	6
Li	ЛЦ	2.96	—	0.53	0.71
	ОТН	2.98	2.80	1.05	0.49
	ООН	3.32	3.15	1.15	0.36
	ОЦК	3.43	3.43	1.61	0.54
K	ЛЦ	4.19	—	0.26	0.83
	ООН	4.33	4.26	0.48	0.58
	ОТН	4.56	5.39	0.52	0.82
	ОЦК	5.24	5.24	0.83	0.82

*Примечание:*  $a$  – продольная постоянная наноструктуры вдоль оси трансляции, для ОЦК – постоянная элементарной ячейки;  $b$  – поперечная постоянная наноструктуры, для ОЦК – постоянная элементарной ячейки  $b = a$ ;  $E_b$  – энергия связи, приходящаяся на один атом металла;  $\text{DOS}_0$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один атом металла.



**Рис. 2.** Зонные диаграммы структур лития (I) и калия (II): *a* – ЛЦ, *б* – ООН, *в* – ОН, *г* – ОЦК

Зонные диаграммы для всех рассматриваемых одномерных наноструктур и кристаллов приведены на рис. 2. Линейной цепочке соответствует наиболее простая зонная картина. Нижайшая зона пересекает уровень Ферми, поэтому структура является проводящей. Напомним, что проводимость пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми (см. таблицу, столбец 6) и для линейной цепочки лития она больше, чем в трехмерном кристалле. В случае ОТН (рис. 2,б) уже две зоны пересекают уровень Ферми. Более высокая зона является двукратно вырожденной. Для ООН зонные картины двух рассматриваемых металлов существенно отличаются. Нижайшая зона, происходящая от валентных  $2S$ -электронов лития, остается полностью заполненной и не пересекает уровень Ферми. И только две зоны определяют проводимость структуры (рис. 2,И,е). В случае ООН калия все три зоны пересекают уровень Ферми (рис. 2,II,е). Для сравнения приведены и зоны ОЦК лития и калия (рис. 2,з). Одномерным структурам соответствует первое направление ( $\Gamma-H$ ) зонной картины. Небольшое количество зон объясняется значительно более высокой симметрией трехмерного кристалла.

1. A. Loiseau, *Fullerene Sci. Technol.* **4**, 1263 (1996).
2. C. Guerret-Piecourt, *Nature* **372**, 761 (1994).
3. J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang, *Phys. Rev.* **B67**, 113404 (2003).
4. H. Maki, S. Suzuki, T. Sato, K. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2486 (2007).
5. S. Suzuki, F. Maeda, Y. Watanabe, T. Odino, *Phys. Rev.* **B67**, 115418 (2003).
6. A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* **388**, 257 (1997).
7. J.T. Ye, Z.M. Li, Z.K. Tang, *Phys. Rev.* **B67**, 113404 (2003).
8. И.В. Запорожкова, Н.Г. Лебедев, Л.А. Чернозатонский, *ФТТ* **46**, 1137 (2004).
9. A. Hansson, S. Stafstrom, *Rhys. Rev.* **B72**, 125420 (2005).
10. X. Yang, J. Ni, *Phys. Rev.* **B71**, 165438 (2005).
11. Y.R. Jang, J.I. Lee, *Phys. Status Solidi* **B244**, 4407 (2007).
12. R. Saito *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 379 (1993).
13. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
14. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

В.Г. Бутько

## ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ОДНОМІРНИХ НАНОСТРУКТУР ЛІТІЮ І КАЛІЮ

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки зонної структури одномірних наноструктур літію і калію. Розрахунки проведено з урахуванням оптимізації параметрів наноструктур, знайдено рівноважні довжини зв'язків між атомами. Показано, що всі розглянуті структури володіють металевою провідністю.

*V.G. Butko*

## ELECTRONIC STRUCTURE OF UNIDIMENSIONAL LITHIUM AND POTASSIUM NANOSTRUCTURES

Methods of the density functional theory have been used to calculate the band structure of unidimensional lithium and potassium nanostructures. The calculations were done in view of nanostructure parameters optimization, the equilibrium lengths of interatomic bonds were determined. It is shown that the considered structures possess metallic conductivity.

**Fig. 1.** Structures under consideration:  $a$  – linear chain (LC),  $\delta$  – unidimensional body-centered nanocrystal (UBCN),  $\epsilon$  – unidimensional tetragonal nanocrystal (UTN),  $z$  – body-centered cubic (BCC)

**Fig. 2.** Band diagrams for lithium (I) and potassium (II) structures:  $a$  – LC,  $\delta$  – UBCN,  $\epsilon$  – UNT,  $z$  – BCC

PACS: 62.50.+p, 71.70.Gm, 75.10.Nr, 75.47.Lx

С.В. Труханов<sup>1</sup>, Д.П. Козленко<sup>2</sup>, А.В. Труханов<sup>1</sup>

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ  
АНИОН-ДЕФИЦИТНОГО МАНГАНИТА  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$   
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь  
E-mail: truhanov@ifttp.bas-net.by

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований  
г. Дубна, Россия

*Методом нейтронной дифракции исследованы магнитная и кристаллическая структуры манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  в диапазоне давлений 0–5 GPa и температур 10–300 К. Обнаружено, что при температуре ниже  $T_f \sim 50$  К формируется состояние спинового стекла. В отличие от манганитов  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , в которых влияние высокого давления приводит к подавлению состояния спинового стекла и появлению ферромагнетизма, в  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  состояние спинового стекла является стабильным под давлением. Проанализированы причины формирования магнитной структуры анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .*

Манганиты со структурой типа перовскита  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный ионы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа и степени легирования. Ярким фактом является наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [1,2].

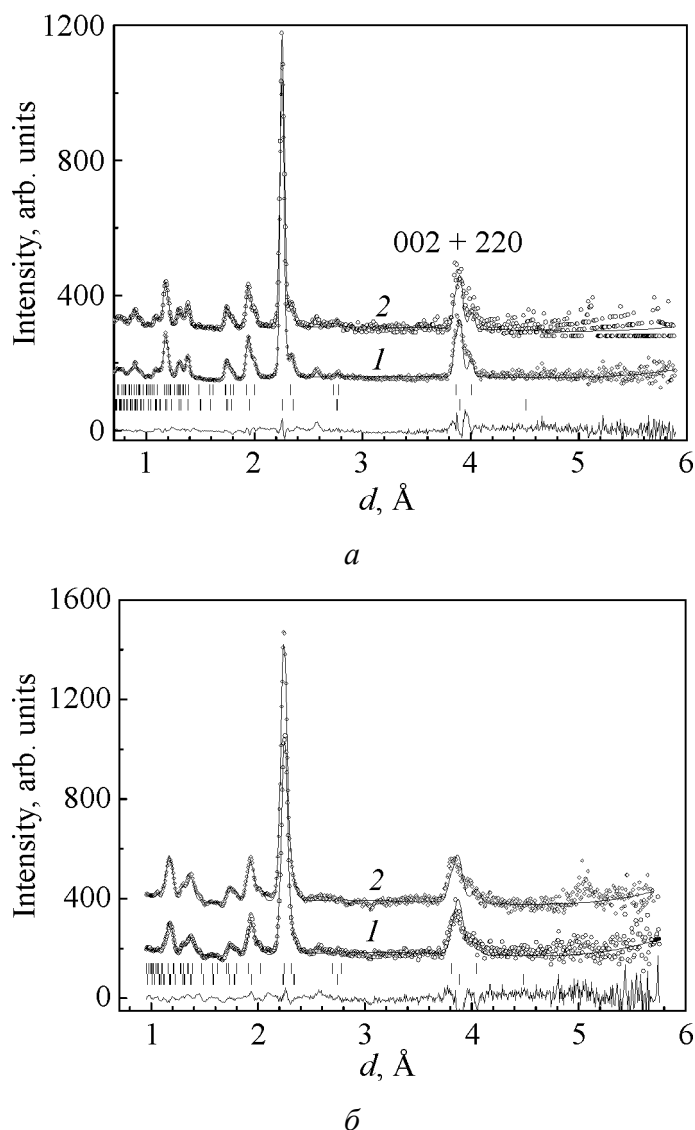
В стехиометрическом  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) величина  $T_C \approx 370$  К одна из наибольших наблюдаемых в манганитах [3]. Введение кислородных вакансий вызывает существенные изменения в кристаллической структуре и свойствах соединений  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ . При  $\delta > 0.15$  образуется новая тетрагональная фаза (пространственная группа  $I4/mcm$ ). Исследования магнитных свойств свидетельствуют о подавлении исходного ферромагнитного состояния и возникновении состояния спинового стекла при температуре ниже  $T_f \sim 50$  К [4,5].

В манганитах  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  приложение высокого гидростатического давления до  $P \sim 5$  GPa приводит к появлению ферромагнетизма и подавлению состояния спинового стекла [6]. При исследовании магнитных свойств соединения  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  [7] было установлено, что характерной особенностью состояния спинового стекла является наличие ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. С повышением гидростатического давления в диапазоне до  $\sim 1$  GPa наблюдается рост температуры замерзания магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кластерах и температуры магнитного упорядочения с барическими коэффициентами 4.3 и 12.9 K/GPa, при этом объем ферромагнитной части образца увеличивается на 5% [8]. Можно предположить, что приложение достаточно высоких давлений  $P > 1$  GPa также может привести к возникновению ферромагнитного состояния в соединениях  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\delta > 0.15$ ), как это наблюдается в случае  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ .

Следует отметить, что в работах [4,7] анализировались результаты измерений только макроскопических физических свойств для анион-дефицитного соединения  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  – восприимчивости, намагниченности, теплоемкости, электросопротивления. При этом детальное изучение особенностей магнитной структуры на микроскопическом уровне с помощью нейтронной дифракции не проводилось. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высокого гидростатического давления в диапазоне 0–5 GPa на магнитную и кристаллическую структуры анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .

Методика приготовления образца указанного соединения подробно описана в [4]. Величину содержания кислорода определяли термогравиметрическим методом. Эксперименты по нейтронной дифракции проводили на спектрометре ДН-12 [9] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [10] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.5 GPa и температур 10–300 K. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2.5 \text{ mm}^3$ . Давление в камере измеряли по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью  $\sim 0.05$  GPa. В качестве величины давления на образце использовали значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 15%. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовали специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производили методом Ритвельда с помощью программ MR1A [11] и FullProf [12].

Участки дифракционных спектров  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ , полученные при нормальном давлении и температурах 290 и 10 K, представлены на рис. 1. Для стехиометрического соединения  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) характерной



**Рис. 1.** Нейтрон-дифракционные спектры анион-дефицитного соединения  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ , измеренные при  $T = 290$  (кривые 1) и 10 К (кривые 2) и обработанные по методу Ритвельда: а – при нормальном давлении, б – при  $P = 5$  ГПа. Паразитный магнитный рефлекс на  $d = 5.09$  Å связан с присутствием небольшого количества примеси  $\text{MnO}$  (~3%)

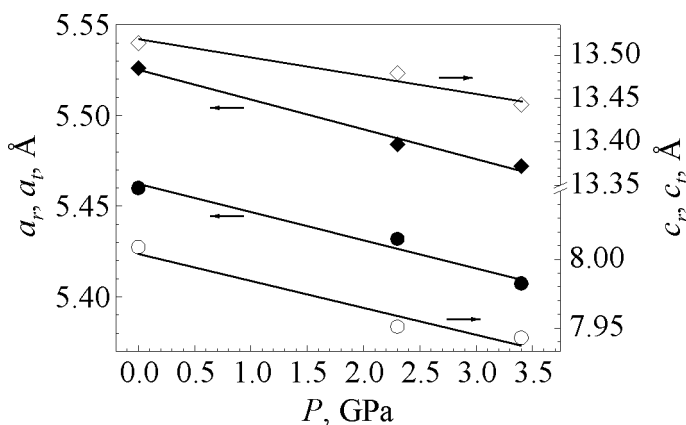
особенностью спектра является наличие одного дифракционного пика (012) (в гексагональной установке) в области  $d \sim 3.9$  Å [13]. Наблюдаемое расщепление дифракционного пика в этой области межплоскостных расстояний в случае  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  (рис. 1) свидетельствует о появлении новой фазы с более низкой симметрией. С помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf было установлено, что в исследуемом анион-дефицитном образце  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  сосуществуют две перовскитные фазы с различной симметрией кристаллической решетки – ромбоэдрической (45%, пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) и тетрагональной (55%, пространственная группа  $I4/mcm$ ). Кристаллоструктурное фазовое расслоение для образца с близким содержанием кислорода также наблюдалось ранее в работе [5]. Это явление связано с кластеризацией вакансий кислорода. Значения параметров элементарной ячейки  $a_r = 5.526(3)$  Å,  $c_r = 13.514(6)$  Å для ромбоэдрической фазы (в гексагональной установке) и

$a_t = 5.460(3) \text{ \AA}$ ,  $c_t = 8.009(6) \text{ \AA}$  для тетрагональной, полученные при комнатной температуре, согласуются с результатами предыдущей работы [5].

С понижением температуры при  $T < T_f \sim 5 \text{ K}$  не наблюдали появления ни дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма, ни новых рефлексов, свойственных антиферромагнетизму (рис. 1,а). Такое поведение согласуется с формированием состояния спинового стекла без дальнего магнитного порядка. Перераспределения интенсивностей между ядерными рефлексам также не наблюдали, что свидетельствует о стабильности соотношения объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

В кристаллической структуре ромбоэдрической фазы атомы кислорода занимают позиции одного типа 18(e) ( $x, 0, 0.25$ ) (в гексагональной установке) с  $x \sim 0.456$ , следствием чего являются изотропность кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$  с одинаковыми длинами валентных связей  $\text{Mn-O}$  и углов  $\text{Mn-O-Mn}$ , а также отсутствие орбитального упорядочения. В этом случае сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^2\text{-Mn}^{3+}$  для октаэдрической координации являются ферромагнитными, а для пентаэдрической, вблизи кислородных вакансий – антиферромагнитными. Конкуренция данных взаимодействий и приводит к формированию состояния спинового стекла [14], также этому способствует и кристаллоструктурное фазовое расслоение.

Участки дифракционных спектров, полученные при высоком давлении  $P = 5 \text{ GPa}$  и температурах 290 и 10 K, представлены на рис. 1,б. Во всем исследуемом интервале температур наблюдается характерное кристаллоструктурное фазовое расслоение, при этом соотношение объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз почти не изменяется. Параметры элементарной ячейки уменьшаются под давлением почти линейно (рис. 2). Рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости  $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$  при комнатной температуре составили  $k_{ar} = 0.0029$ ,  $k_{cr} = 0.0015 \text{ GPa}^{-1}$  для ромбоэдрической фазы и  $k_{at} = 0.0027$ ,  $k_{ct} = 0.0025 \text{ GPa}^{-1}$  для тетрагональной. Модуль всестороннего сжатия  $B_0 = -V(dP/dV)_T$  и его производная по давлению  $B' = (dB_0/dP)_T$ , полученные из анализа барической зависимости объема элементарной ячейки с помощью уравнения Берча–Мурнагана [15], составили



**Рис. 2.** Барические зависимости параметров элементарной ячейки ромбоэдрической ( $\blacklozenge - a_r$ ,  $\diamond - c_r$ ) и тетрагональной ( $\bullet - a_t$ ,  $\circ - c_t$ ) фаз анион-дефицитного соединения  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  при комнатной температуре и их линейная интерполяция



$B_0 = 128$  GPa,  $B' = 4$  для ромбоэдрической фазы и  $B_0 = 122$  GPa,  $B' = 4$  – для тетрагональной. Данные значения  $B_0$  заметно меньше величины 167 GPa для стехиометрического  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  [13].

Длины связей Mn–O также почти линейно уменьшаются под давлением, их коэффициенты линейной сжимаемости составляют  $k_{\text{Mn-O}} = 0.0026 \text{ GPa}^{-1}$  ( $l_{\text{Mn-O}} = 1.967(5) \text{ \AA}$  при  $P = 0$ ) для ромбоэдрической фазы и  $k_{\text{Mn-O1}} = 0.0025$ ,  $k_{\text{Mn-O2}} = 0.0041 \text{ GPa}^{-1}$  ( $l_{\text{Mn-O1}} = 2.002(5) \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{Mn-O2}} = 1.956(5) \text{ \AA}$  при  $P = 0$ ) – для тетрагональной. Данные значения несколько больше величины  $k_{\text{Mn-O}} = 0.0020 \text{ GPa}^{-1}$  для стехиометрического  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  [13]. С повышением давления валентный угол Mn–O–Mn в ромбоэдрической фазе увеличивается с  $166^\circ$  (0 GPa) до  $166.5^\circ$  (3.5 GPa), а в тетрагональной фазе Mn–O2–Mn – с  $161.6^\circ$  (0 GPa) до  $164.5^\circ$  (3.5 GPa); значение угла Mn–O1–Mn составляет  $180^\circ$  [16].

С понижением температуры до 10 K в диапазоне давлений 0–5 GPa не наблюдалось дополнительного вклада в интенсивность ядерных пиков, характерного для ферромагнетизма (см. рис. 1,б). Появления новых рефлексов, свойственных антиферромагнетизму, также не обнаружено. Это свидетельствует о стабильности состояния спинового стекла в  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  в исследуемом диапазоне давлений и температур.

Можно предположить, что формирование ферромагнитного состояния под давлением в манганитах с исходным состоянием спинового стекла происходит путем укрупнения и объединения ферромагнитных кластеров, внедренных в антиферромагнитную матрицу. В отличие от стехиометрических манганитов, в анион-дефицитных существуют принципиальные ограничения на характерный размер кластеров, поскольку вблизи кислородных вакансий магнитное взаимодействие между соседними кластерами очень мало из-за большого расстояния между ионами Mn  $\sim 3.9 \text{ \AA}$  и очень слабого прямого обменного взаимодействия. Концентрация вакансий  $\delta \sim 0.15$  приводит к заметной вероятности их обнаружения уже в 1–2 координационных сферах, содержащих 6 и 16 ионов кислорода соответственно. Таким образом, в случае изотропного распределения кислородных вакансий, имеющего место в ромбоэдрической фазе  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ , можно оценить характерный размер ферромагнитного кластера порядка 1–2 расстояний Mn–O–Mn, т.е.  $\sim 4\text{--}8 \text{ \AA}$ . Эта оценка сопоставима со значением размера ферромагнитных кластеров  $\sim 10 \text{ \AA}$ , полученным из магнитных измерений в  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  [7]. Под давлением до 1 GPa наблюдался некоторый рост объемной доли ферромагнитных кластеров, что, по-видимому, связано с усилением ферромагнитных сверхобменных взаимодействий и увеличением размеров ферромагнитных кластеров до предельно допустимого максимального значения, определяемого локальной геометрией распределения вакансий кислорода [17].

1. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
2. *С.М. Дунаевский*, ФТТ **46**, 193 (2004).
3. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
4. *С.В. Труханов*, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
5. *С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров*, Письма в ЖЭТФ **84**, 310 (2006).
6. *N. Takeshita, C. Terakura, D. Akaoshi, Y. Tokura, H. Takagi*, Phys. Rev. **B69**, 180405 (2004).
7. *С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, А.Н. Васильев, А. Maignan, H. Szymczak*, Письма в ЖЭТФ **84**, 36 (2006).
8. *С.В. Труханов, В.В. Федотова, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.М. Фита, H. Szymczak*, ФТВД **16**, № 4, 103 (2006).
9. *V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov et al.*, Physica **B265**, 258 (1999).
10. *В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко*, ФТВД **1**, № 1, 56 (1991).
11. *V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev*, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
12. *J. Rodriguez-Carvajal*, Physica **B192**, 55 (1993).
13. *D.P. Kozlenko, I.N. Goncharenko, B.N. Savenko, V.I. Voronin*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
14. *С.В. Труханов, М.В. Бушинский, И.О. Троянчук, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **126**, 874 (2004).
15. *F.J. Birch*, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
16. *Д.П. Козленко, С.В. Труханов, Е.В. Лукин, И.О. Троянчук, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков*, Письма в ЖЭТФ **85**, 123 (2007).
17. *D.P. Kozlenko, S.V. Trukhanov, E.V. Lukin, I.O. Troyanchuk, B.N. Savenko*, The Eur. Phys. J. **B58**, 361 (2007).

*С.В. Труханов, Д.П. Козленко, А.В. Труханов*

## КРИСТАЛІЧНА І МАГНІТНА СТРУКТУРИ АНІОН-ДЕФІЦИТНОГО МАНГАНІТУ $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ ПІД ДІЄЮ ВИСОКОГО ТИСКУ

Методом нейтронної дифракції досліджено магнітну і кристалічну структури манганіту  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  в діапазоні тиску 0–5 GPa і температур 10–300 K. Виявлено, що при температурі нижче  $T_f \sim 50$  K формується стан спінового скла. На відміну від манганітів  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , в яких вплив високого тиску призводить до пригнічення стану спінового скла і появи феромагнетизму, в  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  стан спінового скла є стабільним під тиском. Проаналізовано причини формування магнітної структури аніон-дефіцитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ .

*S.V. Trukhanov, D.P. Kozlenko, A.V. Trukhanov*

# CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF ANION-DEFICIENT MANGANITE $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ INFLUENCED BY HIGH PRESSURE

Magnetic and crystalline structures of manganite  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  have been studied by the neutron diffraction method in the 0–5 GPa pressure and 10–300 K temperature range. It has been determined that a spin-glass state is formed at a temperature below  $T_f \sim 50$  K. In contrast to manganites  $\text{Nd}(\text{Sm})_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  where the application of high pressure results in suppression of spin-glass state and origination of ferromagnetism, in  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  the spin-glass state is stable under pressure. Reasons for what the magnetic structure of anion-deficient  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  is formed have been analysed.

**Fig. 1.** Neutron diffraction spectra of anion-deficient compound  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  measured for  $T = 290$  (curve 1) and 10 K (curve 2) and processed by the Rotweld method:  $a$  – normal pressure,  $b$  – for  $P = 5$  GPa. The parasitic magnetic reflex at  $d = 5.09$  Å is due to the presence of MnO impurity in a low amount ( $\sim 3\%$ )

**Fig. 2.** Pressure dependences of unit-cell parameters for rhombohedral ( $\blacklozenge - a_r, \blacklozenge - c_r$ ) and tetragonal ( $\bullet - a_t, \circ - c_t$ ) phases of anion-deficient  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  at room temperature and their linear interpolation

PACS: 73.61.Ey, 61.10.Nz, 61.72.Dd, 81.40.Vw

J. Bak-Misiuk<sup>1</sup>, P. Romanowski<sup>1</sup>, J. Domagala<sup>1</sup>, A. Misiuk<sup>2</sup>, E. Dynowska<sup>1</sup>,  
E. Lusakowska<sup>1</sup>, A. Barcz<sup>1</sup>, J. Sadowski<sup>1,3</sup>, W. Caliebe<sup>4</sup>

## FERROMAGNETIC NANOCLUSTERS IN Si:Mn AND GaMnAs ANNEALED AT HIGH TEMPERATURE–PRESSURE

<sup>1</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences  
Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland  
E-mail: bakmi@ifpan.edu.pl

<sup>2</sup>Institute of Electron Technology  
Al. Lotnikow 46, 02-668 Warsaw, Poland

<sup>3</sup>Lund University, MAX-Lab  
Lund, SE-221 00, Sweden

<sup>4</sup>Hasylab Desy  
Notkerstrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany

*We report the results of defect structures studies of silicon implanted at different temperatures with Mn ions (Si:Mn) and of GaMnAs layers, next annealed under ambient and high pressures. An influence of annealing conditions on structural properties of Si:Mn and GaMnAs layers was investigated. It has been confirmed that annealing of the Si:Mn samples after implantation results in crystallization of silicon inside the buried post-implanted layer, as well as in the formation of ferromagnetic Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> precipitates. A change of strain in the GaMnAs layer, from the compressive to the tensile one, related to a creation of nanoclustered MnAs, was found to be dependent on processing conditions and primary existing structural defects, while independent of the Mn concentration. An influence of primary defects on the structural transformations of the GaMnAs layer is discussed.*

### 1. Introduction

Ferromagnetic semiconductors have recently received much interest, since they hold out prospects for using electron spins in electronic devices. Ion implantation has been utilized to achieve ferromagnetism in semiconductor crystals. Ferromagnetic ordering in Si implanted with Mn<sup>+</sup> ions (Si:Mn) has been reported recently; this ordering is evidently related to the structure of Mn-enriched near-surface layer in the implanted material. It has been found that, for Si:Mn produced by implantation with Mn<sup>+</sup> doses,  $D = 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , at energy,  $E = 300 \text{ keV}$ , Curie temperature exceeds 400 K after rapid thermal annealing at 1070 K [1]. Ferromagnetic properties of Si:Mn have been attributed to the formation of MnSi<sub>1.7</sub> [2].

Among the compounds that can be used in spintronics, those created by introducing ferromagnetic inclusions into the semiconducting matrix seem to be especially promising. In order to obtain materials with desired magnetic properties, it is reasonable to start with inclusions with Curie temperature,  $T_C$ , above the room one. The granular GaAs:MnAs material is a possible candidate because it exhibits ferromagnetic/superparamagnetic behavior at room temperature, dependent on MnAs cluster size [3–6].

As it has been stated, not only temperature but also enhanced hydrostatic pressure ( $HP$ ) at processing of Si:Mn affect its magnetic properties [7].

This paper is focused on investigation of the defect structure of Si:Mn and GaMnAs annealed under ambient and enhanced hydrostatic pressures.

## 2. Experimental

Cz-Si with oxygen concentration  $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or Fz-Si were implanted with 160 keV  $\text{Mn}^+$  ions at substrate temperature ( $T_s$ ) 340 or 610 K, to a dose,  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Si:Mn was processed for 1 h at up to 1270 K under ambient or enhanced hydrostatic pressures, up to  $HP = 1.1 \text{ GPa}$ . Structural characterization of the samples, before and after processing, was performed using synchrotron radiation at the W1.1 beamline of Hasylab-Desy.

GaMnAs/GaAs samples were also studied. GaMnAs layers were grown on the 001 oriented GaAs substrates by MBE (Molecular Beam Epitaxy). After growth the GaMnAs/GaAs samples were processed for 1 h at  $HT = 650 \text{ K}$  under ambient pressure ( $10^5 \text{ Pa}$ ) and  $HP = 1.1 \text{ GPa}$  in Ar atmosphere. The samples processed for 1 h at  $HT = 650 \text{ K}$  under  $10^5 \text{ Pa}$  were subsequently treated for 1 h at 920 K under  $HP = 1.1 \text{ GPa}$ .

We investigated an influence of the  $HP$ – $HT$  treatment on the defect structure for two kinds of GaMnAs/GaAs samples with the same thickness (0.8  $\mu\text{m}$ ) of the GaMnAs layer:

I – with the out-of-plane lattice parameter of GaMnAs **higher** than that of the substrate, after annealing at 670 K under  $10^5 \text{ Pa}$  (samples Ia and Ib, Table);

II – with the out-of-plane lattice parameter of GaMnAs **lower** (due to a creation of nanoclusters) than that of the substrate after annealing at 670 K under  $10^5 \text{ Pa}$  (sample II, Table).

Table

**Out-of-plane lattice parameters ( $a_{\text{as-grown}}$ ,  $a_T$ ,  $a_{HP-T}$ ) and in-plane strain, before ( $\epsilon_{\text{as-grown}}$ ) and after annealing under  $10^5 \text{ Pa}$  ( $\epsilon_T$ ) and under  $HP$  ( $\epsilon_{HP-T}$ ); 670 K–1.1 GPa**

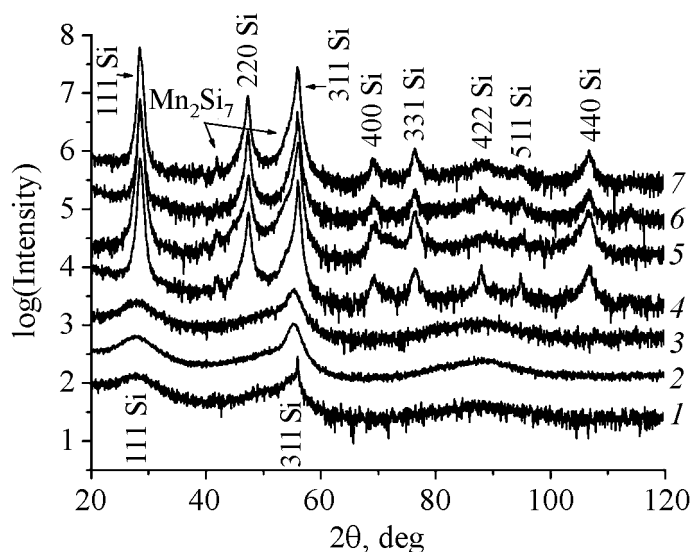
Sample	Mn content, %	$a_{\text{as-grown}}$	$a_T$	$a_{HP-T}$	$\epsilon_{\text{as-grown}}$	$\epsilon_T$	$\epsilon_{HP-T}$
		$\text{\AA}$			$\times 10^{-4}$		
Ia	1.0	5.6592	5.6568	5.6574	–5.66	–3.54	–4.24
Ib	5.5	5.6806	5.6538	5.6542	–24	–0.71	–0.84
II	2.0	5.6607	5.6525	5.6511	–6.71	0.17	0.35

The defect structure of GaMnAs/GaAs was determined by high resolution X-ray diffraction method. The lattice parameters for GaMnAs, before and after *HP-HT* processing, were determined to an accuracy of  $10^{-4}$  Å. Reciprocal space maps were registered for the (004) symmetrical reflections.

Atomic Force Microscopy measurements (AFM) were performed with Digital Instrument in the tapping mode; the root mean square (RMS) roughness was determined (RMS is defined as a standard deviation of the roughness in the direction perpendicular to the surface).

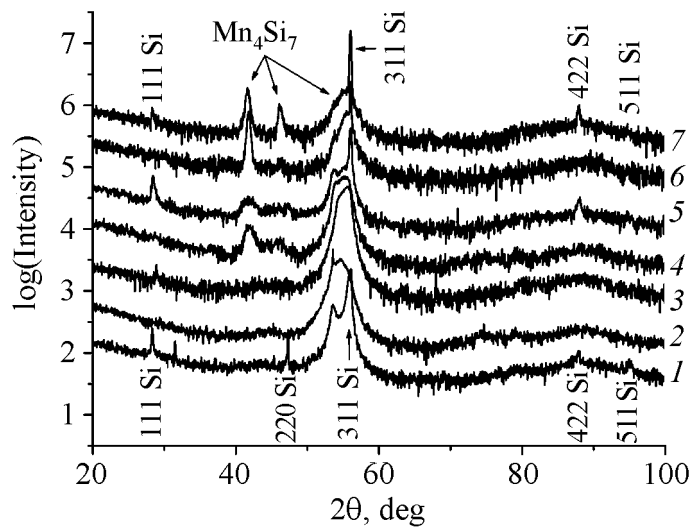
### 3. Results and discussion

For Cz-Si:Mn implanted at  $T_s = 340$  K with  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 1), the buried implanted layers are amorphous, both just after implantation and after processing at 610 K. The reflections from polycrystalline Si were detected after the treatment at 870 K, showing on re-crystallization of nanocrystalline layer (Fig. 1). Also peaks of small intensity corresponding to the ferromagnetic  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  phase were observed. No influence of hydrostatic pressure applied during annealing on the defect structure of Si:Mn was detected for these samples.



**Fig. 1.** Coplanar 2θ scan in grazing incidence geometry for Cz-Si:Mn implanted ( $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) at 340 K: 1 – as-implanted; 2, 4, 6 – annealed at 610, 870, and 1070 K, respectively, under  $10^5$  Pa; 3, 5, 7 – processed for 1 h at 610, 870, and 1070 K, respectively, under 1.1 GPa

In the case of Fz-Si implantation at  $T_s = 610$  K, the reflections coming from polycrystalline Si are detected. The reflections from the  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  phase are visible after annealing at 870 K (Fig. 2). An increase of processing temperature up to 1070 K results in the increased intensity of reflection originating from the presence of the  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  phase. *HP* applied during processing influences re-crystallization of implantation – damaged material as results from observation of reflections from the polycrystalline Si fraction (Fig. 2). Simultaneously, annealing at 1070 K under *HP* results in the increased peak intensity coming from the ferromagnetic  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  phase (compare Fig. 2, curves 6 and 7).



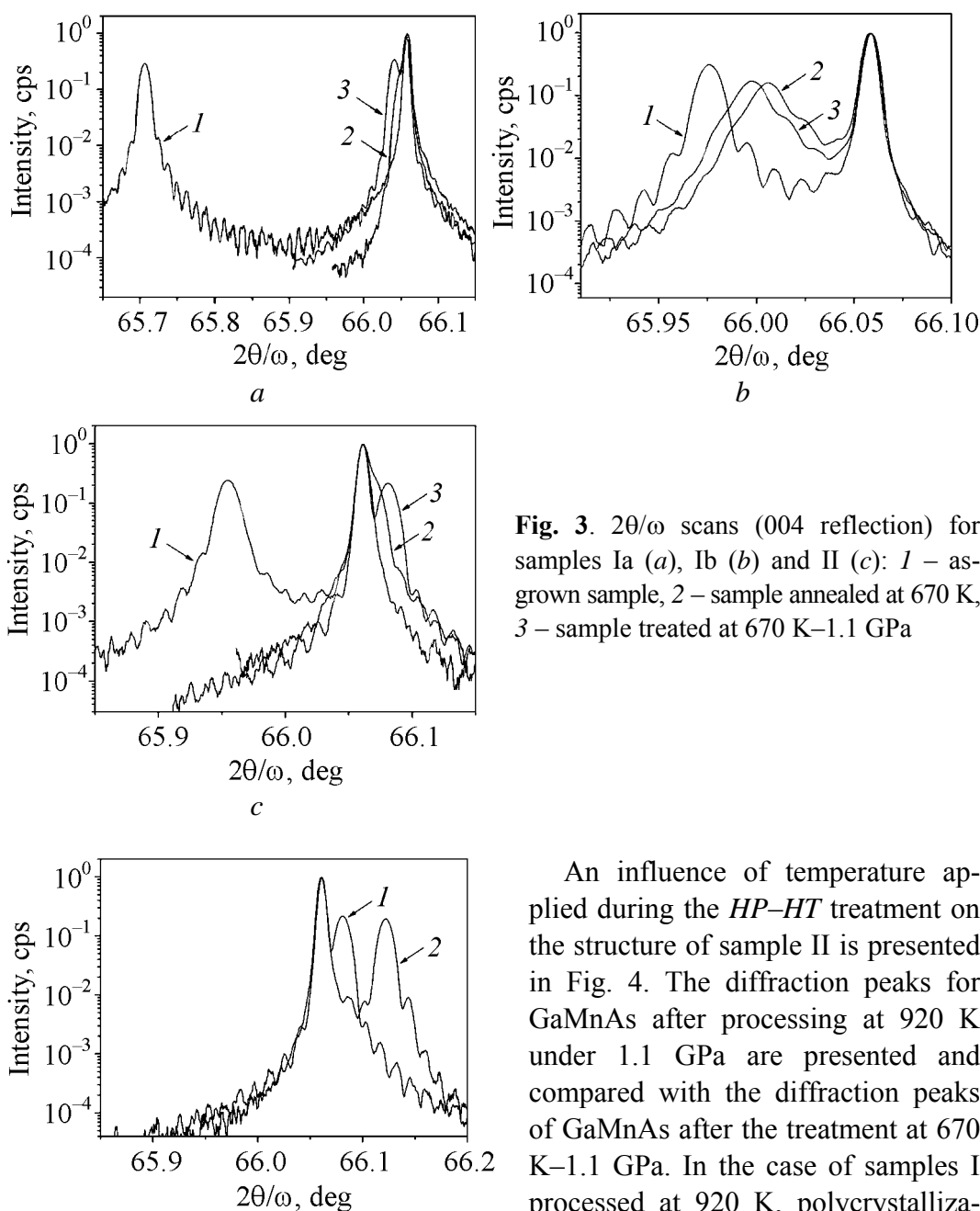
**Fig. 2.** Coplanar  $2\theta$  scan in grazing incidence geometry for Fz-Si:Mn implanted ( $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) at 610 K: 1 – as-implanted; 2, 4, 6 – annealed at 610, 870, and 1070 K, respectively, under  $10^5 \text{ Pa}$ ; 3, 5, 7 – processed for 1 h at 610, 870, and 1070 K, respectively, under 1.1 GPa

The X-ray  $2\theta/\omega$  scans (004 reflection) for the GaMnAs layers, as-grown and treated at 670 K– $10^5 \text{ Pa}$  and at 670 K–1.1 GPa, are presented in Fig. 3 for the mentioned two kinds of samples. From the diffraction peak positions, the out-of-plane parameters of the layer material and in-plane strain,  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = a_{\text{II}} - a_{\text{relax}}/a_{\text{relax}}$ , where:  $a_{\text{relax}}$  and  $a_{\text{II}}$  are, respectively, the relaxed and in-plane lattice parameters of the layer material) were calculated.

The out-of-plane lattice parameters measured to an accuracy of  $10^{-4} \text{ \AA}$  and the strain values are listed in Table.

In the case of Ia and Ib samples, a decrease of the out-of-plane lattice parameter value is distinctly more pronounced for the *HT*-processed samples in comparison to those treated at *HP–HT* (Fig. 3 and Table) while still remains higher than the lattice parameter of GaAs ( $5.6533 \text{ \AA}$ ). Before and after processing, the layers remained to be under compressive strain. More pronounced decrease of the lattice parameter of the Ia and Ib type GaMnAs layers after processing under ambient pressure ( $10^5 \text{ Pa}$ ), in comparison to that after processing under *HP*, can be explained by decreased diffusivity of Mn interstitials in GaMnAs under *HP*. It has been reported earlier that *HP* can modify substantially diffusivity of dopants [9]. An influence of the *HP*-related changes on a concentration of As antisites and on a creation of As clusters can influence the lattice parameter value as well.

In the case of processed II type sample, the out-of-plane and relaxed lattice parameters are lower than those of GaAs. This means that GaMnAs is under tensile stress. This effect is even more marked for the *HP–HT* treated sample (Fig. 3, *b*, Table). A change of strain, from the compressive to tensile state, has been reported to be related to a creation of MnAs nanoclusters [3–6]. During the *HP–HT* treatment, different compressibility of the MnAs nanoclusters and of the GaAs matrix involves a volume mismatch and additional internal strain is built up resulting in observed decrease of the lattice parameters of the GaAs matrix.

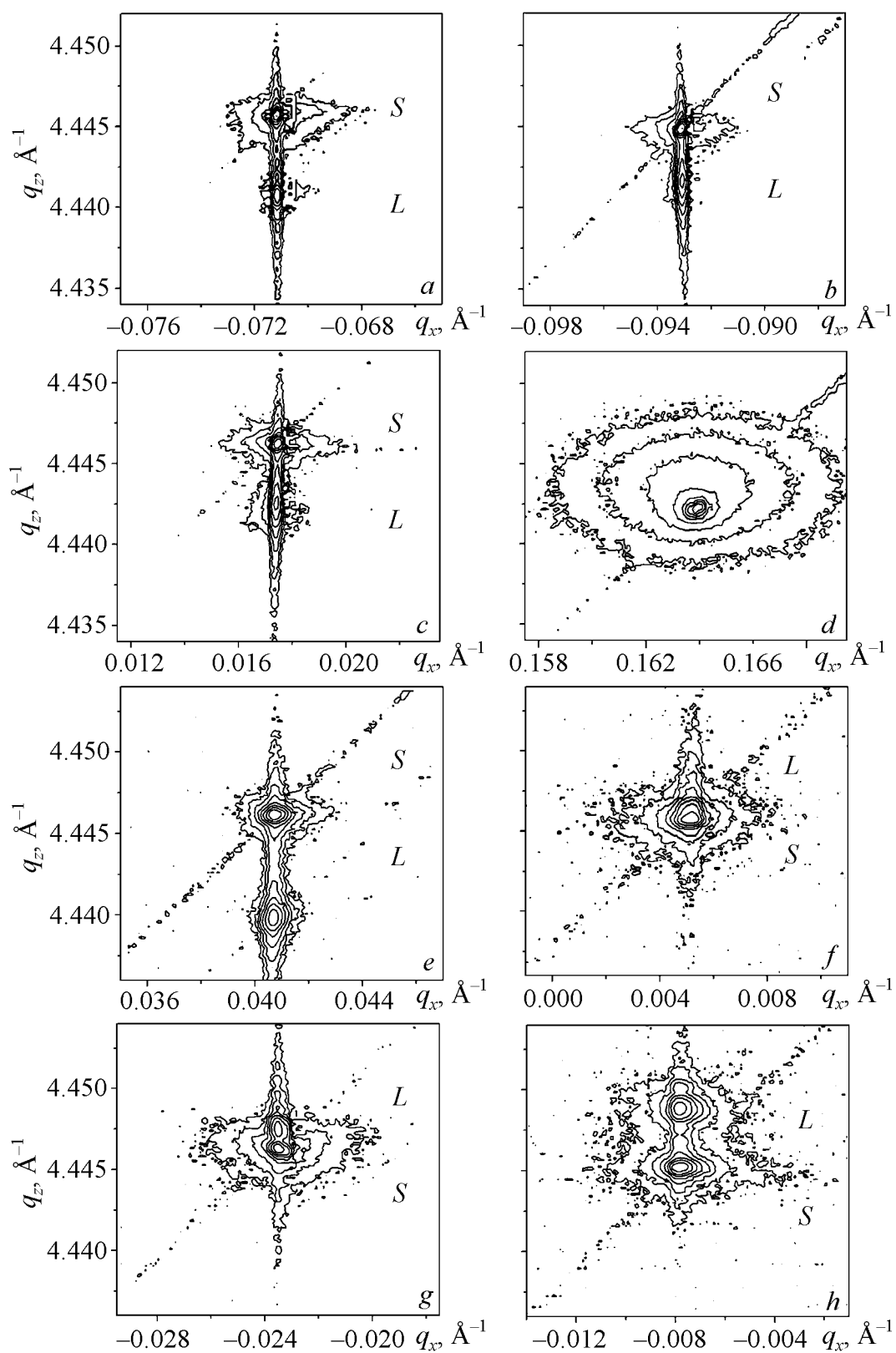


**Fig. 3.**  $2\theta/\omega$  scans (004 reflection) for samples Ia (a), Ib (b) and II (c): 1 – as-grown sample, 2 – sample annealed at 670 K, 3 – sample treated at 670 K–1.1 GPa

**Fig. 4.** Comparison of  $2\theta/\omega$  scans (004 reflection) for sample II treated at: 1 – 670 K–1.1 GPa, 2 – 670 K– $10^5$  Pa + 920 K–1.1 GPa

An influence of temperature applied during the *HP-HT* treatment on the structure of sample II is presented in Fig. 4. The diffraction peaks for GaMnAs after processing at 920 K under 1.1 GPa are presented and compared with the diffraction peaks of GaMnAs after the treatment at 670 K–1.1 GPa. In the case of samples I processed at 920 K, polycrystallization of the layer material has been observed. In the case of sample II, the GaMnAs layer remains to be still single crystalline; its lattice parameters decrease in comparison to the case of sample treated at 670 K and strain,  $\varepsilon_{HP-T}$ , achieves the value equal to  $4.07 \cdot 10^{-4}$ . Structural changes after processing at various temperatures in the GaMnAs/GaAs samples are well visible on the reciprocal space maps (Fig. 5). More marked increase of diffuse scattering in the case of sample II in comparison to that in the Ia one, after annealing at 670 K under ambient (compare Fig. 5,b,f) and enhanced pressures (Fig. 5,c,g) are correlated





**Fig. 5.** 004 Reciprocal space maps of sample Ia (*a, b, c, d*) and of sample II (*e, f, g, h*): *a, e* – as-grown; *b, f* – annealed at  $HT = 650\text{ K} - 10^5\text{ Pa}$ ; *c, g* – treated at  $HT = 650\text{ K} - 1.1\text{ GPa}$ ; *d, h* – treated at  $670\text{ K} - 10^5\text{ Pa} + 920\text{ K} - 1.1\text{ GPa}$

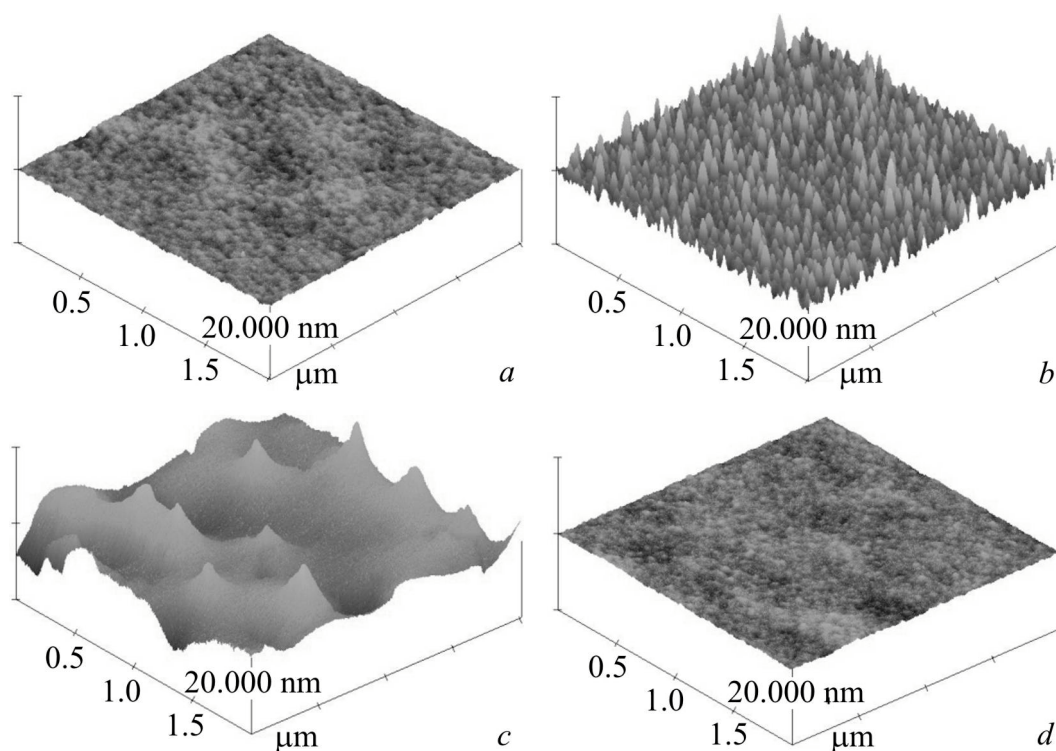
with a formation of the granular structure in the sample II. It means that a creation of the granular structure in GaAs (containing MnAs nanoclusters) is accompanied with the formation of small clusters producing a large distortion of host lattice resulting, in turn, in increased diffuse scattering. No influence of high pressure on diffuse scattering and defect creation was found for the both sample kinds.

An increase of annealing temperature up to 920 K during the *HP-HT* treatment results in polycrystallization of the layer material (Fig. 5,*d*) for the I-type samples; in this case the granular structure was not detected. No marked changes of diffuse scattering with increased temperature were detected in the case of sample II.

The both sample kinds differ not only in respect of the pressure-induced defect structure changes but also indicate various roughness after the *HP-T* processing at 670 K under 1.1 GPa.

