


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
3 2009

Содержание

<i>НАЗАРЧУК С.Н., БОЧЕЧКА А.А., ПЕТАСЮК Г.А.</i> Уплотнение алмазных порошков под воздействием высокого давления	7
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н., НАЗАРЕНКО В.А., ЛАПТЕВ А.В., ДАНИЛЕНКО В.И., ЕВИЧ Я.И.</i> Закономерности контактообразования в порошковом титане при горячей деформации	12
<i>ПАЩЕНКО В.П., ПАЩЕНКО А.В., СИЛЬЧЕВА А.Г., ПРОКОПЕНКО В.К., РЕВЕНКО Ю.Ф., СЫЧЕВА В.Я., КИСЕЛЬ Н.Г., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., КОМАРОВ В.П.</i> Дефектность кластеризованной наноструктуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	24
<i>ВАЛЬКОВ В.И., ГРИБАНОВ И.Ф., ДВОРНИКОВ Е.А., СИВАЧЕНКО А.П., ТОДРИС Б.М., ГОЛОВЧАН А.В., МИТЮК В.И.</i> Низкотемпературные переходы порядок–порядок в некоторых марганецкобальтовых силицидах с орторомбической кристаллической структурой типа Co_2P	36

<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛИННИК А.И., КАМЕНЕВ В.И., ПРОКОПЕНКО В.К., МИХАЙЛОВ В.И., ДАВЫДЕЙКО Н.В., ЛИННИК Т.А., СПИРИДОНОВ В.Н., БОЧКОВАЯ Г.Ю.</i> Особенности магнитно-неоднородного состояния монокристалла манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Эффекты давления	46
<i>БАРБАШОВ В.И., АКИМОВ Г.Я., ТИМЧЕНКО В.М., БАРБАШОВА Л.Я., НЕСОВА Е.В.</i> Барические аспекты ионной проводимости в керамике состава $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	55
<i>ПРОХОРОВ В.Г., ХОХЛОВ В.А., ПРОХОРОВ А.Ю., АРТЕМОВ А.Н., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Магнитно-полевые зависимости критического тока в поликристаллических образцах MgB_2 , допированных наночастицами TiO_2 и SiC	60
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е., КУЗОВОЙ Н.В., ШТАЕРМАН Э.Я.</i> Теплоемкость ГЦК- Ag под давлением	69
<i>АРТЕМОВ А.Н.</i> Слоистый сверхпроводник как система кулоновских частиц двух типов	79
<i>ГАБЕЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., СТАРОЛАТ М.П., АНДРИЕВСКАЯ Н.Ф.</i> Эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокиси циркония при размоле и прессовании	94
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛИБЕКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Барические, температурные и магнитополевые зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$	111
<i>МОЛЛАЕВ А.Ю., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛИБЕКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Кинетические эффекты в ориентированных монокристаллах $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ при высоких давлениях	116
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., ШТЕРН М.Б., ЕПИФАНЦЕВА Т.А., СЫНКОВ А.С.</i> Получение неспеченных гетерогенных композиционных материалов методом винтовой экструзии	120
<i>МИРОШНИЧЕНКО С.В.</i> Численно-экспериментальная методика исследования напряженно-деформированного состояния моделей штампа	125
<i>КАСАТКА Н.Г., BORZENKO A.П., ВОЗНЯК А.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПИЛИПЕНКО А.Н.</i> Гидравлический пресс для обработки полимерных материалов при высоких давлениях	132

Contents

<i>NAZARCHUK S.N., BOCHECHKA A.A., PETASJUK G.A.</i> High-pressure compaction of diamond powders	7
<i>PODREZOV Yu.N., NAZARENKO V.A., LAPTEV A.V., DANILENKO V.I., YEVICH Y.I.</i> Conformity with laws of contact formation in titanium powder at hot deformation	12
<i>PASHCHENKO V.P., PASHCHENKO A.V., SILCHEVA A.G., PROKOPENKO V.K., REVENKO Yu.F., SICHOVA V.Ya., KISEL N.G., BURKHOVETSKY V.V., KOMAROV V.P.</i> Defective clusterized nanostructure, phase transitions and magnetoresistive properties of nonstoichiometric manganite-lanthanum perovskites $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	24
<i>VALKOV V.I., GRIBANOV I.F., DVORNIKOV E.A., SIVACHENKO A.P., TODRIS B.M., GOLOVCHAN A.V., MITSYUK V.I.</i> Low temperature order–order phase transitions in some manganese-cobalt silicides with orthorhombic crystal structure of Co_2P type	36