AFM images of the Ib sample subjected to the *HP-HT* treatments point to a creation of precipitates with mean height equal to about 1.5 nm (Fig. 6,*b*) or to surface roughness of about 3.4 nm for the case of Ia sample (Fig. 6,*c*). The surface of e sample II (Fig. 6,*d*) remains unchanged after the treatment and the same as in the untreated sample – 0.2 nm (AFM image of the as-grown Ib sample is presented in Fig. 6,*a*). This image is typical of all as-grown GaMnAs/GaAs samples.

The *HP-HT* treatment of the as-grown samples (as mentioned, practically no surface roughness has been detected for them) results in AFM – detectable visualization of defects.



**Fig. 6.** AFM images of surface ( $2 \times 2 \mu\text{m}$  area): *a, b* – sample Ib before and after *HP-HT* treatment, respectively; *c, d* – present AFM images for samples Ia and II, respectively, after *HP-HT* treatment

For the I-type samples, the post-growth treatment results in a reduced content of Mn interstitial defects. It is assumed that just Mn interstitials can segregate at the GaMnAs surface [9]. The role of As clusters, which can be also formed upon annealing, remains unclear and requires further studies. The changed surface roughness observed in the *HP-HT* treated GaMnAs samples is probably also related to the presence of various primary defects in the as-grown samples.

#### 4. Conclusions

Annealing of Si:Mn results in crystallization of amorphous Si within the buried implantation-disturbed layer and in the formation of  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  clusters. The influence of pressure-temperature conditions on a creations of the  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  phase has been found.

Influence of annealing under enhanced hydrostatic pressure on the GaMnAs layer structure in GaMnAs/GaAs depends on numerous processing and material parameters, among them the annealing temperature and primary defects present in the as-grown layers. Enhanced pressure applied during annealing of the MBE-grown layers at 670 K results in increased strain in GaMnAs. The change of strain, from the compressive to tensile one, related to a creation of MnAs nano-clusters, is more pronounced after annealing under enhanced hydrostatic pressure. The high-pressure treatment at 920 K causes polycrystallisation of amorphous material or further increase of tensile strain in the samples, dependent also on the primary defect structure. No clear correlation between the Mn concentration and the changed GaMnAs lattice parameters (after the *HP-HT* treatment) was found.

This work was partially supported by the Ministry of Education and Science of Poland under the grant No. N20205232/1189.

1. K.M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella, *Phys. Rev.* **B71**, 033302 (2005).
2. Shegqiang Zhou, K. Potzger, Gufei Zhang, A. Mucklich, F. Eichhorn, N. Schell, R. Grotzschel, B. Schmidt, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, D. Geiger, *Phys. Rev.* **B75**, 0852003 (2007).
3. M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz, K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 4672 (2002).
4. M. Moreno, B. Jenichen, V.M. Kaganer, W. Braun, L.A. Trampert, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev.* **B67**, 235206 (2003).
5. M. Moreno, V. Kaganer, B. Jenichen, L.A. Trampert, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev.* **B72**, 115206 (2005).
6. M. Moreno, B. Jenichen, L. Daweritz, K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 161903 (2005).
7. A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, *Solid State Phen.* **9**, 270 (2006).
8. H. Park, K.S. Jones, J.A. Slinkman, M.E. Law, *J. Appl. Phys.* **78**, 3664(1995).
9. S.C. Erwin, A.G. Petukhov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227201 (2002).

*J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, J. Domagala, A. Misiuk, E. Dynowska, E. Lusakowska, A. Barcz, J. Sadowski, W. Caliebe*

## ФЕРОМАГНІТНІ НАНОКЛАСТЕРИ В Si:Mn І GaMnAs, ВІДПАЛЕНИХ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРІ І ТИСКУ

Приведено результати вивчення дефектних структур шарів кремнію, імплантованого іонами Mn (Si:Mn) при різних температурах, і GaMnAs з подальшим відпалом при зовнішньому і високому тиску. Досліджено вплив умов відпалу на структурні властивості шарів Si:Mn і GaMnAs. Показано, що відпал імплантованих зразків Si:Mn призводить до кристалізації кремнію усередині заглибленого постімплантованого шару, а також до утворення феромагнітних  $Mn_4Si_7$ -виділень. Виявлено, що зміна в GaMnAs-шарі напруження з того, що стискає, на те, що розтягує, пов'язана з утворенням нанокластерів MnAs, залежить від умов обробки і початкових дефектів структури і не залежить від концентрації Mn. Обговорюється вплив первинних дефектів на структурні перетворення в шарі GaMnAs.

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар<sup>1</sup>, С.М. Коновал<sup>1</sup>, С.А. Божко<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>2</sup>,  
В.Я. Маркив<sup>2</sup>

## РЕЛАКСАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ cBN–Al ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

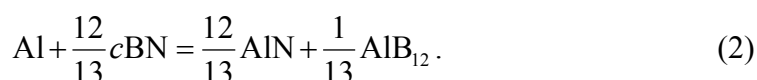
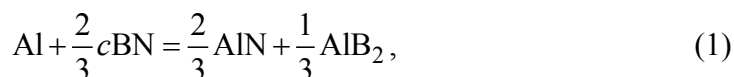
<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: bezhenar@ukr.net

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

*Методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние высоких давления (2.5–7.7 GPa) и температуры (1300–2300 K) на фазовый состав композитов, синтезированных реакционным спеканием в системе кубический нитрид бора (cBN)–Al. Установлено увеличение объема кристаллической решетки AlN, полученного при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, которое объясняется образованием на ее базе твердого раствора с внедрением атомов бора в междоузлия.*

### Введение

Метод реакционного спекания порошков cBN с Al при высоком давлении используют в ряде технологических процессов получения композиционных материалов инструментального назначения. Примерами являются разработанные в ИСМ НАН Украины композиты киборит-1 и киборит-2, имеющие структуру с непрерывным каркасом cBN, составляющим  $\geq 82$  vol.% в композитах, и связкой, образованной продуктами реакций в системе cBN–Al. Основной связки является нитрид алюминия (AlN). Другие возможные соединения – это бориды алюминия (AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>10</sub>, AlB<sub>12</sub>) и тройные фазы системы Al–C–B. Наиболее часто идентифицируют AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub> соответственно реакциям:



Влияние различных технологических факторов на количественный фазовый состав композитов системы cBN–Al, в том числе на состав боридных

фаз, детально изучен в [1]. Было показано, что повышение давления приводит к смещению на диаграмме Al–B границы между  $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$  в сторону высоких температур, а линии ликвидуса – в сторону меньших концентраций бора в расплаве. Давление 7.7 GPa стабилизирует фазу  $\text{AlB}_2$  при температуре 1750 K. Изменяя  $p$ ,  $T$ -параметры спекания, можно в заданных пределах управлять составом композитов. Эксперименты [1] также показали, что образование  $\text{AlN}$  идет синхронно с уменьшением количества Al, а кристаллизации боридов алюминия предшествует растворение бора в расплаве. Отсюда можно сделать вывод о независимости этих механизмов.

Расчет баланса масс для реакций (1) и (2) свидетельствует, что при составе шихты  $c\text{BN} + 10\% \text{ Al}$  состав композита может изменяться в пределах, vol.%: 82–79  $c\text{BN}$ , 11–15  $\text{AlN}$ , 5–7  $\text{AlB}_2$ . В эти же пределы попадают реакции с образованием боридов алюминия других составов. Дальнейшие исследования показали, что в определенных условиях, например при параметрах спекания  $p = 4.2 \text{ GPa}$ ,  $T = 1750 \text{ K}$ , в образцах композита чаще всего идентифицируют только две фазы –  $c\text{BN}$  и  $\text{AlN}$ . В то же время отмечается значительный разброс данных по периодам решетки  $\text{AlN}$ , полученного в разных условиях. Такой разброс предположительно связан с образованием твердого раствора бора на базе кристаллической решетки  $\text{AlN}$ .

Возможность формирования твердого раствора бора в нитриде алюминия при высоком давлении рассматривали для систем  $c\text{BN–AlN}$  [2] и  $c\text{BN–Al–C}$  [3], но без уточнения кристаллической структуры  $\text{AlN}$ .

Целью работы является систематизация данных о периодах решетки  $\text{AlN}$ , синтезированного при реакционном взаимодействии в системе  $c\text{BN–Al}$  в условиях высоких давлений, и уточнение параметров его кристаллической структуры.

### Методики исследования

Синтез  $\text{AlN}$  осуществляли реакционным спеканием под давлением шихты  $c\text{BN–Al}$  в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид». Термодинамические параметры спекания варьировали в области стабильности  $c\text{BN}$ : 1300 K – 2.5, 4.2 и 7.7 GPa; 1750 K – 4.2 и 7.7 GPa; 2100, 2300 и 2700 K – 7.7 GPa.

При параметрах спекания 4.2 GPa, 1750 K варьировали содержание Al в шихте от 10 до 30 mass% и продолжительность процесса от 3 до 7 min.

Поверхность образцов после спекания подвергали алмазной обработке.

Дифрактограммы от плоских поверхностей шлифованных образцов записывали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования  $0.05^\circ$ , время экспозиции в каждой точке 4 s, интервал углов  $2\theta = 24\text{--}140^\circ$ . Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести  $K_{\alpha_1}$ -пиков и значения их интегральных интенсивностей) осуществляли методом полнопрофильного анализа. Качественный и количественный фазовый анализ (с уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллических

решеток каждой из идентифицированных фазовых составляющих), а также уточнение параметров кристаллических структур фаз (коэффициентов заполнения атомами компонентов соответствующих правильных систем точек, координатных параметров, изотропных температурных поправок  $B$ ) проводили по комплексу программ [4]. Корректность выполненных расчетов контролировали графически и по значению фактора расхожимости  $R$ .

Результаты обрабатывали по периодам решетки AlN с использованием методов математической статистики. Для обеспечения точности результатов при уточнении параметров кристаллической структуры расчеты проводили для образцов, где содержание AlN по интенсивности отражений составляло от 12 до 31%.

Для выбора стандартных значений периодов решетки AlN ( $P_{63mc}$ ) была использована дифрактограмма от поликристалла, прошедшего длительный высокотемпературный отжиг в атмосфере азота [5]. Полученные данные по периодам решетки ( $a = b = 0.31131 \pm 0.00001$  nm,  $c = 0.49777 \pm 0.00001$  nm) были близки к приведенным в международных стандартах [6].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние  $p$ ,  $T$ -параметров синтеза AlN на периоды его кристаллической решетки изучали с использованием микропорошков cBN с размером зерен от 1 до 3  $\mu\text{m}$  при содержании в шихте 2 и 10% Al. Исследования проводили на 37 образцах. Анализ результатов представлен в табл. 1 и 2.

В исследуемом диапазоне давлений (2.5–7.7 GPa) термодинамически стабильна вюрцитная кристаллическая модификация AlN ( $P_{63mc}$ , тип ZnS) [7,8]. Приведенные результаты показывают, что объем кристаллической решетки AlN, синтезируемого в системе cBN–Al, значимо зависит от давления синтеза. При 2.5 и 4.2 GPa он возрастает по сравнению со стандартным значением [5], а при 7.7 GPa заметно снижается с ростом температур в интервале 2100–2700 K.

Таблица 1

Периоды и объем кристаллической решетки AlN, синтезированного при разных давлениях

Источник	$p$ , GPa	$a = b$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$V$ , nm <sup>3</sup>	$\Delta V/V_0$ , %
Данная работа: $n = 11$ $n = 26$	2.5–4.2	0.3116(1)	0.4976(3)	1.597(1)	0.04184(4)	0.14
	7.7	0.31096(8)	0.4973(2)	1.594(1)	0.04165(4)	–0.3
[5]	$10^{-4}$	0.31131	0.49777	1.599	0.04178	0
[6]	–	0.31114	0.49792	1.600	0.04174	–0.1

Здесь  $n$  – количество образцов в выборке; в скобках – дисперсия значений при доверительной вероятности 0.68.

Таблица 2

Периоды и объем кристаллической решетки AlN в зависимости от температуры синтеза под давлением 7.7 GPa

Источник	$T$ , K	$a = b$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$V$ , nm <sup>3</sup>	$\Delta V/V_0$ , %
Данная работа: $n = 10$ $n = 6$ $n = 4$ $n = 6$	1300–1750	0.3112(1)	0.4980(3)	1.596	0.04177(5)	0
	2100	0.3110(1)	0.4971(3)	1.598(1)	0.04164(3)	–0.3
	2300	0.31085(7)	0.49664(7)	1.598(1)	0.04156(2)	–0.5
	2700	0.3109(2)	0.4965(3)	1.597(1)	0.04156(5)	–0.5
[9]*	2300	0.31145	0.49672	1.595	0.04173	–0.1

\*Спекание шихты  $c\text{BN} + 10\% \text{ AlN}$ . Обозначения те же, что и в табл. 1.

Изменение периодов кристаллической решетки AlN, синтезированного при давлениях 2.5–7.7 GPa, в общем случае может быть связано с остаточными термоупругими деформациями в двухфазном композите. Расчетные оценки показали, что в двухфазном композите состава  $c\text{BN}–10\% \text{ AlN}$  после температуры спекания 2300 K остаточное термоупругое сжатие в фазе AlN составит  $(\Delta V/V_0)_{\text{calc}} = -0.08\%$ , что практически совпало с результатом исследования [9] образцов, где AlN был в составе исходной шихты:  $(\Delta V/V_0)_{\text{exp}} = -0.1\%$  (табл. 2). Сравнение результатов настоящей работы и [9] позволяет предполагать, что при кристаллизации AlN из расплава алюминия, осуществляемой при высоких  $p$ ,  $T$ -параметрах (7.7 GPa, 2300 K), термодинамически стабильный зародыш AlN обладает кристаллической решеткой с параметрами вюрцитной структуры соответственно ее сжимаемости *in situ* [8]. Это объясняет уменьшение объема решетки AlN, синтезированного при высоких  $p$ ,  $T$ -параметрах, на 0.3–0.5% по сравнению со стандартным значением.

В образцах, полученных при более низких параметрах (2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K), отмечено увеличение объема кристаллической решетки в среднем на 0.14%. При этих параметрах обработки диборид алюминия чаще всего не образуется, а бор предположительно входит в состав твердого раствора на базе кристаллической решетки AlN.

Уточнение позиций атомов в кристаллической структуре AlN, синтезируемого в системе  $c\text{BN}–\text{Al}$  при параметрах  $p = 4.2 \text{ GPa}$ ,  $T = 1750 \text{ K}$  проводили на основании анализа интенсивности 23 независимых дифракционных отражений. Образцы в количестве 9 шт. были получены из шихты с разным содержанием Al (10, 20 и 30%), продолжительность спекания каждого состава – 3, 5 и 7 min. Средний размер зерен исходного  $c\text{BN}$  составлял 2.2  $\mu\text{m}$ .

Моделирование возможных вариантов размещения бора по правильным системам точек пространственной группы  $R\bar{6}_3mc$  и сопоставление полученных расчетных значений интенсивностей отражений с экспериментальными показало, что из всех образцов этой серии наилучшее соответствие было достигнуто для модели, предполагающей частичное внедрение атомов бора



в междоузлия 12(*h*) структуры AlN типа ZnS-вюрцит при наличии вакансий в позициях 2(*a*) (табл. 3).

Расчет, аналогичный приведенному в табл. 3, сделан для каждого из 9 образцов. Для анализа влияния в отдельности времени спекания и содержания Al в шихте использовали средние значения по трем образцам с дисперсией при доверительной вероятности 0.68. Значимого влияния продолжительности спекания от 3 до 7 min на периоды решетки и содержание бора не обнаружено.

В группах образцов, полученных из шихты с разным содержанием алюминия, периоды решетки AlN отличались (табл. 4) и ее объем находился в корреляции с количеством бора в междоузлиях (рисунок).

Таблица 3

**Кристаллографические данные для соединения AlN структурного типа ZnS-вюрцит в образце из шихты cBN–10% Al (спекание при 4.2 GPa, 1750 K, 5 min)**

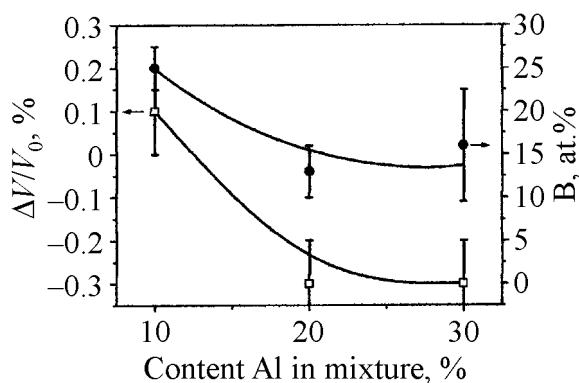
Атом	Позиция	Коэффициент заполнения позиции	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Al	2( <i>a</i> )	0.88(1)	0.333	0.667	0
N	2( <i>b</i> )	1.00(1)			0.386(1)
B	12( <i>h</i> )	0.11(2)		0	0.585(7)
Пространственная группа			<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>mc</i> (186)		
Периоды решетки, nm			<i>a</i> = 0.31155(3) <i>c</i> = 0.49812(8)		
Независимые отражения			23		
Изотропная температурная поправка <i>B</i> , 10 <sup>2</sup> nm <sup>2</sup>			2.80(9)		
Фактор расходимости <i>R</i>			0.033		

Примечание. Состав соединения, at.‰: 35 Al, 39 N, 26 B.

Таблица 4

**Содержание Al в шихте и характеристики кристаллической решетки AlN**

Al, %	Периоды решетки, nm		B, at.‰	Идентификация AlB <sub>2</sub> в образцах, % интенсивности отражений
	<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>		
10	0.31142(8)	0.4980(2)	24 ± 3	Нет
20	0.31094(5)	0.4976(3)	13 ± 3	4–5
30	0.31103(9)	0.4972(3)	16 ± 6	8



**Рис.** Содержание бора в междоузлиях и изменение объема кристаллической решетки AlN, синтезированного из шихты cBN–Al при *p* = 4.2 GPa, *T* = 1750 K

Представленные на рисунке зависимости свидетельствуют о различии кинетики реакционного взаимодействия в двух группах образцов. При 10% Al в шихте  $\Delta V/V_0 > 0$ . В этих образцах бориды алюминия не были идентифицированы.

В остальных образцах (20–30% Al в шихте), полученных при тех же параметрах спекания, фаза  $AlB_2$  была идентифицирована, а изменение объема кристаллической решетки AlN ( $\Delta V/V_0 < 0$ ) коррелировало с уменьшением количества бора в междоузлиях.

Причинами сдвига реакционного взаимодействия в сторону образования  $AlB_2$  при сохранении  $p$ ,  $T$ -параметров в АД и увеличении содержания алюминия в шихте могут быть пока не изученные факторы кинетики массопереноса бора расплавом алюминия, а также изменение условий гидростатичности в реакционном объеме АД.

### Выводы

1. Объем кристаллической решетки AlN ( $P6_3mc$ , тип ZnS), полученного реакционным спеканием в системе  $cBN-Al$ , значимо зависел от  $p$ ,  $T$ -параметров процесса. После  $p = 7.7$  GPa и  $T = 2100–2300$  K объем решетки был меньше стандартного значения на 0.3–0.5%, что могло быть следствием образования термодинамически стабильных зародышей AlN с параметрами вюрцитной структуры соответственно ее сжимаемости *in situ*.

2. Увеличение объема кристаллической решетки AlN, полученного при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, связано с образованием на ее базе твердого раствора с внедрением атомов бора в междоузлия.

3. Увеличение концентрации алюминия в шихте от 10 до 20–30% при  $p$ ,  $T$ -параметрах спекания 4.2 GPa, 1750 K сдвигает реакционное взаимодействие в системе  $cBN-Al$  в сторону образования  $AlB_2$ .

1. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, П.А. Нагорный, Сверхтвердые материалы № 1, 37 (2002).
2. Т.С. Бартницкая, А.К. Бутыленко, И.И. Тимофеева и др., Высокие давления и свойства материалов, Наукова думка, Киев (1980).
3. М.П. Беженар, С.А. Божко, Н.М. Белявина, П.А. Нагорный, С.М. Коновал, Сверхтвердые материалы № 6, 27 (2007).
4. В.Я. Марків, Н.М. Білявина, Тез. доп. II Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали» (КФМ-97), Львів (1997), с. 260.
5. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 2, 17 (1996).
6. JCPDS-ICDD (1993).
7. H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, Proc. Japan Acad. **B66**, 7 (1990).
8. M. Ueno, A. Onodera, O. Shimotsuma, K. Takemura, Phys. Rev. **B45**, 10123 (1992).
9. N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, N.N. Belyavina, V.Ya. Markiv, Diamond and Related Materials **6**, 927 (1997).

*М.П. Беженар, С.М. Коновал, С.О. Божко, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків*

## РЕЛАКСАЦІЙНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $c\text{BN}$ –Al ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено вплив високих тиску (2.5–7.7 GPa) і температури (1300–2300 K) на фазовий склад композитів, синтезованих реакційним спіканням в системі кубічний нітрид бору ( $c\text{BN}$ )–Al. Встановлено збільшення об'єму кристалічної решітки AlN, отриманого при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, яке пояснюється утворенням на її базі твердого розчину з впровадженням атомів бору в міжвузловину.

*N.P. Bezhenar, S.M. Konoval, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina, V.Ya. Markiv*

## REACTION INTERACTION IN $c\text{BN}$ –Al SYSTEM AT HIGH PRESSURE

By X-ray crystal analysis method it has been investigated high pressure (2.5–7.7 GPa) and temperature (1300–2300 K) effects on phase compound of the composites synthesized by reaction sintering in the cubic boron nitride system ( $c\text{BN}$ )–Al. It is shown that the volume of crystal lattice for AlN synthesized at 2.5–4.2 GPa and 1300–1750 K has increased. It is explained by the formation on its base of solid solution with interstitial boron atoms.

**Fig.** Content of interstitial boron (1) and change of crystal lattice volume of  $\gamma\text{-AlN}$  (2) synthesized from  $c\text{BN}$ –Al mixture at  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K

PACS: 81.20.Ev

Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая, Г.Ф. Невструев,  
Г.А. Петасюк, В.Н. Ткач, Р.К. Богданов, А.М. Исонкин, А.П. Закора,  
И.Н. Зайцева

## ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОРОШКОВ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

*Изучены содержание внутрикристаллических включений и их элементный состав в алмазных высокопрочных шлифпорошках, синтезированных с использованием Fe–Ni в качестве сплава-растворителя. Качественные исследования выполнены на приборе DiaInspect.OSM, количественное содержание и элементный состав включений в порошках алмаза измерены методом рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием растрового электронного микроскопа BS-340.*

### Введение

Кристаллы синтетических алмазов образуются при высоких давлениях и температурах в присутствии сплавов переходных металлов. В процессе роста кристалл алмаза захватывает в виде включений и примесей все побочные фазы, присутствующие в реакционной камере. При этом включения и примеси становятся объемными дефектами и оказывают непосредственное влияние на прочностные характеристики порошков. Известно, что при нестабильных условиях синтеза за один цикл в реакционном объеме получают зерна алмаза различного размера и с различным содержанием внутрикристаллических металлических включений сплава-растворителя [1]. Как правило, реальный кристалл алмаза отличается от соответствующей идеальной структуры наличием дефектов от точечных до объемных. Структура реального кристаллического материала представляет собой блоки кристаллической решетки, соединенные друг с другом. В промежутках между блоками находятся трещины, посторонние включения, примеси, а в самих блоках – дислокации, вакансии и прочие образования, которые снижают прочностные характеристики кристаллов [2]. Количество и характер дефектов являются функцией способа и условий получения кристаллов. В результате совершенствования процесса синтеза рядом ведущих зарубежных фирм получены ал-

мазы с очень высокой прочностью, из которых могут быть изготовлены алмазные порошки марок AC200–AC400 [3].

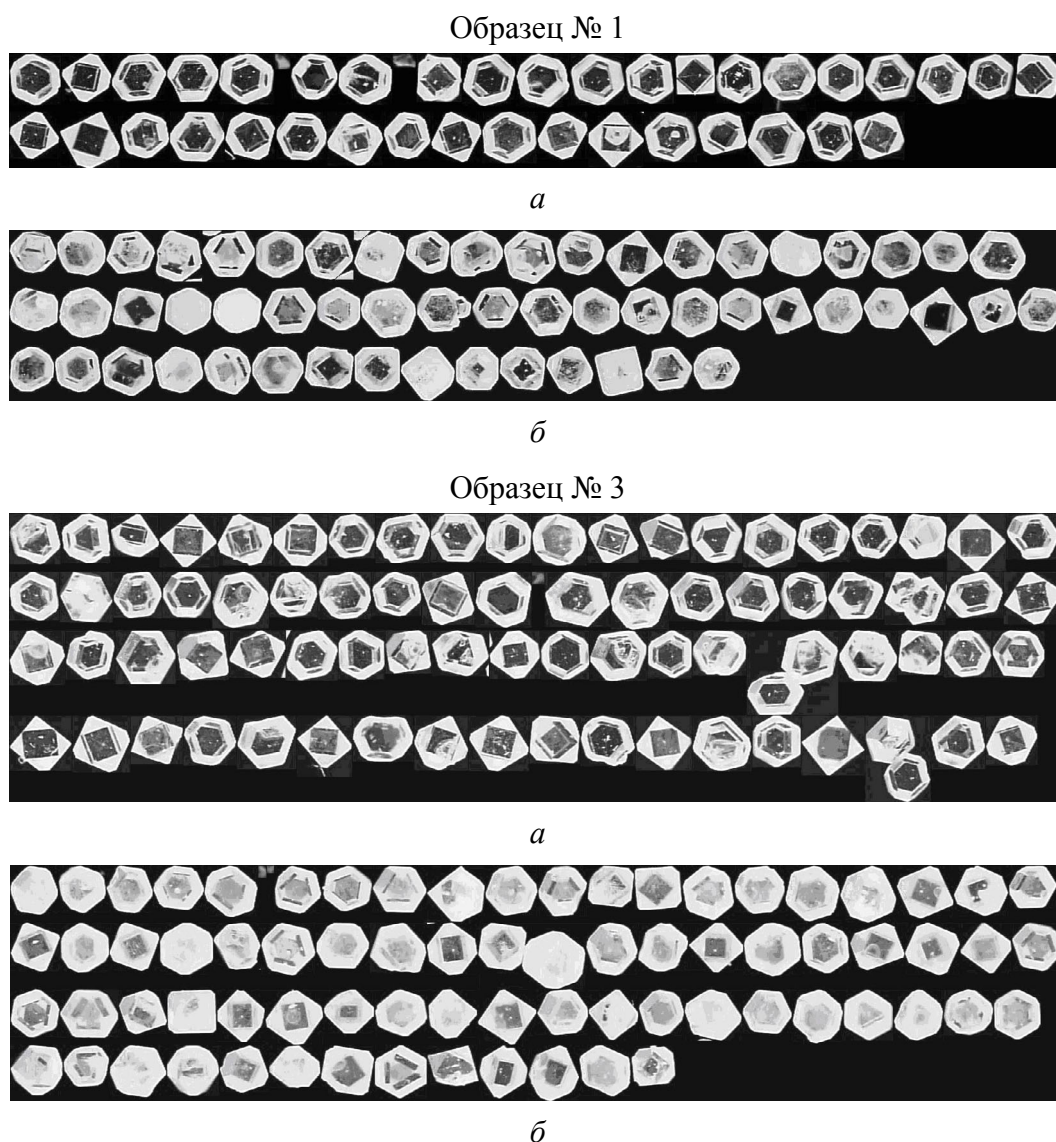
### Методы исследования

Для исследования были выбраны алмазные шлифпорошки зернистостью 400/315 марки AC200, из которых изготовили три образца (№ 1, 2 и 3), различающиеся по содержанию в них внутрикристаллических включений  $\beta$  [4]. Все образцы подвергали термохимической обработке – сначала при 1000°C в инертной среде, а затем химической в минеральных кислотах. В образцах алмаза было изучено содержание внутрикристаллических включений и их элементный состав до и после термохимической обработки. Качественный анализ по включениям в алмазных шлифпорошках выполняли на приборе DiaInspect.OSM [5]. Для исследований были отобраны отдельные пробы от алмазных шлифпорошков образцов № 1 и 3 до и после термохимической обработки (всего 4 пробы-навески). Содержание и элементный состав включений в порошках алмаза измеряли методом рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием растрового электронного микроскопа BS-340 и энергодисперсного анализатора рентгеновских спектров Link-860 [6]. Прочность порошков определяли по разрушающей нагрузке до ( $P$ , N) и после термохимической обработки ( $P_{\text{ТХО}}$ , N) [7,8]. Согласно ДСТУ 3292–95 [8] прочность порошков алмаза определяется по значению статической нагрузки, разрушающей алмазные зерна, помещенные между двумя параллельными пластинами, в ньютонах.

### Результаты и обсуждение

На приборе DiaInspect.OSM был выполнен качественный анализ алмазных шлифпорошков. На рис. 1 представлены фотографии образцов № 1 и 3 до и после термохимической обработки. Как видно из рисунка, кристаллы алмаза образца № 1 имеют гладкие поверхности граней и являются более прозрачными по сравнению с кристаллами образца № 3. Кристаллы образцов № 1 и 3 до термохимической обработки более прозрачны, чем после нее.

Функциональные возможности прибора DiaInspect.OSM с использованием просвечивающей оптической микроскопии позволяют проводить визуальный анализ включений. Процедура визуализации сводится к следующему. Фокусируется и фиксируется как стартовый самый верхний уровень кристалла. Затем в фокус вводится и фиксируется самый нижний конечный его уровень. Задаются мультифокусные установочные параметры, которые касаются количества уровней сканирования между начальной и конечной точками и точной настройки вычислительных функций. Сразу же в цифровом виде отображаются начальная и конечная высоты, а также ширина шага между уровнями высоты. После этого выполняется процедура многократной фокусировки, результатом наложения отдельных ее картинок есть общая картина мультифокусного изображения.



**Рис. 1.** Изображения образцов № 1 и 3 до (*a*) и после (*б*) термохимической очистки

Возможности прибора DiaInspect.OSM позволили зафиксировать в отдельных кристаллах алмаза включения. Так, на рис. 2 показаны отдельные кристаллы алмаза: прозрачный исходный (*a*) и термохимически обработанный (*б*). При этом в прозрачном исходном кристалле зафиксированы включения во всем его объеме, на менее прозрачных кристаллах алмаза, в основном после термохимической обработки, визуализируются преимущественно поверхностные включения. После просмотра большого количества кристаллов алмаза и на основании визуального сравнения можно сделать вывод, что после термохимической обработки их прозрачность заметно снижается.

В образцах алмаза были определены количественное содержание включений и их элементный состав (табл. 1). Как видно из таблицы, состав включений в образцах в основном представлен элементами сплава-растворителя железа и никеля.

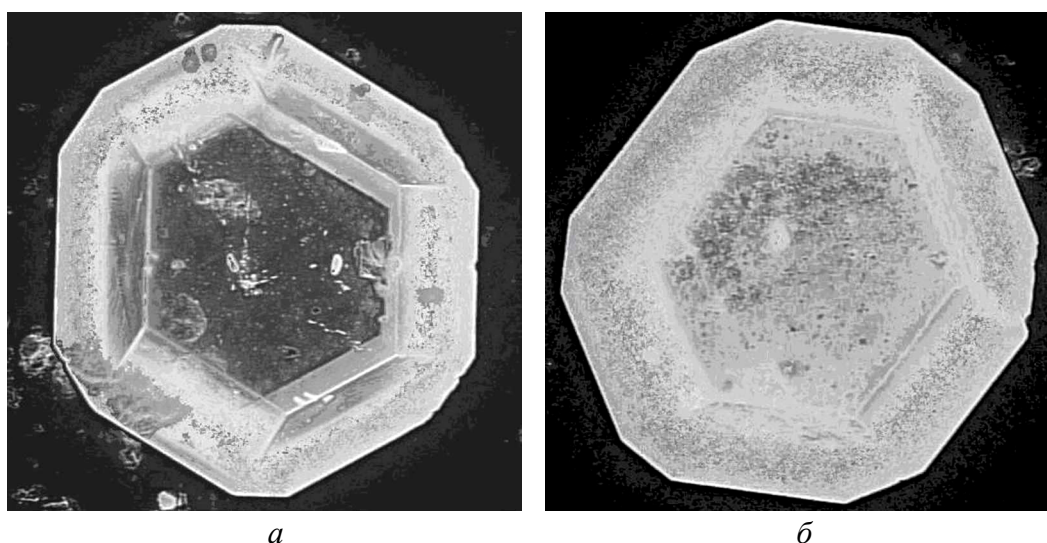


Рис. 2. Кристаллы алмаза до (а) и после (б) термохимической очистки

Таблица 1

Элементный состав включений в алмазных шлифпорошках до и после термической обработки

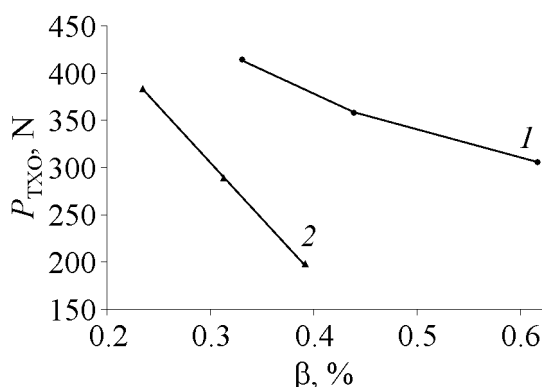
№ образца	Элементный состав, %								
	Mg	Al	Ca	Ti	Fe	Co	Ni	Mn	Cu
До термической обработки									
1	–	–	0.015	–	0.161	0.016	0.114	0.003	0.022
2	–	–	0.026	–	0.212	0.031	0.124	0.007	0.039
3	0.014	0.060	0.040	0.016	0.222	0.058	0.139	0.010	0.058
После термической обработки									
1	–	–	–	–	0.141	–	0.093	0.001	–
2	–	–	0.020	–	0.154	–	0.103	0.005	0.031
3	–	0.022	0.029	–	0.183	–	0.106	0.008	0.044

Таблица 2

Содержание примесей и включений в алмазных шлифпорошках до и после термохимической обработки

№ образца	До обработки			После обработки		
	P, N	содержание примесей и включений, mass%		P <sub>ТХО</sub> , N	содержание примесей и включений, mass%	
		сплава-растворителя	общее		сплава-растворителя	общее
1	414.2	0.275	0.331	383.5	0.234	0.235
2	358.0	0.336	0.439	289.1	0.257	0.313
3	305.5	0.361	0.617	198.0	0.289	0.392

Общее содержание включений и элементов сплава-растворителя в кристаллах алмаза, а также прочность порошков до и после термохимической обработки приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что общее содержание включений в кристаллах алмаза до термохимической обработки находится на уровне 0.331–0.617 mass%, а после обработки – на уровне 0.235–0.392 mass%. При этом состав



**Рис. 3.** Зависимость прочности алмазов  $P_{ТХО}$  от содержания включений  $\beta$  образцов № 1, 2 и 3: 1 – до термообработки; 2 – после термообработки

617 mass%, а после обработки – на уровне 0.235–0.392 mass%. При этом состав включений представлен в основном элементами сплава-растворителя Fe и Ni в количестве от 58.5 до 83%. После высокотемпературной обработки в инертной среде и последующей химической обработки содержание внутрикристаллических металлических включений в кристаллах алмаза снижается примерно на 30%.

Проведенная специальная сортировка высокопрочных порошков марки AC200, разработанная в ИСМ

НАН Украины, позволила получить порошки алмаза, различающиеся между собой по содержанию в них внутрикристаллических включений до 2 раз и по прочности – в 1.7 раза (рис. 3). После отделения зерен алмаза с высоким содержанием включений прочность алмазных порошков, подвергнутых высокотемпературным воздействиям, возрастает на 20%.

Показатели бурения гранита коронками, оснащенными шлифпорошками алмаза с содержанием внутрикристаллических включений на уровне 0.3–0.4 mass%, полученными в результате сортировки, на 20–30% превосходят аналогичные показатели работы бурового инструмента, оснащенного исходными порошками.

### Выводы

1. Экспериментально установлено, что на приборе DiaInspect.OSM возможно проведение качественного анализа по включениям в образцах алмаза – визуально. Показано, что если кристалл алмаза прозрачный, то фиксируются включения во всем его объеме, на менее прозрачных кристаллах, в основном после термохимической обработки, визуализируются преимущественно поверхностные включения.

2. В результате проведенных исследований установлено, что общее содержание включений в кристаллах алмаза до термохимической обработки находится на уровне 0.331–0.617 mass%, а после – на уровне 0.235–0.392 mass%. При этом состав включений в кристаллах алмаза представлен в основном элементами сплава-растворителя Fe и Ni в количестве от 58.5 до 83%.

1. М.В. Новіков, Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя, Наукова думка, Киев (1998).
2. Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непица, Природные и синтетические алмазы, Наука, Москва (1986).



3. Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Р.К. Богданов и др., Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения **10**, 160 (2007).
4. М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Ф. Невструєв, Г.Д. Ільницька, Деклараційний пат. 20031211734 України, 69948 А, МКИ В 24 D 3/00. Шліфувальний порошок і спосіб його одержання, Заявл. 16.12.2003, Опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
5. E. List, J. Frenzel, H. Vollstadt, Industrial diamond review **1**, 42 (2006).
6. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализатор, Мир, Москва (1979).
7. ТУУ 28.4-05417344-2003. Шлифпорошки синтетических алмазов марок АС200, АС250, АС300, АС350, АС400. Технические условия. Госстандарт Украины, Киев (2003).
8. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические, Госстандарт Украины, Киев (1996).

М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Д. Ільницька, Г.Ф. Невструєв, Г.А. Петасюк,  
В.Н. Ткач, Р.К. Богданов, А.М. Ісонкін, А.П. Загора, І.Н. Зайцева

## ВКЛЮЧЕННЯ В КРИСТАЛАХ СИНТЕТИЧНИХ ДІАМАНТОВИХ ВИСОКОМІЦНИХ ПОРОШКІВ

Вивчено вміст внутрішньокристалічних включень і їх елементний склад в діамантових високоміцних шліфпорошках, синтезованих з використанням Fe–Ni у якості сплаву-розчинника. Виконано якісні і кількісні дослідження вмісту включень в кристалах алмазу. Якісні дослідження включень в діамантових шліфпорошках виконано на приладі Diainspect.OSM. Кількісний вміст і елементний склад включень у порошках діаманту зміряно методом рентгенофлуоресцентного інтегрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа BS-340.

N.V. Novikov, G.P. Bogatyreva, G.D. Ilnitskaya, G.F. Nevstruev, G.A. Petasjuk,  
V.N. Tkach, R.K. Bogdanov, A.M. Isonkin, A.P. Zakora, I.N. Zaitseva

## INCLUSIONS IN CRYSTALS OF SYNTHETIC DIAMOND HIGH-STRENGTH POWDERS

The results of study of intracrystalline inclusion content and the element composition in diamond high-strength grinding powders synthesized in the presence of alloy – solvent Fe–Ni are presented. Qualitative analysis has been carried out by device DiaInspect.OSM, quantitative content and element composition of inclusions in diamond powders have been determined by X-ray fluorescence integral analysis using a scanning electron microscope BS-340.

**Fig. 1.** Images of samples № 1 and 3 before (a) and after (b) thermochemical cleaning

**Fig. 2.** Crystals of diamond before (a) and after (b) thermochemical cleaning

**Fig. 3.** Dependence of the strength of diamonds  $P$  on inclusion content  $\beta$  of samples № 1, 2 and 3: 1 – before thermochemical cleaning, 2 – after thermochemical cleaning

PACS: 81.05.Je, 62.50.-p

Н.В. Мельникова<sup>1</sup>, Н.И. Кадырова<sup>2</sup>, И.С. Устинова<sup>1</sup>, Ю.Г. Зайнулин<sup>2</sup>,  
А.Н. Бабушкин<sup>1</sup>

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

<sup>1</sup>Уральский государственный университет  
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия  
E-mail: nmelnikova@mail.ur.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620219, Россия  
E-mail: kadyrova@ihim.uran.ru

*Синтезировано новое перовскитоподобное соединение  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Проведена рентгенографическая аттестация, исследованы электрические свойства в широкой области температур (78–300 K) и частот (200 Hz–200 kHz) при атмосферном давлении и при давлениях 15–42 GPa. Установлен полупроводниковый характер температурной зависимости удельной электропроводности в интервале температур 78–300 K. Анализ барических зависимостей комплексного сопротивления, комплексной проводимости, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь указывает на возможность разупорядочения кристаллической структуры и изменения в поведении электрически активных комплексов при увеличении давления в интервале 27–29 GPa.*

### Введение

Перовскитоподобные соединения с общей формулой  $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  (где А – одно-, двух-, трех-, четырехвалентный катион или вакансия, элемент В – Ti, Mn, Ge, Ru, Ti + Ta(Nb, Sb)) в последнее время стали объектом пристального внимания исследователей. Это связано в первую очередь с обнаружением чрезвычайно большой диэлектрической константы для  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -оксида [1]. В твердых растворах  $[\text{NdCu}_3](\text{Ru}_x + \text{Ti}_{3-x})\text{O}_{12}$  и  $[\text{Nd}_{(2+x)/3}\text{Cu}_3](\text{Ru}_x + \text{Ti}_{4-x})\text{O}_{12}$  найдены концентрационные фазовые переходы типа полупроводник–металл [2]. Соединение  $[\text{YCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$  является ферромагнетиком с  $T_c = 400$  K. Большой интерес представляет и гигантское магнитосопротивление, обнаруженное для  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ -оксида [3].

Цель настоящей работы – синтез и исследование нового перовскитоподобного соединения  $[\text{Er}_x\text{Cu}_3](\text{V}_4)\text{O}_{12}$ .

### Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили в камере высокого давления (КВД) типа «тороид» на прессе ДО-137А. Однофазность конечных продуктов синтеза контролировали рентгенографически.

Исследование электрических свойств проводили методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 200 Hz–200 kHz, в интервале температур 78–300 K, при давлениях до 50 GPa. Для изучения электрических свойств в указанной области частот и температур при атмосферном давлении применяли двухзондовую ячейку, которую помещали в криотермостат [4].

Для генерации давлений до 50 GPa использовали КВД с алмазными наковальнями. В работе применяли наковальни типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Эти алмазы вследствие особенностей синтеза хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу [5].

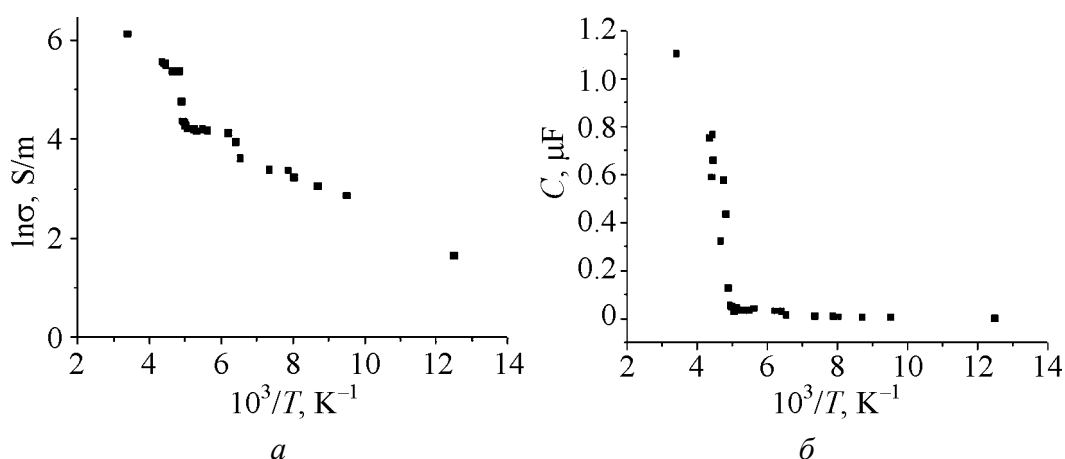
### Результаты и их обсуждение

При давлении  $P = 8$  GPa, температуре  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 30 min синтезировано практически однофазное соединение  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  с перовскитоподобной структурой (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ) и параметром решетки  $a = 7.266$  Å.

Керамика является сложным объектом из-за неоднородной поликристаллической структуры, в которой, как правило, существует множество пор. Поэтому исследование электрических свойств, выяснение механизма электропереноса, природы носителей является задачей, требующей особого внимания. В работе изучено влияние частот и давлений на полное комплексное сопротивление и комплексную проводимость образцов.

Исследования импеданса и адмиттанса при 290 K в интервале частот 200 Hz–200 kHz показали, что активная и реактивная составляющие сопротивления увеличиваются с ростом частоты: мнимая часть импеданса возрастает в 200 раз, вещественная – в 1.5 раза. Это может быть связано с наличием и поляризацией электрически активных комплексов, поведение которых в переменном электрическом поле вызывает сдвиг фаз между напряжением и током, что служит причиной запаздывания тока по отношению к приложенному напряжению.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  и емкости ячейки с образцом при частоте переменного напряжения, подаваемого на ячейку, 500 Hz. Зависимость проводимости от температуры в области 78–300 K при атмосферном давлении носит полупроводниковый характер, значения удельной электропроводности составляют 450 S/m при 290 K и 5 S/m – при температуре жидкого азота. Энергия активации в исследованной области температур составляет 0.05 eV.

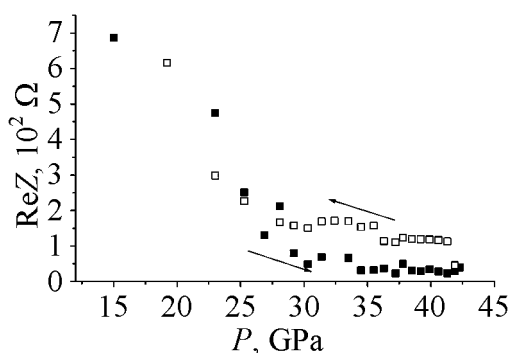


**Рис. 1.** Зависимости натурального логарифма удельной электропроводности  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (а) и емкости ячейки с образцом (б) от обратной температуры (переменное напряжение с частотой 500 Hz, медные электроды)

Такие значения характерны для оксидов, являющихся собственными полупроводниками. Высокие значения диэлектрической проницаемости (оцененной из емкости) и ее температурная зависимость (рост с повышением температуры и резкое возрастание, начиная с 200 K) типичны для ионных проводников и для оксидных керамик со структурой перовскита.

С целью выявления существования фазовых переходов и определения природы носителей было проведено исследование влияния высокого давления на электрические свойства.

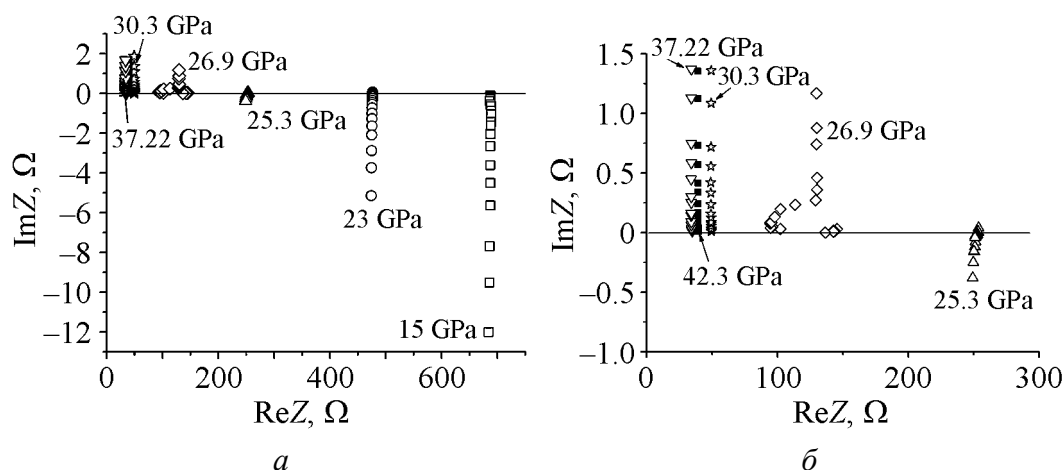
Зависимость вещественной части комплексного сопротивления от давления в интервале 15–42 GPa (при частоте переменного напряжения 55 kHz, температуре 290 K) представлена на рис. 2. С ростом давления от 15 до 42 GPa электросопротивление уменьшается в 14–20 раз (в зависимости от частоты переменного напряжения, подаваемого на ячейку: чем ниже частота, тем



**Рис. 2.** Зависимость вещественной части импеданса ячейки с образцом  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  от давления (темные символы – увеличение давления, светлые – уменьшение). Стрелки указывают направление изменения давления

сильнее изменяется сопротивление). При увеличении давления до 27–29 GPa наблюдается быстрое падение сопротивления. При уменьшении давления значение сопротивления возвращается к исходной величине, однако наблюдается гистерезис при измерениях во всей области частот переменного напряжения на ячейке.

При повышении давления от атмосферного до 15 GPa происходит смена знаков мнимых частей импеданса и адмиттанса. В вышеуказанной области давлений, где сопротивление уменьшается медленнее, также происходит



**Рис. 3.** Годографы импеданса (а) и увеличенный участок графика, где изменяется знак мнимой части импеданса (б) ячейки с образцом при увеличении давления

смена поведения импеданса и адмиттанса ячейки с образцом: комплексные части импеданса и адмиттанса меняют знаки на противоположные (рис. 3). Это свидетельствует в пользу предположения о формировании или изменении электрических диполей или комплексов, наличие и поведение которых вызывают такой отклик системы на воздействие электрического поля. При понижении давления от максимального до атмосферного изменения в поведении импеданса и адмиттанса повторяются в обратном порядке. На барической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в районе 27 GPa также наблюдается смена знака.

Следовательно, наблюдаемый в области давлений 29–42 GPa на всех частотах гистерезис электросопротивления может быть результатом структурных изменений в кристаллической решетке, образования электрически активных комплексов и изменения электронной структуры.

### Заключение

При давлении 8 GPa, температуре 1000°C синтезирована монофаза  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ -оксида, которая, по данным структурного анализа, представляет собой кубический (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ) двойной перовскит со структурными вакансиями в катионной подрешетке. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  в области 78–300 K при атмосферном давлении активационного типа. Значение энергии активации 0.05 eV. Анализ барических зависимостей комплексного сопротивления, комплексной проводимости, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь, полученных при различных частотах при атмосферном давлении и давлениях 15–42 GPa, позволяет высказать предположение о разупорядочениях кристаллической структуры и изменениях в поведении электрически активных комплексов при увеличении давления в интервале 27–29 GPa.

1. M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Resner, A.W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
2. J. Muller, A. Haouzi, C. Laviron, M. Labeau, J.C. Joubert, Mater. Res. Bull. **21**, 1131 (1986).
3. Z. Zeng, M. Greenblatt, M.A. Subramanian, M. Croft, Phys. Rev. Lett. **82**, 3164 (1999).
4. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, SSI **124**, 255 (1999).
5. Л.Ф. Верецагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).

*Н.В. Мельникова, Н.И. Кадирова, И.С. Устинова, Ю.Г. Зайнулин, О.Н. Бабушкин*

### СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ ВИСОКОГО ТИСКУ $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

Синтезовано нове перовскитоподібне з'єднання  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Проведено рентгенографічну атестацію, досліджено електричні властивості в широкій області температур (78–300 K) і частот (200 Hz–200 kHz) при атмосферному тиску і при тиску 15–42 GPa. Встановлено напівпровідниковий характер температурної залежності питомої електропровідності в інтервалі температур 78–300 K. Аналіз баричних залежностей комплексного опору, комплексної провідності, ємності і тангенса кута діелектричних втрат указує на можливість розупорядкування кристалічної структури і зміни в поведінці електрично активних комплексів при збільшенні тиску в інтервалі 27–29 GPa.

*N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, I.S. Ustinova, Yu.G. Zaynulin, A.N. Babushkin*

### SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-PRESSURE PHASES $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

New perovskite-like compound  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  has been synthesized. X-ray diffraction experiments and certification have been performed, the electrical properties at temperatures between 78 and 300 K and in the frequency range between 200 Hz and 200 kHz at atmospheric pressure and at a pressure of 15–42 GPa have been investigated. Semiconductor type of the temperature dependence of conductivity in the range 78–300 K is established. The analysis of baric dependences of complex resistance, complex conductivity, capacitance and loss tangent of dielectric indicates a possibility of crystal structure disordering and changes in the behavior of electrically active complexes at pressure increase in the interval 27–29 GPa.

**Fig. 1.** Dependences of electrical conductivity of  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (a) and of capacitance of the cell with sample (b) on inverse temperature (alternating voltage on cell with a frequency of 500 Hz, copper electrodes)

**Fig. 2.** Dependence of the real part of impedance of the cell with a sample  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  on pressure (dark symbols – pressure loading, light symbols – pressure unloading). Arrows indicate direction of pressure variation

**Fig. 3.** Hodographs of impedance (a) and enlarged segment of the graph, where the imaginary part of impedance (b) of the cell with a sample  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  changes the sign, at pressure increase

PACS: 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

*Проведено исследование магнитных свойств сплавов системы  $Mn_{1-t}Cr_tAs$  ( $0.1 < t < 0.3$ ) при гидростатическом давлении до 10 kbar и квазигидростатическом давлении до 30 kbar в интервале температур 4.2–370 К. Установлено возникновение под действием давления магнитной фазы, обладающей спонтанным магнитным моментом и рассмотрено ее соответствие аналогичной фазе высокого давления в орторомбическом MnAs. Построены фазовые P–T-диаграммы сплавов  $Mn_{0.85}Cr_{0.15}As$  и  $Mn_{0.72}Cr_{0.28}As$ , типичные для изученного диапазона концентраций хрома.*

В настоящее время возобновился интерес к исследованию сплавов на основе MnAs, что связано с обнаруженным недавно в этом соединении гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), сопровождающим индуцированный магнитным полем фазовый переход из парамагнитного (PM) в ферромагнитное (FM) состояние [1]. Особенно ярко данный эффект проявляется при сжатии решетки под действием давления или легирования соответствующими элементами [2–4]. Выбор таких элементов с точки зрения магнитокалорических приложений представляет собой нетривиальную задачу [5] и требует всестороннего изучения физико-химических характеристик синтезируемых сплавов. Возможными кандидатами для указанного легирования являются переходные 3d-металлы (за исключением Ti), обеспечивающие нужное воздействие на кристаллическую решетку [6]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления на магнитное поведение сплавов системы  $Mn_{1-t}Cr_tAs$  ( $0.1 < t < 0.3$ ), которая является типичным представителем ряда арсенидов  $Mn_{1-t}T_tAs$  ( $T = V, Cr, Fe, Co, Ni$ ) и выделяется среди них неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что делает ее удобным объектом для изучения эволюции различных магнитоупорядоченных фаз в широком диапазоне концентраций. Кроме того, в этой системе имеет место наиболее плавная зависимость «химического давления» от кон-

центрации легирующего элемента, что облегчает приготовление образцов с заданными параметрами кристаллической решетки [6].

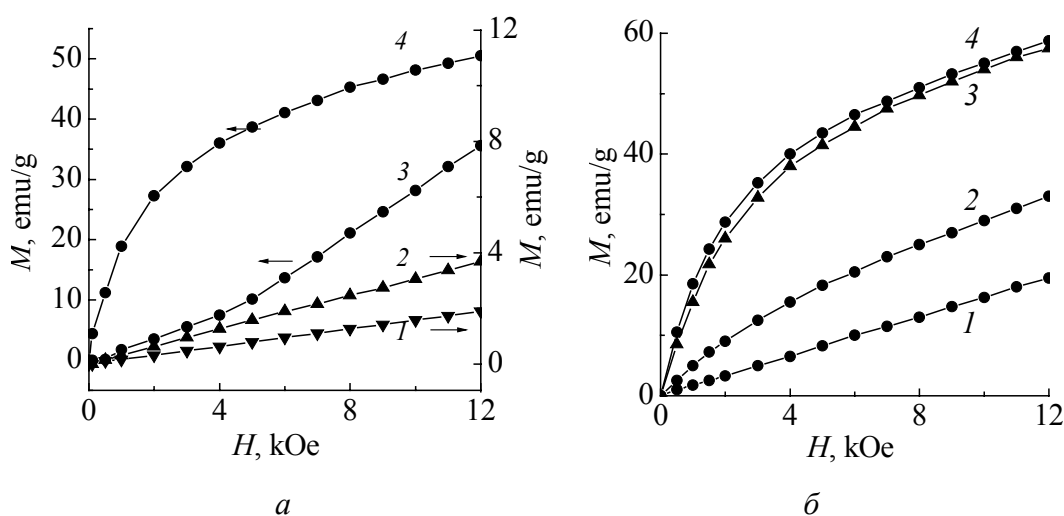
Система  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  характеризуется большим многообразием магнитных и структурных фазовых превращений и неоднократно исследовалась различными методами при атмосферном давлении. Наиболее полно наблюдаемые фазы классифицированы в работе [7]. Установлено, что в области  $0.05 < t < 1$  при  $T < 400$  К реализуется кристаллическая структура B31 (пространственная группа  $P_{nma}$ , атомы Mn и Cr распределены случайным образом в металлической подрешетке). Понижение температуры приводит к возникновению гелимагнитного упорядочения  $H_a$  при  $0.05 < t < 0.325$  или  $H_c$  при  $0.385 < t < 1$  ( $H_a$  и  $H_c$  представляют собой двойную спираль с направлением волнового вектора соответственно вдоль осей  $a$  и  $c$  кристаллической решетки). При  $0.325 < t < 0.385$  наблюдается последовательность переходов РМ– $H_c$ – $H_a$ . Литературные данные о магнитной фазовой  $T$ – $t$ -диаграмме в области  $0.1 < t < 0.3$  противоречивы, однако специальными исследованиями выявлено, что решающую роль в этом играет использование различных методов приготовления образцов [8,9].

В настоящей работе образцы  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  синтезировали из порошков MnAs и CrAs, взятых в стехиометрической пропорции, в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Шихту отжигали при  $950^\circ\text{C}$  в течение недели. После охлаждения до комнатной температуры продукт тщательно перемалывали и подвергали повторному отжигу по той же программе с последующим медленным (в течение 3 дней) охлаждением. Бинарные MnAs и CrAs получали аналогично [10]. Выбранному для исследований диапазону концентраций  $0.1 < t < 0.3$  на магнитной фазовой диаграмме в координатах температура–концентрация при атмосферном давлении соответствует область устойчивости геликоидальной фазы  $H_a$ , которая граничит с областью существования при малых  $t$  высокоспиновой ферромагнитной фазы, имеющей кристаллическую структуру никель-арсенидного типа. Подобная ситуация типична для ряда арсенидов  $\text{Mn}_{1-t}\text{T}_t\text{As}$  в случае замещения металлических атомов в MnAs перечисленными выше  $3d$ -элементами при небольшой их концентрации.

Измерения намагниченности проводили с помощью маятниковых магнитных весов, приспособленных для работы с контейнерами высокого давления. В диапазоне  $P < 10$  kbar использовали миниатюрную жидкостную камеру типа поршень–цилиндр, изготовленную из бериллиевой бронзы. Давление в ней контролировали манганиновым манометром. Средой, передающей давление, была смесь керосина и трансформаторного масла. Для создания более высоких давлений ( $10 < P < 30$  kbar) применяли наковальни Бриджмена, которые калибровали по известной барической зависимости температуры Кюри теллурида хрома ( $dT_c/dP = 6$  К/kbar [11]). Ниже представлены результаты исследования влияния давления до 30 kbar на магнитное поведение сплавов  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  и  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ . Полученные результаты типичны для рассматриваемого диапазона концентраций хрома ( $0.1 < t < 0.3$ ).



Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  для  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  под давлением до 10 kbar подробно изучали и обсуждали в работе [9] при анализе влияния методов приготовления образцов на особенности термоманнитных кривых. Было установлено, что при атмосферном давлении у образцов, синтезированных по описанной выше методике, на кривых  $M(T)$  имеется хорошо выраженный пик Нееля ( $T_N = 210$  К при понижении температуры), соответствующий согласно нейтронографическим исследованиям переходу РМ– $H_a$  [7]. Этот переход сопровождается небольшим температурным гистерезисом ( $\Delta T \approx 2$  К), что согласуется с данными других авторов [7]. Геликоидальное упорядочение, на существование которого указывает метамагнитный характер кривых намагничивания  $M(H)$  (рис. 1, кривые 1–3), сохраняется вплоть до 4.2 К. Линейный характер кривых 1 и 2 типичен для начальных участков намагничивания спиральной структуры и свидетельствует о том, что предельная напряженность поля в этом эксперименте меньше критического поля индуцирования магнитного состояния с ферромагнитной компонентой намагниченности. Под давлением температура Нееля линейно растет, гистерезис немного увеличивается. При  $P > P_k \approx 7$  kbar возникает новая магнитная фаза, обладающая спонтанным магнитным моментом (рис. 1, кривая 4). Ситуация в целом аналогична тому, что наблюдается в бинарном  $\text{MnAs}$  [12] и сплавах  $\text{MnAs}$ – $\text{FeAs}$  [13,14],  $\text{MnAs}$ – $\text{MnP}$  [5] в области концентраций, богатой  $\text{MnAs}$ . В работах [13,16], исходя из анализа зависимостей  $M(H)$  для монокристаллов  $\text{Mn}_{1-t}\text{Fe}_t\text{As}$ , высказано предположение, что возникающая фаза высокого давления со спонтанным магнитным моментом имеет двухподрешеточную угловую магнитную структуру (C) с магнитными моментами, лежащими в плоскости  $bc$  кристаллической решетки. О неколлинеарности магнитного упорядочения этой фазы свидетельствует, в частности, наблюдаемая при

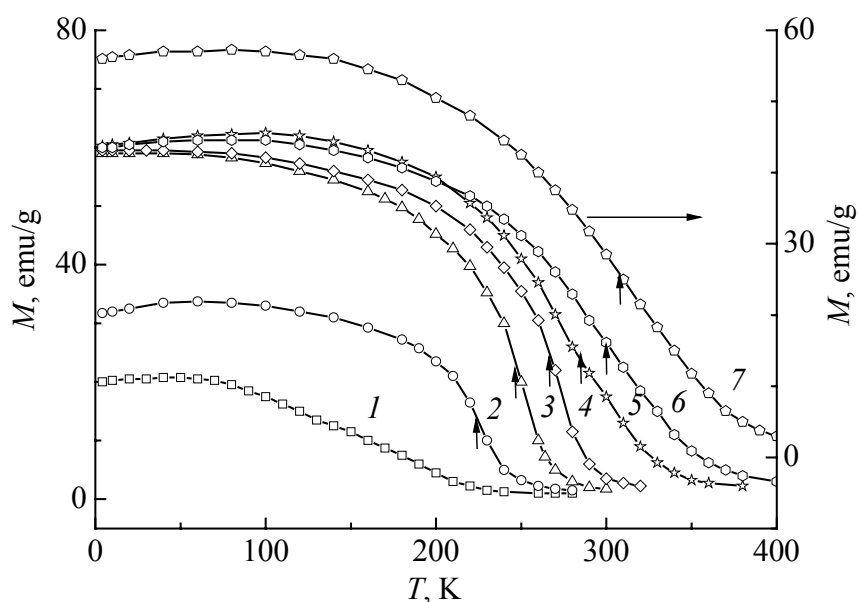


**Рис. 1.** Кривые намагничивания  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  (а) и  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  (б) при  $T = 77$  К и разных давлениях  $P_{77\text{ К}}$ , kbar: 1 – 0, 2 – 1.7, 3 – 5.7, 4 – 8.1

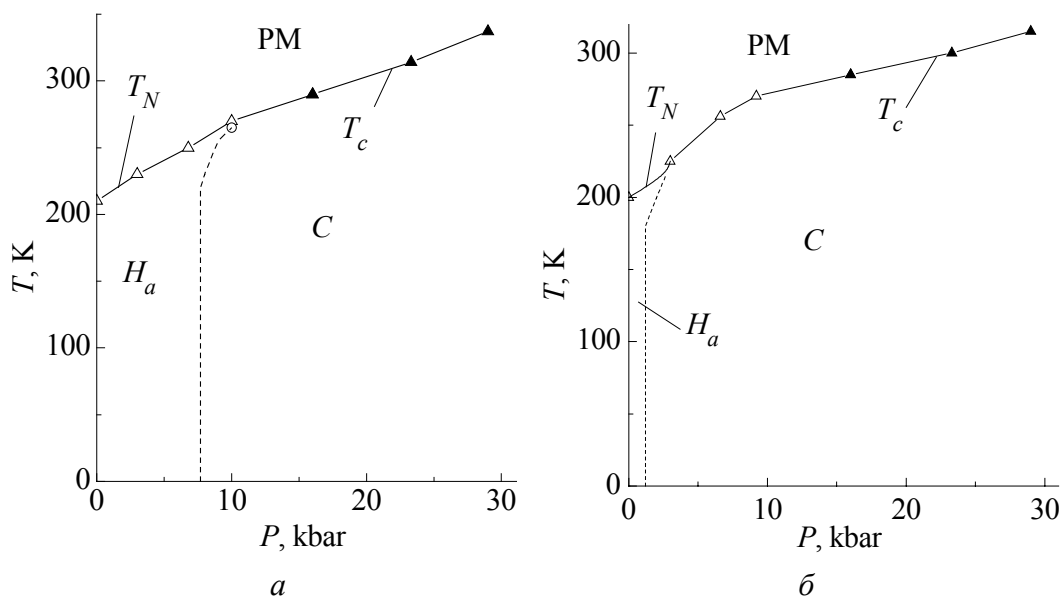
низких температурах на кривых намагничивания большая величина магнитной восприимчивости в области технического насыщения [12,13]. В работе [17] для  $\text{MnAs}_{0.82}\text{P}_{0.18}$  методом нейтронографии установлено ферромагнитное упорядочение соответствующей фазы с моментами, направленными вдоль  $b$ -оси. Авторы [18] в  $\text{MnAs}$  методом дифракции нейтронов при давлении 38 kbar и комнатной температуре обнаружили существование ферромагнитного упорядочения с вектором ферромагнетизма, направленным вдоль  $b$ -оси. При понижении температуры ниже 100 К выявлены дополнительные рефлексы, которые интерпретировались как появление антиферромагнитной компоненты вдоль  $c$ -оси кристаллической решетки, при неизменном направлении вектора ферромагнетизма. Обнаруженное в [18] при понижении температуры возникновение новой фазы высокого давления с характерным ферромагнитным поведением коррелирует с аналогичными выводами, полученными при помощи магнитных измерений [12]. Очевидно, что если справедлива предложенная в [13,16] модель углового магнитного упорядочения «ферромагнитных» фаз высокого давления в  $\text{MnAs}$ , то угол между подрешетками этой структуры, определяемый конкуренцией обменных взаимодействий, зависит от типа и концентрации легирующего элемента, а также от внешних условий (давления, температуры, магнитного поля). Поэтому для определения параметров этой структуры в каждом конкретном случае требуются специальные исследования.

Результирующая фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  показана на рис. 3,а. Спонтанный температурный переход из парамагнитного состояния в состояние с угловой магнитной структурой практически не сопровождается температурным гистерезисом ( $\Delta T < 1$  К), величина смещения точки Кюри с повышением давления  $dT_c/dP = 3.5$  К/kbar характерна для сплавов на основе  $\text{MnAs}$  [12,14]. Температуры фазовых переходов при давлениях выше 10 kbar получены из термомагнитных кривых, аналогичных приведенным на рис. 2 для образца с  $t = 0.28$ .

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности для сплава  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ , снятые в постоянном магнитном поле  $H = 12$  kOe. Пик Нееля в данном случае не выявляется, однако кривые намагничивания при атмосферном давлении указывают на метамагнитное поведение, аналогичное рассмотренному для  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  (см. рис. 1), которое согласно [7] соответствует фазе  $H_a$ . Увеличение давления выше  $P \approx 1$  kbar индуцирует фазу, обладающую спонтанным магнитным моментом, магнитные характеристики которой схожи с характеристиками рассмотренной угловой структуры. Соответствующая фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  приведена на рис. 3,б. Сравнение  $P$ – $T$ -диаграмм образцов с  $t = 0.15$  и  $t = 0.28$  показывает, что увеличение концентрации хрома в исследуемом диапазоне  $0.1 < t < 0.3$  приводит в основном к смещению границы между фазами  $H_a$  и  $C$  в сторону меньших давлений.



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  в магнитном поле  $H = 12$  кОе при разных давлениях  $P_{293\text{ K}}$ , kbar: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 9.4, 5 – 16, 6 – 23, 7 – 29. При охлаждении до 4.2 К давление в жидкостном контейнере уменьшается примерно на 3 kbar. Стрелками указаны температуры Кюри  $T_c$



**Рис. 3.** Магнитные фазовые  $P$ – $T$ -диаграммы  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  (а) и  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  (б). Темные точки – данные, полученные с помощью наковален Бриджмена

Следует заметить, что проведенные эксперименты не позволяют однозначно утверждать, что в области существования фазы  $C$  при понижении температуры не возникает другая фаза со спонтанным магнитным моментом (аналогично ситуации, наблюдаемой при высоких давлениях в  $\text{MnAs}$  [12,18]). Для этого требуются дополнительные исследования магнитных характеристик, в частности, в сильных магнитных полях. Отметим также, что

определенная в [18] величина локальных магнитных моментов атомов марганца ( $2.9\mu_B$ ) в этой низкотемпературной фазе высокого давления близка к их высокоспиновому значению, которое обычно присуще гексагональному MnAs с никель-арсенидной кристаллической решеткой. Это противоречит имеющейся на сегодняшний день совокупности экспериментальных результатов, касающихся данного вопроса, и требует дополнительной проверки и подтверждения другими методами, в том числе с помощью вычислительных экспериментов, основанных на расчетах электронной структуры рассматриваемых сплавов из первых принципов. Такая работа в настоящее время нами проводится.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект ГФФИ-БРФФИ № 29.1/016).

1. H. Wada, Y. Tanabe, Appl. Phys. Lett, **79**, 302 (2001).
2. S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
3. A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Garvalho et al., Nat. Mater. **5**, 802 (2006).
4. A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Garvalho et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 242507 (2007).
5. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФНТ **34**, 1177 (2008).
6. A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvag, A. Kjekshus, J. Phys. Chem. Solids **48**, 79 (1987).
7. H. Fjellvag, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **A39**, 671 (1985).
8. A.F. Andresen, K. Barner, H. Fjellvag et al., J. Magn. Magn. Mater. **58**, 287 (1986).
9. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, УФЖ **30**, 600 (1985).
10. H. Fjellvag, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **A38**, 1 (1984).
11. В.А. Шандицев, Л.Ф. Верецагин, Е.Н. Яковлев и др., ФТТ **15**, 212 (1973).
12. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко, ФНТ **5**, 1219 (1979).
13. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко, ФНТ **8**, 939 (1982).
14. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, УФЖ **25**, 207 (1980).
15. A. Roger, R. Fruchart, Mater. Res. Bull. **3**, 253 (1968).
16. I.F. Griбанov, E.A. Zavadskii, J. Magn. Magn. Mater. **37**, 51 (1983).
17. H. Fjellvag, A.F. Andresen, K. Barner, J. Magn. Magn. Mater. **46**, 29 (1984).
18. В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец и др., Кристаллография **48**, 59 (2003).

И.Ф. Грибанов

## МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) ПІД ТИСКОМ

Проведено дослідження магнітних властивостей сплавів системи  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0.1 < t < 0.3$ ) при гідростатичному тиску до 10 kbar і квазігідростатичному тиску до 30 kbar в інтервалі температур 4.2–370 К. Встановлено виникнення під дією тиску магнітної фази, яка володіє спонтанним магнітним моментом, і розглянуто її

відповідність аналогічній фазі високого тиску в орторомбічному MnAs. Побудовано фазові  $P$ – $T$ -діаграми сплавів  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  і  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ , типові для вивченого діапазону концентрацій хрому.

*I.F. Griбанov*

## MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ( $0.1 < t < 0.3$ ) ALLOYS UNDER PRESSURE

Magnetic properties of the  $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$  ( $0.1 < t < 0.3$ ) system alloys have been investigated under hydrostatic pressure to 10 kbar and quasi-hydrostatic pressure to 30 kbar in the 4.2–370 K temperature range. Origination of pressure-induced magnetic phase possessing spontaneous magnetic moment has been fixed, its conformity to the analogous high-pressure phase in orthorhombic MnAs has been considered. The  $P$ – $T$  phase diagrams typical of the studied chromium concentration range have been constructed for  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  and  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  alloys.

**Fig. 1.** Magnetization curves for  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  (a) and  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  (b) at  $T = 77$  K and various pressures  $P_{77\text{ K}}$ , kbar: 1 – 0, 2 – 1.7, 3 – 5.7, 4 – 8.1

**Fig. 2.** Temperature dependences of  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  magnetization in magnetic field  $H = 12$  kOe for various pressures  $P_{293\text{ K}}$ , kbar: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 9.4, 5 – 16, 6 – 23, 7 – 29. Under cooling to 4.2 K, in liquid-filled container, the pressure decreased by approximately 3 kbar. The arrows show the Curie temperature  $T_c$

**Fig. 3.** Magnetic  $P$ – $T$  phase diagrams for  $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$  (a) and  $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$  (b). Dark symbols – data obtained using Bridgmen anvils

PACS: 81.15.Fg, 61.43.Dq, 64.60.My, 75.70.-i

С.И. Рябцев

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СПЛАВОВ С ВЫСОКОЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ СМЕЩЕНИЯ

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
пр. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина  
E-mail: siryabts@mail.ru

*Методом модернизированного ионно-плазменного напыления (ИПН) в пленках сплавов Fe–Ag, Fe–Bi, Fe–Co–Ag и Ni–Ag, компоненты которых не смешиваются в жидком состоянии, получены метастабильные состояния, включая аморфную и нанокристаллическую фазы. Определены периоды кристаллических решеток и размеры кристаллитов неравновесных фаз, установлены температуры их распада при нагреве с постоянной скоростью. Измерены электрические и гистерезисные магнитные свойства пленок в напыленном и термообработанных состояниях, обсуждены полученные результаты.*

### Введение

В последнее время значительно возрос интерес к материалам на основе компонентов с сильно ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии. К особенностям таких систем относятся: большая разница удельного веса компонентов, наличие монотектического превращения, склонность к расслоению в жидком состоянии в широком температурно-концентрационном интервале, что однозначно указывает на высокую положительную теплоту смешения компонентов сплава. Эти факторы значительно усложняют использование систем несмешивающихся компонентов в промышленности и сфере высоких технологий. Однако применение экстремально неравновесных условий получения или обработки материала позволяет преодолеть эффекты положительной энтальпии смешения. Известно также, что процесс закалки из жидкого состояния сопровождается возникновением высоких внутренних давлений, часто приводящих к образованию фаз высокого давления [1]. Все это, а так же большое число подобных систем (около 200 систем типа металл–металл) определяют актуальность и перспективность исследования нового для промышленности класса материалов. К настоящему времени в системах несмешиваемых компонентов, которые

характеризуются аномально большой положительной энергией смешения, разными методами (преимущественно закалки из паровой фазы) уже получено достаточно много однофазных сплавов: аморфных фаз и сильнопересыщенных твердых растворов [2–6].

Цель работы заключалась в определении влияния экстремально высоких скоростей охлаждения, достигаемых в методе ИПН [7], на особенности фазообразования сплавов (Ni, Fe, Co)–(Ag, Bi), компоненты которых практически не смешиваются даже в жидком состоянии, и на их электрические и магнитные свойства.

### Методика эксперимента

Закалку из парообразного состояния (ЗПС) проводили с помощью модернизированного метода трехэлектродного ионно-плазменного распыления наборных мишеней [7]. Последние представляли собой отдельные параллелепипеды чистых (не ниже 99.99%) элементов размером  $20 \times 20$  mm и высотой 5 mm, разделенных между собой барьерными ячейками с функцией электростатических линз, позволяющих в 5–7 раз увеличивать скорость распыленных из мишени атомов элементов перед соударением с подложкой, на которую проводилось осаждение. Скорость охлаждения осаждаемых атомов из парообразного состояния по теоретическим оценкам может достигать  $10^{13}$ – $10^{15}$  K/s [8], что на 7–8 порядков превышает максимальные скорости охлаждения, которые реализуются в процессе закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Напыление производили на ситалловые подложки, а также на свежий скол монокристалла NaCl. Для оценки составов получаемых пленок использовали специальную методику [7], учитывавшую зависимость между относительной площадью распыления, которую занимает элемент, и его содержанием в осажденной пленке. Данная методика позволяет определять состав пленок с точностью до  $\pm 2$  at. %.

Пленки толщиной 0.02–0.7  $\mu\text{m}$ , напыленные на монокристалльные подложки, после растворения соли использовали для структурных исследований методами электронной микроскопии на просвет в микроскопе УЭМВ-100К и рентгеноструктурного анализа на установке УРС-2.0 в фильтрованном кобальтовом  $K_\alpha$ -излучении. Пленки, полученные в идентичных условиях напыления на ситалловые подложки, были использованы для изучения термической устойчивости и физических свойств неравновесных структур. Измерения коэрцитивной силы  $H_c$  пленок проводили на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном параллельно и перпендикулярно поверхности пленок.

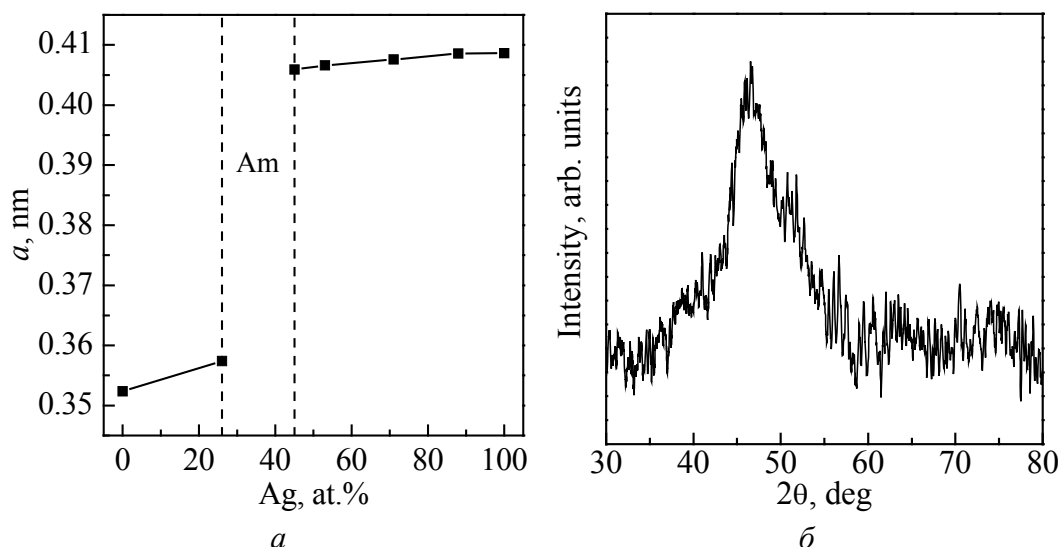
Объектами исследования в настоящей работе были пленки сплавов следующих составов: Ni–(21, 26, 28, 30, 36, 42, 45, 53, 71, 88) at. % Ag, Fe–(12, 23, 49) at. % Ag, Fe–(5, 10, 18) at. % Bi,  $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$ ,  $\text{Co}_{62}\text{Fe}_{24}\text{Ag}_{14}$  и  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{24}\text{Ag}_{20}$ . Равновесные диаграммы состояния изученных бинарных систем Ni–Ag, Fe–Ag, Fe–Bi, а также Co–Ag характеризуются чрезвычайно низ-

кой взаимной растворимостью компонентов даже при эвтектических температурах и наличием широких температурно-концентрационных интервалов расслоения в жидком состоянии [9].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

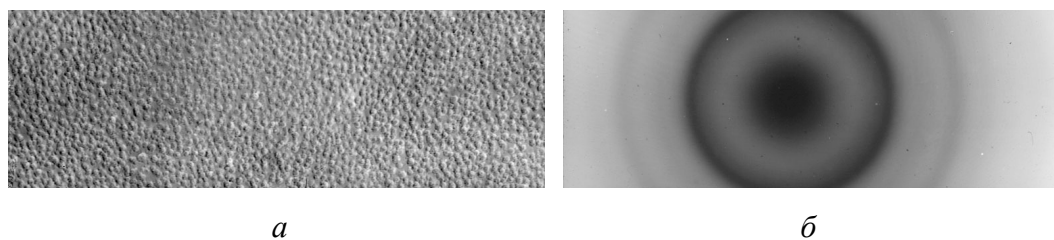
Наиболее подробно в настоящей работе изучены пленки сплавов системы Ni–Ag, поскольку эта система была объектом многочисленных экспериментальных исследований и моделирования [4], что позволяет рассматривать ее в качестве модельной для оценки эффективности метода ИПН. Рентгенофазовый анализ напыленных пленок показал, что на рентгенограммах сплавов с концентрациями  $< 21$  at.% и  $> 42$  at.% Ag присутствовали преимущественно линии Ni и Ag соответственно (рис. 1,а), в то время как дифракционные картины сплавов с промежуточными составами содержали диффузное гало (рис. 1,б). Расчеты показали, что постоянные ГЦК-решеток Ni и Ag отличались от значений для чистых элементов (рис. 1,а), что свидетельствует о формировании в указанных концентрационных интервалах пересыщенных твердых растворов, насыщенность которых возрастает с увеличением степени легирования.

Наличие на дифракционных картинах диффузного максимума, аналогичного приведенному на рис. 1,б, свидетельствует о существенном подавлении процесса кристаллизации (формировании так называемых «рентгеноаморфных фаз» [4]). В то же время оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по полуширине этого максимума с помощью уравнения Селякова–Шеррера [10] дала значение 1.54 nm, что типично для металлических сплавов с аморфной структурой [2]. Следует отметить, что аналогичные дифракционные картины наблюдались в пленках Ni–Ag в диапазоне концентраций 20–60 at.% Ag, полученных магнетронным распылением [4].



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость периода решетки свеженапыленных пленок Ni–Ag и интервалы существования метастабильных фаз (а) и рентгенограмма свеженапыленной пленки Ni<sub>64</sub>Ag<sub>36</sub> (б)



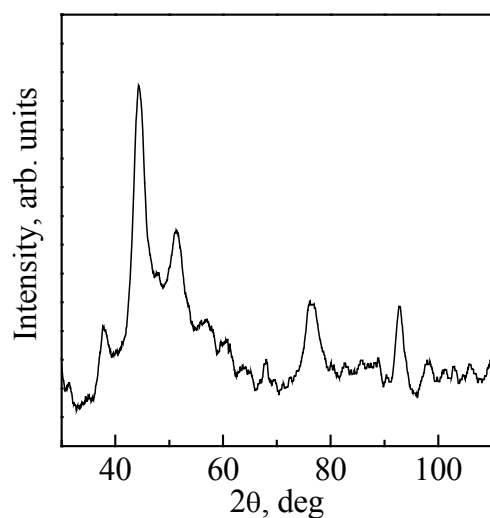


**Рис. 2.** Структура свеженапыленных пленок  $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$  ( $\times 28000$ ) (а) и соответствующая электроннограмма (б)

Проведенные в этих работах исследования методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с результатами моделирования показали, что пленки имеют истинно аморфную структуру, хотя и неоднородную на атомном масштабе. Эта неоднородность заключается в наличии наномасштабных кластеров, состоящих преимущественно из одноименных атомов, а ее внешним проявлением является сложная форма дифракционного максимума, аналогичная приведенной на рис. 1,б.

Подобный вид (наличие широких максимумов) имела и электронограмма пленки  $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$ , микроструктура которой не имела дифракционного контраста, характерного для кристаллических структур (рис. 2). Однако оценки ОКР для этой пленки показали, что они составляют около 3 nm, что свидетельствует о нанокристаллическом характере ее микроструктуры. С увеличением содержания кобальта ( $\text{Co}_{62}\text{Fe}_{24}\text{Ag}_{14}$  и  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{24}\text{Ag}_{20}$ ) в пленках наблюдалось формирование дисперсных кристаллитов твердого раствора Ag и фазы FeCo с упорядоченной ОЦК-структурой.

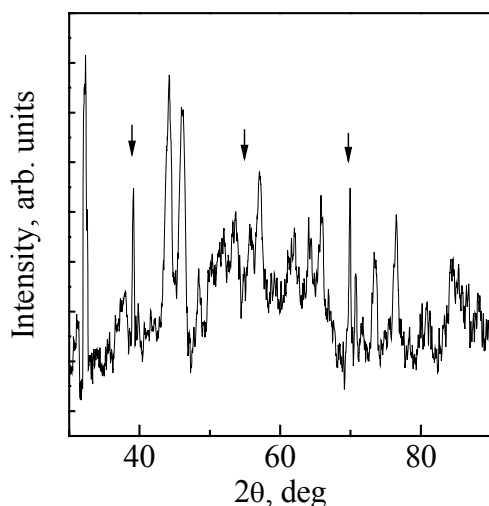
В отличие от тройных сплавов Fe–Co–Ag в пленках бинарных сплавов Fe–Ag наблюдалось формирование только смеси двух твердых растворов на основе компонентов. И хотя средний размер этих структурных составляющих



**Рис. 3.** Рентгенограмма свеженапыленной пленки  $\text{Fe}_{51}\text{Ag}_{49}$

имел тенденцию к снижению при возрастании концентрации Ag, в частности размер кристаллов  $\alpha$ -Fe уменьшался от 200 до 9 nm, а Ag – до 18 nm (рис. 3), степень дисперсности структуры этих пленок была ниже, чем исследованных выше сплавов. Необходимо отметить, что аналогичный фазовый состав (смесь наномасштабных кристаллитов двух твердых растворов) имели пленки Ag–Fe толщиной 0.2  $\mu\text{m}$ , полученные магнетронным распылением [6].

Несколько неожиданный результат был получен при изучении структуры напыленных пленок сплавов Fe–Bi.



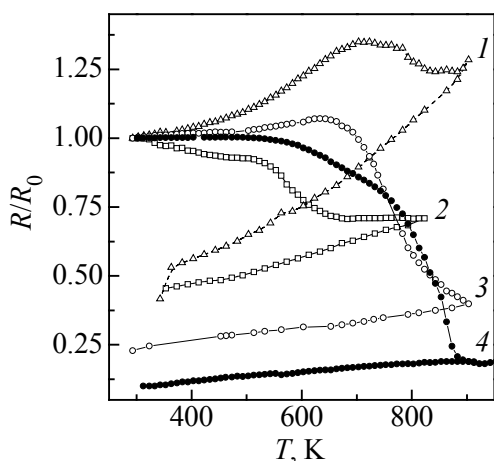
**Рис. 4.** Рентгенограмма свеженапыленной пленки Bi. Стрелками отмечены линии (110), (200) и (210) метастабильной ОЦК-модификации с  $a = 0.380$  nm

Рентгенограммы этих пленок содержали преимущественно линии  $\alpha$ -Fe и равновесной модификации висмута с ромбоэдрической решеткой, что согласуется с результатами исследований пленок сплавов этой системы, полученных магнетронным распылением [5]. По мере увеличения концентрации Bi до 18 at.% размер кристаллов  $\alpha$ -Fe снижался до 6 nm, а на дифракционных картинах пленок появились дополнительные слабые рефлексы, угловое положение которых соответствует ОЦК-фазе с периодом  $0.378 \pm 0.001$  nm. Учитывая, что согласно имеющимся в литературе данным [11] при давлении 7.75 GPa в чистом Bi наблюдалось формирование ОЦК-фазы с постоянной решетки  $a = 0.377$  nm, для уточнения фазового состава пленок Fe–Bi была получена пленка чистого Bi толщиной 2.9  $\mu$ m. Анализ рентгенограммы этой пленки (рис. 4) показал, что, наряду с размытыми линиями ромбоэдрического Bi, она содержит узкие рефлексы ОЦК-фазы с периодом 0.380 nm. Термическая обработка пленки Bi (нагрев до температуры 613 K) приводит к исчезновению линий ОЦК-фазы, что указывает на ее метастабильную природу.

Таким образом, результаты структурных исследований свидетельствуют о высокой эффективности модернизированного метода ИПН для получения материалов с метастабильными структурами даже в сплавах, компоненты которых не смешиваются в жидком состоянии. Известно [2], что в системах с положительной энергией смещения энергетические барьеры для формирования однородных структур достаточно высоки и для их преодоления необходимо, чтобы кинетическая энергия попадающих на подложку атомов превышала высоту этих барьеров. По расчетным оценкам, приведенным в работе [12], значения энергий смещения для сплавов Ag–Ni, Ag–Co, Ag–Fe и Fe–Bi составляют соответственно 52, 63, 94 и 80 kJ/mol. Как показано выше, наблюдается корреляция между этими величинами и минимальными значениями упорядоченных областей (ОКР или размеры нанокристаллов) в напыленных пленках (1.54, 3, 9 и 6 nm соответственно). Установленная корреляция свидетельствует о важной роли термодинамического фактора в процессе формирования неравновесных состояний в напыленных пленках и о необходимости повышения кинетической энергии атомов в методе ИПН для получения более однородных структур.

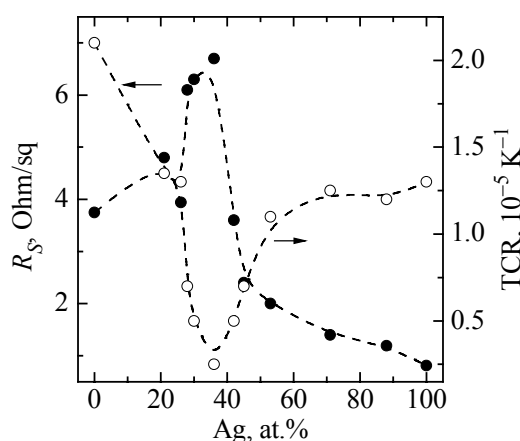
Термическую устойчивость неравновесных структур оценивали по температурам начала необратимых изменений относительного электросопротивления пленок  $R/R_0$  ( $R_0$  – начальное сопротивление) при нагреве с постоянной скоростью. Как видно из результатов, приведенных на рис. 5, независимо от характера структуры пленок на измеренных зависимостях  $R(T)/R_0$  наблюдается единственный спад электросопротивления, обусловленный структурными перестройками. Рентгенографические исследования образцов, охлажденных от температур, соответствующих завершающим стадиям превращения, показали, что их фазовый состав соответствует равновесным диаграммам, т.е. смесям чистых металлов в бинарных системах и Ag + FeCo в системе Fe–Co–Ag с постоянными решеток, практически совпадающими с табличными значениями.

Анализ зависимостей  $R(T)/R_0$  свидетельствует, что температуры начала необратимых изменений определяются прежде всего химическим составом сплава и имеют тенденцию к снижению при увеличении концентрации компонента с более низкой температурой плавления. Так, температуры начала распада пересыщенных твердых растворов в пленках  $\text{Fe}_{88}\text{Ag}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{77}\text{Ag}_{23}$  и  $\text{Fe}_{51}\text{Ag}_{49}$  составляют 683, 643 и 583 К соответственно, термическая устойчивость пленок Fe–Co–Ag при увеличении содержания серебра снижается от 700 до 650 К, а в пленках Fe–Bi с ростом концентрации висмута от 5 до 18 at.% – уменьшается от 685 до 505 К. Исследования также показали, что температурные коэффициенты электросопротивления (ТКС) в зависимости от состава и структуры пленок могут быть как положительными, так и отрицательными (рис. 5). Подробный анализ факторов, определяющих термическую устойчивость неравновесных структур в изученных пленках, выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее следует отметить, что все процессы



**Рис. 5.** Изменение относительного электросопротивления  $R(T)/R_0$  свеженанесенных пленок при нагреве со скоростью 18 K/min: 1 –  $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$ ; 2 –  $\text{Fe}_{82}\text{Bi}_{18}$ ; 3 –  $\text{Fe}_{77}\text{Ag}_{23}$ ; 4 –  $\text{Ni}_{64}\text{Ag}_{36}$

распада характеризуются низкими значениями энергии активации. В частности, значения этого параметра, определенные по известному методу Киссинджера [13] (сдвигу температуры начала превращений при изменении скорости нагрева), для сплавов  $\text{Fe}_{51}\text{Ag}_{49}$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{Bi}_{18}$  и  $\text{Ni}_{79}\text{Ag}_{81}$  составляют 4160, 4820 и 1820 К соответственно, что примерно на порядок ниже, чем для процессов распада неравновесных структур в сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния. Следует отметить, что отмеченная особенность является характерной для пленок, полученных закалкой из паровой фазы [8], и, по всей видимости,



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  (—●—) и ТКС (—○—) свеженапыленных пленок Ni–Ag

образом, что свидетельствует о существенной роли структурного состояния. В частности, формирование аморфной фазы в пленках приводит к заметному возрастанию величины  $R_s$  (до  $\sim 6 \text{ Ohm/sq}$ ) и резкому снижению ТКС (до  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Ввиду того, что все исследованные в работе пленки содержали атомы ферромагнитных компонентов, представлялось интересным оценить их магнитные характеристики, в частности намагниченность насыщения и коэрцитивную силу  $H_c$ , которая является структурно-зависящей величиной. Измерения, результаты которых приведены в таблице, показали, что напыленные пленки обладают относительно высокой коэрцитивной силой, а использованное в измерениях поле 1 Т оказалось недостаточным для достижения состояния насыщения в некоторых образцах. Тем не менее из полученных результатов следует, что увеличение концентрации диамагнитного компонента в сплаве приводит к уменьшению намагниченности, а отжиг (выдержка 5 min при температурах завершения распада) – к возрастанию коэрцитивной силы (до 152 kA/m в пленке  $\text{Fe}_{77}\text{Ag}_{23}$ ). Характерной для всех пленок особенностью является существенная магнитная анизотропия (различие значений  $H_c$ , измеренных при различной ориентации относительно приложенного поля), уровень которой выше в термообработанных пленках (таблица). Наиболее вероятная причина этого заключается в преимущественной ориентации формирующихся при закалке нанокристаллов, которая усиливается в процессе их роста [6]. Из результатов, приведенных на рис. 6 и в таблице, также следует, что вариации состава и режимов термообработки приводят к существенному изменению электрических и магнитных свойств напыленных пленок систем с высокой положительной энергией смешения, что важно с точки зрения перспективы их практического применения.

обусловлена повышенным высоким вкладом поверхностной диффузии.

Как видно из рис. 5, при нагреве пленки  $\text{Ni}_{64}\text{Ag}_{36}$  с аморфной структурой ее электросопротивление практически не меняется до начала кристаллизации (кривая 4). С учетом того, что сплавы с низким ТКС представляют большой практический интерес, для пленок этой системы были проведены измерения поверхностного электросопротивления  $R_s$  и его температурной зависимости. Как видно из рис. 6, обе эти характеристики в зависимости от состава меняются немонотонным

Таблица  
Результаты анализа кривых размагничивания пленок Fe–Bi, Fe–Ag и Fe–Co–Ag

Состав	Состояние образца	Взаимное положение поля и пленки	$H_c$ , kA/m	$B_r$ , arb. units	$B_{1T}$ , arb. units	$d$ , $\mu\text{m}$	
Fe	ТО	$\parallel$	0.4	8.04	15 <sup>*</sup>	0.4	
Fe <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	Исходное		$\perp$	0.39	4.4	14.3 <sup>*</sup>	0.27
	ТО			4.1	7	13.5 <sup>*</sup>	
	Исходное			8.9	2.2	10.2	
	ТО			12.9	1.4	7.3	
Fe <sub>82</sub> Bi <sub>18</sub>	Исходное	$\parallel$	2.5	8.7	4.0 <sup>*</sup>	0.54	
	ТО		10.2	4.9	7.5 <sup>*</sup>		
Co <sub>65</sub> Fe <sub>28</sub> Ag <sub>7</sub>	Исходное		$\perp$	1.5	1.0	14.1 <sup>*</sup>	0.48
	ТО			2.2	2.1	2.3 <sup>*</sup>	
				18.3	0.5	1.3	
Co <sub>62</sub> Fe <sub>24</sub> Ag <sub>14</sub>	Исходное	$\parallel$	4.2	2.4	10.0 <sup>*</sup>	0.54	
	ТО		12.1	9.2	11.3 <sup>*</sup>		
Co <sub>56</sub> Fe <sub>24</sub> Ag <sub>20</sub>	Исходное		$\perp$	0.6	4.5	6.5 <sup>*</sup>	0.66
	ТО			22	1.6	2.1 <sup>*</sup>	
				81.2	0.5	3.1	
Fe <sub>77</sub> Ag <sub>23</sub>	Исходное	$\parallel$	1.6	3.5	12 <sup>*</sup>	0.26	
	ТО		11.9	10.5			
		$\perp$	152	1.5	3.7		
Fe <sub>51</sub> Ag <sub>49</sub>	Исходное	$\parallel$	0.6	0.6	7 <sup>*</sup>		
	ТО		22	4.0			
		$\perp$	0.5	0.6	1.2		

*Примечание.* Исходное состояние – свеженапыленные образцы; ТО – термообработанные образцы; ||, ⊥ – соответственно параллельное и перпендикулярное положения поля и пленки; \* – индукция насыщения.

### Выводы

Показано, что в результате закалки из парообразного состояния методом ионно-плазменного напыления систем Ni–Ag, Fe–Co–Ag, Fe–Bi и Fe–Ag, характеризующихся несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии, образуются аморфные и нанокристаллические структуры, максимальная степень однородности которых коррелирует с величиной энергии смешения компонентов. В частности, по мере убывания энергии смешения от 94 до 52 kJ/mol в ряду систем Fe–Bi, Ag–Fe, Ag–Co и Ag–Ni минимальный размер наномасштабных кристаллитов снижается от 9 до 3 nm (в системе Ag–Fe–Co), а в сплавах Ag–Ni формируется аморфная фаза с размерами ОКР 1.54 nm.

Впервые установлено, что в пленках Bi и сплавов Fe–Bi, полученных методом ИПН, формируется метастабильная ОЦК-модификация, аналогичная фазе, образующейся в чистом висмуте при давлении 7.75 GPa.

Переход метастабильных структур в равновесное состояние осуществляется в одну стадию, а температуры начала распада метастабильных структур в исследованных пленках при нагреве со скоростью 18 K/min, лежащие в пределах 700–505 K, в каждой системе сплавов возрастают по мере повышения концентрации более тугоплавкого компонента.

Показано, что электрические и гистерезисные магнитные свойства исследованных пленок меняются в широких пределах в зависимости от состава и структурного состояния. Установлены составы и условия получения пленок с низкими ( $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) значениями температурного коэффициента сопротивления и высокой ( $\geq 150 \text{ kA/m}$ ) коэрцитивной силой, перспективные для использования соответственно в качестве тонкопленочных прецизионных резисторов и носителей информации.

1. В.Ф. Башев, ФТВД **8**, № 1, 13 (1998).
2. E. Ma, Prog. Mater. Sci. **50**, 413 (2005).
3. G. Cheng, H. Sang, G. Ni, H. Chen, Y. Du, X. Gong, Nanostructured materials **10**, 1153 (1998).
4. J.H. He, H.W. Sheng, P.J. Schilling, C.-L. Chien, E. Ma, Phys. Rev. Lett. **86**, 2826 (2001).
5. J.-H. Hsu, J.T. Lee, C.-R. Chang, M.T. Lin, J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 502 (2001).
6. H. Wan, A. Tsoukatos, G.C. Hadjipanayis, Z.G. Li, J. Liu, Phys. Rev. **B49**, 1524 (1994).
7. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.М. Пасальский, ФММ № 2, 60 (1992).
8. Быстрозакаленные металлы, Б. Кантор (ред.), Металлургия, Москва (1983).
9. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio (1993).
10. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
11. Свойства элементов. Справочник, Металлургия, Москва (1976).
12. A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer, Physica **B100**, 1 (1980).
13. H.E. Kissinger, J. Research NBS **57**, 217 (1956).

С.І. Рябцев

## ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕРІВНОВАЖНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ СПЛАВІВ З ВИСОКОЮ ПОЗИТИВНОЮ ЕНЕРГІЄЮ ЗМІЩЕННЯ

Методом модернізованого іонно-плазмового напилення в плівках сплавів Fe–Ag, Fe–Bi, Fe–Co–Ag і Ni–Ag, компоненти яких не змішуються в рідкому стані, отримано метастабільні стани, включаючи аморфну і нанокристалічну фази. Визначено періоди кристалічних решіток і розміри кристалітів нерівноважних фаз, встановле-

но температури їх розпаду при нагріві з постійною швидкістю. Зміряно електричні і гістерезисні магнітні властивості плівок в напиленому і термообробленому станах, і обговорено отримані результати.

*S.I. Ryabtsev*

## PHASE FORMATION PECULIARITIES AND PROPERTIES OF NONEQUILIBRIUM SOLIDIFICATED ALLOYS WITH HIGH POSITIVE ENERGY OF MIXING

The Fe–Ag, Fe–Bi, Fe–Co–Ag and Ni–Ag films were produced by modernized method of ion-plasma sputtering. The metastable states including amorphous and nanocrystalline phases were obtained in the wide concentration intervals of alloys. The lattice parameters and sizes of crystals of metastable phases as well as temperatures of their decomposition at constant rate heating were determined. The electrical and hysteresis magnetic characteristics of as-deposited and heat treated films were measured. The explanation of obtained results was offered.

**Fig. 1.** Compositional dependence of the lattice parameter of as-deposited Ni–Ag films and intervals of existence of the metastable phases (*a*) and X-ray diffraction pattern of the as-deposited Ni<sub>64</sub>Ag<sub>36</sub> film (*b*)

**Fig. 2.** Structure of the as-deposited Co<sub>65</sub>Fe<sub>28</sub>Ag<sub>7</sub> films ( $\times 28000$ ) (*a*) and the associated diffraction pattern (*b*)

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern of the as-deposited Fe<sub>51</sub>Ag<sub>49</sub> film

**Fig. 4.** X-ray diffraction pattern of the as-deposited Bi film. The arrows mark the diffraction peaks (110), (200) and (210) of the bcc metastable modification with  $a = 0.380$  nm

**Fig. 5.** Changes of electrical resistance ratio  $R(T)/R_0$  as a function of temperature for the as-deposited films heated at a rate of 18 K/min: 1 – Co<sub>65</sub>Fe<sub>28</sub>Ag<sub>7</sub>; 2 – Fe<sub>82</sub>Bi<sub>18</sub>; 3 – Fe<sub>77</sub>Ag<sub>23</sub>; 4 – Ni<sub>64</sub>Ag<sub>36</sub>

**Fig. 6.** Compositional dependences of the surface resistance  $R_s$  (—●—) and temperature coefficient of resistance (—○—) for the as-deposited Ni–Ag films

PACS: 61.43.Dq, 61.46.+w, 68.60.Dv, 81.07.Bc, 81.40.Ef

В.В. Попов<sup>1</sup>, С.Г. Рассолов<sup>1</sup>, В.И. Ткач<sup>1</sup>, В.В. Маслов<sup>2</sup>,  
В.В. Максимов<sup>1</sup>, В.К. Носенко<sup>2</sup>, А.Г. Петренко<sup>3</sup>

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ НИКЕЛЯ КОБАЛЬТОМ  
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АМОРФНЫХ  
И НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ  $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$

<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 металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет  
пр. Театральный, 13, г. Донецк, 83055, Украина

*Методами измерения электрического сопротивления и рентгенографии исследованы кинетика и механизмы первой стадии кристаллизации аморфных сплавов  $Al_{85}Ni_6Co_{1.9}Gd_{5.4}Si_{1.7}$  и  $Al_{85.5}Ni_{1.8}Co_6Gd_{5.9}Si_{0.8}$  и определены структурные параметры частично закристаллизованных образцов. Несмотря на то, что в обоих сплавах формируются наноккомпозитные структуры (нанокристаллы Al + остаточная аморфная матрица), частичная замена никеля кобальтом приводит к существенному повышению термической устойчивости (ТУ). Это обусловлено изменением механизма нанокристаллизации от контролируемого первичным ростом нанокристаллов Al к контролируемому нестационарным зарождением с возрастающей скоростью.*

## 1. Введение

Кристаллизация открытых в конце прошлого века аморфных сплавов на основе алюминия, легированных переходными и редкоземельными металлами (АІ-ПМ-РЗМ) [1], является объектом многочисленных исследований, поскольку прочностные характеристики наноккомпозитных структур (нанокристаллы Al, диспергированные в аморфной матрице), формирующихся в частично закристаллизованных сплавах ( $\sigma_b \geq 1500$  МПа [2]), более чем в два раза превышают предел прочности высокопрочных промышленных АІ-сплавов [3]. Высокий уровень прочностных свойств в сочетании с малым удельным весом важен прежде всего для конструкционных материалов, однако до настоящего времени максимальная толщина образцов алюминиевых



сплавов, которые были получены в аморфном состоянии, не превышает 1 mm [4]. Вследствие этого наиболее реальным путем практического использования высокопрочных сплавов на основе Al с нанокompозитными структурами является консолидация методами интенсивной пластической деформации дисперсных материалов с аморфной структурой, полученных закалкой из жидкого состояния в форме лент, чешуек или порошков. Очевидно, что для реализации такого процесса, принципиальная возможность которого показана в работах [5,6], исключительно важен выбор температурного режима, при котором полная консолидация образцов не приводила бы к распаду термодинамически неравновесных нанокompозитных структур. Из сказанного следует, что наиболее перспективными с этой точки зрения являются аморфные сплавы с высокой термической устойчивостью и относительно широкими температурными интервалами существования нанокompозитных структур.

Известно, что ТУ аморфных фаз существенно зависит от их химического состава. Как было недавно показано для группы новых аморфных сплавов  $Al_{86}(Ni,Co)_8(Gd,Y,Tb)_6$  [7], наиболее значительное повышение температуры начала кристаллизации (на 75 K) наблюдалось при частичной замене никеля кобальтом. Недавно аналогичный эффект обнаружен в аморфных сплавах  $Al_{87}Ni_7Nd_6$  и  $Al_{87}Ni_5Co_2Nd_6$  [8], и возрастание ТУ авторы данной работы объяснили сменой механизма первой стадии кристаллизации от первичного (формирование нанокристаллов Al) к эвтектическому соответственно. Однако обоснованность такого утверждения представляется сомнительной, поскольку в работе отсутствуют результаты кинетического и микроструктурного анализов. Учитывая, что ТУ является важной с фундаментальной и практической точек зрения характеристикой аморфных сплавов, в настоящей работе были проведены сравнительные исследования кинетики и механизма формирования нанофазных композитов в аморфных сплавах  $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$  и  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , обозначенных в работе [7] соответственно AG-1 и AG-2.

## 2. Методика эксперимента

Исходные сплавы выплавляли из химически чистых компонентов (Al (99.99 wt.%), Gd (99.9 wt.%), Ni (99.96 wt.%) и Co (99.96 wt.%) в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Температуры ликвидус  $T_L$  сплавов определяли из термограмм, полученных компьютерной регистрацией сигнала скоростного пирометра ИМРАС-4 в процессе нагрева и расплавления образцов. Для AG-1 и AG-2  $T_L$  составляла соответственно 1162 и 1105 K.

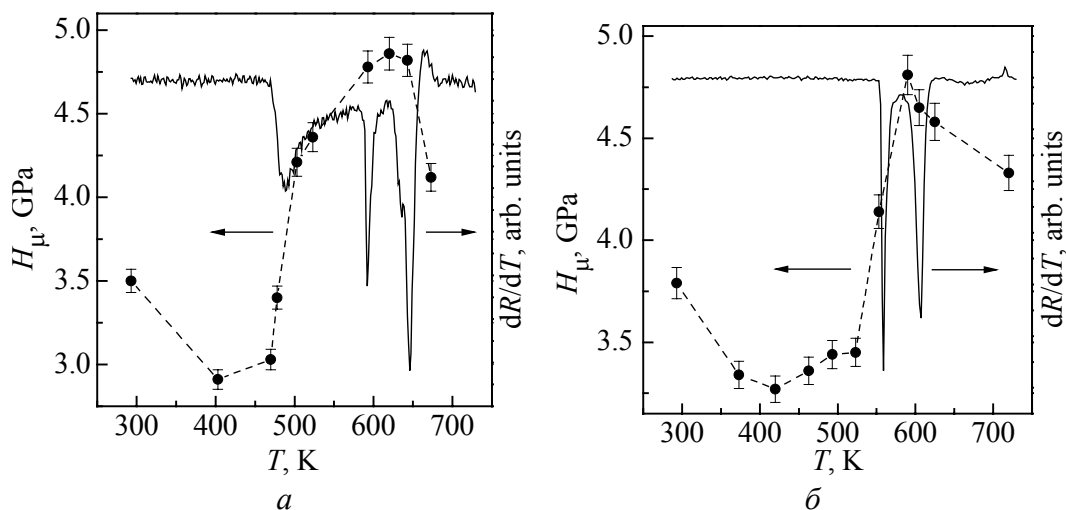
Закалку из жидкого состояния осуществляли методом спиннингования ограниченной струи расплава через кварцевое сопло на медный закалочный валок в защитной атмосфере гелия при давлении эжекции 25 kPa. Температура эжекции составляла 1223 K, линейная скорость вращения диска – 25 m/s. Полученные ленты шириной 15 mm были пластичными при толщине  $38 \pm 2$

(AG-1) и  $49 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$  (AG-2) и выдерживали изгиб по нулевому радиусу. Однако их химический состав по данным рентгеновского флуоресцентного анализа вследствие взаимодействия расплавов с материалом сопла изменился по сравнению с номинальным до составов  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$  (для AG-1) и  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  (AG-2) при сохранившемся соотношении концентраций Ni и Co. По этой причине в настоящей работе для данных сплавов были сохранены принятые ранее в [7] обозначения.

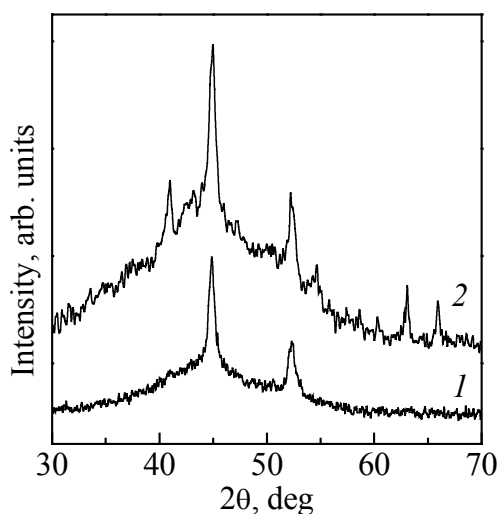
Структуру свежеприготовленных (исходных) и термообработанных лент исследовали методами рентгеноструктурного анализа [9] по дифракционным картинам, полученным на стандартном автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{Co } K_\alpha$ -излучении. ТУ формирующихся метастабильных структурно-фазовых состояний и кинетику кристаллизации изучали по данным измерений электросопротивления  $R$  при нагреве с постоянными скоростями, а также в процессе изотермических выдержек при различных температурах. Для измерений  $R$  использовали четырехточечный потенциометрический метод с автоматической регистрацией падения напряжения при двух направлениях постоянного тока. Микротвердость  $H_\mu$  образцов измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0.29 N (30 g) с погрешностью  $\leq 1.5\%$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, процесс перехода от аморфного к полностью закристаллизованному состоянию в сплавах с различным содержанием Ni и Co существенно отличается. Для сплава AG-1 характерным является наличие трех разделенных по температурной шкале стадий (температура начала кристаллизации  $T_{\text{ons}}$  при скорости нагрева 5 K/min составляет  $470 \pm 1 \text{ K}$ , а значение  $T_{\text{ons}}/T_L = 0.407$ ), тогда как в аморфном сплаве



**Рис. 1.** Изменения электросопротивления  $dR/dT$  и микротвердости  $H_\mu$  образцов аморфных сплавов AG-1 (а) и AG-2 (б) при нагреве со скоростью 5 K/min до различных температур



**Рис. 2.** Дифрактограммы аморфных сплавов AG-1 (1) и AG-2 (2), нагретых до температур окончания первой стадии кристаллизации 573 и 590 К соответственно

повышение микротвердости частично закристаллизованных сплавов обусловлено в основном формированием в аморфной матрице наномасштабных кристаллов Al. С помощью специально разработанной программы были выделены вклады от кристаллической и аморфной фаз в представленные на рис. 2 профили кривых рассеяния рентгеновских лучей.

По соотношению площадей аморфного гало  $A_a$  и рефлексов (111) и (200) ГЦК-Al  $A_c$  были оценены относительные количества кристаллических фаз  $X$  [10]:

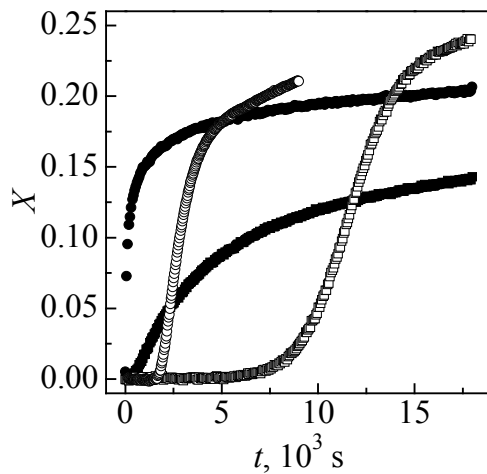
$$\frac{A_c}{A_c + A_a} = \frac{X \langle f \rangle_c^2}{X \langle f \rangle_c^2 + (1 - X) \langle f \rangle_a^2}, \quad (1)$$

где  $\langle f \rangle$  – средние факторы рассеяния аморфной матрицы и кристаллической фазы. По полуширине рефлексов (111) и (200) и соотношению Селякова–Шеррера [9] были рассчитаны средние размеры  $L$  кристаллитов Al, и по этим данным была оценена их объемная плотность  $N$ , которая составила  $6X/\pi L^3$ . Расчеты показали, что размеры кристаллов Al, сформированных на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов AG-1 и AG-2 при нагреве со скоростью 5 K/min, составили 15.6 и 13.0 nm, объемные доли 0.44 и 0.22, плотности  $2.4 \cdot 10^{23}$  и  $1.1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  соответственно, что типично для нанокompозитных структур, формирующихся в аморфных сплавах Al-ПМ-РЗМ [11].

Несмотря на достаточно близкие значения структурных параметров нанофазных композитов, образующихся в аморфных сплавах AG-1 и AG-2, кинетика их формирования и, судя по всему, фазовый состав отличаются. Действительно, как видно из рис. 1, скорость нанокристаллизации в первом сплаве возрастает с температурой постепенно, в то время как в сплаве AG-2

AG-2 с 6 at.% Co кристаллизация начинается при более высокой температуре ( $548 \pm 1 \text{ K}$ ,  $T_{\text{ons}}/T_L = 0.496$ ) и, в отличие от AG-1, происходит двухстадийно. Абсолютные значения  $T_{\text{ons}}$  и значения  $T_{\text{ons}}/T_L$  указывают на более высокий уровень ТУ сплава AG-2. При этом, как видно из рис. 1, характер изменения микротвердости с увеличением температуры отжига для обоих сплавов имеет немонотонный характер: значения  $H_\mu$  возрастают от 3500 МПа (AG-1) и 3790 МПа (AG-2) до максимальных значений 4860 и 4810 МПа соответственно с последующим снижением на завершающей стадии кристаллизации.

Как показывают результаты рентгенографических исследований (рис. 2),



**Рис. 3.** Изотермические кинетические кривые первых стадий кристаллизации аморфных сплавов AG-1 (темные символы) и AG-2 (светлые символы) при температурах  $T$ , К: ■ – 463, ● – 491, □ – 531 и ○ – 540

Экспериментально измеренные зависимости  $R(t)$  нормировались на рентгенографически определенные значения доли закристаллизованного объема в отожженных образцах. Примеры полученных таким образом кинетических кривых нанокристаллизации  $X(t)$  для нескольких температур отжига показаны на рис. 3.

Как следует из рис. 3, характер кинетических кривых, характеризующих процесс нанокристаллизации в аморфных сплавах AG-1 и AG-2, существенно отличается. Если в сплаве AG-1 доля нанокристаллической фазы возрастает со временем по кривым с насыщением, то в аморфном сплаве AG-2 кривые  $X(t)$ , показанные светлыми символами, имеют сигмоидальную форму. Следует отметить, что первый тип зависимости  $X(t)$  является характерным для нанокристаллизации большинства аморфных сплавов на основе Al [12], тогда как второй типичен для кристаллизации широкого круга аморфных сплавов с образованием существенно более крупных ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) кристаллитов [13].

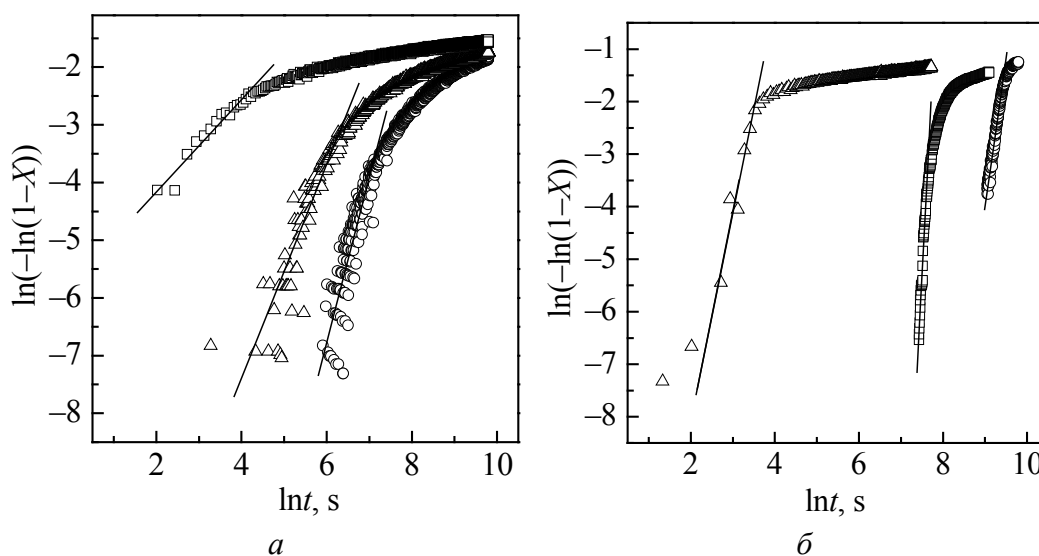
Анализ процесса нанокристаллизации с использованием экспериментально полученных зависимостей  $X(t)$  проводили в рамках обобщенного классического уравнения кинетики кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мэла–Аврами (КДМА) [14]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right], \quad (2)$$

где  $k$  – кинетическая константа, а значение показателя Аврами  $n$  определяется механизмом кристаллизации. Значения  $n$  находили по наклону экспериментальных кинетических кривых  $X(t)$ , перестроенных в так называемых координатах Аврами ( $\ln[-\ln(1 - X)]$  от  $\ln(t)$ ), примеры которых представлены на рис. 4.

максимум скорости превращения достигается в очень узком температурном интервале. На рентгенограмме частично закристаллизованного образца этого сплава, кроме линий Al, наблюдаются несколько дополнительных слабых рефлексов (рис. 2).

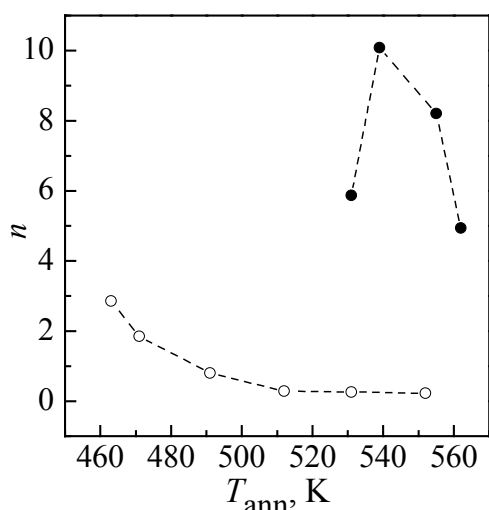
Отмеченные отличия могут быть связаны с механизмами процесса формирования наноструктур, однако более определенные выводы можно сделать лишь на основании анализа кинетики процесса нанокристаллизации в изотермических условиях. Для этого были проведены измерения  $R$  образцов лент аморфных сплавов AG-1 и AG-2 в диапазонах температур 450–593 К и 531–562 К соответственно в течение 5 h или до завершения первой



**Рис. 4.** Графики Аврами изотермической кристаллизации аморфных сплавов AG-1 (а) и AG-2 (б) при различных температурах  $T$ , К: а:  $\circ$  – 463,  $\Delta$  – 470,  $\square$  – 491; б:  $\circ$  – 531,  $\square$  – 540,  $\Delta$  – 562. Показатели Аврами определялись по наклону линейных аппроксимаций начальных участков кривых

Из приведенных на нем данных видно, что полученные зависимости существенно нелинейны и, несмотря на значительное различие формы кинетических кривых для сплавов AG-1 и AG-2 (рис. 3), характер графиков Аврами для них аналогичен. Следует отметить, что подобными зависимостями с уменьшающимся наклоном характеризуется кинетика первой стадии превращения и других аморфных сплавов на основе Al [12]. Снижение показателя Аврами свидетельствует о торможении кристаллизации, основной причиной которого считается [12] уменьшение скорости роста нанокристаллов Al, обусловленное формированием вокруг каждого из них оболочек (диффузионных зон), обогащенных атомами легирующих элементов, что затрудняет диффузию атомов Al к растущему нанокристаллу. Однако этот эффект торможения роста, который не учитывается в модели КДМА (уравнение (2)), проявляется лишь на более поздних этапах формирования нанокомпозитных структур, в то время как оценка значений  $n$  на начальных этапах позволяет судить о возможных механизмах первой стадии кристаллизации аморфных фаз.

В частности, значение  $n = 2.6$ , которое характеризует кристаллизацию аморфного сплава AG-1 при температуре 463 К (рис. 4,а), близко к теоретическому значению  $n = 2.5$ , которое соответствует механизму превращения, происходящего путем стационарного зарождения и трехмерного роста кристаллов, контролируемого объемной диффузией [13]. Это согласуется с результатами рентгенографических исследований частично закристаллизованного образца указанного сплава (см. рис. 2) и применительно к аморфным сплавам характеризует так называемый первичный (преимущественный) тип кристаллизации [15].



**Рис. 5.** Изменения показателя Аврами начальных стадий нанокристаллизации аморфных сплавов AG-1 ( $\circ$ ) и AG-2 ( $\bullet$ ) в зависимости от температуры отжига

сплавa AG-1 при повышенных температурах отжига обусловлены доминирующей ролью процесса роста.

Наиболее вероятная причина наблюдаемых изменений заключается в том, что вклад процесса зарождения в кинетику превращения проявляется лишь на начальных стадиях, поскольку обогащение аморфной матрицы легирующими элементами, которые вытесняются растущими нанокристаллами, резко снижает вероятность образования зародышей чистого Al. Это предположение согласуется с результатами работы [11], авторы которой экспериментально наблюдали, что зарождение кристаллов Al в аморфном сплаве  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Y}_8$  происходит лишь в очень узком диапазоне температур на начальных этапах нанокристаллизации, а основной вклад в превращение вносит процесс роста. По всей видимости, по мере повышения температуры отжига аморфного сплава AG-1 зарождение новых центров в нем успевает завершиться в процессе прогрева.

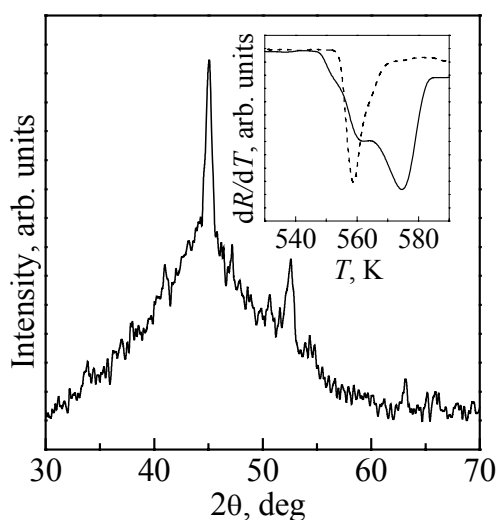
Качественно иную картину начальных этапов процесса нанокристаллизации наблюдали в аморфном сплаве AG-2. Как следует из данных, представленных на рис. 4,б и 5, значения показателя Аврами для начальных стадий превращения существенно выше, чем для сплава AG-1 и немонотонно зависят от температуры отжига. Значения  $n > 4$  в литературе [14] интерпретируются как превращение, контролируемое диффузией на границе раздела и происходящее с возрастающей скоростью зарождения. Аналогичный процесс наблюдался при кристаллизации аморфного сплава  $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$  [15], а также металлических стекол на основе Fe [16]. По-видимому, и в рассматриваемом нами случае возрастание скорости зарождения в сплаве AG-2 обусловлено, согласно [13], установлением в аморфной фазе равновесного для

При повышении температуры отжига показатель Аврами начальных стадий кристаллизации аморфного сплава AG-1 существенно снижается (рис. 4,а), что свидетельствует о доминировании процесса роста нанокристаллов [14], а при температурах отжига выше 500 K становится существенно ниже единицы (рис. 5). Рентгенографические исследования структуры образцов, отожженных в диапазоне температур 490–530 K, показали, что доля кристаллической фазы в них составляет 0.38–0.48, а средние размеры нанокристаллов –  $14 \pm 1 \text{ nm}$ . Это обстоятельство дает основания предположить, что низкие ( $< 1$ ) значения  $n$  начальных стадий нанокристаллизации

данной температуры распределения гетерофазных флуктуаций, превращающихся в критические зародыши Al.

По мнению авторов работы [15], как и цитированной выше работы [8], кристаллизация исследовавшихся в них аморфных сплавов соответственно  $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$  и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Nd}_6$  происходит по эвтектическому механизму. Этот вывод в определенной степени является дискуссионным, поскольку базируется только на многофазности (Al + интерметаллиды) закристаллизованных образцов, хотя микроструктурные доказательства совместного (кооперативного) роста кристаллов различных фаз в этих работах отсутствуют. Кроме того, кристаллизация металлических стекол по эвтектическому механизму приводит обычно к полному переходу аморфной фазы в кристаллическое состояние [14,16], в то время как из экспериментальных данных (см. рис. 2) следует, что после первой стадии кристаллизации аморфного сплава AG-2 в его структуре остается достаточно большое количество аморфной фазы. Это дает основание предположить, что формирование нанокристаллов Al и интерметаллической фазы на первой стадии кристаллизации аморфного сплава AG-2 происходит раздельно.

Для проверки данного предположения были проведены рентгенодифракционные исследования образца этого сплава, нагретого до температуры примерно на 20 K ниже температуры окончания первой стадии превращения (рис. 6). Из сопоставления представленной на нем дифракционной картины с приведенной на рис. 2,б видно, что относительная интенсивность рефлексов интерметаллической фазы заметно меньше по сравнению с рефлексами Al. Поскольку в про-



**Рис. 6.** Дифрактограмма аморфного сплава AG-2 после нагрева до 570 K со скоростью 5 K/min. Вставка: изменения производной электросопротивления, измеренного при скоростях нагрева 5 (штриховая линия) и 40 K/min (сплошная)

цессе эвтектической кристаллизации соотношение интенсивностей линий фаз должно сохраняться неизменным, из представленных на рис. 2,б и 6 результатов следует, что на начальном этапе нанокристаллизации аморфного сплава AG-2 доминирует процесс формирования нанокристаллов Al. На раздельный характер образования кристаллов Al и интерметаллической фазы в аморфном сплаве AG-2 при непрерывном нагреве указывает также наблюдаемое при увеличении скорости нагрева расщепление максимума на производной  $dR/dT$ , характеризующей скорость превращения (вставка на рис. 6).

Кроме того, рентгенографические исследования образцов, кинетические кривые кристаллизации которых приведены на рис. 3, показали, что образцы

аморфных сплавов AG-1 и AG-2, частично закристаллизованные в изотермических условиях в диапазонах температур соответственно 470–530 и 531–562 К, имели двухфазную нанокомпозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы. Этот факт также подтверждает правомерность сделанных на основании анализа кинетических данных выводов относительно того, что, несмотря на разное количество стадий превращения из аморфного в кристаллическое состояние, первая стадия нанокристаллизации в сплавах AG-1 и AG-2 происходит с образованием нанокристаллов Al.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно полагать, что процессы первой стадии кристаллизации аморфных сплавов  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$  и  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  протекают путем нестационарного зарождения и последующего роста нанокристаллов Al, однако характер нестационарности принципиально отличается. Если в первом из этих сплавов скорость зарождения в процессе превращения резко снижается и оказывает малое влияние на кинетику процесса, то во втором скорость зарождения является возрастающей функцией времени превращения. Это связано, по-видимому, с меньшей, по сравнению со сплавом AG-1, объемной плотностью «замороженных» гетерофазных флуктуаций (нанокластеров) из атомов Al, что и обуславливает начальную нестационарность процесса нанокристаллизации. В свою очередь, низкие начальные скорости зарождения определяют повышенную ТУ аморфного сплава  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  по сравнению со сплавом  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$ , в котором доминирующий вклад в превращение вносит диффузионно-контролируемый рост нанокристаллов Al, часть из которых, вероятно, формируется на закаленных зародышах [11].

Несмотря на существенно различный характер начальных стадий, общей особенностью нанокристаллизации исследованных сплавов является снижение скорости превращения на конечных этапах, что отражается в снижении показателя Аврами (см. рис. 5). Эта особенность, характерная для кристаллизации многих аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ [8,11,12], обусловлена торможением скорости диффузионно-контролируемого роста нанокристаллов Al, что имеет важное значение для стабилизации нанокомпозитных структур с повышенным уровнем механических свойств.

Что касается небольших количеств Si, частично заменившего базовый металл в исследованных сплавах, то его возможное влияние на ТУ здесь специально не рассматривалось. Заметим, однако, что данные недавней работы [17], в которой замена 1 at.% Al кремнием в сплаве  $\text{Al}_{88}\text{Fe}_6\text{La}_6$  приводила к повышению его  $T_{\text{ons}}$  на 10 К при переходе из аморфного в кристаллическое состояние, а также то, что из двух исследованных здесь сплавов более высокой ТУ характеризуется сплав AG-2 с меньшим содержанием Si, дают основания утверждать, что рассмотренные и проанализированные выше основные различия в процессах нанокристаллизации аморфных сплавов AG-1 и AG-2 обусловлены главным образом изменением соотношения содержания в них никеля и кобальта.



#### 4. Заключение

Исследования процесса нанокристаллизации аморфных сплавов  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$  (AG-1) и  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  (AG-2) показали, что изменение соотношения содержащихся в них никеля и кобальта с  $\sim 3:1$  на обратное приводит к повышению температуры начала кристаллизации при нагреве со скоростью 5 K/min от 470 до 549 K (увеличению  $T_{\text{ons}}/T_L$  на 22%) и уменьшению (с трех до двух) числа стадий перехода в кристаллическое состояние. При этом в обоих исследованных сплавах на первой стадии превращения образуются наноконкомпозитные структуры, представляющие собой распределенные в аморфной матрице нанокристаллы Al со средними размерами 13–16 nm и объемной плотностью  $\geq 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Однако механизм формирования нанофазных композитов изменяется от контролируемого ростом нанокристаллов Al в сплаве AG-1 к контролируемому нестационарным зарождением с возрастающей скоростью в сплаве AG-2, что и определяет более высокий уровень его термической устойчивости.

Отличительной особенностью структуры частично закристаллизованного при непрерывном нагреве сплава AG-2 является наличие, помимо первичных нанокристаллов Al, небольшого количества нанокристаллов интерметаллической фазы, которые формируются на завершающих этапах нанокристаллизации, что противоречит высказываемой в литературе точке зрения относительно эвтектического механизма нанокристаллизации аморфных сплавов Al-ПМ-РЗМ, обогащенных кобальтом.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Научно-технологического центра Украины (проект № P280), а также Президиума НАН Украины (проект № 26/08-Н).

1. Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Science **241**, 1640 (1988); A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L280 (1988).
2. A. Inoue, H. Kimura, J. Light Met. **1**, 31 (2001).
3. А.Ф. Белов, Г.П. Бенедиктов, А.С. Висков и др., Строение и свойства авиационных материалов, Металлургия, Москва (1989).
4. W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle, Intermetallics **14**, 348 (2006).
5. O.N. Senkov, S.V. Senkova, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mater. Sci. Eng. **A393**, 12 (2005).
6. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
7. В.В. Маслов, В.К. Носенко, В.А. Машира, В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, В.В. Попов, В.И. Крысов, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 937 (2005).
8. S.H. Wang, X.F. Bian, J. Alloys Comp. **453**, 127 (2008).
9. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Рассторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
10. J.S. Blazquez, V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, JMMM **254**, 460 (2003).

11. J.O. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gu, K. Lu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, *Mater. Sci. Eng.* **A375**, 980 (2004).
12. K.F. Kelton, T.K. Croat, A.K. Gangopadhyay, L.-Q. Xing, A.L. Greer, M. Weyland, X. Li, K. Rajan, *J. Non-Cryst. Sol.* **317**, 71 (2003).
13. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
14. У. Кёстер, У. Герольд, в кн.: Металлические стекла, Г.-И. Гюнтеродт, Г. Бек (ред.), Мир, Москва (1983), с. 323.
15. Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 743 (2001).
16. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, *J. Mater. Sci.* **32**, 5669 (1997).
17. X. Li, C. Wang, *J. Alloys Comp.* **469**, L47 (2009).

*В.В. Попов, С.Г. Расолов, В.І. Ткач, В.В. Маслов, В.В. Максимов, В.К. Носенко, О.Г. Петренко*

### ВПЛИВ ЧАСТКОВОЇ ЗАМІНИ НІКЕЛЮ КОБАЛЬТОМ НА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ АМОΡФНИХ І НАНОКОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$

Методами вимірювання електричного опору і рентгенографії досліджено кінетику і механізми першої стадії кристалізації аморфних сплавів  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$  і  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  і визначено структурні параметри частково закристалізованих зразків. Незважаючи на те, що в обох сплавах формуються наноккомпозитні структури (нанокристали Al + залишкова аморфна матриця), часткова заміна нікелю кобальтом призводить до суттєвого підвищення термічної стійкості (ТС). Це зумовлено зміною механізму нанокристалізації від контрольованого первинним зростанням нанокристалів Al до контрольованого нестационарним зародженням із зростаючою швидкістю.

*V.V. Popov, S.G. Rassolov, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, V.V. Maksimov, V.K. Nosenko, A.G. Petrenko*

### EFFECT OF PARTIAL REPLACEMENT OF Ni WITH Co ON THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS AND NANOCOMPOSITE STRUCTURES IN $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_6$ ALLOYS

Thermal stability, kinetics and mechanisms of the first crystallization stage of amorphous  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_6\text{Co}_{1.9}\text{Gd}_{5.4}\text{Si}_{1.7}$  and  $\text{Al}_{85.5}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_6\text{Gd}_{5.9}\text{Si}_{0.8}$  alloys at a constant rate heating as well as under isothermal conditions have been studied by the electrical resistance measurements; the structural parameters of the partially crystallized samples have been determined by the X-ray diffraction method. Despite the nanocomposite structures (Al-nanocrystals + residual amorphous matrix) formed in both alloys, the partial replacement of Ni with Co results in enhanced thermal stability caused by changing the nanocrystallization mechanism from the primary growth-controlled to the governed by the transient nucleation with increasing rate.

**Fig. 1.** Changes of the derivative of electrical resistance  $dR/dT$  and microhardness  $H_\mu$  for AG-1 (a) and AG-2 (б) amorphous alloy samples after heating to different temperatures at a rate of 5 K/min

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of amorphous AG-1 (1) and AG-2 (2) alloys heated to the temperatures of the first crystallization stage finishing of 573 and 590 K, respectively

**Fig. 3.** Isothermal kinetic curves of the first crystallization stages of amorphous AG-1 (solid symbols) and AG-2 (open symbols) at temperatures  $T$ , K: ■ – 463, ● – 491, □ – 531 and ○ – 540

**Fig. 4.** The Avrami plots of the isothermal crystallization of amorphous AG-1 (a) and AG-2 (б) alloys at different temperatures  $T$ , K: a: ○ – 463, Δ – 470, □ – 491; б: ○ – 531, □ – 540, Δ – 562. The Avrami exponents were determined from the slopes of the initial parts of the curves

**Fig. 5.** Changes of the Avrami exponent at the initial stages of nanocrystallization of amorphous AG-1 (○) and AG-2 (●) alloys versus annealing temperature

**Fig. 6.** X-ray diffraction pattern of amorphous AG-2 alloy heated to 570 K at heating rate of 5 K/min. Inset: changes of the derivative of the electrical resistance recorded at a heating rate of 5 (dash line) and 40 (solid line) K/min

PACS: 72.20.-i

А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, И.К. Камилов<sup>1</sup>, Р.К. Арсланов<sup>1</sup>, У.З. Залибеков<sup>1</sup>,  
В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ И ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ШКАЛЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН  
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия  
E-mail: a.mollaev@mail.ru

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский пр-т, 31, г. Москва, 119991, Россия

*В новом высокотемпературном ферромагнитном полупроводнике  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0\text{--}0.36$ ) в области комнатных температур измерены барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$ . На зависимостях  $\rho(P)$  и  $R_H(P)$  обнаружены структурные фазовые переходы, положения которых сдвигаются в сторону низких давлений с увеличением процентного содержания марганца от 5.9 GPa на образце  $\text{CdGeAs}_2$  до 4.8 GPa на  $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$ . На зависимостях  $R_H(P)$  кристаллов с большим ( $x \geq 0.18$ ) процентным содержанием марганца обнаружены аномалии, что, вероятно, обусловлено магнитными свойствами или наличием примесных центров.*

### 1. Введение

В последние годы ферромагнитные полупроводники с высокой температурой Кюри, обладающие как полупроводниковыми, так и магнитными свойствами, широко применяются в спинтронике и вызывают большой интерес исследователей.

В работе [1] были измерены удельное электросопротивление и коэффициент Холла на ферромагнитных образцах  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0\text{--}0.36$ ) при гидростатическом сжатии при подъеме и сбросе давления.

С целью определения влияния процентного содержания легирующей примеси на положение характеристических точек и параметров фазового перехода на шкале высоких давлений измерено электросопротивление и коэффициент Холла в области фазового перехода при подъеме и сбросе давления до  $P = 9$  GPa.

## 2. Методика и техника эксперимента

Измерения проводили на моно- и поликристаллических образцах  $p$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  в аппаратах высокого давления типа «тороид» при гидростатических давлениях до  $P \leq 9$  GPa в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «тороид» помещали в соленоид с напряженностью  $H \leq 5$  kOe. В качестве рабочей ячейки использовали фторопластовую капсулу полезным объемом  $\sim 80 \text{ mm}^3$ , которая имела 8 электровыводов, что позволяло одновременно измерить два кинетических эффекта и давление. Давление контролировали по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам во всем диапазоне давлений. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [2,3]. Синтез образцов проводили из высокочистых порошков монокристаллов  $\text{CdAs}_2$  и Ge, приготовленных из монокристаллов. Марганец использовали марки ЧДА. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ , однородность образцов контролировали по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Основные электрофизические характеристики измеренных образцов представлены в таблице, где  $x$  – содержание марганца в процентах,  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $R_H$  – коэффициент Холла.

## 3. Результаты и их обсуждение

Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  для всех исследованных образцов  $p$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  представлены на рис. 1. Во всех образцах при давлениях  $P = 5.9; 5.7; 5.5; 5.4; 5.2; 4.9; 4.8$  GPa на зависимостях  $\rho(P)$  (рис. 1,а) и  $R_H(P)$  (рис. 1,б) обнаружены структурные фазовые переходы. При давлениях  $P = 2.9; 2.8; 2.7; 2.6; 2.5; 2.4; 2.3$  GPa эти переходы обнаружены и при сбросе давления.

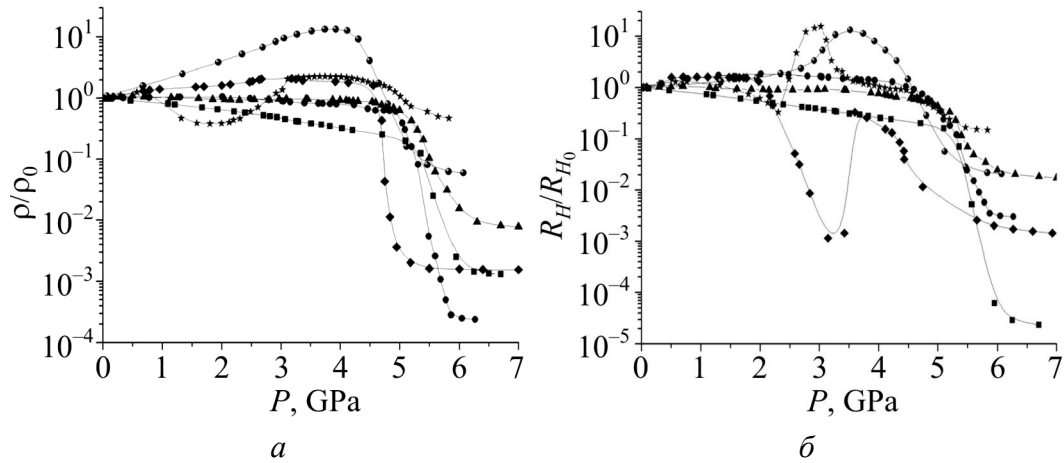
Представлялось интересным проследить зависимость положения характеристических точек и величин параметров в зависимости от степени легирования образцов.

На основе представлений о поведении гетерофазных структур при возмущающем внешнем воздействии [4] и собственных экспериментальных

Таблица

Электрофизические параметры исследованных образцов  $p$ -типа при комнатной температуре и атмосферном давлении

№ п/п	Образцы	$x$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$R_H, \text{cm}^3/\text{C}$
1	$\text{CdGeAs}_2$	0	2.16	964.5
2	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	0.003	3.0	504
3		0.06	10	2250
4		0.18	0.23	10
5		0.30	0.62	5
6		0.36	0.12	0.5



**Рис. 1.** Барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  (а) и коэффициента Холла  $R_H$  (б) при подъеме давления для исследованных образцов  $\text{CdGeAs}_2$  (—■—) и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (—●—  $x = 0.003$ , —▲—  $0.06$ , —◆—  $0.18$ , —●—  $0.30$ , —★—  $0.36$ )

данных, основываясь на точках начала и конца фазового превращения  $P_b$  и  $P_e$  и при сбросе  $P'_b$  и  $P'_e$  давления в изометрических условиях для структурного фазового перехода можно определить следующие его характеристические параметры:

– точку фазового равновесия при подъеме  $P_0$  и сбросе  $P'_0$  давления, которая характеризует точку равновесия низко- и высокопроводящих фаз:

$$P_0 \approx P'_0 = 0.5(P_b + P'_b) = 0.5(P_e + P'_e); \quad (1)$$

– точку метастабильного равновесия при подъеме

$$P_{\text{OM}} = 0.5(P_b + P_e) \quad (2)$$

и сбросе давления

$$P'_{\text{OM}} = 0.5(P'_b + P'_e). \quad (3)$$

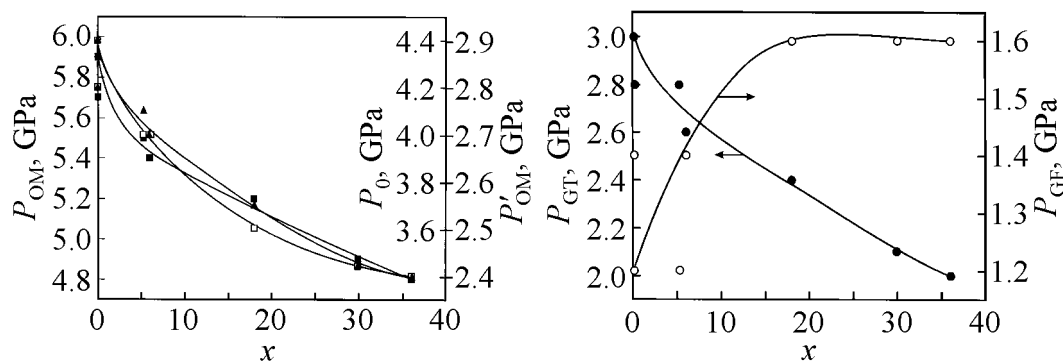
Давления метастабильного равновесия  $P_{\text{OM}}$  и  $P'_{\text{OM}}$  определяют давление, где согласно теории протекания при достижении величины относительного объема высокопроводящей фазы  $v_c \approx 0.17$  формируется сквозной канал (бесконечный кластер) [9];

– гистерезис термодинамический, обусловленный внутренними напряжениями, возникающими при образовании включений новой фазы и, как следствие этого, необходимостью затраты работы для образования таких включений:

$$P_{\text{GT}} = P_b - P'_e \approx P_b - P_e \approx P_{\text{OM}} - P'_{\text{OM}}; \quad (4)$$

– гистерезис флуктуационный при подъеме давления:

$$P_{\text{GF}} = P_e - P_b; \quad (5)$$



**Рис. 2.** Барические зависимости фазового (—▲—) и метастабильного равновесия при подъеме (—■—) и сбросе (—□—) давления

**Рис. 3.** Барические зависимости величин гистерезисов термодинамического  $P_{GT}$  и флуктуационного  $P_{GF}$  от процентного содержания магнитной примеси Mn

– гистерезис флуктуационный при сбросе давления, обусловленный неоднородным распределением давления, температуры и дефектов:

$$P_{GF} = P'_b - P'_e. \quad (6)$$

На рис. 2 представлены зависимости фазового и метастабильного равновесия, из которых видно, что с увеличением процентного содержания марганца точки  $P_0$ ,  $P_{OM}$ ,  $P'_{OM}$  смещаются в сторону низких давлений. На рис. 3 приведены зависимости величин гистерезисов термодинамического  $P_{GT}$  и флуктуационного  $P_{GF}$  от процентного содержания магнитной примеси Mn. Из рисунка следует, что с увеличением процентного содержания магнитной примеси величина  $P_{GT}$  падает, а величина  $P_{GF}$  – растет и при  $x > 15$  выходит на насыщение.

#### 4. Заключение

В заключение можем констатировать, что впервые определены зависимости характеристических точек и параметров фазового перехода от процентного содержания магнитной примеси. Физические процессы, лежащие в основе этих явлений, обсуждаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №05-02-16608) и подпроекта Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях».

1. А.Ю. Моллаев, И.К. Камилов, Р.К. Арсланов, У.З. Залибеков, С.Ф. Маренкин, *Fizika* **13**, № 1–2, 320 (2007).
2. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, *Phys. Status Solidi* **A64**, 379 (1981).
3. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, *ФТВД* **11**, № 4, 61 (2001).

4. А.И. Ройтбурд, ФТТ **25**, 33 (1983).
5. А.И. Ройтбурд, УФН **113**, 69 (1974).
6. А.И. Ройтбурд, ФТТ **26**, 2025 (1984).
7. В.И. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсов, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
8. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Ю. Моллаев, С.М. Салихов, Л.А. Сайтулаева, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1992).
9. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Р.И. Ахмедов, Л.А. Сайтулаева, ФТВД **4**, № 3–4, 66 (1994).
10. Б.И. Шкловский, Ф.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).

*А.Ю. Молаєв, І.К. Камілов, Р.К. Арсланов, У.З. Залібєков, В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкін*

### ВПЛИВ ПРОЦЕНТНОГО ВМІСТУ МАРГАНЦЮ НА ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ТОЧКИ І ПАРАМЕТРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ НА ШКАЛІ ВИСОКОГО ТИСКУ В $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$

У новому високотемпературному ферромагнітному напівпровіднику  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0\text{--}0.36$ ) в області кімнатних температур зміряно баричні залежності питомого електроопору  $\rho$  і коефіцієнта Хола  $R_H$ . На залежностях  $\rho(P)$  і  $R_H(P)$  виявлено структурні фазові переходи, положення яких зрушуються у бік низького тиску зі збільшенням процентного вмісту марганцю від 5.9 GPa на зразку  $\text{CdGeAs}_2$  до 4.8 GPa на  $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$ . На залежностях  $R_H(P)$  кристалів з великим ( $x \geq 0.18$ ) процентним вмістом марганцю виявлено аномалії, що, імовірно, обумовлено магнітними властивостями або наявністю домішкових центрів.

*A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, V.M. Novotorzev, S.F. Marenkin*

### INFLUENCE OF MANGANESE PERCENTAGE ON CHARACTERISTIC POINTS AND PHASE-TRANSITION PARAMETERS ON SCALE OF HIGH PRESSURES IN $p\text{-CdGeAs}_2\text{:Mn}$

Baric dependences of specific electroresistance  $\rho$  and Hall coefficient  $R_H$  have been measured for a new high-temperature ferromagnetic semiconductor  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0\text{--}0.36$ ) in the region of room temperatures. Structural phase transitions, positions of which move towards low pressures with the rise of manganese percentage from 5.9 GPa for  $\text{CdGeAs}_2$  sample up to 4.8 GPa for  $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$  sample have been found on the dependences  $\rho(P)$  and  $R_H(P)$ . There have also been found anomalies on dependences  $R_H(P)$  for crystals with higher manganese percentage ( $x \geq 0.18$ ) that are, probably, stipulated by either magnetic features or the presence of impurity centers.



**Fig. 1.** Baric dependences of the specific electroresistance  $\rho$  (a) and of the Hall coefficient  $R_H$  (b) at pressure rise for the investigated samples  $\text{CdGeAs}_2$  (—■—) and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  (—●—  $x = 0.003$ , —▲—  $0.06$ , —◆—  $0.18$ , —●—  $0.30$ , —★—  $0.36$ )

**Fig. 2.** Baric dependences of phase (—▲—) and metastable balance at pressure rise (—■—) and release (—□—)

**Рис. 3.** Baric dependences of the values of hystereses for thermodynamic  $P_{\text{GT}}$  and fluctuational  $P_{\text{GF}}$  on magnetic admixture Mn percentage

PACS: 61.50.Ks

В.И. Митюк, В.М. Рыжковский, Т.М. Ткаченко

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕДИ И ЦИНКА В АНТИМОНИДЕ МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NiAs

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

*Исследовано влияние термобарической обработки ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300$  °C) на растворимость меди и цинка в  $Mn_{1+x}Sb$  со структурой никель-арсенидного типа. Показано, что  $P$ – $T$ -обработка приводит к увеличению растворимости меди в антимониде марганца со структурой типа арсенида никеля (не более 30 ат.%) и не повышает растворимость цинка. Рост содержания меди существенно меняет магнитные характеристики (удельную намагниченность, температуру Кюри) сплавов по сравнению с характеристиками незамещенного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ .*

### 1. Введение

Известно, что антимонид марганца  $Mn_{1+x}Sb$  со структурой типа NiAs принадлежит к фазам переменного состава ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) [1]. Атомы марганца занимают регулярные октаэдрические позиции и часть тригонально-бипирамидальных междоузлий, причем степень отклонения состава от эквиатомного и связанная с этим степень заполнения тригонально-бипирамидальных междоузлий существенно влияют на физические свойства соединения. По магнитному упорядочению  $Mn_{1+x}Sb$  ферромагнетик, но температура магнитного фазового перехода  $T_C$ , как и остальные свойства, сильно зависят от избытка марганца  $x$  и принимает значения в диапазоне 300–600 К.

Практический интерес к антимониду марганца в настоящее время сохраняется. Так, в [2] предложено оригинальное использование антимонида марганца, наряду с антимонидами других переходных металлов, в качестве материала для отрицательного электрода литиевых аккумуляторных батарей. Для расширения области практического применения получают ряды твердых растворов антимонида марганца с переходными металлами, при этом магнитные свойства растворов, как правило, существенно отличаются от свойств исходного соединения.

Ранее [3] нами получены однофазные твердые растворы антимонида марганца  $MnMe_xSb$  со структурой типа  $NiAs$  с немагнитными медью и цинком ( $Me - Zn, Cu$ ). Определено, что по магнитным свойствам эти растворы отличаются от исходного антимонида марганца. Однако получить раствор с содержанием меди и цинка в антимониде марганца более 10 at.% не удалось. В связи с этим целью настоящей работы было использование термобарической технологии для увеличения содержания немагнитных компонентов в антимониде марганца в пределах фазы никель-арсенидного типа.

## 2. Эксперимент

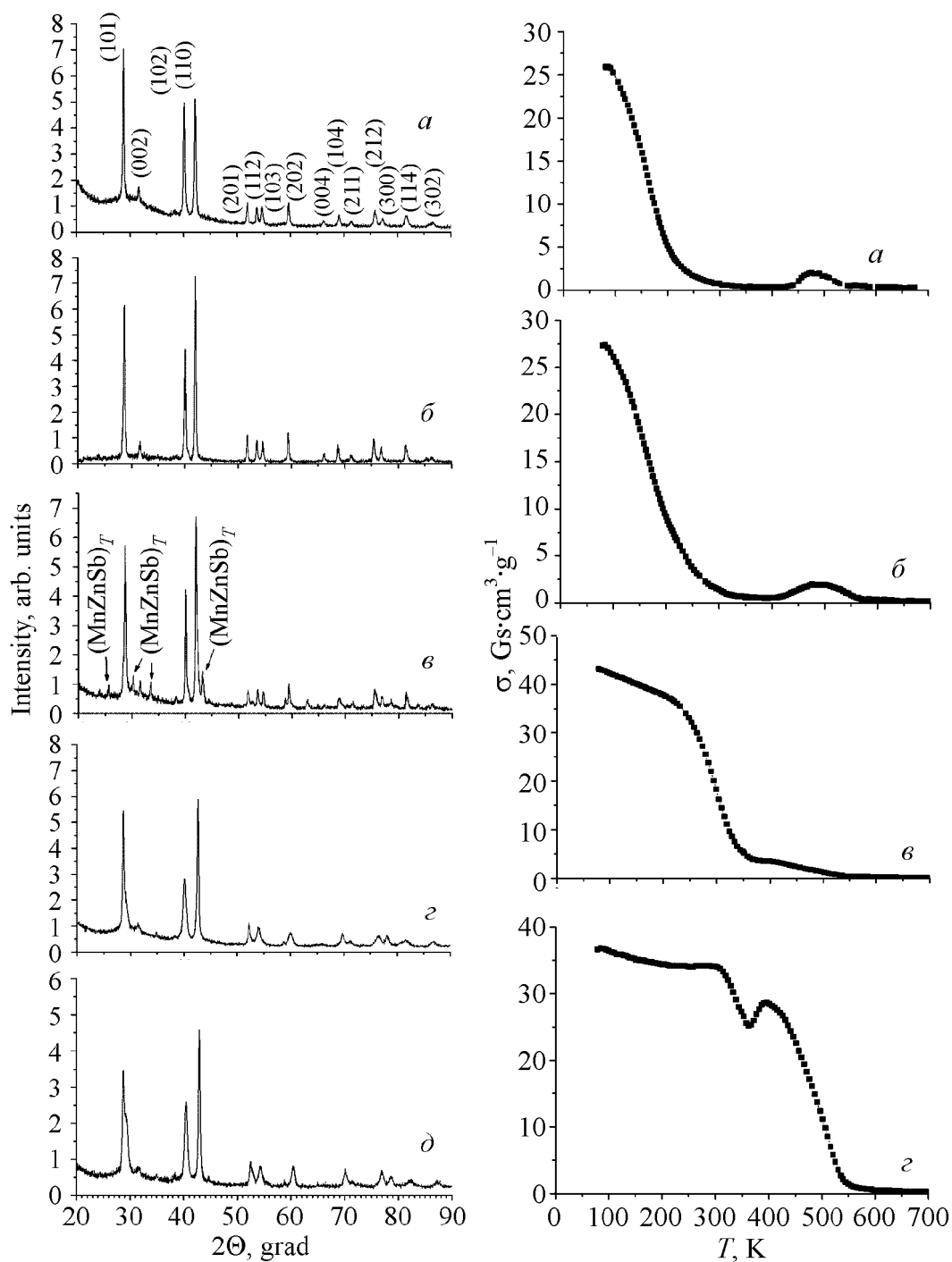
Известно, что термобарическое воздействие расширяет область однофазности в незамещенном антимониде марганца до состава  $Mn_{1.5}Sb$  [4]. Антимонид марганца данного состава был принят нами за исходный образец. Для решения поставленной в работе задачи предварительно методом прямого сплавления исходных компонент были получены первичные сплавы составов:  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ ;  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$ ;  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$ ;  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$ ;  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$ . Технология получения первичных сплавов была апробирована ранее в [3]. Введение в них небольших количеств железа в виде изотопа  $^{57}Fe$  обусловлено тем, что в последующем планировалось использовать образцы для выполнения мёссбауэровских измерений.

Первичные образцы указанных составов по данным рентгенографии являются многофазными. Затем первичные сплавы подвергали термобарической обработке при температуре 2300°C и постоянном квазигидростатическом давлении 7 GPa. Технология термобарической обработки и идентификации фаз в продуктах синтеза описаны в [5].

Рентгенографические измерения (рис. 1) установили, что воздействие  $T = 2300^\circ C$  и  $P = 7$  GPa в течение 5 min с последующей закалкой полученных образцов способствует возрастанию растворимости меди в антимониде марганца со структурой типа  $NiAs$ , но не приводит к возрастанию растворимости цинка. На рентгенограмме сплава состава  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  проявляется несимметричность пика (101), что может свидетельствовать об искажении исходной структуры. Поэтому растворимость меди в антимониде марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  мы считаем не более 30 at.%, а растворимость цинка составляет 10 at.%, т.е. такая же, как и в матрице с меньшим содержанием Mn [3].

Отсутствие влияния термобарического воздействия на растворимость цинка в матрице антимонида марганца представляется несколько неожиданным по ряду причин, в частности атомно-размерного характера, и требует дополнительных технологических экспериментов. Полученные под давлением твердые растворы являются метастабильными, нагрев выше температуры  $T \sim 450$  K разрушает фазу высокого давления. Рентгенографические измерения подтверждают этот вывод.

Проведены температурные измерения намагниченности для растворов всех составов (рис. 2). Измерения проводили в диапазоне температур 77–700 K



**Рис. 1.** Рентгенограммы термобарически обработанных  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  (а),  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  (б),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$  (в),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  (г),  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  (д)

**Рис. 2.** Температурная зависимость удельной намагниченности термобарически обработанных  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  (а),  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  (б),  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  (в),  $Mn_{1.18}Fe_{0.02}Cu_{0.3}Sb$  (г)

в поле 8.6 kOe на установке, работающей по методу измерения пондеромоторной силы, что позволяет производить измерения при малых количествах образца. Анализ кривых намагниченности Zn- и Cu-замещенных образцов в сопоставлении с аналогичными кривыми исходного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  показал, что при замещении магнитного марганца на немагнитные медь и цинк снижения намагниченности и температуры Кюри не происходит. Напротив, для цинк- и медьсодержащих образцов  $Mn_{1.38}Fe_{0.02}Zn_{0.1}Sb$  и  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Cu_{0.2}Sb$  наблюдается повышение температуры перехода в парамагнитное состояние (соответственно 260 и 350 K) по сравнению с незамещенным антимонидом марганца состава  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$  ( $T_C = 230$  K). Причем для всех сплавов, подвергнутых термобарической обработке в высокотемпературной области (более 400 K), наблюдается значительная остаточная намагниченность, что связано с разрушением метастабильной фазы высокого давления и возвратом к исходному термодинамически стабильному состоянию. Как отмечалось, увеличить содержание цинка в твердых растворах в пределах никель-арсенидной фазы не удалось. На рентгенограмме сплава  $Mn_{1.28}Fe_{0.02}Zn_{0.2}Sb$ , помимо пиков основной никель-арсенидной фазы, появляются пики, соответствующие тетрагональной фазе  $MnZnSb$  (см. рис. 1,б).

### 3. Выводы

Применение термобарической обработки вызывает увеличение растворимости меди в антимониде марганца в пределах никель-арсенидной фазы до 30 at.%, но не повышает растворимость цинка. Термобарически обработанные однофазные сплавы со структурой типа NiAs являются метастабильными при комнатной температуре, а при нагреве до  $T > 450$  K разрушаются.

Относительно большие содержания немагнитного компонента – меди (до 30 at.%) – существенно изменяют магнитные характеристики (удельную намагниченность, температуру Кюри) сплавов по сравнению с характеристиками незамещенного антимонида марганца  $Mn_{1.48}Fe_{0.02}Sb$ .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф08М-136).

1. Н.Н. Сирота, Физико-химическая природа фаз переменного состава, Наука и техника, Минск (1970).
2. С.М. Ionica, P.E. Lippens, J.O. Fourcade, J.-C. Jumas, J. Power Sources **146**, 478 (2005).
3. V.I. Mitsiuk, V.M. Ryzhkovskii, T.M. Tkachenko, J. Alloys Compounds (to be published).
4. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, ФТВД **17**, № 2, 53 (2007).
5. В.М. Рыжковский, В.И. Митюк, ФТВД **17**, № 1, 137 (2007).

*В.І. Мітюк, В.М. Рижковський, Т.М. Ткаченко*

## ВПЛИВ ТЕРМОБАРИЧНОЇ ОБРОБКИ НА РОЗЧИННІСТЬ МІДІ ТА ЦИНКУ В АНТИМОНІДІ МАРГАНЦЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ NiAs

Досліджено вплив термобаричної обробки ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300^\circ\text{C}$ ) на розчинність міді та цинку в  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  зі структурою нікель-арсенідного типу. Показано, що  $P$ - $T$ -обробка призводить до збільшення розчинності міді в антимоніді марганцю зі структурою типу арсеніду нікелю (не більше 30 at.%) і не підвищує розчинність цинку. Зростання кількості міді суттєво змінює магнітні характеристики (питому намагніченість, температуру Кюрі) сплавів в порівнянні з характеристиками незаміщеного антимоніду марганцю  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$ .

*V.I. Mitiuk, V.M. Ryzhkovskii, T.M. Tkachenko*

## THE INFLUENCE OF HOT-PRESSING TREATMENT ON SOLUBILITY OF COPPER AND ZINC IN MANGANESE ANTIMONIDE WITH THE NiAs-TYPE CRYSTAL STRUCTURE

The influence of hot-pressing treatment ( $P = 7$  GPa,  $T = 2300^\circ\text{C}$ ) on Cu and Zn solubility in  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  with the NiAs-type crystal structure has been investigated. It was shown that the  $P$ - $T$  processing leads to the increase of copper solubility in  $\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}$  with the NiAs-type crystal structure (not more than 30 at.%) and does not influence the zinc solubility. The increase of copper solubility leads to changes in magnetic characteristics of solid solution (e.g., specific magnetization, Curie point) as compared to those of unsubstituted  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$ .

**Fig. 1.** The X-ray analysis results for the hot-pressed  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$  (a),  $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  (b),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.2}\text{Sb}$  (c),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$  (d),  $\text{Mn}_{1.18}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.3}\text{Sb}$  (e)

**Fig. 2.** Magnetic measurement results for the hot-pressed  $\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{0.02}\text{Sb}$  (a),  $\text{Mn}_{1.38}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  (b),  $\text{Mn}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$  (c),  $\text{Mn}_{1.18}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.3}\text{Sb}$  (d)

PACS: 62.50.i-p, 72.20.-i

А.Ю. Моллаев<sup>1</sup>, И.К. Камилов<sup>1</sup>, Р.К. Арсланов<sup>1</sup>, У.З. Залибеков<sup>1</sup>,  
Т.Р. Арсланов<sup>1</sup>, В.М. Новоторцев<sup>2</sup>, С.Ф. Маренкин<sup>2</sup>

# ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В $p$ -InAs:Mn И $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn, ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Учреждение РАН, Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН

ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия

E-mail: a.mollaev@mail.ru, arslanovr@gmail.com

<sup>2</sup>Учреждение РАН, Институт общей и неорганической химии им. Курнакова

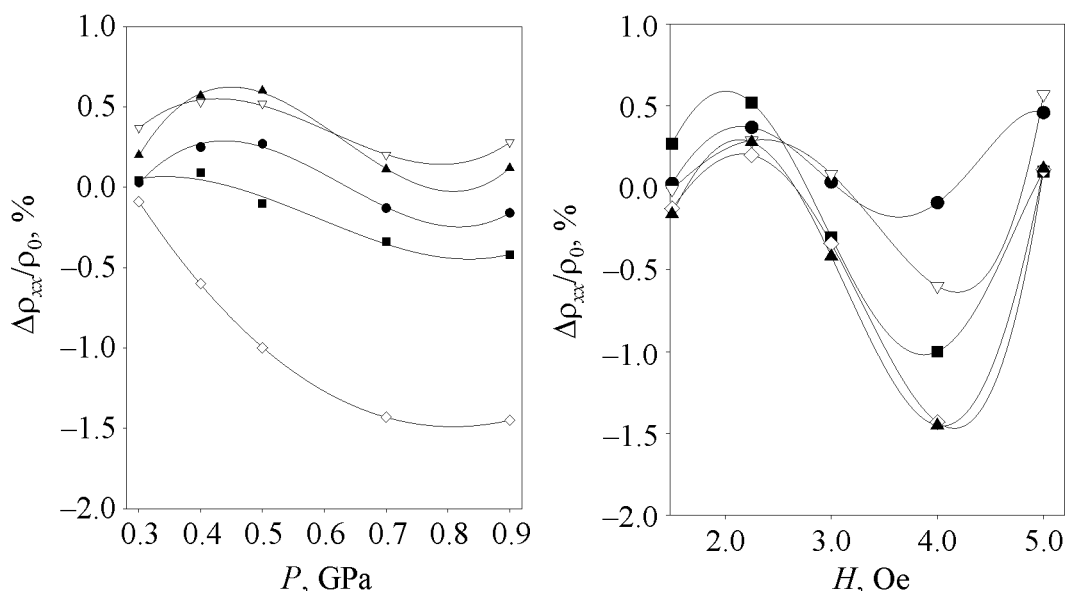
Ленинский пр-т, 31, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: vmnov@igic.ras.ru

*В  $p$ -InAs ( $R_H = 22.5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.15 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ) и в новом ферромагнитном материале  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub> ( $R_H = 5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.62 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ), легированном магнитной примесью (Mn), измерены удельное электросопротивление  $\rho$ , коэффициент Холла  $R_H$  и поперечное магнитосопротивление  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  при высоком гидростатическом давлении до  $P \leq 9 \text{ GPa}$  в области комнатных температур. На зависимостях  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P, H)$  в  $p$ -InAs:Mn и  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn обнаружен магниторезистивный эффект.*

Тройные полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  по своим физико-химическим параметрам являются аналогами широко используемых в науке и технике полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Недавно были получены новые высокотемпературные ферромагнетики на основе полупроводников группы  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  с точкой Кюри  $T_C = 355 \text{ K}$  для CdGeAs<sub>2</sub> [1] и  $T_C = 320 \text{ K}$  для CdGeP<sub>2</sub> [2,3]. Характерными свойствами для этой группы тройных полупроводников являются высокие подвижности носителей заряда, малые эффективные массы электронов и большие величины отношения подвижности электронов к подвижности дырок. Контролируемое введение атомов переходных элементов (Mn, Fe, Cr и др.) в кристаллическую решетку в принципе позволяет обеспечить переход этих полупроводников в ферромагнитное состояние с достаточно высокой точкой Кюри. В настоящей работе представляло интерес изучить влияние Mn на электромагнитные свойства полупроводников группы  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ , в частности  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn и его кристаллохимического аналога  $p$ -InAs:Mn.

В аппарате высокого давления типа «тороид» измерены барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho$ , коэффициента Холла  $R_H$  и магнитосопротивления  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  в различных магнитных полях (рис. 1, 2). Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [4,5].



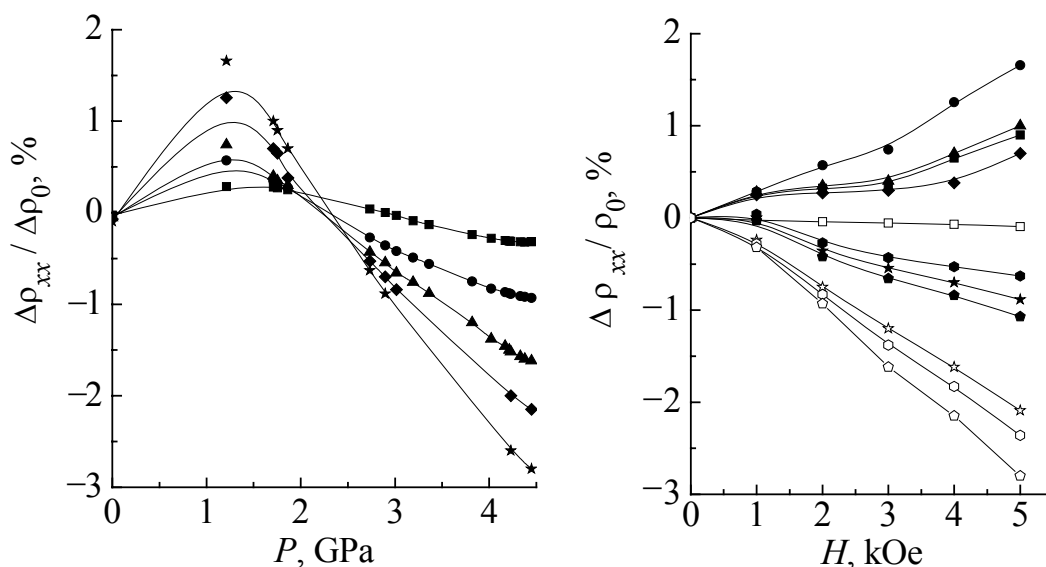
**Рис. 1.** Барические зависимости магнитосопротивления образцов  $p$ -InAs:Mn в различных магнитных полях  $H$ , kOe: ● – 1, ▽ – 2, ■ – 3, ◇ – 4, ▲ – 5

**Рис. 2.** Полевые зависимости магнитосопротивления образцов  $p$ -InAs:Mn при различных давлениях  $P$ , GPa: ● – 0.3, ▽ – 0.4, ■ – 0.5, ◇ – 0.7, ▲ – 0.9

Поперечное магнитосопротивление в  $p$ -InAs:Mn при атмосферном давлении положительно в диапазоне магнитных полей  $H \leq 5$  kOe. При давлении  $P = 0.4$  GPa величина  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  в магнитных полях  $H \leq 1.5$  kOe положительная, в диапазоне  $H = 1.5$ –3 kOe отрицательная и при  $P > 3$  GPa вновь становится положительной. С ростом давления увеличиваются амплитуда и область отрицательного магнитосопротивления. При давлении  $P \approx 0.9$  GPa значение  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  положительно в диапазоне магнитных полей до  $H \leq 3$  kOe, амплитуда отрицательного магнитосопротивления максимальная. Дальнейшее повышение давления уменьшает амплитуду и область отрицательного магнитосопротивления.

На кристаллохимическом аналоге полупроводников  $A^3B^5$  CdGeAs<sub>2</sub>, легированном Mn (магнитная примесь) также исследовано и обнаружено отрицательное магнитосопротивление. На рис. 3, 4 показано влияние давления и напряженности магнитного поля на поперечное магнитосопротивление в образцах CdGeAs<sub>2</sub>:Mn (содержание марганца 30%) при фиксированных значениях напряженности магнитного поля и давления. Из рис. 3 видно, что до давлений  $P = 2.7$  GPa магнитосопротивление положительно и достигает максимума при  $P = 1.2$  GPa ( $H = 5$  kOe). Дальнейшее увеличение давления





**Рис. 3.** Барические зависимости магнитосопротивления образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.30$ ) в различных магнитных полях  $H$ , kOe: ■ – 1.0, ● – 2.0, ▲ – 3.0, ◆ – 4.0, ★ – 5.0

**Рис. 4.** Полевые зависимости магнитосопротивления образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.30$ ) при различных давлениях:  $P$ , GPa: □ – 0, ● – 1.2, ▲ – 1.7, ■ – 1.75, ◆ – 1.8, ● – 2.7, ★ – 2.9, ● – 3.0, ☆ – 3.2, ◊ – 3.4, ◊ – 4.5

приводит к подавлению положительного магнитосопротивления. При  $P > 2.7$  GPa магнитосопротивление становится отрицательным. При давлении  $P \approx 4.5$  GPa и  $H = 5$  kOe отрицательное магнитосопротивление составляет  $\sim 3\%$ . До давления  $P < 1$  GPa существенный вклад в магнитосопротивление может вносить рассеяние носителей тока на флуктуациях намагниченности – магнитосопротивление положительно. С ростом давления и магнитного поля происходит упорядочение спина ионов марганца, что снижает рассеяние и приводит к отрицательному магнитосопротивлению. Это подтверждается наблюдаемым при  $P = 1.6$  GPa магнитным фазовым переходом ферромагнетик–антиферромагнетик [6], который приходится на область перехода магнитосопротивления из положительного значения в отрицательное. При сбросе давления обнаружен гистерезис магнитосопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества», секция «Физика сильно сжатого вещества».

1. С.Ф. Маренкин, В.М. Новоторцев, К.К. Палкина и др., Неорган. материалы **40**, 135 (2004).
2. В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Л.И. Королева, Р.В. Демин, С.Ф. Маренкин, Т.Г. Аминов, Г.Г. Шабунина, С.В. Бойчук, В.А. Иванов, Журн. неорган. химии **50**, 552 (2005).

3. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Ниши, К. Сато, ФТП **35**, 305 (2001).
4. L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, A.P. Novikov, High Temp.–High Pressures **9**, 637 (1977).
5. A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saypulaeva, S.F. Marenkin, Inorganic materials **37**, 405 (2001).
6. А.Ю. Молаев, И.К. Камілов, Р.К. Арсланов, Т.Р. Арсланов, У.З. Залибеков, М.В. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы (в печати).

*А.Ю. Молаев, И.К. Камілов, Р.К. Арсланов, У.З. Залибеков, Т.Р. Арсланов, М.В. Новоторцев, С.Ф. Маренкин*

### НЕГАТИВНИЙ МАГНІТООПІР В $p$ -InAs:Mn і $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn, ІНДУЦІЙОВАНИЙ ВИСОКИМ ТИСКОМ

У  $p$ -InAs ( $R_H = 22.5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.15 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ) і новому ферромагнітному матеріалі  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub> ( $R_H = 5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.62 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ), легованому магнітною домішкою (Mn), зміряно питомий електроопір  $\rho$ , коефіцієнт Хола  $R_H$  і поперечний магнітоопір  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  при високому гідростатичному тиску до  $P \leq 9 \text{ GPa}$  в області кімнатних температур. На залежностях  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P, H)$  у  $p$ -InAs:Mn і  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn виявлено магніторезистивний ефект.

*A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, T.R. Arslanov, V.M. Novotorzev, S.F. Marenkin*

### NEGATIVE MAGNETORESISTANCE IN $p$ -InAs:Mn AND $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn INDUCED BY HIGH PRESSURE

In  $p$ -InAs ( $R_H = 22.5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.15 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ) and in a new ferromagnetic material  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub> ( $R_H = 5 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $\rho = 0.62 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ), alloyed with the magnetic impurity (Mn) the specific electroresistance  $\rho$ , Hall coefficient  $R_H$  and transverse magnetoresistance  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  have been measured at high hydrostatic pressure to  $P \leq 9 \text{ GPa}$  in the region of room temperatures. On dependences  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0(P, H)$  for  $p$ -InAs:Mn and  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub>:Mn the magnetoresistance has been detected.

**Fig. 1.** Baric dependences of magnetoresistance for samples  $p$ -InAs:Mn in various magnetic fields  $H$ , kOe: ● – 1, ▽ – 2, ■ – 3, ◇ – 4, ▲ – 5

**Fig. 2.** Field dependences of magnetoresistance for samples  $p$ -InAs:Mn at various pressures  $P$ , GPa: ● – 0.3, ▽ – 0.4, ■ – 0.5, ◇ – 0.7, ▲ – 0.9

**Fig. 3.** Baric dependences of magnetoresistance for samples  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.30$ ) in various magnetic fields  $H$ , kOe: ■ – 1.0, ● – 2.0, ▲ – 3.0, ◆ – 4.0, ★ – 5.0

**Fig. 4.** Field dependences of magnetoresistance for samples  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  ( $x = 0.30$ ) at various pressures  $P$ , GPa: □ – 0, ● – 1.2, ▲ – 1.7, ■ – 1.75, ◆ – 1.8, ● – 2.7, ★ – 2.9, ◆ – 3.0, ☆ – 3.2, ◇ – 3.4, ◇ – 4.5

PACS: 72.30.Lh

В.А. Шаповалов

## МАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ С ИСХОДНОЙ ВЫСОКОЙ СИММЕТРИЕЙ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ И ВЫСОКИМ ПОРЯДКОМ СИММЕТРИИ СТРУКТУРЫ

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

*Изучены свойства веществ с различными типами симметрий структур и форм потенциалов кристаллических полей методом ЭПР. В исследуемой структуре монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  обнаружены два магнитных центра, которые находятся в кислородных тетраэдрах с кубической симметрией. Один оказался Яна-Теллера центром в кристаллическом поле с многоминимумным потенциалом, форма которого является результатом искажения структуры; второй – фотохромным центром в кубическом кристаллическом поле.*

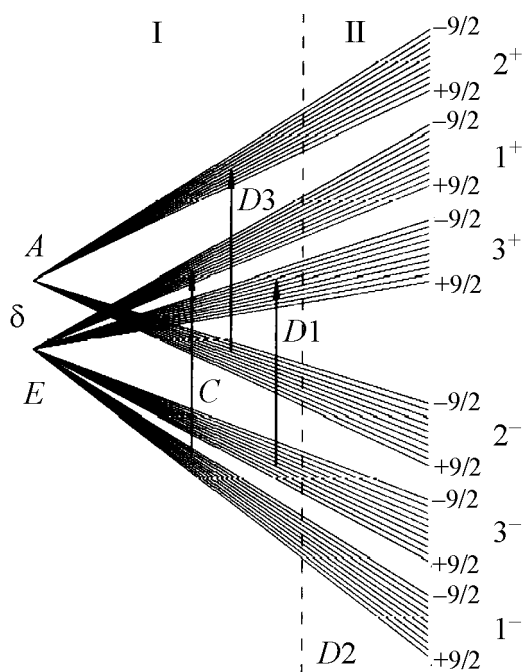
Локальные деформации приводят к проявлению эффектов различной природы. В предыдущих работах [1–11] изучено действие двух типов деформаций – динамических и статических. Динамические вызваны эффектом Яна–Теллера, статические обусловлены катионным распределением.

В настоящей работе приведены результаты исследований спектров ЭПР для двух обнаруженных центров, в одном из которых проявляется эффект Яна–Теллера, а в другом – фотохромный эффект. Изучение основного состояния, природы и механизмов образования таких центров проводили с помощью электронного парамагнитного резонанса. Исследуемые кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  представляют собой сложные окислы. Атомы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  находятся в кислородном окружении.  $\text{Bi}^{3+}$  является гептакоординированным,  $\text{Ge}^{4+}$  расположен в центре правильного тетраэдра [12–14].

Показано, что форма потенциала кристаллического поля в одном и том же ближайшем окружении монокристалла зависит от природы магнитного зонда. В случае центра «polaron- $\text{Bi}^{3+}$ » потенциал кристаллического поля имеет многоминимумность как результат искажения структуры благодаря эффекту Яна–Теллера. Для «polaron- $\text{Fe}^{3+}$ » потенциал кристаллического поля кубической симметрии.

### Центр Яна–Теллера с многоминимумным потенциалом кристаллического поля

Данный спектр ЭПР магнитного центра «полярон- $\text{Bi}^{3+}$ » связан с ядром  $\text{Bi}^{3+}$ , имеющим ядерный спин  $I = 9/2$ . Исследуемый спектр существует в ши-



**Рис. 1.** Уровни энергии и разрешенные переходы в магнитном поле основного состояния магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> с учетом инверсионного расщепления при  $H \parallel \langle 100 \rangle$

рокой области температур, в которой он претерпевает ряд преобразований. Такие температурные переходы от одного вида спектра ЭПР к другому типичны для ян-теллеровского спектра. Изучаемый спектр ЭПР со спином  $S = 1/2$  можно отнести к центру с электронной конфигурацией в виде «электронной дырки», связанной с ионом Bi<sup>3+</sup>, имеющим ядерный спин  $I = 9/2$ . Сверхтонкая структура спектра содержит 10 линий.

В случае параллельной ориентации магнитного поля уровнем энергии основного состояния магнитного центра является орбитальный синглет. Последний в магнитном поле расщепляется на дублет  $\pm 1/2$ , между уровнями которого наблюдается один переход. С учетом инверсионного расщепления получаем довольно сложный вид спектра с исходным электронным E-термом и

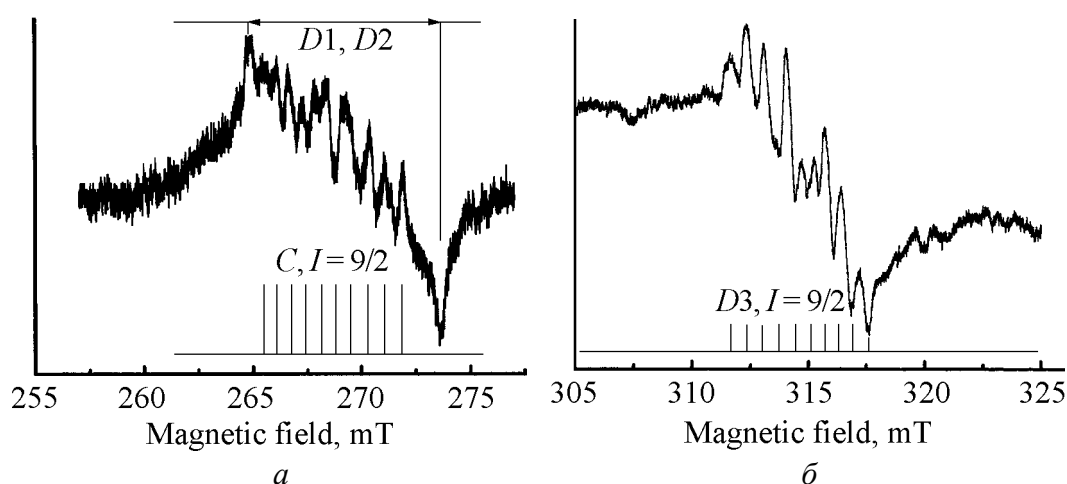
электронным спином  $S = 1/2$ . Такой спектр должен обладать характерными частотной и температурной зависимостями, что и наблюдается в данной работе.

Исследования спектра ЭПР «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> на частоте 10 GHz при  $T = 4\text{--}300$  K позволили обнаружить весь комплекс линий, соответствующий переходам (рис. 1), описываемым с помощью теории инверсионных расщеплений [15]. При  $T = 4.2$  K наблюдается спектр, соответствующий переходу  $1^- \rightarrow 1^+$  который выражается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ :

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y),$$

где константы спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.4245$ ,  $A = 10.0$  Oe.

Параллельная ориентация спектра совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Спектр характеризует проявление статического эффекта Яна–Теллера, поэтому назовем его статическим (C). Интенсивность спектра C с повышением температуры падает и при  $T = 8$  K становится сравнимой с шумами. Непосредственно перед исчезновении спектра C при  $T = 6$  K появляется динамический спектр D1, соответствующий переходу  $3^- \rightarrow 3^+$  (рис. 1). Спектр описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом, константы которого при  $T = 6.5$  K составляют:  $g_{\parallel} = 2.4528$ ,  $A = 7.5$  Oe. При повышении температуры спектр D1 существует недолго – до  $T = 16$  K.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> для параллельной ориентации при  $T = 6.5$  К (а) и  $T = 300$  К (б)

Вид спектра для параллельной ориентации, совпадающей с осью  $\langle 100 \rangle$ , приведен на рис. 2,а. В диапазоне температур  $T = 16\text{--}180$  К спектр  $D2$  в виде одиночной линии существует самостоятельно. И только при  $T = 180$  К на этой линии рождается четкая сверхтонкая структура спектра  $D3$ , соответствующая переходу  $2^- - 2^+$ . Спектр ЭПР  $D2$ , представляющий собой широкую линию, является динамическим и соответствует области II (см. рис. 1). С изменением температуры от гелиевой до комнатной величина его  $g$ -фактора изменяется от 2.1 при гелиевой температуре до 2.45 при комнатной.

С повышением температуры при  $T = 180$  К рождается спектр  $D3$ , соответствующий возбужденному синглету  $A$  с переходом  $2^- - 2^+$ , который существует до комнатных температур (рис. 2,б). Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР «polaron-Bi<sup>3+</sup>» в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  и  $\{111\}$  при  $T = 300$  К показало, что спектр описывается вышеприведенным спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 9/2$ . Параллельная ориентация спектра ЭПР  $D3$  совпадает с кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Константы спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2.0943$ ,  $A = 6.5$  Ое;  $g_{\perp} = 2.0421$ ,  $B = 0$ . Спектр  $D3$  при  $T = 300$  К не становится изотропным, так как вибронные уровни, на которых он наблюдается, еще не стали надбарьерными.

Наиболее яркое проявление эффекта Яна–Теллера связано с электронной конфигурацией магнитного центра «polaron-Bi<sup>3+</sup>». Ответственными за такое проявление эффекта являются электроны  $d\gamma$ , производящие большое искажение Яна–Теллера. Величина эффекта зависит от внутренней асимметрии магнитного иона, заключающейся в смещении его из центрального положения. В нашем случае электронная дыра не может занимать центральное положение, поскольку в центре находится магнитный ион. Таким образом, внутренняя асимметрия исследуемого магнитного центра является довольно значительной.

«Электронную дыру», расположенную за пределами полностью заполненной электронной оболочки, можно рассмотреть как заряд. Тогда получим полностью заполненную электронную оболочку плюс один заряд, что аналогично, например, полностью заполненной  $3d$ -оболочке плюс один заряд ( $3d^1$ ). В то же время известно, что для случая  $3d^1$  в тетраэдре основные уровни энергии иона аналогичны основным уровням энергии иона  $3d^9$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Для последних наблюдается наиболее яркое проявление эффекта Яна–Теллера и в достаточной мере разработана теория инверсионных расщеплений.

### Фотохромный центр в кубическом кристаллическом поле монокристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Фотохромный эффект связан с существованием центров, изменяющих свое состояние под влиянием света. Причем эти центры должны быть сопряжены друг с другом таким образом, чтобы с помощью фотонов света можно было изменять структуру одного центра за счет другого [16].

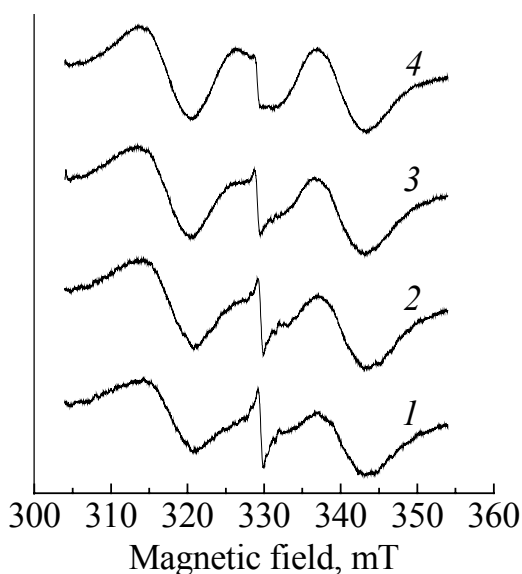
Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , вводимые в виде примеси к основной матрице, замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$  [17]. Катионный радиус ионов  $\text{Fe}^{3+}$  близок к катионному радиусу ионов  $\text{Ge}^{4+}$ . Необходима только зарядовая компенсация в виде «электронной дыры». Вот такой полярон и проявляет себя после облучения светом. Волновая функция этого полярона вытянута вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ .

Нами изучены монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , прошедшие технологическую обработку, в результате которой образцы были приведены в основное состояние без воздействия света. Спектр ЭПР таких монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  описан в работе [17], где было показано, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ge}^{4+}$ , находящиеся в кислородном тетраэдре. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в электрическом кристаллическом поле кубической симметрии.

С целью изучения свойств примесей, индуцированных светом, кристалл  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  был подвергнут воздействию зеленым светом (с длиной волны  $\lambda = 500 \text{ nm}$ ) в течение 15 min при  $T = 300 \text{ K}$ .

Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от магнитного поля аналогична угловой зависимости, описанной в работе [17]. Параллельная ориентация спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  расположена вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . При  $T = 4.2 \text{ K}$  был обнаружен новый спектр, который в случае параллельной ориентации представляет собой узкую линию, совпадающую с линией спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  перехода  $(-1/2) \rightarrow (+1/2)$ . С ростом температуры интенсивность нового спектра уменьшается и при  $T = 4.6 \text{ K}$  становится сравнимой с шумами.

Образец монокристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с примесью  $\text{Fe}^{3+}$  подвергли воздействию зеленым светом такой же длины волны, но в течение 30 min при  $T = 300 \text{ K}$ . Однако новый спектр в данном случае существует уже в более широком



**Рис. 3.** Спектр ЭПР «polaron-Fe<sup>3+</sup>» в монокристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> при  $H \parallel \langle 100 \rangle$  при различных температурах  $T$ , К: 1 – 4.2, 2 – 5.6, 3 – 6.0, 4 – 7.1

диапазоне температур  $T = 4.2\text{--}9$  К. Его проявление в спектре ЭПР более ярко. На рис. 3 представлены два спектра ЭПР: 1) иона Fe<sup>3+</sup>, состоящего из трех линий [17], и 2) магнитного центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>». Первый существует в широком диапазоне температур – от  $T = 4.2$  К до комнатной. Положение спектра нового центра совпадает с переходом  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup>. Интенсивность этого спектра при понижении температуры до 4.2 К непрерывно возрастает, а интенсивность спектра ЭПР перехода  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> непрерывно уменьшается. При  $T = 7.1$  К интенсивность линии ЭПР перехода  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> немного меньше интенсивностей пе-

реходов  $(\pm 3/2)\text{--}(\pm 1/2)$  и  $(-3/2)\text{--}(-5/2)$  и больше интенсивности линии спектра ЭПР нового центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>». При 5.6 К линия перехода  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup> еле видна, а при  $T = 4.2$  К ее интенсивность становится нулевой. Таким образом, видно влияние спектра ЭПР нового центра «polaron-Fe<sup>3+</sup>» не только на центральный переход иона Fe<sup>3+</sup>, но и на весь его спектр. Обнаруженный при облучении светом новый спектр является изотропным и описывается спин-гамильтонианом:  $H = g\beta HS$  с эффективным электронным спином  $S = 1/2$  и ядерным спином  $I = 0$ . При  $T = 4.2$  К его  $g$ -фактор (2.0001) близок к  $g$ -фактору свободного электрона. Переход  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  этого спектра совпадает с аналогичным переходом иона Fe<sup>3+</sup>. Такой спектр можно отнести к центру, представляющему собой слабосвязанный с Fe<sup>3+</sup> полярон, т.е. оба центра сосуществуют вместе и связаны друг с другом, что видно из спектров ЭПР на рис. 3. Их взаимосвязь возрастает с увеличением дозы облучения светом. Такая связь относится к переходу  $(-1/2)\text{--}(+1/2)$  иона Fe<sup>3+</sup>, интенсивность которого при понижении температуры резко падает. Тем не менее эта связь между центрами оказывает влияние и на интенсивность переходов  $(\pm 3/2)\text{--}(\pm 1/2)$  и  $(\pm 3/2)\text{--}(\pm 5/2)$  ионов Fe<sup>3+</sup>.

Магнитный центр, возникший в результате обработки монокристалла Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> с примесью ионов Fe<sup>3+</sup> светом с определенной дозой и длиной волны, является фотохромным. В тетраэдрическом центре происходит преобразование интенсивности спектра ЭПР ионов Fe<sup>3+</sup> в спектр ЭПР нового магнитного центра, и наоборот.

1. *V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, V. Djakonov*, Molec. Phys. Rep. No 5, 256 (1995).
2. *В.П. Дьяконов, В.Н. Васюков, Е.И. Аксиментьевна, В.А. Шаповалов, H. Szymczak, S. Piechota*, ФТВД **8**, № 4, 60 (1998).
3. *В.В. Шаповалов, В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В.А. Шаповалов, H. Szymczak, S. Piechota, М.М. Лукина*, ФТВД **10**, № 2, 37 (2000).
4. *В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В.А. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, H. Szymczak, S. Piechota*, ФНТ **26**, № 4, 63 (2000).
5. *V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, O.I. Aksimentyeva, H. Szymczak, S. Piechota*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **384**, 13 (2002).
6. *V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, V.A. Shapovalov*, J. Magn. Resonance **154**, 15 (2002).
7. *V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentjeva, H. Szymczak, S. Piechota*, International Journal of Quantum Chemistry **88**, 425 (2002).
8. *V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov, V.A. Beloshenko, Z.A. Samoilenko, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, E.I. Aksimentyeva, Nan-Loh Yang, Min-Hui Cui*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **388**, 21 (2004).
9. *O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, O.I. Konopelnik, A.M. Ukrainets, V.A. Shapovalov*, Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies **5**, No 1, 293 (2007).
10. *O. Aksimentyeva, O. Konopelnik, V. Yurkiv, G. Martynyuk, V. Shapovalov*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 309 (2007).
11. *V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov, E.E. Zubov, V.A. Beloshenko, S.F. Myronova, O.I. Aksimentyeva, M.H. Rafailovich, V.I. Kozlov*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **468**, 245 (2007).
12. *А.И. Сафонов, С.А. Барышев, Т.И. Никифорова, Г.Н. Антонов, С.А. Федюлов*, Кристаллография **13**, 914 (1968).
13. *S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein*, J. Chem. Phys. **47**, 4034 (1967).
14. *J.L. Bernstein*, J. Cryst. Growth **1**, 45 (1967).
15. *И.Б. Берсукер*, ЖЭТФ **43**, 1315 (1962).
16. *W. Wardzynski, T. Kukasiwicz, J. Zmija*, Optics Communications **30**, 203 (1979).
17. *W. Wardzynski, M. Baran, H. Szymczak*, Physica **B111**, 47 (1981).

*В.А. Шаповалов*

## МАГНІТНІ ЦЕНТРИ З ПОЧАТКОВОЮ ВИСОКОЮ СИМЕТРІЄЮ НАЙБЛИЖЧОГО ОТОЧЕННЯ І ВИСОКИМ ПОРЯДКОМ СИМЕТРІЇ СТРУКТУРИ

Вивчено властивості речовин з різними типами симетрій структур і форм потенціалів кристалічних полів методом ЕПР. У досліджуваній структурі монокристала  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  виявлено два магнітні центри, які знаходяться в кисневих тетрадрах з кубічною симетрією. Один виявився ян-телеровським центром в кристалічному полі з багатомінімунним потенціалом, форма якого є результатом скривлення структури; другий – фотохромним центром в кубічному кристалічному полі.



*V.A. Shapovalov*

# MAGNETIC CENTRES WITH THE INITIAL HIGH SYMMETRY OF NEAREST ENVIRONMENT AND STRUCTURE SYMMETRY OF HIGH ORDER

Properties of substances possessing structure symmetry and crystalline-field potential shape of different types have been studied by EPR method. In the studied structure of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal there are two magnetic centres located at hydrogen tetrahedrons of the cubic symmetry. One of them is a Jahn-Teller centre in the crystalline field with multiminimum potential with the shape resulting from structure distortion, the other is a photochromic centre in the cubic crystalline field.

**Fig. 1.** Energy levels and allowed transitions in magnetic field of «polaron- $\text{Bi}^{3+}$ » magnetic-centre ground state in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal in view of inversion splitting for  $H \parallel \langle 100 \rangle$

**Fig. 2.** EPR spectra of magnetic centre «polaron- $\text{Bi}^{3+}$ » in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal for parallel orientation for  $T = 6.5 \text{ K}$  (a) and  $T = 300 \text{ K}$  (b)

**Fig. 3.** EPR spectrum of «polaron- $\text{Fe}^{3+}$ » in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystal for  $H \parallel \langle 100 \rangle$  at different temperatures  $T$ , K: 1 – 4.2, 2 – 5.6, 3 – 6.0, 4 – 7.1

PACS: 68.55.jm

И.В. Александров<sup>1</sup>, В.Д. Ситдигов<sup>1</sup>, Я.Т. Бонарски<sup>2</sup>

## ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ В МЕДИ, ПОДВЕРГНУТОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Россия  
E-mail: iva@mail.rb.ru

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения ПАН,  
ул. Реймонта, 25, г. Краков, 30-059, Польша  
E-mail: nmbonars@imim-pan.krakow.pl

*Представлены результаты экспериментальных рентгеноструктурных исследований эволюции кристаллографической текстуры в объеме медных заготовок, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД), реализованной кручением под высоким давлением, равным 5 GPa, в открытых бойках при комнатной температуре. Установлены закономерности формирования преимущественных ориентировок, сделаны выводы о влиянии осадки и числа оборотов ИПД кручением на характер текстурообразования в исследованных зонах. Показано, что в ходе нагружения заготовок формируется текстура осадки, а затем при кручении активизируется главным образом сдвиговая мода деформации. Установлено, что состояние после 10 оборотов частично рекристаллизовано, что свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации в заготовках, подвергнутых большому числу оборотов при ИПД кручением.*

### Введение

Последние годы характеризуются чрезвычайно высоким интересом ученых всего мира к методу ИПД, позволяющему формировать наноструктурные состояния в объемных заготовках из различных металлов и сплавов [1–3]. При этом под ИПД принято понимать очень большие пластические деформации ( $e > 10$ ), реализованные в условиях высоких приложенных давлений и при относительно низких температурах, в результате которых в объемных заготовках формируются ультрамелкозернистые и наноструктурные равноосные структуры зеренного типа, содержащие преимущественно большеугловые границы зерен с высокой плотностью дефектов [1–3].

Процесс ИПД сопровождается активным кристаллографическим скольжением, неконсервативным движением дислокаций и кристаллографиче-

ским двойникованием. Это приводит к переориентации зерен и формированию кристаллографической текстуры [4–6]. В то же время кручение под высоким давлением характеризуется весьма неоднородной деформацией вдоль радиуса заготовок в форме дисков. В связи с этим актуальным является изучение эволюции кристаллографической текстуры и ее однородности в ходе ИПД кручением под высоким давлением.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных рентгеноструктурных исследований процессов формирования кристаллографической текстуры при ИПД кручением под высоким давлением в различных зонах, располагающихся вдоль радиуса деформируемых медных заготовок.

## 2. Методика моделирования

Исходные заготовки отожженной меди (99.98%) диаметром 10 mm и толщиной 0.7 mm были подвергнуты ИПД кручением под давлением 5 GPa в открытых бойках при комнатной температуре. Различный уровень степени накопленной деформации достигался за счет варьирования числа оборотов при кручении ( $N = 1, 5$  и  $10$ ). Съемку полюсных фигур (ПФ) проводили методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра системы Philips X'Pert. Диаметр облучаемой зоны соответствовал 0.6 mm.

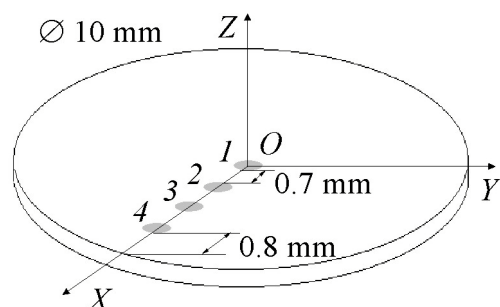


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая выбранные зоны исследования в заготовках

Результаты экспериментальных исследований были представлены в виде полных ПФ, рассчитанных с использованием пакета программ LaboTEX [7]. При этом изучались зоны, расположенные вдоль радиуса дисков. Съемку проводили в плоскости кручения (рис. 1). Деформацию осуществляли при комнатной температуре.

Для наиболее наглядного представления и удобства анализа ПФ, полученные в плоскости  $XOY$ , поворачивались вокруг оси  $OY$  (рис. 1) против часовой стрелки на угол  $90^\circ$ , чтобы направление сдвига располагалось в горизонтальном направлении в плоскости ПФ, а оси ПФ – в плоскости  $ZOY$ .

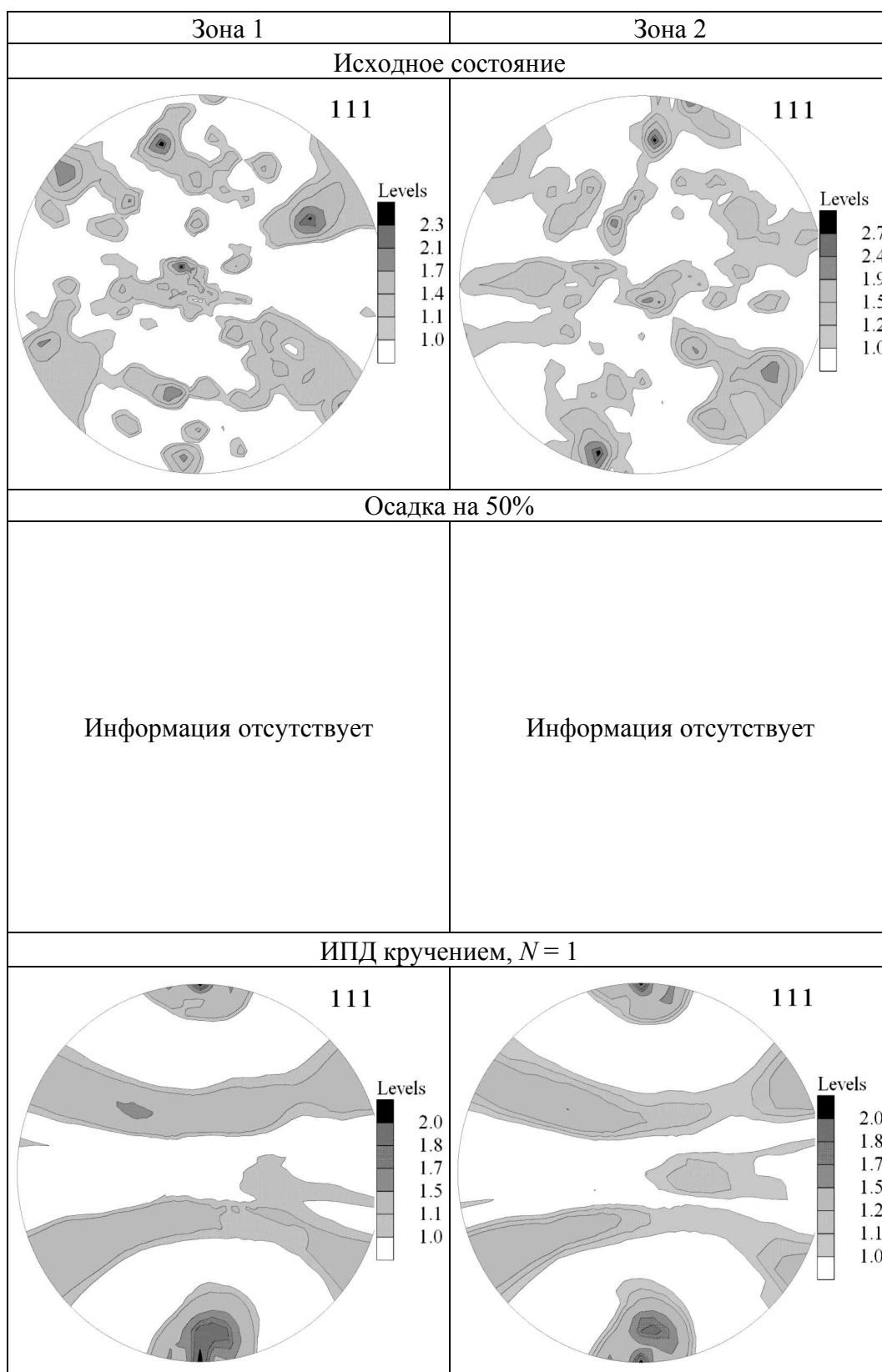
## 3. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные ПФ, соответствующие кристаллографической текстуре чистой меди в различных исследованных состояниях, представлены на рис. 2.

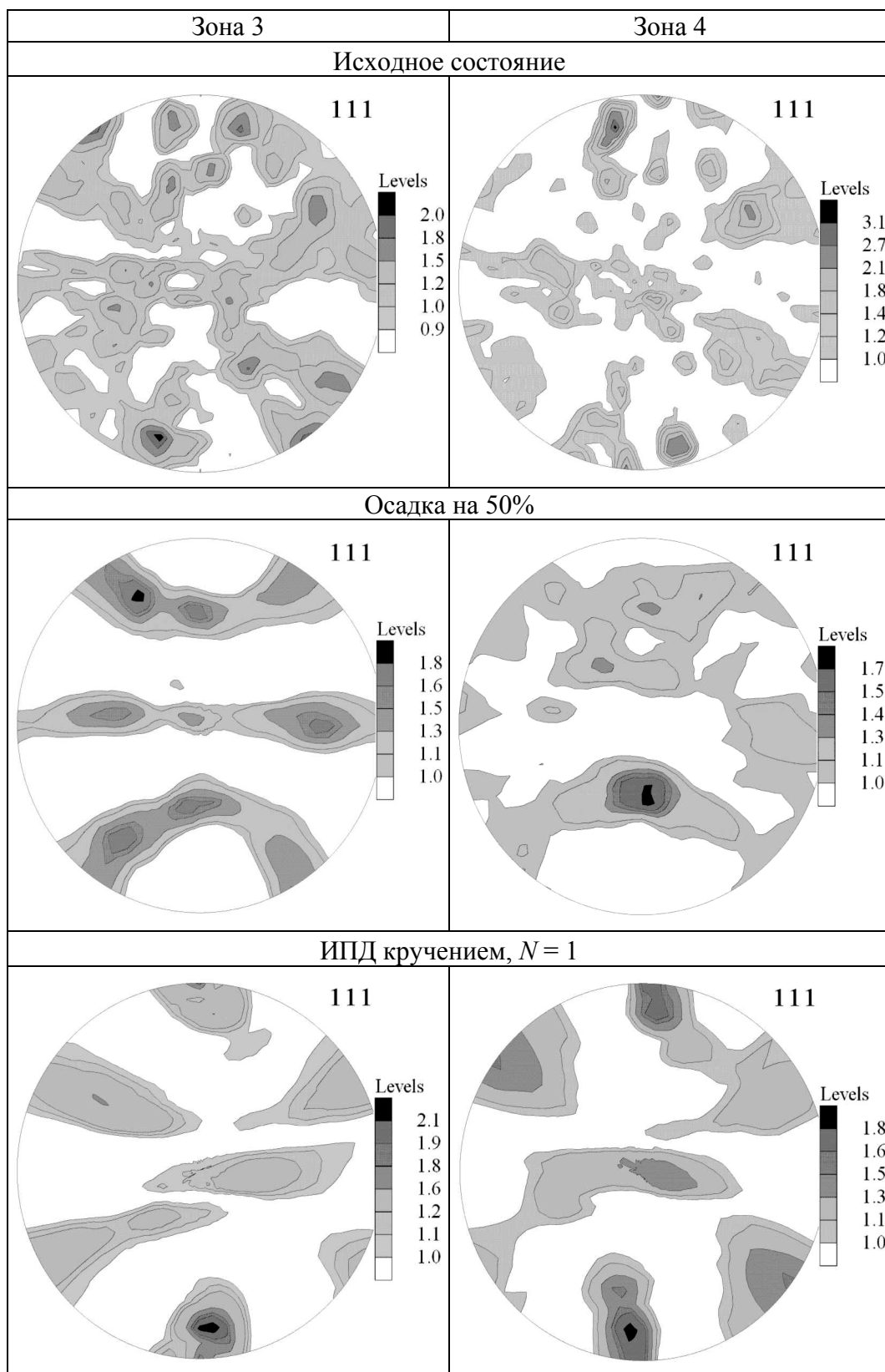
*Исходное состояние.* Вид ПФ, соответствующих различным зонам в исходной заготовке, свидетельствует о хаотичном расположении текстурных максимумов.

*Состояние после осадки.* При осадке заготовки, нагруженной в ходе ИПД кручением без поворота бойков, ее толщина уменьшилась на  $\sim 50\%$ . При этом в зоне 3 сформировалась текстура осадки (рис. 2), которая соответствует

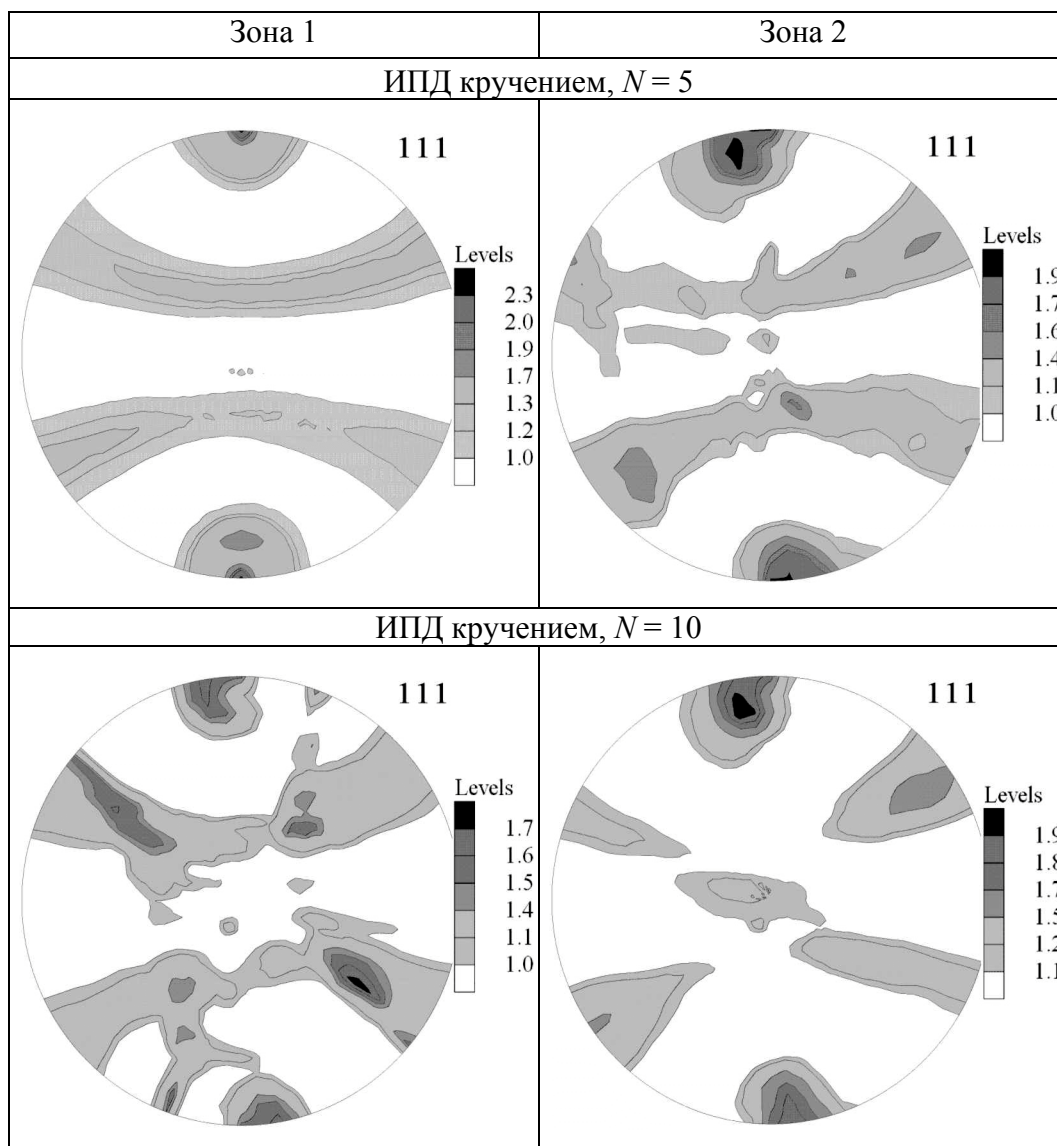
Рис. 2. Экспериментальные ПФ (111)



Продолжение рис. 2



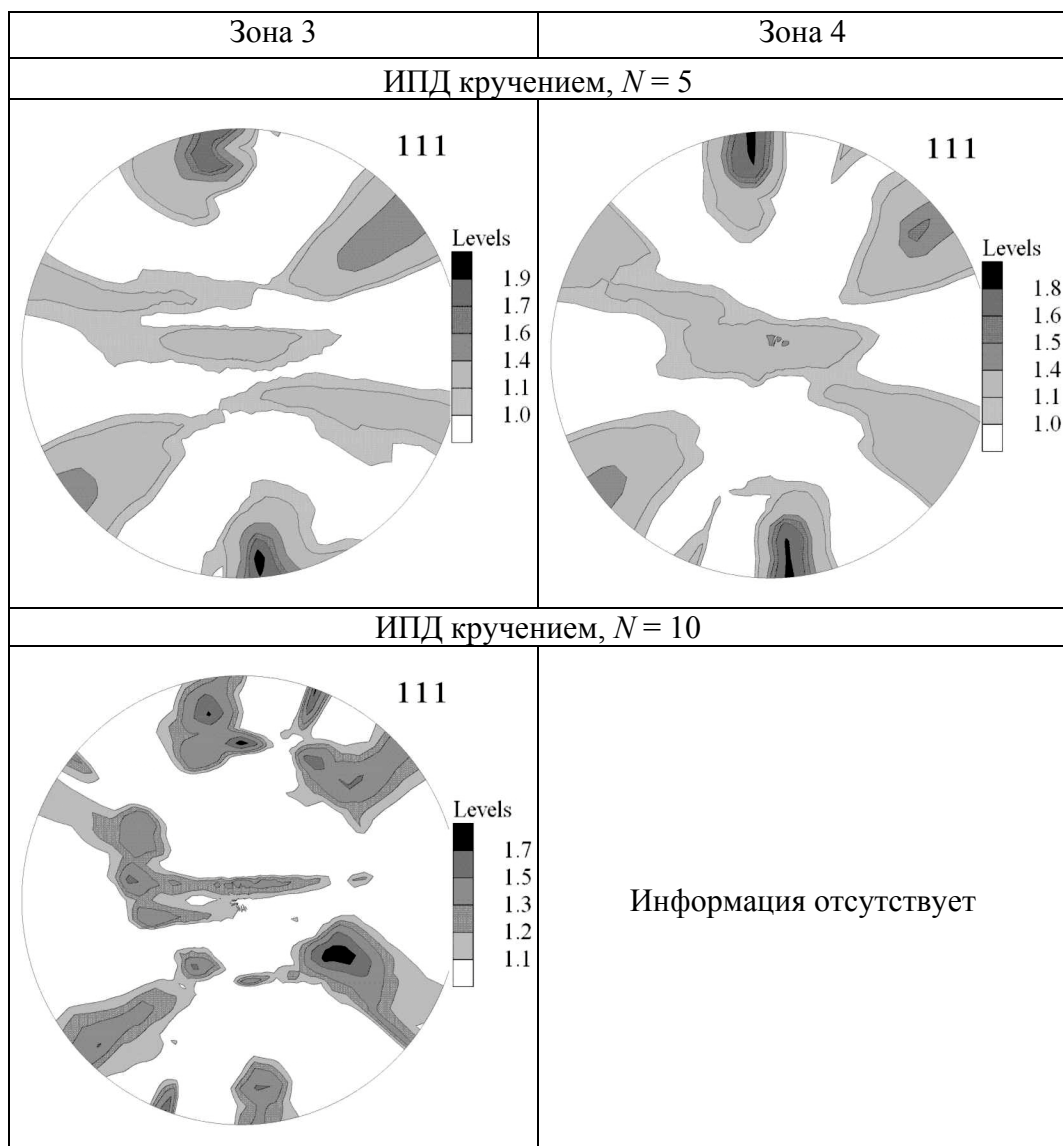
Продолжение рис. 2



текстуре осадки, представленной в работе [8]. В зоне 4 кристаллографическая текстура носит следы текстуры осадки. Однако в силу свободного течения материала на периферии открытых бойков положения и интенсивности текстурных максимумов несколько изменяются.

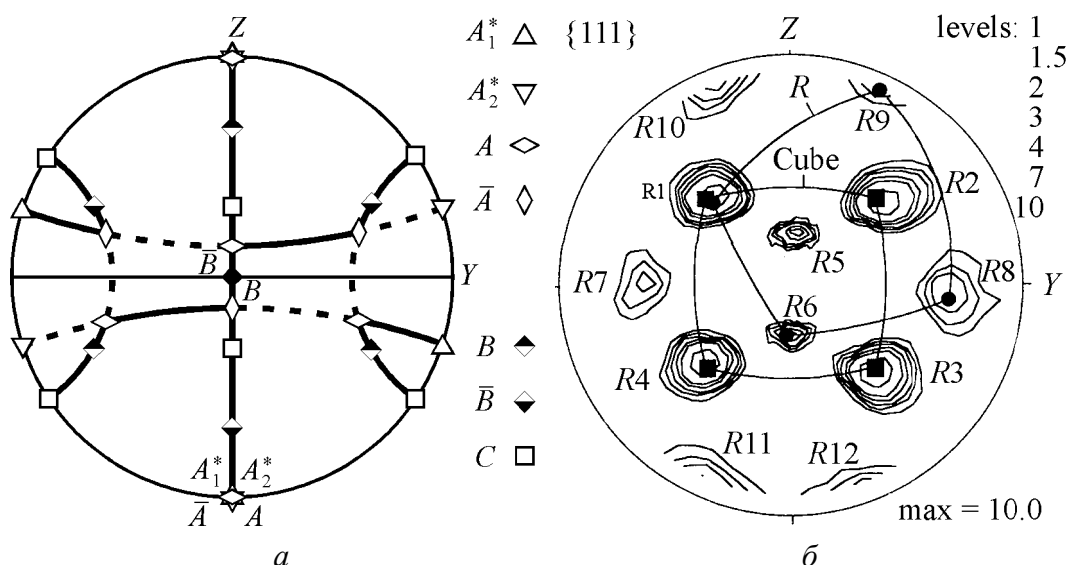
*Состояние после ИПД кручением с разным числом оборотов.* При ИПД кручением под высоким давлением во всех выбранных зонах исследованных заготовок с  $N = 1, 5$  и  $10$  произошло формирование текстуры простого сдвига (рис. 2) [9]. При этом на ранних стадиях ИПД кручением наблюдалось формирование компонент  $A_1^*$ ,  $A_2^*$ ,  $A$ ,  $B$  и  $C$ , характерных для текстуры простого сдвига (рис. 3,а) [4].

Окончание рис. 2



В то же время для зоны 1 после  $N = 1$  характерно некоторое размытие компонент текстуры сдвига. Это связано с тем, что центральная область заготовки претерпевает деформацию в меньшей мере, чем периферийная область. Данная зона также характеризуется образованием зоны ухудшенной проработки структуры и наименьшим значением величины микротвердости по отношению к зонам, удаленным от центральной области [11]. При увеличении числа оборотов в зонах 2 и 3 формируются более ярко выраженные компоненты текстуры простого сдвига.

После ИПД кручением, реализованным с 10 оборотами, наблюдается наложение текстуры рекристаллизации на текстуру простого сдвига (рис. 2 и 3). Процесс рекристаллизации связан с поглощением старых зерен новыми равноосными зернами с большеугловыми границами. Он активизируется при



**Рис. 3.** Положения идеальных ориентировок, соответствующих состоянию после простого сдвига (а) и рекристаллизованному состоянию (б) в чистой меди

достижении определенной степени деформации. В рассматриваемом случае об этом свидетельствует текстура, характерная для состояния с  $N = 10$ . При этом, помимо компонент текстуры простого сдвига, на ПФ (111) наблюдается формирование доминирующих компонент  $R1(\bar{1}11)[113]$ ,  $R2(120)[\bar{2}11]$ ,  $R3(023)[3\bar{3}2]$  и  $R4(\bar{1}22)[\bar{2}21]$ , характерных для текстуры рекристаллизации (рис. 3,б) [10].

### Выводы

Экспериментальные исследования процессов текстурообразования в меди, подвергнутой ИПД кручением, показали, что в ходе нагружения заготовок сначала формируется текстура осадки, а затем по мере увеличения числа оборотов активизируется сдвиговая мода деформации. После больших степеней деформации ( $N = 10$ ) состояние частично рекристаллизовано, что свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации в ходе ИПД.

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
2. M.J. Zehetbauer, R.Z. Valiev, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
3. Z. Horita, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, Trans. Tech. Publications, Fukuoka (2005).
4. S. Li, I.J. Beyerlein, M.A.M. Bourke, Mater. Sci. Eng. **A394**, 66 (2005).
5. L.S. Tóth, Adv. Eng. Mater. **5**, 308 (2003).
6. I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, Mater. Sci. Eng. **A380**, 171 (2004).
7. K. Pawlik, P. Ozga, LaboTex: The Texture Analysis Software (1999).



8. C.A. Bronkhorst, S.R. Kalindindi, L. Anand, Textures and Microstructures **14–18**, 1031 (1991).
9. M.G. Stout, J.A. O'rourke, Metall. Trans. **20A**, 125 (1989).
10. U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.-R. Wenk, Texture and Anisotropy, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
11. C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, Acta Mater. **55**, 203 (2007).

*I.V. Олександров, В.Д. Ситдіков, Я.Т. Бонарськи*

### ЕВОЛЮЦІЯ КРИСТАЛОГРАФІЧНОЇ ТЕКСТУРИ В МІДІ ПІСЛЯ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ КРУЧЕННЯМ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

Представлено результати експериментальних рентгеноструктурних досліджень еволюції кристалографічної текстури в об'ємі мідних заготовок після інтенсивної пластичної деформації (ПД), реалізованої крученням під високим тиском величиною 5 GPa, у відкритих бойках при кімнатній температурі. Встановлено закономірності формування переважних орієнтувань, зроблено виводи про вплив осадки і кількості обертів при ПД крученням на характер текстуроутворення в досліджених зонах. Показано, що під час навантаження заготовок формується текстура осадки, а потім при крученні активізується головним чином зсувна мода деформації. Встановлено, що стан після 10 обертів частково рекристалізований, що свідчить про здійснення динамічної рекристалізації в заготовках, які зазнали велику кількість обертів при ПД крученням.

*I.V. Alexandrov, V.D. Sitdikov, Ya.T. Bonarsky*

### THE EVOLUTION OF CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE IN COPPER SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY TORSION UNDER HIGH PRESSURE

The represented are results of experimental X-ray research of crystallographic texture evolution in the bulk of copper ingots subjected to severe plastic deformation (SPD) by torsion under high pressure of 5 GPa in the open anvils at room temperature. The objective laws of the preferred orientation development have been determined and conclusions about the influence of compression and number of SPD turns by torsion on the character of texture development in the areas under study have been made. It was shown that the texture of the compression is formed first in the process of the ingot loading, and then in the process of SPD torsion the shear mode of deformation is mainly activated. It has been found out that after 10 turns the state is partially recrystallized, which proves the presence of the dynamic recrystallization in the ingots subjected to a large number of turns during the SPD by torsion.

**Fig. 1.** Scheme illustrating the selected research areas of ingots

**Fig. 2.** Experimental PFs (111)

**Fig. 3.** Locations of the ideal texture components at simple shear ( $\alpha$ ) and recrystallized state ( $\phi$ ) in pure copper

PACS: 81.40.Ef

А.М. Лаптев, А.В. Периг, С.В. Подлесный

## МЕХАНИКА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ МАТЕРИАЛА С ДЕФОРМАЦИОННЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

Донбасская государственная машиностроительная академия  
ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, 84313, Украина  
E-mail: laptev@dgma.donetsk.ua

*Методом жестких блоков исследовано равноканальное угловое прессование (РКУП) идеально пластичного материала и материала с деформационным упрочнением. Для идеально пластичного материала зависимости относительного давления РКУП и суммарного сдвига от фактора трения хорошо согласуются с результатами анализа по методу линий скольжения. Приведен пример определения параметров прессования меди как упрочняющегося материала. Установлено, что упрочнение способствует появлению относительно большой застойной зоны и некоторому снижению суммарного сдвига при малых и средних значениях фактора трения. С дальнейшим ростом трения влияние упрочнения на размер застойной зоны и сдвиг заметно уменьшается.*

### Введение

Равноканальное угловое прессование является одним из современных методов получения материалов с ультрадисперсной кристаллической структурой и уникальными свойствами [1]. Метод РКУП основан на одно- или многократном деформировании заготовки в штампе с двумя пересекающимися каналами одинакового поперечного сечения (рис. 1,а), что позволяет накопить значительную деформацию сдвига и существенно уменьшить размер зерен.

Для изучения механики деформирования при РКУП использовали методы линий скольжения, верхней оценки и конечных элементов [2–4]. На примере исследования РКУП идеально пластичного материала нами была показана возможность применения для таких целей метода жестких блоков [5]. В настоящей работе анализ РКУП этим методом распространен на случай прессования материалов с деформационным упрочнением. Изучено влияние упрочнения на образование и характер развития застойной зоны, примыкающей к внешнему углу штампа, и на величину суммарного сдвига. Приведен пример расчета давления прессования при разных уровнях контактного трения.

### Общий теоретический анализ

В соответствии с методом жестких блоков [6] разобьем плоскую модель заготовки на четыре жестких блока, как показано на рис. 1,б. Будем рассматривать процесс РКУП как результат взаимного перемещения блоков 1–3 относительно друг друга. Предположим также возможность образования симметричной застойной зоны в виде жесткого треугольного блока 4, примыкающего к внешнему углу штампа. Отметим, что допущение о формировании асимметричной застойной зоны приводит к нарушению положения о несжимаемости пресуемого материала. Годограф скоростей, соответствующий принятому разбиению на блоки, приведен на рис. 1,в. Высоту застойной зоны определим как  $h = ax$ , где  $a$  – ширина каналов,  $x \in [0; 1]$  – относительная высота застойной зоны. Напряжение трения  $\tau_f$  на участках контакта пресуемого материала и стенок штампа  $AG$  и  $BF$  будем учитывать согласно закону Зибеля:

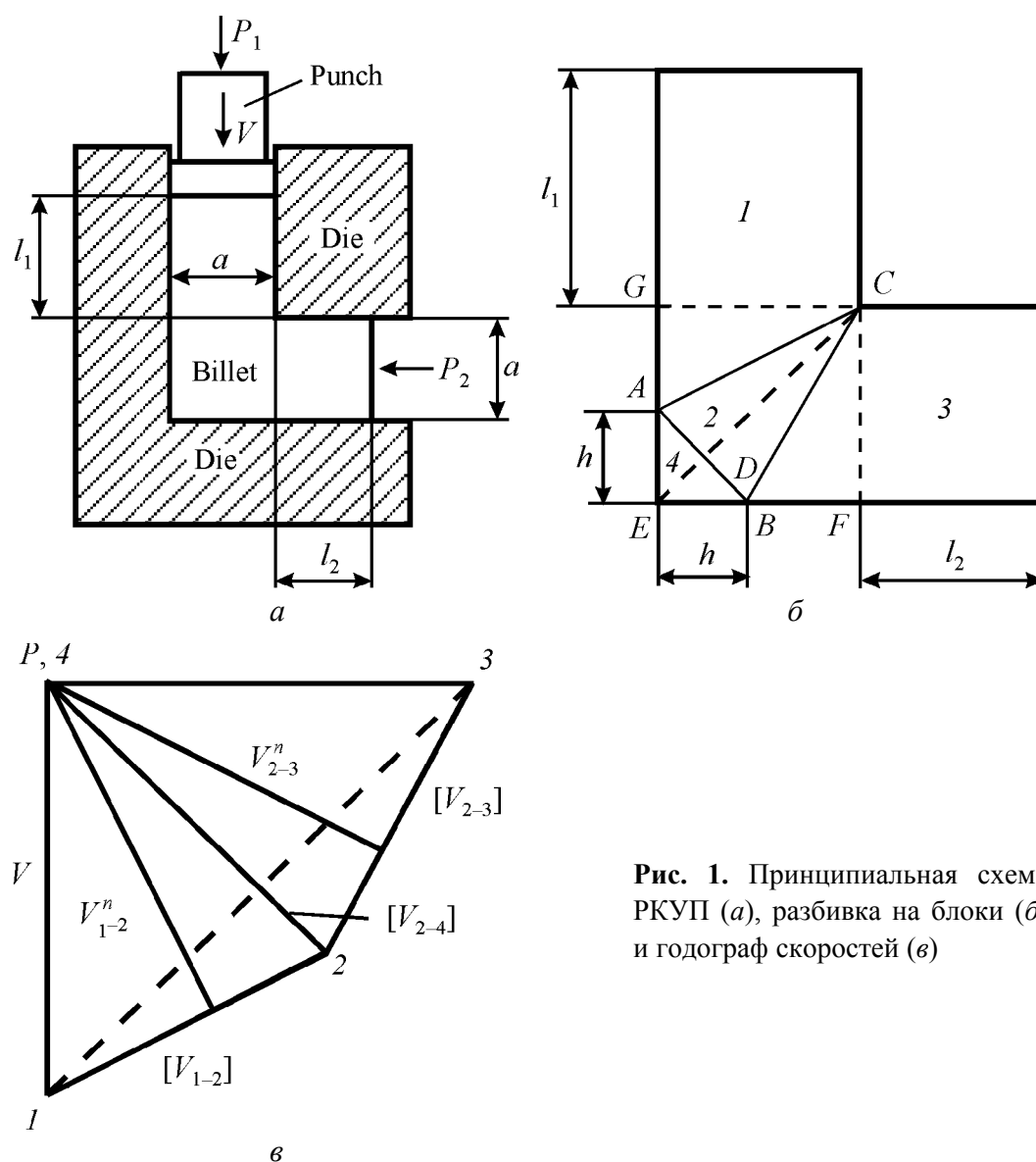


Рис. 1. Принципиальная схема РКУП (а), разбивка на блоки (б) и годограф скоростей (в)

$$\tau_f = 2mk, \quad (1)$$

где  $m \in [0; 0.5]$  – фактор трения,  $k = \sigma_s / \sqrt{3}$  – постоянная пластичности.

Для упрочняемого материала при заданной разбивке на жесткие блоки уравнение баланса мощностей внешних и внутренних сил имеет вид

$$paV_{1-4} = k_{1-2}l_{1-2}[V_{1-2}] + k_{2-3}l_{2-3}[V_{2-3}] + k_{2-4}l_{2-4}[V_{2-4}] + 2m(k_{AG}l_{AG} + k_{BF}l_{BF})V_{1-4}, \quad (2)$$

где  $p$  – давление прессования;  $V_{1-4}$  – скорость металла во входном и в выходном каналах штампа;  $l_{i-j}$  – длины общих границ блоков  $i$  и  $j$ ;  $[V_{i-j}]$  – скорости их относительного перемещения;  $k_{i-j}$ ,  $k_{AG}$  и  $k_{BF}$  – постоянные пластичности на границах блоков соответственно  $i-j$ ,  $AG$  и  $BF$ .

Деформация сдвига на линии разрыва скоростей  $i-j$  определяется по формуле

$$\gamma_{i-j} = [V_{i-j}] / V_{i-j}^n, \quad (3)$$

где  $V_{i-j}^n$  – составляющая вектора скорости перемещения на линии разрыва скоростей  $l_{i-j}$ , перпендикулярная к этой линии [6]. Из годографа на рис. 1, в и соотношения (3) находим

$$\gamma_{1-2} = \gamma_{2-3} = \gamma = \frac{1 + (1-x)^2}{2-x}. \quad (4)$$

Суммарная деформация сдвига  $\gamma_s$  состоит из деформаций сдвига на линиях разрыва скоростей  $l_{1-2}$  и  $l_{2-3}$ , т.е.

$$\gamma_s = \gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} = 2\gamma. \quad (5)$$

Для учета упрочнения определим значения постоянных пластичности на поверхностях разрыва скоростей  $l_{i-j}$  в зависимости от усредненной величины эквивалентной деформации  $\varepsilon_{i-j}$ , которая связана с деформацией сдвига соотношением

$$\varepsilon_{i-j} = \frac{\gamma_i + \gamma_j}{2\sqrt{3}}, \quad (6)$$

где  $\gamma_i$  и  $\gamma_j$  – деформации сдвига, накопленные блоками  $i$  и  $j$  [6]. Так,  $\varepsilon_{1-2} = \gamma / (2\sqrt{3})$ ,  $\varepsilon_{2-3} = 3\gamma / (2\sqrt{3})$  и  $\varepsilon_{2-4} = \gamma / (2\sqrt{3})$ ;  $\varepsilon_{AC} = 0$  и  $\varepsilon_{DB} = 2\gamma / \sqrt{3}$ . Найденные значения необходимо подставить в формулу, описывающую деформационное упрочнение, например

$$k_{i-j} = k_0 + A(\varepsilon_{i-j})^n, \quad (7)$$

где  $k_0$ ,  $A$  и  $n$  – постоянные коэффициенты, характеризующие вид кривой упрочнения. В частности, для меди М4  $k_0 = 46.2$  МПа,  $A = 213.6$  МПа и  $n = 0.41$  [7].

Согласно методу верхней оценки наилучшее приближение действительных значений давления РКУП и сдвига соответствует минимальной величине  $p$  в формуле (2).

В случае идеально пластичного материала постоянная пластичности  $k$  на границах всех блоков одинакова, что позволяет преобразовать уравнение (2) к виду

$$paV_{1-4} = k(l_{1-2}[V_{1-2}] + l_{2-3}[V_{2-3}] + l_{2-4}[V_{2-4}]) + 2mk(l_{AG} + l_{BF})V_{1-4}. \quad (8)$$

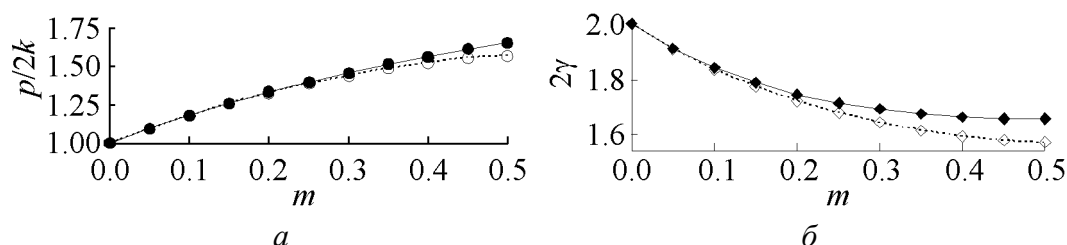
Анализ выражения (8) с учетом соотношений между отрезками  $l_{i-j}$  и скоростями  $[V_{i-j}]$ , найденными из рис. 1, б и в, показывает, что минимум давления  $p$  в этом случае достигается при

$$x = 2 - \frac{2}{\sqrt{1+2m}}. \quad (9)$$

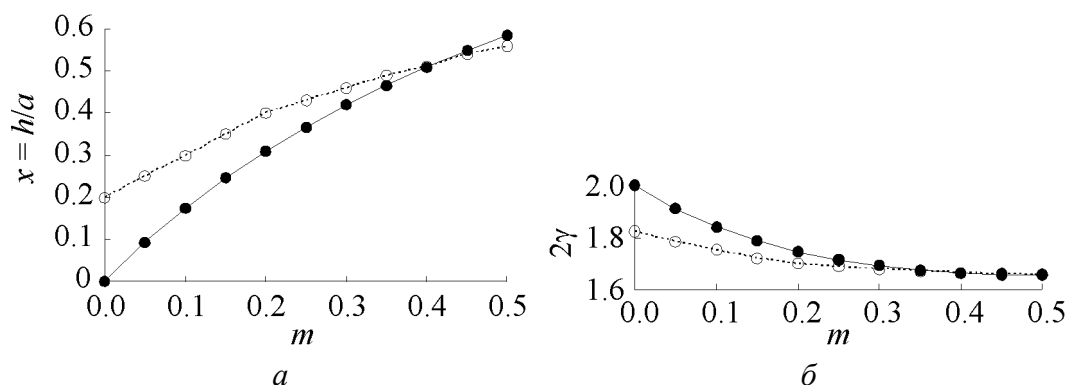
### Обсуждение результатов и пример расчета

Рассмотрим вначале результаты для идеально пластичного материала. На рис. 2 показаны полученные по формулам (4), (5), (8) и (9) зависимости относительного давления прессования  $p/2k$  и суммарного сдвига  $2\gamma$  от фактора трения. Также приведены соответствующие зависимости, найденные методом линий скольжения [2]. Отметим хорошее соответствие результатов, полученных методами жестких блоков и линий скольжения.

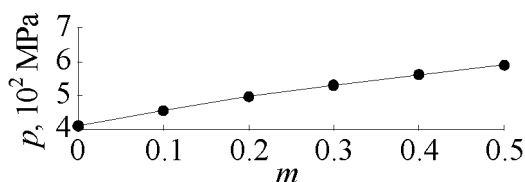
Далее приведем пример расчета параметров РКУП для упрочняющегося материала – меди М4. Сначала при различных значениях параметра  $x$ , изменяющихся от 0 до 1, по формулам (4) и (6) определим усредненные эквивалентные деформации на границах блоков. Затем по формуле (7) рассчитаем соответствующие значения постоянной пластичности. После этого для заданного значения фактора трения  $m$  из формулы (2) найдем значения давления прессования  $p$  в функции параметра  $x$ . В качестве наилучшего приближения реальных величин выберем минимальное значение  $p$  и соответствующее ему значение  $x$ . Таким образом, найдем относительную высоту застойной зоны  $x$  и затем по формулам (4) и (5) – суммарную деформацию сдвига.



**Рис. 2.** Зависимости относительного давления (а) и суммарного сдвига (б) от фактора трения, рассчитанные методами линий скольжения (—○—) и жестких блоков (—●—) для идеально пластичного материала



**Рис. 3.** Зависимости относительной высоты застойной зоны (а) и суммарного сдвига (б) от фактора трения для идеально пластичного (—●—) и упрочняющегося (---○---) материалов



**Рис. 4.** Расчетная зависимость давления РКУП от фактора трения для меди М4

На рис. 3 представлены полученные зависимости относительной высоты застойной зоны и суммарного сдвига от фактора трения. Приведены также данные для гипотетического идеально пластичного материала. Из рисунка следует, что упрочнение способствует появлению

относительно большой застойной зоны и некоторому снижению суммарного сдвига при малых и средних значениях фактора трения. С дальнейшим ростом трения влияние упрочнения на размеры застойной зоны и сдвиг заметно уменьшается.

На рис. 4 приведены результаты расчета давления прессования заготовок из М4 при разных уровнях контактного трения, которые могут быть использованы при выборе оборудования для РКУП этого материала.

### Выводы

Разработана методика определения параметров РКУП заготовок из упрочняющегося материала. Показано, что упрочнение способствует появлению относительно большой застойной зоны и некоторому снижению суммарного сдвига при малых и средних значениях фактора трения. С дальнейшим ростом трения влияние упрочнения на размеры застойной зоны и сдвиг заметно уменьшается.

1. R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
2. В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов, Изв. АН СССР. Металлы № 1, 115 (1981).
3. B.S. Altan, G. Purcek, I. Miskioglu, J. Mater. Proc. Techn. **168**, 137 (2005).
4. I.Y. Suh, H.S. Kim, I.W. Park, J.Y. Chang, Scr. Mater. **44**, 677 (2001).

5. А.М. Лантев, Е.Ю. Валь, А.В. Периг, в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, ДГМА, Краматорськ (2006), с. 316.
6. Л.Г. Степанский, Расчеты процессов обработки металлов давлением, Машиностроение, Москва (1979).
7. А.Ф. Третьяков, Г.К. Трофимов, М.К. Гурьянова, Механические свойства сталей и сплавов при пластическом деформировании. Справочник, Машиностроение, Москва (1971).

*О.М. Лантев, О.В. Периг, С.В. Підлісний*

## МЕХАНІКА РІВНОКАНАЛЬНОГО КУТОВОГО ПРЕСУВАННЯ МАТЕРІАЛУ З ДЕФОРМАЦІЙНИМ ЗМІЦНЕННЯМ

Методом жорстких блоків досліджено рівноканальне кутове пресування (РККП) ідеально пластичного матеріалу і матеріалу з деформаційним зміцненням. Для ідеально пластичного матеріалу залежності відносного тиску РККП і сумарного зсуву від фактору тертя добре узгоджуються з результатами аналізу за методом ліній ковзання. Наведено приклад визначення параметрів пресування міді як матеріалу, що зміцнюється. Встановлено, що зміцнення сприяє появі відносно великої застійної зони і деякому зниженню сумарного зсуву при малих і середніх значеннях фактору тертя. З подальшим зростанням тертя вплив зміцнення на розмір застійної зони і зсув помітно зменшується.

*A.M. Laptev, A.V. Perig, S.V. Podlesny*

## MECHANICS OF EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING OF STRAIN-HARDENING MATERIAL

The equal-channel angular pressing (ECAP) of both ideally plastic and strain-hardening materials was investigated by rigid blocks method. The dependences of relative ECAP pressure and summary shear on friction factor for ideally plastic material are in good agreement with results of slip line analysis. An example of pressing parameters determination for copper as strain-hardening material is presented. It was found that strain hardening promotes appearance of relatively large dead zone and some decrease of summary shear at small and mean values of friction factor. With further increase of friction the influence of strain hardening on dead zone dimension and shear substantially decreases.

**Fig. 1.** Basic scheme of ECAP (a), division in blocks ( $\bar{o}$ ) and velocity hodograph ( $\bar{e}$ )

**Fig. 2.** Dependence of relative pressure (a) and summary shear ( $\bar{o}$ ) on friction factor calculated by slip lines (—○—) and rigid blocks (—●—) methods for ideally plastic material

**Fig. 3.** Dependence of relative height of a dead zone (a) and summary shear ( $\bar{o}$ ) on friction factor for ideally plastic (—●—) and hardening (—○—) material

**Fig. 4.** Dependence of ECAP pressure on friction factor calculated for copper M4

PACS: 61.72.Mm, 81.40.Lm

И.И. Папиров, В.С. Шокуров, А.И. Пикалов, С.В. Сивцов,  
В.А. Шкуропатенко

## УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ И ТАНТАЛ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: papirov@kipt.kharkov.ua

*Методами интенсивной программированной деформации получены заготовки ультрамелкозернистых магниевого сплава (размер зерен 0.5–1 мкм) и тантала (размер зерен 3–5 мкм). Показано, что такие материалы обладают повышенными механическими характеристиками: сплав магния – предел прочности 330 МПа, относительное удлинение 20%; тантал – соответственно ~ 600 МПа и 30–35%.*

### Введение

В настоящее время для лечения и профилактики инфаркта миокарда широко применяется установка коронарных стентов [1]. К стентам предъявляются достаточно высокие требования: высокая гибкость (для легкого продвижения по кровеносной системе к месту установки), высокая пластичность (для обеспечения возможности увеличения диаметра стента до необходимого размера в месте установки), высокие прочность и жесткость (для обеспечения радиальной устойчивости в процессе эксплуатации), высокая рентгеноконтрастность (для хорошей видимости в ангиографе и рентгеновском томографе), биосовместимость с организмом (для предотвращения возможных реакций отторжения стента).

Стенты могут быть изготовлены из нержавеющей стали, сплавов кобальта, никеля, титана, тантала, магния и др. Как конструкционная основа коронарных стентов каждый из перечисленных материалов имеет свои преимущества и недостатки. Тантал – один из немногих материалов, приемлемых для решения проблем биосовместимости и рентгеноконтрастности стентов, однако механические характеристики этого материала не удовлетворяют техническим условиям, предъявляемым к таким устройствам. Низкие прочность и пластичность сплавов магния также сдерживают применение этого металла в качестве основы современных биорастворимых стентов [2].



Целью данной работы является получение ультрамелкозернистых магниевого сплава и тантала с повышенными прочностными и пластическими характеристиками для их использования в качестве материала медицинских стентов.

### Магниевый сплав

Исходный сплав WE-43 из группы магний-иттрий-редкоземельные металлы (иттрий – 3.7%, РЗМ – 2.8%, примеси (Cu, Ag, Si, Zr и др.) – до 1.5%, остаток – магний) имеет следующие механические свойства при растяжении: предел текучести – 195 МПа, предел прочности – 276 МПа, удлинение до разрушения – 16%. Средний размер зерна равен 10  $\mu\text{m}$ .

Известно, что прочность и пластичность металла резко повышаются при уменьшении размера его зерна. Отношения между пределом прочности  $\sigma_b$  и размером зерна  $d$  определены уравнением Петча–Стро:

$$\sigma_b = \sigma_{0b} + k_b d^{-1/2},$$

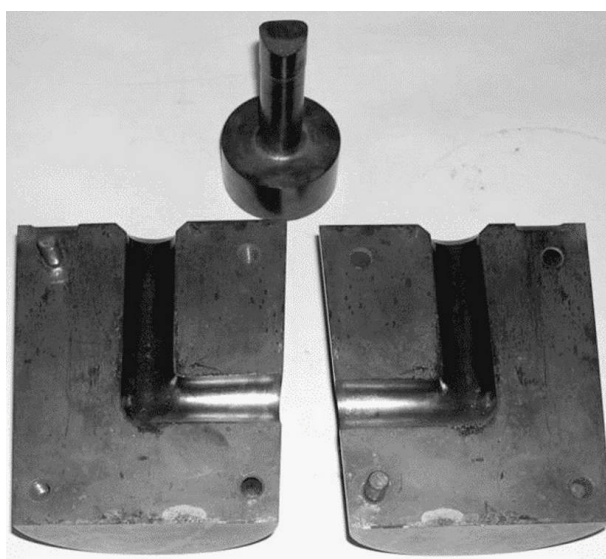
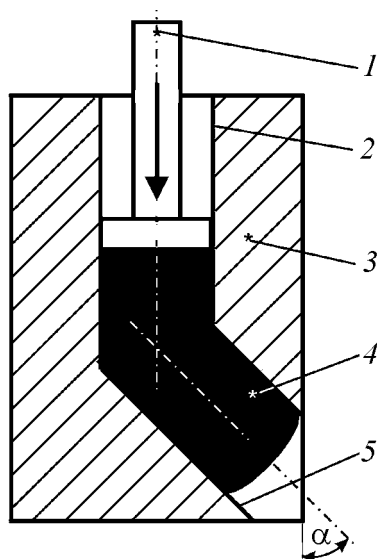
где  $\sigma_{0b}$  и  $k_b$  – постоянные материала.

Ранее И.И. Папилов и Г.Ф. Тихинский предложили два метода получения ультрамелкозернистого бериллия: программированной разнонаправленной деформации [3] и интенсивной пластической деформации [4].

Эти методы измельчения зерна мы использовали для магниевого сплава: программированную пластическую деформацию по схеме чередования выдавливания и осадки исходной заготовки при постепенно понижающейся температуре деформации и интенсивную деформацию с использованием равноканальной угловой пресс-формы. После 5 циклов выдавливания и осадки при температуре 350–380°C размеры зерен в разных зонах заготовки магниевого сплава составляют 1–10  $\mu\text{m}$ . При этом прочность такого материала в деформированном состоянии превышает 300 МПа, а пластичность резко понижается (удлинение  $\delta = 7\%$ ). Лучшие результаты были получены после циклической деформации магниевого сплава в равноканальной угловой пресс-форме (рис. 1, 2). С увеличением количества циклов равноканальной угловой деформации заметно измельчается средний размер зерна (до 0.5–1  $\mu\text{m}$ ). При этом происходит рост прочностных (на 25%) и пластических (на 25%) характеристик по сравнению с исходным материалом (табл. 1).

### Тантал

Из исходного крупнозернистого слитка тантала чистотой > 99.9% выреза-ли цилиндрические заготовки диаметром  $\varnothing 28.5 \text{ mm}$  и длиной 67 mm. Образцы деформировали путем чередующихся выдавливания и осадки при температурах в области 800–700°C. Во избежание образования микротрещин заготовки подвергали вакуумному рекристаллизационному отжигу, температуру которого на разных стадиях деформации варьировали в области 950–800°C. После нескольких циклов осадки–выдавливания заготовки тантала



**Рис. 1.** Схема деформации при равноканальном угловом (угол  $\alpha = 45\text{--}90^\circ$ ) выдавливании: 1 – пунжер, 2 – входной канал, 3 – пресс-форма, 4 – деформируемый образец, 5 – выходной канал

**Рис. 2.** Пресс-форма для углового выдавливания

Таблица 1

**Механические свойства магниевого сплава исходного и после равноканального углового выдавливания**

Метод обработки	Количество циклов	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_y$ , МПа	$\delta$ , %	Размер зерна, $\mu\text{m}$
Исходный, промышленный	–	265	195	16	7–15
Равноканальное угловое выдавливание:					
исходный, деформированный	4	301	265	11	–
отжиг: 250°C, 1 h	–	290	230	16	3–4
360°C, 1 h	–	270	200	18	3–4
400°C, 1.5 h	–	245	171	21	3–5
исходный, деформированный	8	327	305	9	–
отжиг: 250°C, 1 h	–	285	236	21	2–3
исходный, деформированный	12	340	291	12	–
отжиг: 310°C, 1 h	–	330	270	20	0.5–1
360°C, 1 h	–	298	253	25	0.5–1

подвергали экструзии с  $\varnothing 40\text{ mm}$  до  $\varnothing 8\text{ mm}$  (в три приема), а затем последовательно – волочению до  $\varnothing 6\text{ mm}$ , прокатке на ручьевых валках до  $\varnothing 4\text{ mm}$  и финишному волочению до  $\varnothing 0.72\text{ mm}$  (с деформациями от 50 до 75% за цикл между промежуточными отжигами). Указанные операции выполняли при комнатной температуре с использованием очехлованных заготовок.

При исследовании механических свойств полученного мелкозернистого тантала было обнаружено его сильное деформационное упрочнение в наклепанном состоянии. В этом состоянии предел текучести тантала составляет

920 МПа, предел прочности – 980–990 МПа, а относительное удлинение – 1–3%. Рекристаллизационный отжиг понижает предел текучести до 290 МПа, предел прочности – до 530 МПа и повышает относительное удлинение до 26–30%. В табл. 2 приведены механические свойства мелкозернистого тантала, полученные на плоских стандартных образцах с базой 10 мм, в зависимости от температуры и продолжительности рекристаллизационных отжигов. Наилучшее сочетание прочностных и пластических свойств тантала получено после отжига при температуре 820°C, длительностью 6 h и температуре 870°C, длительностью 1.5 h.

Таблица 2

**Изменение механических свойств тантала в зависимости от режимов рекристаллизационных отжигов**

Температура отжига, °C	Продолжительность, h	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение, % (на базе 50 mm)
		МПа		
800	1	309	613	25.5
820	1.5	435	677	17.0
820	3	275	550	25.5
820	6	292	597	29.6
870	1.5	287	531	28.5
900	1	261	486	24.5
950	1	263	461	30.1

Таким образом, был получен мелкозернистый (средний размер зерна 3–5  $\mu\text{m}$ ) тантал с прочностью около 600 МПа и относительным удлинением, приближающимся к 30% (на образцах с базой 30 mm удлинение достигает 35%). Такой тантал полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам стентов.

### Выводы

1. Получены ультрамелкозернистые магниевый сплав (размер зерен 0.5–1  $\mu\text{m}$ ) и тантал (размер зерен 3–5  $\mu\text{m}$ ) путем использования методов интенсивной программированной термомеханической обработки.
2. Ультрамелкозернистые материалы обладают улучшенными механическими характеристиками и могут быть использованы в качестве материалов коронарных стентов.

1. *Handbook of coronary stents*, P.W. Serrugs, V.Y. Kutzuk, M. Dunitz (eds.), Thorax Center Group, London (1998).
2. *B. Heublein, R. Rohde et al.*, Heart (British Cardiac Society) **89**, 651 (2003).
3. *И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский*, ФММ **29**, 1057 (1970).
4. *И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский*, Пластическая деформация бериллия, Атоиздат, Москва (1973).

*I.I. Papirov, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, S.V. Sivtsov, V.A. Shkuropatenko*

## УЛЬТРАДРІБНОЗЕРНИСТІ МАГНІЄВІ СПЛАВИ І ТАНТАЛ, ОТРИМАНІ ІНТЕНСИВНОЮ ПЛАСТИЧНОЮ ДЕФОРМАЦІЄЮ

Методами інтенсивної програмованої деформації отримано заготовки ультрадрібнозернистих магнієвого сплаву (розмір зерен 0.5–1  $\mu\text{m}$ ) і танталу (розмір зерен 3–5  $\mu\text{m}$ ). Показано, що такі матеріали мають підвищені механічні характеристики: сплав магнію – границя міцності 330 МПа, відносне подовження 20%; тантал – відповідно ~ 600 МПа та 30–35%.

*I.I. Papirov, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, S.V. Sivtsov, V.A. Shkuropatenko*

## ULTRAFINE-GRAINED MAGNESIUM ALLOY AND TANTALUM PRODUCED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Ultrafine-grained preforms of magnesium alloys (grain size 0.5–1  $\mu\text{m}$ ) and tantalum (grain size 3–5  $\mu\text{m}$ ) have been produced by methods of programmed severe deformation. It shown that such materials have improved mechanical characteristics: magnesium alloy – strength 330 MPa, elongation 20%; tantalum – ~ 600 MPa and 30–35%, respectively.

**Fig. 1.** Deformation scheme for equal-channel angular (angle  $\alpha = 45\text{--}90^\circ$ ) extrusion: 1 – ram, 2 – input channel, 3 – mould, 4 – deformed specimen, 5 – output channel

**Fig. 2.** A mould for angular extrusion

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.П. Дьяконов,  
Л.Ф. Сенникова, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко

## РАВНОКАНАЛЬНОЕ МНОГОУГЛОВОЕ ПРЕССОВАНИЕ МНОГОВОЛОКНИСТОГО СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: chishko@ukr.net

*Рассмотрены условия реализации равноканального многоугольного прессования (РКМУП) многоволоконного композита, содержащего в медной матрице 210 волокон из сплава NbTi. Приведены данные о влиянии РКМУП на физико-механические свойства многоволоконного сверхпроводящего провода.*

### Введение

Перспектива применения деформируемых жестких сверхпроводников на основе сплава NbTi обусловлена комплексом их свойств. Сверхпроводящие материалы должны обладать следующими достоинствами: технологичностью их изготовления, хорошими механическими свойствами (сочетанием прочности и пластичности), высокими электрофизическими параметрами, в частности повышенной плотностью критического тока и низкими потерями на переменные токи. Идеальным решением снижения потерь на переменные токи является использование многоволоконного провода, состоящего из тонких сверхпроводящих волокон, встроенных в матрицу обычного проводника [1].

Среди различных методов обработки сверхпроводящих материалов особый интерес представляют методы пластической деформации, основанные на накоплении деформации без изменения сечения [2].

Ранее нами рассмотрены закономерности влияния метода РКМУП на структуру и свойства сплава NbTi при многоцикловой обработке в дробном режиме биметаллической прутковой заготовки (полуфабриката) при накоплении величины деформации до  $\epsilon = 13.12$  [3,4]. Показана эффективность преобразования структуры под воздействием РКМУП [5]. Немонотонная деформация РКМУП в сочетании с последующим монотонным деформированием гидроэкструзией (ГЭ) и волочением, а также термообработкой (ТО),

позволяет существенно улучшить функциональные свойства сверхпроводника в биметаллическом исполнении за счет создания в сплаве однородной наноструктуры с равноосными зернами  $\beta$ -матрицы и нанодисперсными выделениями вторичной  $\alpha$ -фазы.

Настоящая работа посвящена выяснению условий реализации РКМУП применительно к деформации многоволоконного сверхпроводящего композита на основе сплава NbTi с повышенным содержанием титана, оценке его деформируемости и физико-механических свойств.

### Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали прутки диаметром 15 mm, содержащие 210 волокон из сплава Nb + 50 wt.% Ti (НТ50) в медной (М06) матрице с коэффициентом заполнения по сплаву 50%, полученные пакетной технологией с применением горячего прессования и гидропрессования при комнатной температуре. Микротвердость исходного сплава в деформированном состоянии составляла 2100 МПа, после термообработки при 375°C в течение 1 h – 1700 МПа.

Образцы длиной 80 mm подвергали деформации методом РКМУП на лабораторной установке (рис. 1), смонтированной на гидравлическом прессе усилием 2.5 MN. Экспериментальная технологическая оснастка подробно описана в работе [6]. РКМУП осуществляли по схеме продавливания заготовки через трехугловую деформирующую систему из 4 пересекающихся каналов одинакового сечения с половинными углами пересечения  $\theta_1 = 80^\circ$ ,  $\theta_2 = 70^\circ$ ,  $\theta_3 = 80^\circ$  при степени деформации за проход  $e_1 = 0.82$ . Степень еди-

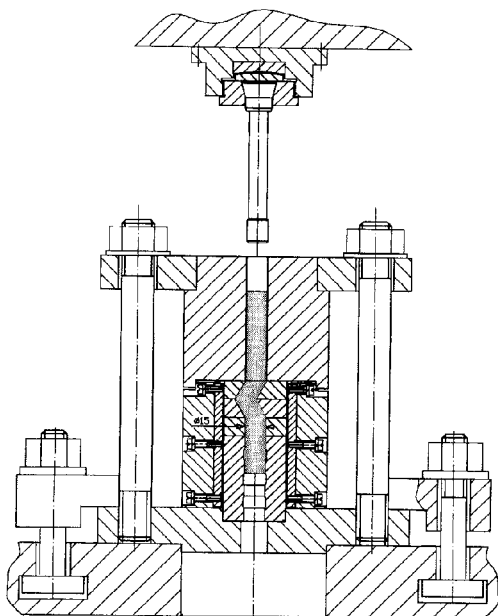


Рис. 1. Схема лабораторной установки для РКМУП

ничной и накопленной деформации  $e$  определяли согласно рекомендациям работы [3]. Для целенаправленного формирования структуры сплава в каждом последующем цикле прессования прутковую заготовку поворачивали на  $90^\circ$  вокруг ее продольной оси и на  $180^\circ$  – в поперечном направлении. Отбор образцов для исследований производили по осуществлению количества проходов, кратного четырем.

Часть заготовок деформировали ГЭ до диаметра 3.6 mm с единичной степенью деформации  $e \leq 1.2$ , а затем волочили с частными деформациями  $e \leq 0.2$  для получения проволоки диаметром 0.3 mm. Другую часть заготовок подвергали РКМУП с накопленной величиной деформации  $e = 3.28$

(4 прохода), 6.56 (8 проходов) и 9.84 (12 проходов), после чего деформировали ГЭ и волочением по указанным выше режимам и маршрутам с суммарной величиной монотонного формоизменения  $e = 7.82$ .

Особенности изменения структуры композита изучали с помощью оптического микроскопа «Neophot». Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g, погрешность измерений составляла 5%.

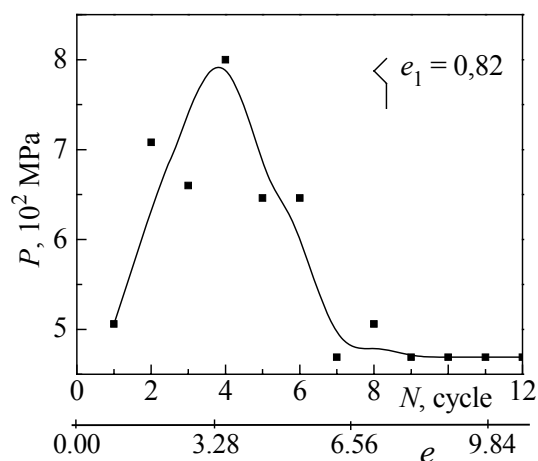
Механические свойства (предел прочности  $\sigma_b$  и относительное удлинение  $\delta$ ) многоволокнутого провода оценивали при испытаниях на растяжение образцов длиной 200 mm на разрывной машине ZM-20, при этом относительная ошибка измерений составляла 2.5%. Предел прочности сплава определяли, используя правило смеси.

Измерения физико-механических характеристик осуществляли на образцах в деформированном и термообработанном состояниях. ТО деформированных образцов проводили в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg в интервале температур 300–450°C с выдержкой в течение 1 h.

Плотность критического тока проволочных (длиной до 200 mm и диаметром 0.3 mm) образцов измеряли при температуре 4.2 K в поперечном внешнем магнитном поле 3, 5 и 7 T.

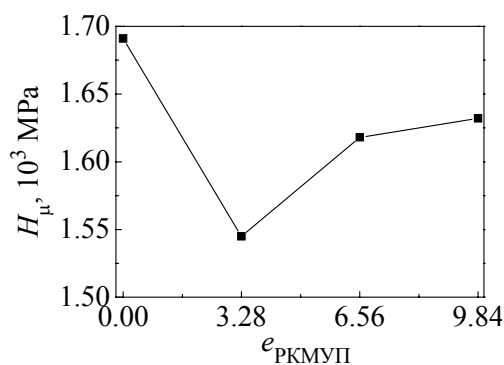
### Результаты исследований и их обсуждение

Реализация процесса РКМУП многоволокнутого сверхпроводящего композита была обеспечена рациональной наладкой инструментальной оснастки. Она исключала возникновение облоя материала в процессе РКМУП между деформирующими элементами (контейнером и втулками) и сохраняла прямолинейность заготовки после ее проталкивания с возможностью повторного размещения в канале контейнера. Этому способствовало также



**Рис. 2.** Зависимость давления прессования многоволокнутого композита от величины накопленной деформации РКМУП

применение эффективной консистентной смазки, снижающей контактное трение и предотвращающей налипание сплава на стенки деформирующего канала втулок. В результате достигнута величина накопленной деформации РКМУП  $e = 9.84$  при давлении прессования 500–800 МПа. При этом наблюдался немонотонный характер изменения давления прессования  $P$  с максимумом при  $e = 3.28$  (рис. 2). Зависимость  $P(e)$  отражает процессы структурных изменений в деформируемом композите и их влияние на сопротивление деформированию, а также изменения контактно-



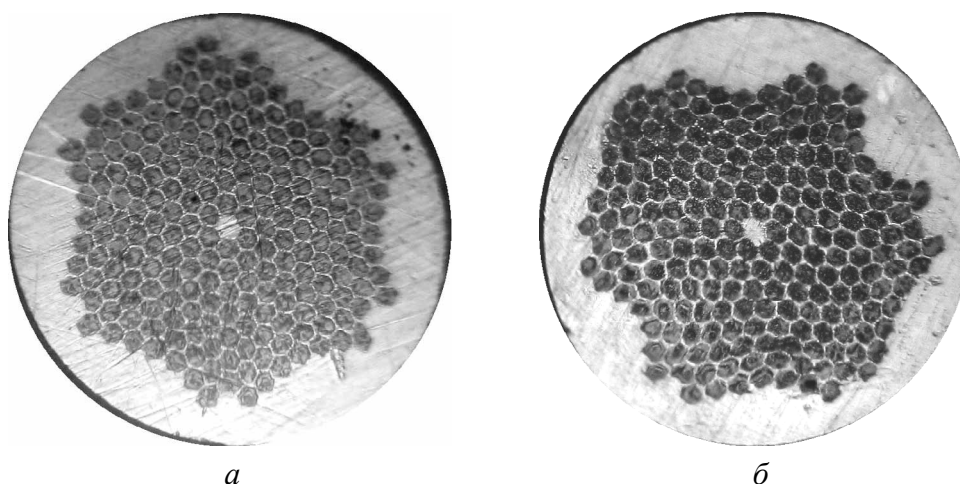
**Рис. 3.** Зависимость микротвердости сплава HT50 от величины деформации РКМУП

го трения заготовки с инструментом, обусловленные сглаживанием микронеровностей деформирующего канала за счет заполнения их медью и повышения при этом температурно-скоростных параметров прессования.

В процессе изучения влияния деформации РКМУП на структуру и микротвердость сплава выявлены следующие закономерности. На рис. 3 представлена зависимость микротвердости от величины деформации, полученная после заключительной ТО

при 375°C, 1 h. Измерения выполнены на образцах диаметром 15 mm с количеством волокон 210 штук. Видно, что сплав HT50 в данном случае ведет себя как циклически разупрочняющийся материал. Такое поведение характерно для материалов после сильной холодной деформации, в частности для высокопрочных сплавов, содержащих большое количество дисперсных выделений вторичных фаз [7]. Оно связано с особенностями их пластической деформации и формирующейся дислокационной структуры, зависящими от исходного состояния.

Микрофотографии поперечного сечения многоволоконистого (210 волокон) провода диаметром 0.3 mm с ниобий-титановыми волокнами диаметром 0.014 mm показаны на рис. 4. Они свидетельствуют о том, что при комбинированной обработке с применением РКМУП достигается равномерность деформации компонентов волоконистого материала. Различие в величинах коэффициента заполнения по сплаву композита, полученного с применением РКМУП ( $e = 9.84$ ) и без него, минимально. В первом случае коэффициент составляет 47%, во втором – 46%.



**Рис. 4.** Микрофотографии поперечного сечения многоволоконистого провода: *а* – без применения РКМУП, *б* – с применением РКМУП



Исследования закономерности влияния комбинированной обработки на прочностные и пластические свойства многоволоконного провода (таблица) показали, что с увеличением степени деформации РКМУП в исследованном интервале  $\epsilon = 0-9.84$  их существенного изменения не наблюдается. Эта тенденция сохраняется и после заключительной ТО в диапазоне температур 300–400°C.

Таблица  
Механические свойства многоволоконного провода после деформации и ТО

$\epsilon_{\text{РКМУП}}$	Температурная обработка, °C											
	20		300		325		350		375		400	
	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
0	945	3.0	774	3.0	761	2.7	740	3.1	713	3.0	671	2.83
3.28	942	3.2	805	2.8	791	2.8	756	2.8	710	3.0	713	2.53
6.56	859	2.8	825	2.9	715	2.6	699	3.0	699	2.9	675	3.5
9.84	944	3.2	740	2.94	780	3.0	735	3.06	687	3.2	687	3.5

Предел прочности и относительное удлинение провода в деформированном состоянии составляют соответственно 940 МПа и 3%, в термообработанном при 375°C, 1 h – 700 МПа и 3%, что отвечает высокому уровню для данной конструкции многоволоконного сверхпроводника.

Напряженно-деформированное состояние, инициированное большой немонотонной пластической деформацией в комбинации с последующим монотонным формоизменением, обеспечивает улучшение функциональных свойств сверхпроводника за счет увеличения плотности критического тока  $J_c$  (рис. 5). В магнитном поле 5 Т у деформированных образцов, полученных с применением РКМУП,  $J_c = 2.1 \cdot 10^3$

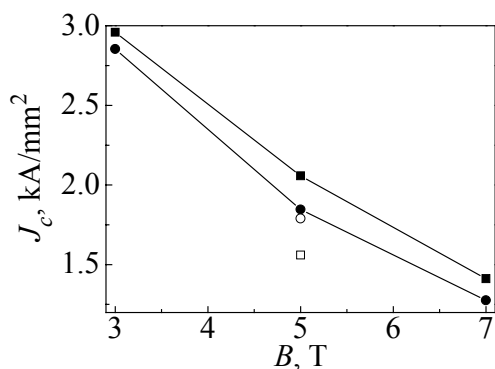


Рис. 5. Зависимости плотности критического тока многоволоконного провода от величины магнитного поля и ТО: ■, □ – без ТО при  $\epsilon_{\text{РКМУП}} = 9.84$  и 0 соответственно; ●, ○ – ТО, 375°C, 1 h при  $\epsilon_{\text{РКМУП}} = 9.84$  и 0 соответственно

А/мм<sup>2</sup>, у образцов, полученных без применения РКМУП,  $J_c = 1.56 \cdot 10^3$  А/мм<sup>2</sup>. Величина плотности критического тока исследуемых образцов по-разному зависит от заключительной ТО, подтверждая известное положение о том, что для каждой конкретной технологической схемы изготовления сверхпроводника необходим свой рациональный режим термомеханической обработки. В первом случае ТО при 375°C, 1 h приводит к снижению плотности критического тока, во втором – к повышению, уменьшая разницу в его значениях (рис. 5).

### Выводы

1. Включение РКМУП в технологическую схему получения многоволоконного сверхпроводящего провода из сплава HT50 в медной матрице не приводит к существенному изменению его механических свойств как в деформированном, так и отожженном состояниях.

2. РКМУП способствует повышению плотности критического тока в деформированном многоволоконном сверхпроводящем проводе.

Работа была выполнена при поддержке Minister Nauki i Szkolnictwa Wzszego (Poland) (проект NN 508392035).

1. *Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я. Кружляк и др.*, Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов, Металлургия, Москва (1981).
2. *L. Olejnik, A. Rosochowski*, Bull. Pol. Ac.: Tech. **53**, 413 (2005).
3. *В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, О.Н. Миронова*, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 347 (2007).
4. *Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская*, Вопросы материаловедения № 2, 60 (2007).
5. *Т.Е. Константинова, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, В.А. Глазунова, Л.В. Лоладзе*, Тезисы 9-й Международной конференции «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты», Норд-Пресс, Донецк (2006), с. 145.
6. *В.А. Белошенко, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, В.В. Чишко, Э.А. Медведская*, Металлы № 3, 72 (2007).
7. *В.С. Золотаревский*, Механические свойства металлов, Металлургия, Москва (1983).

*В.О. Білошенко, М.І. Матросов, В.В. Чишко, В.П. Дияконов, Л.Ф. Сеннікова, О.М. Міронова, Е.О. Медведська, Б.А. Шевченко*

### РІВНОКАНАЛЬНЕ БАГАТОКУТОВЕ ПРЕСУВАННЯ БАГАТОВОЛОКНИСТОГО НАДПРОВІДНОГО КОМПОЗИТУ

Розглянуто умови реалізації рівноканального багатокутового пресування (РКБКП) багатОВОЛОКНИСТОГО композиту, в мідній матриці якого міститься 210 волокон із сплаву NbTi. Приведено дані про вплив РКБКП на фізико-механічні властивості багатОВОЛОКНИСТОГО надпровідного дроту.

*V.A. Beloshenko, N.I. Matrosov, V.V. Chishko, V.P. Dyakonov, L.F. Sennikova, O.N. Mironova, E.A. Medvedskaya, B.A. Shevchenko*

### EQUAL-CHANNEL MULTIANGULAR PRESSING OF MULTIFIBRE SUPERCONDUCTING COMPOSITE

Conditions for realization of equal-channel multiangular pressing (ECMAP) of multifibre composite with 210 NbTi-alloy fibres in copper matrix have been considered. Data on

ECMAP effect on physical and mechanical properties of multifibre superconducting wire are given.

**Fig. 1.** Schematic of laboratory plant for ECMAP

**Fig. 2.** Dependence of pressure for multifibre composite pressing on value of accumulated deformation by ECMAP

**Fig. 3.** Dependence of HT50 alloy microhardness on value of defomation by ECMAP

**Fig. 4.** Microphotographs of multifibre wire cross-section: *a* – no ECMAP applied, *b* – ECMAP applied

**Fig. 5.** Dependences of critical-current density for multifibre wire on magnetic field value and thermal treatment: ■, □ – no TT for  $e_{\text{ECMAP}} = 9.84$  and 0, respectively; ●, ○ – TT, 375°C, 1 h for  $e_{\text{ECMAP}} = 9.84$  and 0, respectively

PACS: 61.72.Mm, 68.37.Lp

Н.Ф. Андриевская, В.С. Оковит, Т.Ю. Рудычева, М.П. Старолат,  
Г.Е. Сторожилов, М.А. Тихоновский, П.А. Хаймович, И.Н. Шаповал

### ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА НТ-50 ПРИ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

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

*Электронно-микроскопическим методом исследована эволюция субзеренной структуры сплава НТ-50 в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД) методом разнонаправленной деформации (РНД) осадка–выдавливании. Проведен статистический анализ изменений параметров структуры в зависимости от режимов ИПД. Происходящая в процессе деформации эволюция параметров структуры сопоставлена с изменениями механических свойств материала (предела прочности и микротвердости).*

#### Введение

В работах [1–3] показано, что РНД осадка–выдавливании, примененная дополнительно к известным способам изготовления сверхпроводников, приводит к повышению плотности критического тока  $J_c$ . Использование РНД в сочетании с последующей оптимальной обработкой позволило изготовить Nb–Ti-сверхпроводник с рекордным уровнем токонесущей способности  $\sim 4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  в поле 5 Т [4].

Высокие значения  $J_c$  можно получить, застопорив движение квантов магнитного потока. В Nb–Ti-сплаве это достигается за счет создания очень мелких, равномерно распределенных несверхпроводящих частиц – выпадений  $\alpha$ -Ti-фазы, выделяющихся при распаде пересыщенного  $\beta$ -твердого раствора [5]. Полнота и кинетика диффузионного распада  $\beta$ -фазы определяется различными факторами, одним из которых является величина пластической деформации. Используя комбинированный метод обработки давлением осадка–выдавливании, можно накопить необходимую степень пластической деформации путем многократной циклической обработки при сохранении исходного размера заготовки, а также провести ИПД на слитках практически любого размера [6,7].

Цель работы – анализ эволюции литой структуры сплава НТ-50 в процессе РНД осадка–выдавливании при различных температурах и установление структурных параметров и механических характеристик материала.

### Материалы и методы исследований

Сплав НТ-50 (Nb–48.5 wt.% Ti) был получен методом дуговой вакуумной плавки. Содержание основных примесей в сплаве, wt.%: C < 0.04, N < 0.03, O < 0.05, Fe < 0.06. РНД проводили на цилиндрических заготовках диаметром  $D = 20$  mm. Осадку–выдавливанию образцов осуществляли в контейнере  $D = 30$  mm при температурах 20, 400 и 600°C. Величина истинной деформации  $\epsilon$  за 1 цикл РНД составляла 1.6.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на фольгах поперечного сечения образцов после 1, 3, 5, 10 и 23 циклов РНД сплава на электронном микроскопе TESLA-613. Металлографические исследования выполняли на микроскопе ММР-4.

Параметры структуры – размеры зерен и субзерен, их однородность, относительную протяженность границ – вычисляли путем математической обработки металлографических и электронно-микроскопических снимков. Статистическую обработку проводили с использованием комбинированной функции плотности распределения (ФПР) по размерам, представляющей собой сумму гауссового и логнормального распределений. Как показано в [7], такая функция лучше аппроксимирует данные рассматриваемых экспериментов, чем составляющие ее функции, применяемые по отдельности:

$$f_{G+L}(x) = \frac{A}{\sigma_1 x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - m_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{B}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - m_2)^2}{2\sigma_2^2}\right),$$

где  $A, B, \sigma_1, \sigma_2, m_1, m_2$  – подгоночные параметры, а  $x$  – аргумент ФПР.

Измерение прочностных характеристик проводили при комнатной температуре на микроразрывной машине при скорости деформации  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 g.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходный сплав (рис. 1, таблица) характеризуется крупной и неоднородной зеренной структурой ( $d_{av} = 535 \text{ }\mu\text{m}$ , разброс зерен по размерам от 50 до 1375  $\mu\text{m}$ , коэффициент вариации размеров зерен  $k_v \sim 0.5$ ).

На начальных стадиях РНД зерна деформируются неоднородно в силу их разной ориентации к приложенной нагрузке. На рис. 2,а практически отсутствуют четкие линии течения. С увеличением числа циклов РНД в материале включается большинство систем скольжения, деформация зерен сопровождается изгибами и поворотами линий течения, их плотность и однородность повышаются (рис. 2,б). С ростом температуры обработки плотность линий течения также увеличивается, а их контрастность снижается, что свидетельствует о развитии диффузионных процессов переползания дислокаций.

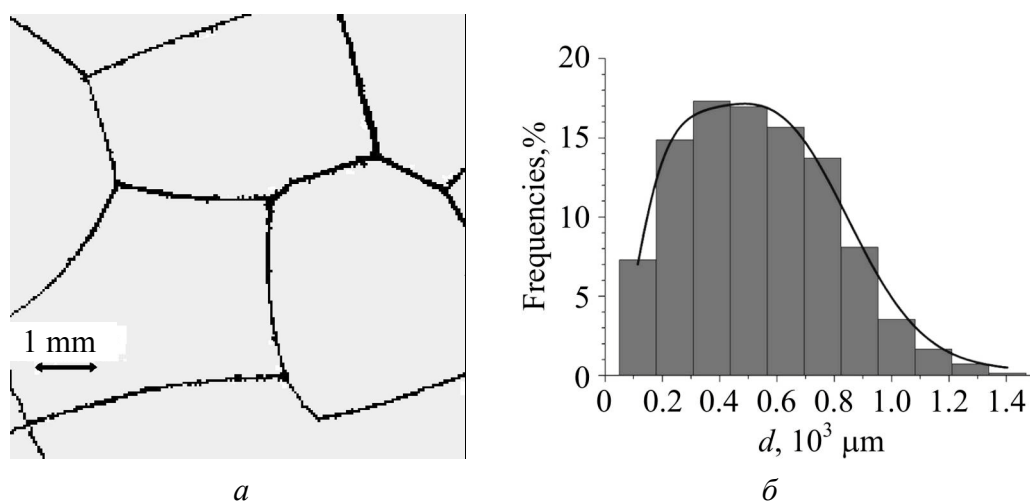


Рис. 1. Структура (а), гистограмма и оптимальная ФПР (б) зерен Nb–Ti-сплава

Таблица

Статистические параметры распределения размеров субзерен

Температура РНД, °С	Количество циклов РНД	Размеры субзерен, nm			Относительная протяженность границ, nm <sup>-1</sup>	Коэффициент вариации
		минимальный	максимальный	средний		
—	0	50·10 <sup>3</sup>	1375·10 <sup>3</sup>	535·10 <sup>3</sup>	—	0.50
20	3	12	513	226	0.0124	0.42
20	5	28	503	212	0.0145	0.36
20	10	26	633	287	0.0098	0.41
400	1	190	799	438	0.0068	0.40
400	3	61	720	233	0.0112	0.48
400	5	49	500	203	0.0133	0.37
400	10	74	411	177	0.0167	0.33
400	23	46	414	177	0.0158	0.35
600	3	132	844	370	0.0081	0.39
600	5	101	783	355	0.0079	0.39
600	10	12	771	347	0.0085	0.37
600	23	117	788	373	0.0066	0.39

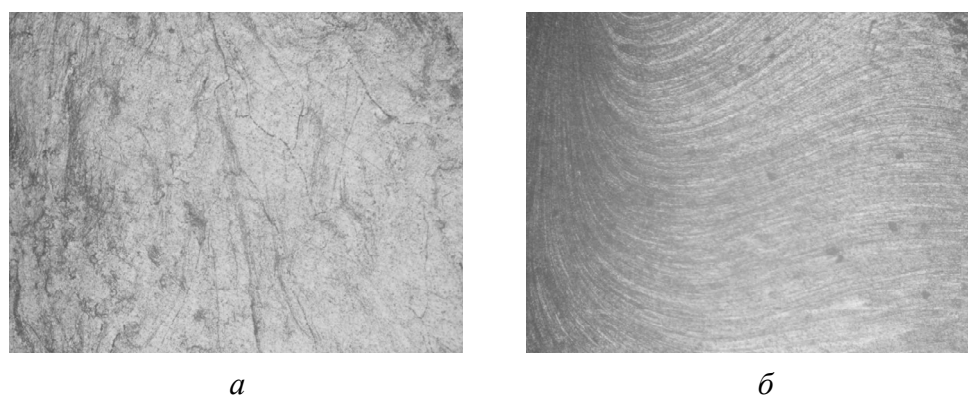
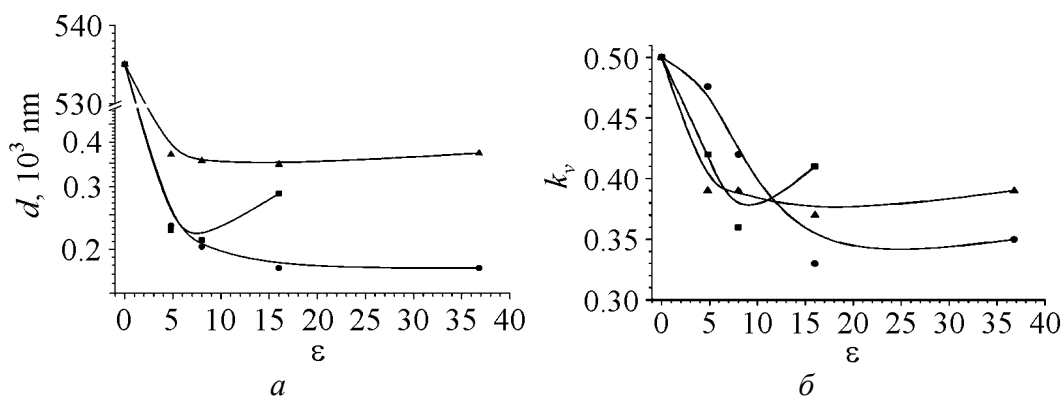


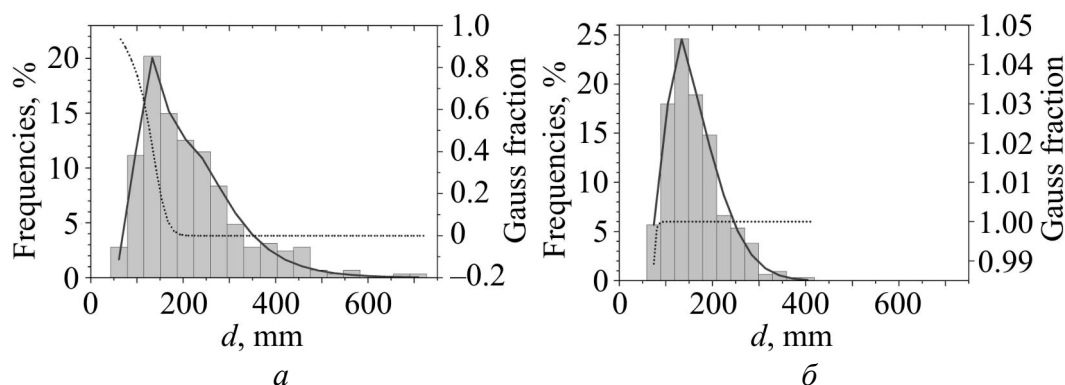
Рис. 2. Формирование линий течения в Nb–Ti-сплаве после 1- (а) и 10- (б) цикловой обработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  ( $\times 100$ )

Основные статистические характеристики субзеренной структуры образцов после проведенных РНД представлены в таблице. Наибольшее измельчение структуры происходит при деформации в двухфазной области при температуре 400°C (рис. 3,а). При этом наблюдается немонотонный характер уменьшения диаметра субзерен от степени деформации. С увеличением количества циклов РНД также уменьшается коэффициент вариации размеров субзерен (рис. 3,б) вплоть до уровня  $k_v = 0.33$ , характеризующего высокооднородное состояние. Некоторое повышение  $d$  и  $k_v$  субзерен в области деформаций  $\varepsilon \sim 16$  при 20°C, возможно, связано с процессами динамической рекристаллизации.

На рис. 4 для температуры 400°C показана эволюция ФПР субзерен при возрастании величины ИПД. Видно, что при малом количестве циклов (рис. 4,а) в построенной комбинированной ФПР основной вклад дает логнормальная компонента для всех размеров зерен, кроме области самых малых размеров. В то же время, как показывает рис. 4,б, при большем количестве циклов для всех размеров зерен превалирует компонента ФПР Гаусса.

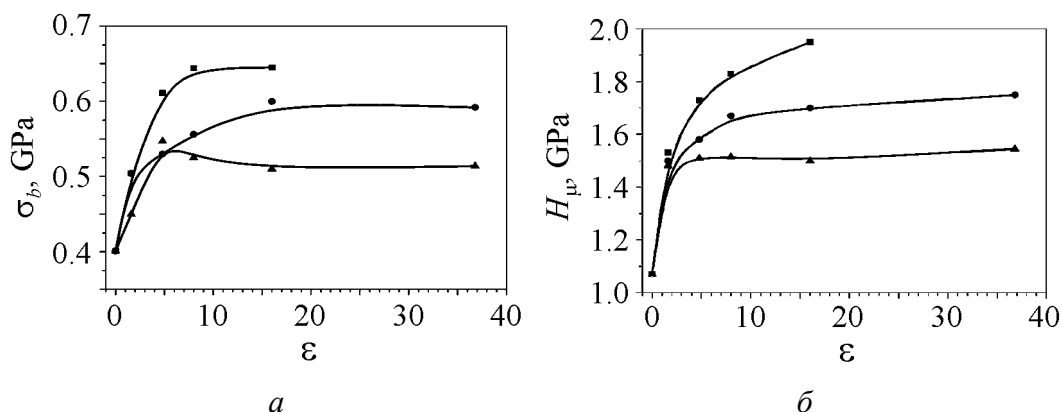


**Рис. 3.** Зависимость среднего эффективного диаметра субзерна (а) и коэффициента вариации размера субзерен (б) от величины деформации при температурах, °C: ■ – 20, ● – 400, ▲ – 600



**Рис. 4.** Эволюция ФПР субзерен при увеличении числа циклов РНД и доли гауссовой составляющей от размера субзерен: а – 3 цикла РНД,  $d_{av} = 233$  nm,  $k_v = 0.48$ ; б – 10 циклов,  $d_{av} = 177$  nm,  $k_v = 0.33$ ; ■ – гистограмма, — – подгоночная линия, ... – компонента Гаусса

Наибольший разброс размеров и высокое значение среднего диаметра субзерен показали образцы после деформирования в однофазной  $\beta$ -области при повышенной ( $600^\circ\text{C}$ ) температуре, а наименьшие – при РНД в двухфазном ( $\alpha + \beta$ )-состоянии при  $400^\circ\text{C}$ . Возможно, это связано с торможением процессов динамической рекристаллизации выпадающими частицами  $\alpha$ -титана.



**Рис. 5.** Характер изменения предела прочности (а) и микротвердости (б) сплава НТ-50 в зависимости от деформации при разных температурах,  $^\circ\text{C}$ : ■ –  $20$ , ● –  $400$ , ▲ –  $600$

В процессе ИПД предел прочности на растяжение  $\sigma_b$  и микротвердость  $H_\mu$  сплава НТ-50 растут, особенно быстро – на начальных стадиях РНД (рис. 5). При 1–3-цикловых обработках коэффициент упрочнения наибольший, потом он постепенно снижается и кривые прочности приобретают параболическую форму, причем уровень насыщения наступает раньше и ниже по абсолютной величине в сплаве, обработанном при более высокой температуре. Наибольший (в 1.5–2 раза) прирост  $\sigma_b$  и  $H_\mu$  наблюдается в сплаве, обработанном при  $T = 20^\circ\text{C}$ . При этом пластичность материала, характеризуемая относительным удлинением  $\delta$ , достаточно быстро снижается – приблизительно с 15–20% до 1–3%. По данным электронной микроскопии, при температурах обработки  $20$  и  $600^\circ\text{C}$  сплав НТ-50 является практически однофазным.

При обработке в ( $\alpha + \beta$ )-области ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) в Nb–Ti-сплаве проходит процесс диффузионного распада пересыщенного твердого раствора. Однако при малой длительности обработки (нагрев 1 h за 1 цикл) старение не приводит к заметному упрочнению сплава. Процессы отпуска превалируют при этом, и в результате механические характеристики сплава при теплой обработке становятся ниже, чем в случае деформации при комнатной температуре.

### Выводы

1. В сверхпроводящем литом сплаве НТ-50 в результате интенсивной пластической деформации методом РНД осадка–выдавливании при температурах  $20$ ,  $400$  и  $600^\circ\text{C}$  получена ультрадисперсная субзеренная структура.



2. По данным просвечивающей электронной микроскопии изучено распределение субзерен по размерам в зависимости от степени ИПД. Установлено, что в функции плотности распределения размеров при больших степенях деформации преобладает гауссовая составляющая. Наименьший ( $\approx 180$  nm) средний размер субзерен и наиболее однородное их распределение по размерам (коэффициент вариации  $k_v = 0.33$ ) достигнуты после 10 циклов РНД ( $\epsilon = 16$ ) при  $400^\circ\text{C}$ , т.е. при ИПД в температурной области распада пересыщенного твердого раствора.

3. Показано, что с увеличением степени ИПД прочностные характеристики сплава растут до насыщения, причем уровень этого насыщения повышается и смещается в сторону меньших значений истинной деформации при снижении температуры обработки.

1. О.В. Черный, Я.Д. Стародубов, О.И. Волчок, Г.Е. Сторожилов, Патент Украины № 42487А (2001).
2. O.V. Chernyi, G.E. Storozhilov, G.F. Tikhinskij, V.F. Gogulya, V.L. Mette, Yu.A. Gulyajkin, G.A. Gaintsev, A.K.-S. Tsoraev, L.D. Bogdanova, Yu.A. Belozyorov, *Cryogenics* **32**, 601 (1992).
3. O.V. Chernyi, G.E. Storozhilov, N.F. Andrievskaya, V.O. Ilicheva, Ya.D. Starodubov, O.I. Volchok, L.A. Chirkina, M.B. Lazareva, V.S. Okovit, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity* **15**, 3502 (2005).
4. O.V. Chernyi, N.F. Andrievskaya, V.O. Ilicheva, G.E. Storozhilov, P.J. Lee, A.A. Squitieri, *Adv. Cryog. Eng.* **B48**, 883 (2002).
5. P.J. Lee, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (New York) **21**, 75 (1999).
6. В.М. Ажажа, О.В. Черный, Г.Е. Сторожилов, Н.Ф. Андриевская, Т.Ю. Рудичева, *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* **14**, № 6, 136 (2004).
7. Г.Е. Сторожилов, И.Н. Шаповал, О.В. Черный, Н.Ф. Андриевская, *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»* **15**, № 1, 67 (2006).

Н.Ф. Андрієвська, В.С. Оковіт, Т.Ю. Рудичева, М.П. Старолат, Г.Е. Сторожилов, М.А. Тихоновський, П.А. Хаймович, І.Н. Шаповал

## ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВУ НТ-50 ПРИ ВЕЛИКИХ ПЛАСТИЧНИХ ДЕФОРМАЦІЯХ

Електронно-мікроскопічним методом досліджено еволюцію субзеренної структури сплаву НТ-50 в процесі інтенсивної пластичної деформації (ІПД) методом різноспрямованої деформації (РСД) осада-витискування. Проведено статистичний аналіз змін параметрів структури залежно від режимів ІПД. Еволюція параметрів структури, яка відбувається в процесі деформації, зіставлена зі змінами механічних властивостей матеріалу (границі міцності і мікротвердості).

*N.F. Andrievskaya, V.S. Okovit, T.Yu. Rudycheva, M.P. Starolat, G.E. Storozhilov, M.A. Tikhonovsky, P.A. Khaimovich, I.N. Shapoval*

## EVOLUTION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALLOY NT-50 DURING SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Evolution of the superconducting NT-50 alloy subgrain structure during severe plastic deformation (SPD) by the scheme of differently directed deformation upsetting–extrusion has been investigated using electron microscope method. The statistical analysis of structure parameters changes as a function of SPD regimes has been performed. Evolution of the structure parameters during deformation process was compared to changes of the material mechanical properties (ultimate strength and microhardness).

**Fig. 1.** Nb–Ti alloy structure (*a*), histogram and optimum PDF of grains (*b*)

**Fig. 2.** The formation of plastic flow lines in Nb–Ti alloy after 1- (*a*) and 10- (*b*) upsetting–extrusion cycles at  $T = 400^\circ\text{C}$  ( $\times 100$ )

**Fig. 3.** Dependence of average effective subgrain diameter (*a*) and size variation factor (*b*) versus value of deformation for the temperatures,  $^\circ\text{C}$ : ■ – 20, ● – 400, ▲ – 600

**Fig. 4.** Evolution of sub-grains PDF at increasing number of deformation cycles and fraction of Gauss component versus size of sub-grains: *a* – 3 cycles of upsetting–extrusion,  $d_{\text{av}} = 233 \text{ nm}$ ,  $k_v = 0.48$ ; *b* – 10 cycles,  $d_{\text{av}} = 177 \text{ nm}$ ,  $k_v = 0.33$ ; ■ – histogram, — – fitting line, ... – Gauss fraction

**Fig. 5.** The change of ultimate strength (*a*) and microhardness (*b*) of NT-50 alloy versus deformation at different temperatures,  $^\circ\text{C}$ : ■ – 20, ● – 400, ▲ – 600

PACS: 61.72.-y

М.О. Цисар, Р.С. Шмигера

## ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ШАРУ НА ШОРСТКІСТЬ ПОВЕРХНІ

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна

*Проведено дослідження впливу виникаючого функціонального шару на монокристалі вольфраму на фізико-механічні властивості його поверхні на наномасштабному рівні. Показано, що функціональний шар, що виникає за п'ять днів, має більш гладку поверхню та більш високі фізико-механічні властивості, ніж сам монокристал вольфраму.*

Нами було проведено серію випробувань на поверхні монокристалу вольфраму. Ціль випробувань – підтвердити факт згладжування поверхні монокристалу та підвищення фізико-механічних властивостей за рахунок виникнення функціонального шару. Зразок був попередньо оброблений, з його поверхні видалено функціональний шар методом хімічного травлення (в водному розчині NaOH). Випробування проводились на сканівному тунельному мікроскопі з алмазним вістрям, що розроблялось в Інституті надтвердих матеріалів, та нанотвердомері Nano Indenter II (MTS Systems, США). Серія експериментів представляла собою багатократне сканування однієї і тої самої поверхні.

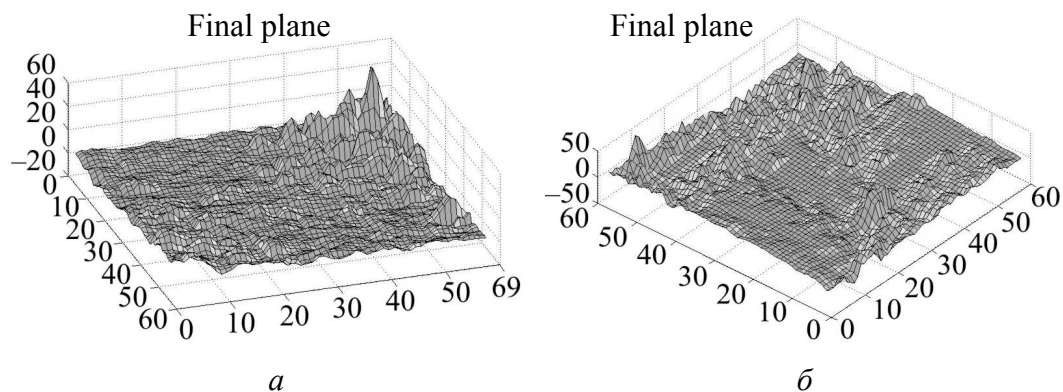
З літератури відомо, що для більшості випадків функціональний шар на поверхні зразка виникає через 24 години на відкритому повітрі [1,2], після цього він продовжує наростати, проте цей процес уповільнюється. Нами було обрано витримку в 5 діб, таким чином ми могли із впевненістю стверджувати, що функціональний шар існує.

### Опис експериментальних результатів

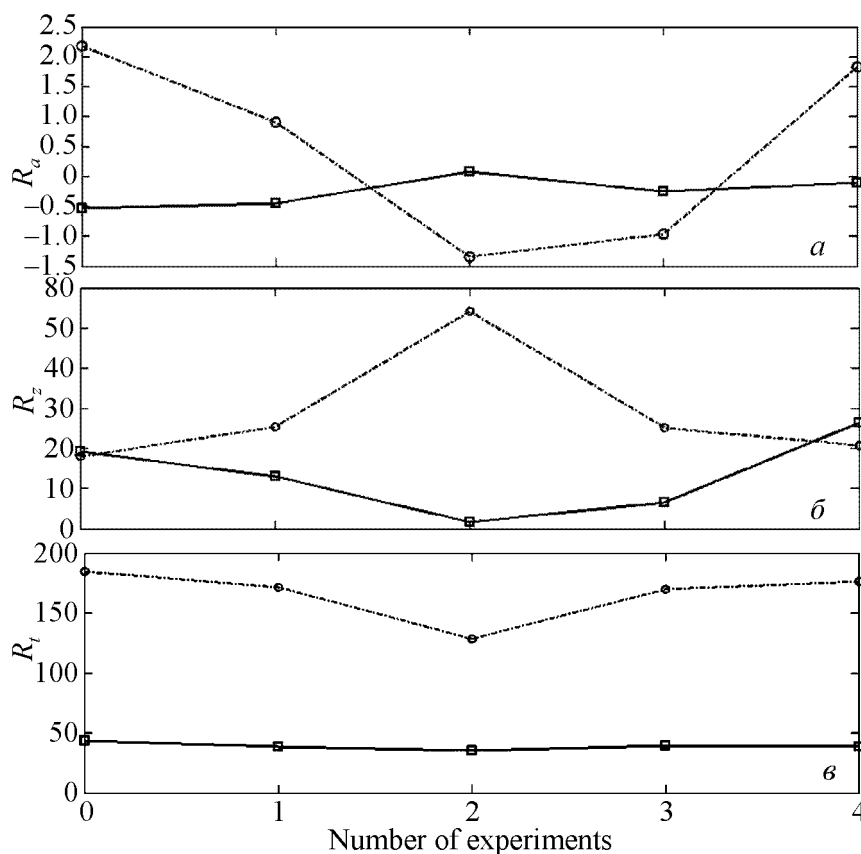
Звернемо увагу на те, що на трьохвимірних зображеннях поверхні монокристалу вольфраму без функціонального шару (рис. 1,а) ми бачимо відносно пологий рельєф з характерними сплесками. Їх можна охарактеризувати як машинну похибку або домішки на поверхні. У випадку, коли на поверхні зразка є функціональний шар, структура стає блочною або навіть повністю плоскою (рис. 1,б). Однак шорсткість в даному випадку нижче, навіть судячи з зображень.

Експериментально було показано зниження шорсткості для поверхні з функціональним шаром порівняно з поверхнею, на котрій він відсутній (рис. 2).

В якості оціночних параметрів шорсткості були обрані  $R_t$ ,  $R_z$  та  $R_a$  у зв'язку з тим, що вони безпосередньо характеризують висоти профілю (концентратори напружень) по максимальній висоті, по десяти точках і по всіх точках поверхні.



**Рис. 1.** Трьохвимірне СТМ-зображення поверхні вольфраму: *a* – без функціонального шару, розмір кадру  $60 \times 60$  nm; *б* – з функціональним шаром, блочна структура, розмір кадру  $60 \times 60$  nm



**Рис. 2.** Графіки середньої арифметичної шорсткості (*a*), середньої шорсткості по десяти точках (*б*) та розмаху висот (*в*): --○-- – поверхня монокристалу вольфраму без функціонального шару, —□— – поверхня вольфраму з функціональним шаром

Всі графіки було побудовано на базі п'яти точок відповідно до циклів випробувань. Кожна точка відповідає середньому значенню шорсткості для циклу. Так, на графіку рис. 2 показано зміну  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ ; для цих величин спостерігається двократне зменшення значення у випадку поверхні без функціонального шару.

Максимальні напруження зсуву в зоні відбитку після проходження пружної зони сягають 9.6 GPa. Наявність функціонального шару підвищує границю текучості, згідно з діаграмою навантаження вона збільшується до 23 GPa. Основною причиною зростання границі текучості є зменшення ефективності локальних концентраторів напружень [3] (зменшення шорсткості поверхні) в зоні контакту внаслідок формування функціонального шару.

### Висновки

На основі експериментальних даних ми можемо зробити висновки, що гіпотеза про вирівнювання поверхні завдяки виникненню на ній функціонального шару (5–10 nm) підтверджується. Встановлене різке зростання величини критичного навантаження в зразку з функціональним шаром в порівнянні з тим самим зразком після хімічного травлення.

1. В.К. Неволін, Физические основы туннельно-зондовой микроскопии. Учебник для ВТУЗов, Москва (2000).
2. Б.А. Гурович, Тезисы докладов конференции СИН-нано (2008).
3. Ю.В. Мильман, Б.А. Галанов, С.И. Чугунова, Характеристика пластичности, получаемая при измерении твердости, Наукова думка, Киев (1992).

*M.O. Tsisar, R.S. Shmygera*

### INFLUENCE OF FUNCTIONAL LAYER ON SURFACE ROUGHNESS

Influence of tungsten monocrystal functional layer on surface physical and mechanical properties at a nanoscale level has been studied. It was shown that functional layer that grows in five days has more smooth surface and higher physical and mechanical properties than the tungsten monocrystal itself.

**Fig. 1.** Three-dimensional STM image of tungsten surface: *a* – without a functional layer, size 60 × 60 nm; *b* – with a functional layer, sectional structure, size 60 × 60 nm

**Fig. 2.** Average roughness diagram (*a*), ten point height roughness (*b*) and peak to peak value (*c*): --○-- – surface of tungsten monocrystal without a functional layer, —□— – surface of tungsten with a functional layer

PACS: 81.20.Sh

Г.С. Баронин<sup>1</sup>, А.М. Столин<sup>2</sup>, Д.В. Пугачев<sup>1</sup>, Д.О. Завражин<sup>1</sup>,  
Д.Е. Кобзев<sup>1</sup>, Ю.О. Козлукова<sup>1</sup>, А.К. Разинин<sup>1</sup>

МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И СТРУКТУРНО-  
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
ЖИДКО- И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет  
ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН  
Институтский проезд, 6, г. Черноголовка, Московская область, Россия  
E-mail: profnoctt@mail.tstu.ru

*Путем сравнительного изучения молекулярно-релаксационных, структурных и физико-механических характеристик композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученных жидкофазной (ЖФЭ) и твердофазной (ТФЭ) экструзией, выявлены закономерности формирования молекулярно-топологического строения и свойств аморфно-кристаллического полимера псевдосетчатого строения в результате переработки в твердой фазе. Экспериментальные результаты объяснены с позиций научных представлений, полученных вследствие анализа данных термомеханической спектроскопии (ТМС), рентгеноструктурного анализа и других методов изучения технологического процесса ТФЭ СВМПЭ-композитов.*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет уникальные физико-химические свойства и находит разнообразное применение в качестве конструкционного материала, обладающего исключительно высокими прочностными характеристиками, повышенной ударо- и износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой морозостойкостью и рядом других физико-механических характеристик. Широкому применению СВМПЭ с молекулярной массой свыше 1000.000 препятствует трудность его переработки вследствие высокой вязкости расплава. Материал не переходит в вязкотекучее состояние даже при температуре выше точки плавления его кристаллической фазы, а остается деформационно-упругим. Основным методом переработки СВМПЭ в настоящее время является горячее прессование, которое отличается длительным технологическим циклом и высокой энергоемкостью.

Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями в области получения и переработки СВМПЭ в изделия. Интенсивно развивается и рынок продукции из этого материала.

Твердофазные технологии переработки полимеров в изделия, основанные на развитии пластической деформации материала в условиях высокого гидростатического давления, являются технологиями будущего, так как относятся к энергосберегающим [1]. Возможность использования этих технологий для переработки СВМПЭ и композиционных материалов на его основе (в том числе нанокомпозитов) позволяет устранить недостатки существующей жидкофазной технологии (ЖФТ). Переработка таких полимерных систем воздействием давления в твердой фазе требует новых технологических подходов и глубоких исследований структуры материала и особенностей нового технологического процесса [2]. Настоящая работа посвящена изучению особенностей структуры, молекулярно-релаксационных и структурно-механических характеристик СВМПЭ-композитов, полученных способами ЖФЭ и ТФЭ. В качестве модифицирующих СВМПЭ-добавок использовали диборид ( $TiB_2$ ) и карбид ( $TiC$ ) титана – продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-технология, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка).

Для изучения молекулярно-топологического строения, релаксационных и структурных характеристик композитов на основе СВМПЭ, полученных методами ТФЭ и ЖФТ, в работе использовали ТМС, разработанную в Институте проблем химической физики РАН [3,4].

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в режиме на отражение в разных диапазонах углов дифракции в  $Cu K_\alpha$ -излучении, монохроматизированном  $Ni$ -фильтром. Для устранения вертикальной расходимости применяли щель Соллера с расходимостью  $1.5^\circ$ . В ряде случаев использовали модернизированную коллимацию, позволяющую освободить дифракционный спектр от «паразитного» излучения, особенно в малоугловой области спектра.

Смешение модифицирующих веществ  $TiC$  и  $TiB_2$  с порошкообразным СВМПЭ проводили в шаровой мельнице в течение 1 h. Частота вращения барабана 115 rev/min. После перемешивания композиций их таблетировали при давлении 100 МПа. Дальнейшую монолитизацию СВМПЭ методом горячего прессования проводили на экспериментальном гидравлическом прессе усилием 12 tf при температуре пресс-формы  $220^\circ C$ . Последующее охлаждение материала осуществляли до комнатной температуры в течение 2 h при давлении 200 МПа.

Экспериментальные исследования особенностей ТФЭ СВМПЭ-композитов проводили на экспериментальной установке с ячейкой высокого давления, разработанной в Тамбовском государственном техническом университете [1], а также в лаборатории пластического деформирования ИСМАН РАН (г. Черноголовка), на машине «Инстрон» при различных скоростях выдавливания в диапазоне  $v = 2\text{--}200\text{ mm/min}$ .

Прочностные свойства в условиях напряжения среза образцов СВМПЭ, полученных ЖФТ и ТФЭ, оценивали на разрывной машине с использованием специального приспособления типа «вилка» при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 mm/min.

Испытания на микротвердость проводили на отечественном приборе ПМТ-3. Нагружение осуществляли грузами в 0.01 и 0.1 kgf. Перед испытанием на образцы напыляли тонкий слой алюминия. Измеряли длину диагонали отпечатка и подсчитывали величину твердости  $H_\mu$  как отношение нагрузки к площади отпечатка:

$$H_\mu = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1.854}{d^2},$$

где  $\alpha$  – угол при вершине между противолежащими гранями четырехгранной с квадратным основанием пирамиды,  $\alpha = 136^\circ$ ;  $P$  – нагрузка, kgf;  $d$  – длина диагонали, mm.

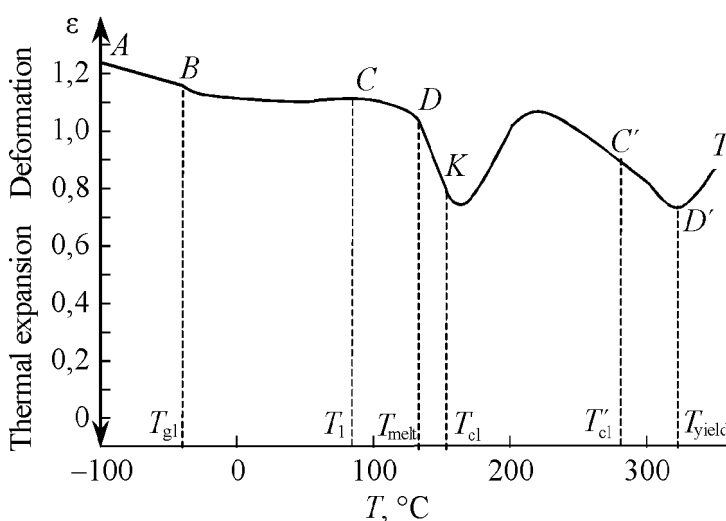
В основе ТМС-метода лежат два фундаментальных положения, характеризующих поведение макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле. Первое положение – сегментальная релаксация макромолекул начинается и заканчивается строго в соответствии с закономерностями Вильямса–Ландела–Ферри и Каргина–Слонимского [5,6]. Оно предполагает их последовательный в порядке увеличения молекулярной массы полимергомологов переход в режим молекулярного течения.

Второе положение заключается в том, что в момент достижения полимергомологом температуры текучести в нагруженном полимере за счет распада физической сетки и скачкообразного снижения модуля материала происходит деформационный скачок, пропорциональный весовой доле этих гомологов в полимере [4].

В настоящей работе анализ термомеханических испытаний СВМПЭ-композиций показан на примере полимерной системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>.

Термомеханическая кривая (ТМК) полимерной композиции СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub> типична для топологически полиблочного полимера псевдосетчатого строения его матричного аморфного блока (рис. 1).

Сегментальная релаксация межузловых цепей в псевдосетке аморфного блока начинается при  $T_{gl} = -37^\circ\text{C}$  (т. *B* на ТМК) и заканчивается при  $T_l = 81^\circ\text{C}$



**Рис. 1.** Термомеханическая кривая для системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученной ЖФТ при  $T = 220^\circ\text{C}$ . Направление испытания  $\perp$  направлению прессования



(т. С). Их молекулярная масса рассчитывается из анализа ТМК (кривая ВС). Среднечисленная  $M_{av.n}$  и средневесовая  $M_{av.w}$  молекулярные массы межузловых цепей составляют:  $M_{av.n} = 173800$  и  $M_{av.w} = 263100$ . Коэффициент полидисперсности  $K = 1.51$ , их весовая доля  $\varphi_a = 0.30$ .

Узлами разветвления аморфного блока являются кристаллиты СВМПЭ с температурой начала плавления  $T_{melt}$  (т. D на ТМК), коэффициентом теплового расширения  $\alpha_i = 166.7 \cdot 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ , молекулярной массой закристаллизованных фрагментов  $M_i = 12600$  и их весовой долей  $\varphi_i = 0.07$  (таблица).

Таблица

**Молекулярно-топологическое строение образцов системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученных по жидко- и твердофазной технологиям ( $\lambda_{extr} = 2.07$ ), по данным ТМС**

Характеристики СВМПЭ + 1 mass fr. TiB <sub>2</sub>	Скорость выдавливания СВМПЭ-композиата, mm/min					
	0 (ЖФТ)		5 (ТФЭ)		100 (ТФЭ)	
	(  )	(⊥)	(  )	(⊥)	(  )	(⊥)
Аморфный блок-матрица псевдосетчатого строения						
$T_{gl}, ^\circ\text{C}$	-37	-40	-25	-32	-22	-38
$\alpha \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	14.7	15.3	7.62	12.3	4.52	12.1
	33.3	52.4	33.6	71.4	23.3	37.0
$V_f$	0.132	0.259	0.193	0.427	0.141	0.176
$M_{av.n} \cdot 10^{-3}$	173.8	128.2	593.5	143.0	337.2	270.9
$M_{av.w} \cdot 10^{-3}$	263.1	207.9	928.7	202.7	500.5	380.8
$K$	1.51	1.62	1.57	1.42	1.49	1.41
$\varphi_a$	0.30	0.25	0.59	0.18	0.21	0.24
Кристаллические блоки-узлы разветвления псевдосетки						
$T_{melt}, ^\circ\text{C}$	111	120	133–146	54–121	107, 122, 138	59, 74, 116
$\alpha_i \cdot 10^5, \text{deg}^{-1}$	166.7	142.9	457–48.3	178–222	202, 758, 187	78, 190, 433
$M_i \cdot 10^{-3}$	12.6	20.0	5.0–10.0	3162–3.6	2.5, 7.9, 12.6	6.3, 631, 5.6
$\varphi_i$	0.07	0.04	0.08–0.03	0.14–0.08	0.05, 0.12, 0.02	0.02, 0.08, 0.07
Кластерный блок псевдосетчатого строения						
$T_{cl}, ^\circ\text{C}$	130	141	163	133	157	130
$M_{av.n(cl)} \cdot 10^{-3}$	559.7	779.3	215.8	1109.8	1985.1	1652.5
$M_{av.w(cl)} \cdot 10^{-3}$	860.0	1167.5	310.2	1649.7	3071.3	2591.6
$K$	1.57	1.50	1.44	1.49	1.55	1.57
$\varphi_{cl}$	0.46	0.62	0.22	0.50	0.52	0.58
Кластерный блок-узел разветвления псевдосетки						
$T'_{cl}, ^\circ\text{C}$	278	288	296	300	307	295
$M'_{cl} \cdot 10^{-3}$	501.2	125.9	501.2	125.9	125.9	10.0
$\varphi'_{cl}$	0.17	0.09	0.08	0.10	0.08	0.01
$T_{yld}, ^\circ\text{C}$	327	321	336	334	340	312
Усредненная по блокам масса СВМПЭ						
$M_w \cdot 10^{-3}$	560.6	788.0	657.0	1316.7	1713.6	1645.6

Другим типом узлов являются полиассоциативные структуры – кластеры. В композиции СВМПЭ + 1 mass fr.  $\text{TiB}_2$  обнаружено два типа таких структур – низкотемпературный кластерный блок псевдосетчатого строения и высокотемпературный кластерный блок.

При температуре  $T_{cl} = 130^\circ\text{C}$  в т. К на ТМК СВМПЭ начинается сегментальная релаксация межузловых цепей в сетке низкотемпературного блока. Их среднечисленная и средневесовая молекулярные массы составляют:  $M_{av.n(cl)} = 559700$  и  $M_{av.w(cl)} = 860000$ , коэффициент полидисперсности  $K = 1.57$ , весовая доля  $\phi_{cl} = 0.46$ .

Узлами разветвления в псевдосетке высокотемпературного кластерного блока являются аморфные полиассоциаты из более упорядоченных фрагментов макромолекул СВМПЭ – скорее всего на поверхности частиц  $\text{TiB}_2$ . Их сегментальная релаксация начинается при температуре  $T'_{cl} = 278^\circ\text{C}$  (т. С') и заканчивается началом молекулярного течения при  $T_{yield} = 327^\circ\text{C}$ . Молекулярная масса этих цепей  $M'_{cl} = 501200$  и весовая доля  $\phi'_{cl} = 0.17$ .

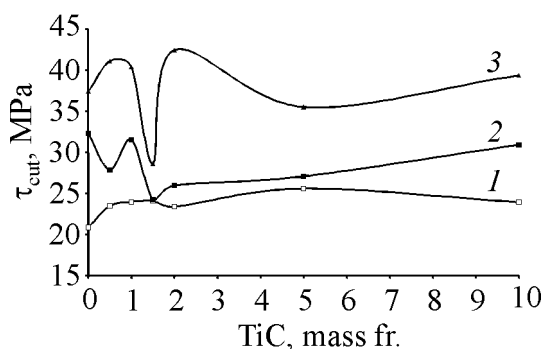
В таблице через  $V_f$  обозначен относительный свободный объем полимера;  $\lambda_{extr}$  – экструзионное отношение или степень деформации в режиме ТФЭ СВМПЭ-композита.

С целью получения информации о возможном протекании при традиционной технологии переработки СВМПЭ изотропных-анизотропных превращений топологической структуры, связанных с ориентацией продольной оси кристаллитов вдоль потока его расплава и фиксации ее после охлаждения, проведен анализ полимера при взаимно перпендикулярной ориентации векторов термомеханического нагружения и горячего прессования.

При анализе полученных экспериментальных данных установлено, что полимерный композит СВМПЭ + 1 mass fr.  $\text{TiB}_2$  в процессе переработки через стадию расплава лишь незначительно (не более 10%) изменяет свою степень изотропности.

Результаты термомеханического анализа системы СВМПЭ + 1 mass fr.  $\text{TiB}_2$  после ТФЭ при скоростях 5 и 100 mm/min представлены в таблице. В случае ТФЭ при 5 mm/min, в отличие от ЖФТ, в полимере при соосной ориентации векторов обнаружена кристаллическая структура двух модификаций, различающихся температурой начала плавления, скоростью этого процесса и весовой долей цепей, составляющих каждую из модификаций.

Общий анализ полимерной системы при взаимно перпендикулярной ориентации векторов показал, что существенные изменения произошли в количественном содержании межузловых цепей матричного аморфного блока, явившегося результатом массопереноса части этих цепей в структуру более жесткоцепных блоков в процессе ТФЭ, т.е. в кластерный блок псевдосетчатого строения. При этом содержание высокотемпературного кластерного блока сохраняется неизменным, как и при ЖФТ. Можно предположить, что последние структурные изменения являются результатом участия малых



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости прочности в условиях среза  $\tau_{\text{cut}}$  системы СВМПЭ + TiC, полученной ЖФТ (1) и ТФЭ при  $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ ,  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$  (2) и  $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$  (3)

количеств модифицирующих частиц  $\text{TiB}_2$  в формировании структуры полимерного композита СВМПЭ +  $\text{TiB}_2$  в режиме ТФЭ. Термомеханический анализ полимерной системы СВМПЭ +  $\text{TiB}_2$ , полученной ТФЭ, показал, что данная технология приводит к существенному нарушению изотропного топологического строения композита и переходу к резкой анизотропии материала, прошедшего обработку давлением в твердой фазе. Термомеханический анализ композита

СВМПЭ + 1 mass fr.  $\text{TiB}_2$  после ТФЭ при скорости 100 mm/min свидетельствует, что в этом случае формируется структура полимера с тремя кристаллическими модификациями в качестве узлов разветвления.

При оценке физико-механических показателей в условиях напряжений среза образцов СВМПЭ-композитов после ТФЭ по сравнению с образцами, полученными ЖФТ, обнаружено повышение (в 1.5–2 раза) прочностных характеристик материала в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ, которое связано с изменением молекулярно-топологической структуры и структурных характеристик СВМПЭ после обработки в твердой фазе (рис. 2).

Разброс значений напряжений среза на рис. 2 составляет не более 5%.

Важным технологическим параметром, наряду со скоростью приложения нагрузки, является температура переработки материала в твердой фазе, в случае ТФЭ –  $T_{\text{extr}}$ . В работе [7] оптимальная температура переработки в твердой фазе полимеров находится из соотношения Бойера [8]:

– для аморфно-кристаллических полимеров

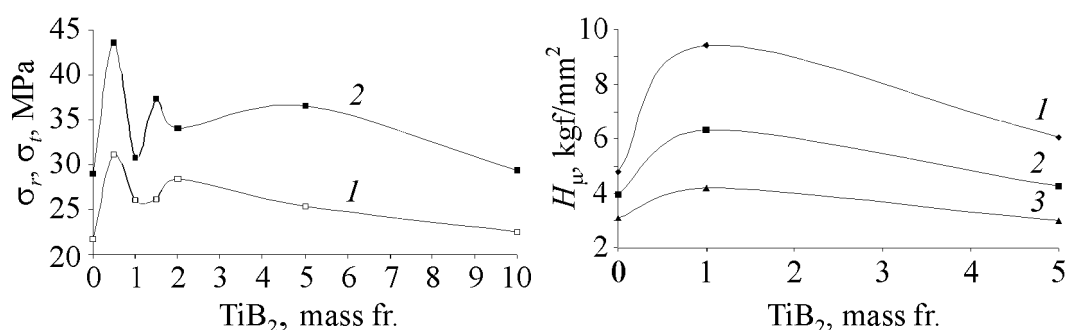
$$T_{\text{extr}} = (0.75 \pm 0.15)T_{\text{melt}};$$

– для стеклообразных полимеров

$$T_{\text{extr}} = (0.75 \pm 0.15)T_{\text{gl}}.$$

Из полученных экспериментальных данных следует, что наибольшее повышение прочности в условиях среза наблюдается после ТФЭ при оптимальной  $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$  по сравнению с ТФЭ при  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$ . Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процессы трансформации структуры и ориентационной кристаллизации СВМПЭ при ТФЭ протекают наиболее эффективно и на большую глубину при  $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$ .

При сравнении концентрационных зависимостей степени кристалличности и прочностных характеристик в условиях напряжений среза полимерных систем СВМПЭ + TiC и СВМПЭ +  $\text{TiB}_2$  отмечены экстремумы.

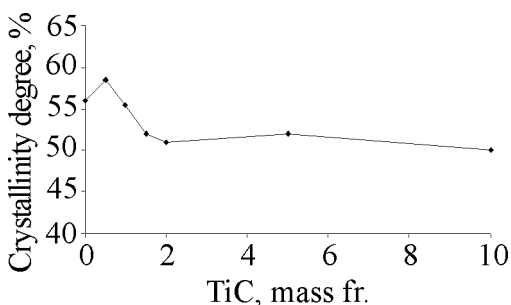


**Рис. 3.** Концентрационные зависимости пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения для образцов системы СВМПЭ +  $TiB_2$ , полученных горячим прессованием: 1 –  $\sigma_t$ , 2 –  $\sigma_r$

**Рис. 4.** Концентрационные зависимости микротвердости полимерной системы СВМПЭ +  $TiB_2$  при времени нагружения 10 (1), 30 (2) и 60 (3) s, нагрузка 10 g

Аналогичные зависимости найдены при определении пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения и величин микротвердости для полимерных систем, полученных ЖФТ. Отмечено существенное влияние малых добавок  $TiC$  и  $TiB_2$  на физико-механические свойства композитов (рис. 3, 4). Разброс значений величин микротвердости, пределов прочности и текучести в условиях одноосного растяжения на этих рисунках составляет не более 5%.

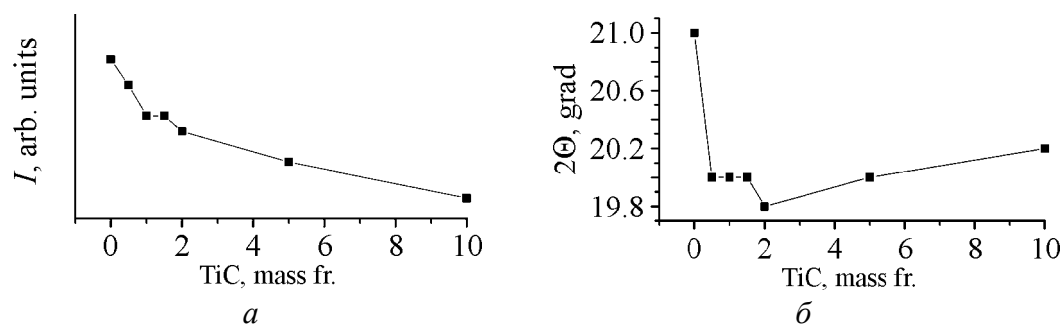
Рентгеноструктурный анализ образцов полимерной системы на основе СВМПЭ с различным содержанием  $TiB_2$  и  $TiC$  показал, что введение небольшого количества добавок отражается в основном на параметрах аморфной фазы полимерной системы и в меньшей степени – на кристаллической фазе полимерного композита, полученного ЖФТ (рис. 5 и 6). Как свидетельствует угловое положение аморфного гало, уже небольшое содержание добавок  $TiC$  и  $TiB_2$  увеличивает среднее межмолекулярное расстояние в некристаллической фазе на 0.02 nm, что на порядок выше соответствующих изменений в кристаллической фазе. При этом полуширина диффузного максимума также реагирует на вводимые добавки  $TiC$  и  $TiB_2$ . Увеличивается



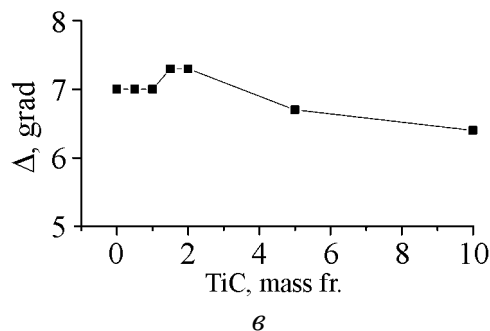
**Рис. 5.** Концентрационные зависимости степени кристалличности для системы СВМПЭ +  $TiC$

полуширина аморфного гало при малом (до 2%) содержании  $TiC$  и  $TiB_2$ , что говорит о большем возрастании неоднородности аморфной фазы. Степень упорядоченности аморфной компоненты полимерной системы уменьшается ввиду непосредственного влияния вводимых добавок модификатора.

Анализ показал, что при увеличении содержания вводимых добавок  $TiB_2$  и  $TiC$  происходит экстремальное



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности (а), углового положения (б), полуширины (в) аморфного гало от содержания TiC для системы СВМПЭ + TiC



**Рис. 7.** Диаграммы изменения степени кристалличности композита СВМПЭ + + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, полученного ЖФТ (1) и ТФЭ при скорости приложения нагрузки 5 mm/min (2) и 50 mm/min (3). Степень деформирования  $\lambda_{extr} = 2.7$ ,  $T_{extr} = 22^\circ\text{C}$

изменение степени кристалличности композитов, причем влияние добавок ощущается, уже начиная с 0.5 mass fr. (см. рис. 5). Рентгеноструктурный анализ системы СВМПЭ + 1 mass fr. TiB<sub>2</sub>, прошедшей ТФЭ, свидетельствует об увеличении степени кристалличности на 20% в зависимости от скорости приложения нагрузки по сравнению с ЖФТ (рис. 7).

## Выводы

1. Методом ТМС проведено сравнительное исследование молекулярно-топологического строения СВМПЭ-композита после ЖФТ и ТФЭ с различной скоростью приложения нагрузки на материал в режиме капиллярной твердофазной экструзии. В обоих способах переработки в материале обнаружена топологически трехблочная аморфно-кристаллическая структура псевдосетчатого строения. В каждом блоке определены их молекулярно-релаксационные и структурные характеристики.

2. В процессе ТФЭ обеспечивается анизотропная структура полимера в сравнении с ЖФТ, в результате которой формируется изотропная структура. Установлено, что в исследуемой полимерной системе в результате ТФЭ при 5 и 100 mm/min высокое давление инициирует дробление кристаллической

фазы на модификации с меньшей степенью кристалличности и величиной весовой доли, а также массоперенос цепей из одного топологического блока в другой при изменении температуры плавления и плотности упаковки цепей в отдельных блоках.

3. С позиций методов ТМС и рентгеноструктурного анализа объясняются структурно-механические свойства СВМПЭ-композита после ЖФТ и ТФЭ. Существенное влияние малых добавок TiC и TiB<sub>2</sub> на показатели прочности и микротвердости материала связано как с экстремальным изменением степени кристалличности полимерной системы, так и со структурными изменениями аморфной фазы полимерного композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» 2006–2010 гг. (коды проекта: РНП 2.2.1.1.5355; РНП 2.2.1.1.5207) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) на 2007–2010 гг. (НОЦ-019 «Твердофазные технологии»).

1. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько, Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы, Машиностроение, Москва (2002).
2. К.В. Шапкин, Дисс. ... канд. техн. наук, Тамбов (2008).
3. Т.Ф. Иржак, С.Е. Варюхин, Ю.А. Ольхов, СМ. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A39**, 671 (1997).
4. Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, В.И. Иржак, Высокомолекулярные соединения **A38**, 849 (1996).
5. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
6. M.Z. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Chem. Phys. **77**, 3701 (1962).
7. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, П.С. Беляев, Переработка полимеров в твердой фазе: Учебное пособие, Тамб. гос. техн. ун-т, Тамбов (2005).
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах, А.Я. Малкина (ред.), Мир, Москва (1968).

Г.С. Баронін, О.М. Столін, Д.В. Пугачов, Д.О. Завражін, Д.Є. Кобзев, Ю.О. Козлукова, О.К. Разінін

#### МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦІЙНІ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НАДВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ, ОТРИМАНИХ РІДКО- І ТВЕРДОФАЗНОЮ ЕКСТРУЗІЄЮ

На основі порівняльного вивчення молекулярно-релаксацийних, структурних і фізико-механічних характеристик композитів на основі надвисокомолекулярного

поліетилену (НВМПЕ), отриманих рідкофазною (РФЕ) і твердофазною (ТФЕ) екструзією, виявлено закономірності формування молекулярно-топологічної будови і властивостей аморфно-кристалічного полімеру псевдосітчастої будови в результаті переробки в твердій фазі. Експериментальні результати пояснено з позицій наукових уявлень, отриманих в результаті аналізу даних термомеханічної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та інших методів вивчення технологічного процесу ТФЕ НВМПЕ-композитів.

*G.S. Baronin, A.M. Stolin, D.V. Pugachev, D.O. Zavrazhin, D.E. Kobzev,  
Yu.O. Kozlukova, A.K. Razinin*

# MOLECULAR-RELAXATION AND STRUCTURE-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON ULTRAHIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE PRODUCED BY LIQUID- AND SOLID-PHASE EXTRUSION

On the basis of comparative analysis of molecular-relaxation, structural and physical-mechanical properties of polymer composites based on ultrahigh-molecular weight polyethylene (UHMWPE), produced by liquid-phase (LPE) and solid-phase (SPE) extrusion, the common regularities of formation of molecular-topological structure and properties of an amorphous-crystalline polymer of pseudo-mesh structure as a result of its processing in solid phase have been revealed. The obtained experimental results are explained in view of thermomechanical spectroscopy (TMS), X-ray analysis and other methods of UHMWPE SPE technological process.

**Fig. 1.** Thermomechanical curve for the system SPE + mass fr. of  $\text{TiB}_2$  produced by hot pressing at  $T = 220^\circ\text{C}$ . The direction of testing is perpendicular ( $\perp$ ) to the direction of molding

**Fig. 2.** Concentration dependences of hardness for a cut  $\tau_{\text{cut}}$  of the system of UHMWPE +  $\text{TiC}$ , produced by hot pressing (1) and SPE at  $\lambda_{\text{extr}} = 2.07$ ,  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$  (2) and  $T_{\text{extr}} = 90^\circ\text{C}$  (3)

**Fig. 3.** Concentration dependences of ultimate and yield strengths under uniaxial tension for polymeric system of UHMWPE +  $\text{TiB}_2$ , produced by hot pressing: 1 –  $\sigma_b$ , 2 –  $\sigma_y$

**Fig. 4.** Concentration dependences of microhardness for polymeric system UHMWPE +  $\text{TiB}_2$  for loading time of 10 (1), 30 (2) and 60 (3) s, 10 g-load

**Fig. 5.** Concentration dependences of degree of crystallinity for the UHMWPE +  $\text{TiC}$  system

**Fig. 6.** Dependence of intensity ( $a$ ), angular location ( $\delta$ ), half-width ( $\epsilon$ ) of amorphous halo on the  $\text{TiC}$  content for UHMWPE +  $\text{TiC}$  system

**Fig. 7.** Diagrams of changes in crystallinity degree for the composite UHMWPE + 1 mass fr. of  $\text{TiB}_2$  produced by LPE (1) and SPE (2) at a rate of the loading 5 mm/min (2) and 50 mm/min (3). The degree of deformation  $\lambda_{\text{extr}} = 2.7$ ,  $T_{\text{extr}} = 22^\circ\text{C}$

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2009 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.

**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 97-й версии 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, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic*, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

**8. Подписуточные 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 подписуточных 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 2009 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**

Свидетельство о государственной регистрации  
Серия КВ № 1908 от 04.12.1995 г.

**Рукописи статей проходят обязательное рецензирование**

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 12.06.2009 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10.17.  
Уч.-изд. л. 13.01. Тираж 170 экз.