<i>DOVGII V.T., LINNIK A.I., KAMENEV V.I., PROKOPENKO V.K., MIKHAYLOV V.I., DAVYDEIKO N.V., LINNIK T.A., SPIRIDONOV V.N., BOCHKOVA G.Yu.</i> Magnetic inhomogeneous state peculiarities of single crystal manganite $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Effects of pressure	46
<i>BARBASHOV V.I., AKIMOV G.Ya., TIMCHENKO V.M., BARBASHOVA L.Ya., NESOVA E.V.</i> A baric model of ionic conductivity in ceramics of the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ composition	55
<i>PROKHOROV V.G., KHOKHLOV V.A., PROKHOROV A.Yu., ARTEMOV A.N., PISMENOVA N.E., LEVCHENKO G.G.</i> Magnetic field dependences of critical current in polycrystalline MgB_2 samples doped with nanoparticles of TiO_2 and SiC	60
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO Ie.Ie., KUZOVY N.V., SHTAERMAN E.Ya.</i> Heat capacity of FCC Ar under pressure	69
<i>ARTEMOV A.N.</i> Layered superconductor as a system of Coulomb particles of two types	79
<i>GABELKOV S.V., TARASOV R.V., MIRONOVA A.G., STAROLAT M.P., ANDRIEVSKAYA N.F.</i> Evolution of structural organization of zirconium hydroxide nanosize xerogel at milling and pressing	94
<i>MOLLAEV A.Yu., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., ZALIBEKOV U.Z., ARSLANOV T.R., NOVOTORZEV V.M., MARENKIN S.F.</i> Baric, temperature and magnetic-field dependences of kinetic coefficients in ferromagnetic semiconductor $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$	111
<i>MOLLAEV A.Yu., KAMILOV I.K., ARSLANOV R.K., ZALIBEKOV U.Z., ARSLANOV T.R., NOVOTORZEV V.M., MARENKIN S.F.</i> Kinetic effects in oriented $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ single crystals at high pressure	116
<i>BEYGELZIMER Ya.E., SHTERN M.B., EPIFANTSEVA T.A., SYNKOV A.S.</i> Preparation of unsintered heterogeneous composite materials by twist extrusion method	120
<i>MIROSHNICHENKO S.V.</i> Numerical-experimental technique for investigation of stress-strain state model dies	125
<i>KASATKA N.G., BORZENKO A.P., VOZNYAK A.V., VOZNYAK Yu.V., PILIPENKO A.N.</i> Hydraulic press for the processing of polymer materials at high pressures	132

Зміст

<i>НАЗАРЧУК С.М., БОЧЕЧКА О.О., ПЕТАСЮК Г.А.</i> Ущільнення алмазних порошків під впливом високого тиску	7
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.М., НАЗАРЕНКО В.А., ЛАПТЕВ А.В., ДАНИЛЕНКО В.І., ЙЕВІЧ Я.І.</i> Закономірності контактоутворення у порошковому титані при гарячому деформуванні	12
<i>ПАЩЕНКО В.П., ПАЩЕНКО О.В., СІЛЬЧЕВА Г.Г., ПРОКОПЕНКО В.К., РЕВЕНКО Ю.Ф., СИЧЕВА В.Я., КИСЕЛЬ Н.Г., БУРХОВЕЦЬКИЙ В.В., КОМАРОВ В.П.</i> Дефектність кластеризованої наноструктури, фазові переходи та магніторезистивні властивості нестехіометричних манганіт-лантанових перовскітів $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$	24
<i>ВАЛЬКОВ В.І., ГРИБАНОВ І.Ф., ДВОРНИКОВ Є.О., СИВАЧЕНКО О.П., ТОДРИС Б.М., ГОЛОВЧАН О.В., МІТЮК В.І.</i> Низькотемпературні переходи порядок–порядок у деяких силіцидах марганцю з орторомбічною кристалічною структурою типу Co_2P	36

<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛІННІК О.І., КАМЕНЄВ В.І., ПРОКОПЕНКО В.К., МИХАЙЛОВ В.І., ДАВИДЕЙКО Н.В., ЛІННІК Т.О., СПИРИДОНОВ В.М., БОЧКОВАЯ Г.Ю.</i> Особливості магнітно-неоднорідного стану монокристалу манганіта $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Ефекти тиску	46
<i>БАРБАШОВ В.І., Акімов Г.Я., ТИМЧЕНКО В.М., БАРБАШОВА Л.Я., НЕСОВА О.В.</i> Баричні аспекти іонної провідності в кераміці складу $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	55
<i>ПРОХОРОВ В.Г., ХОХЛОВ В.О., ПРОХОРОВ А.Ю., АРТЕМОВ А.М., ПИСЬМЕНОВА Н.Є., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Магнітно-польові залежності критичного струму в полікристалічних зразках MgB_2 , допійованих наночастинками TiO_2 і SiC	60
<i>ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є., КУЗОВИЙ Н.В., ШТАЄРМАН Е.Я.</i> Теплоємність ГЦК-Аг під тиском	69
<i>АРТЕМОВ А.М.</i> Шаруватий надпровідник як система кулонівських часток двох типів	79
<i>ГАБЄЛКОВ С.В., ТАРАСОВ Р.В., МИРОНОВА А.Г., СТАРОЛАТ М.П., АНДРІЄВСЬКА Н.Ф.</i> Еволюція структурної організації нанорозмірного ксерогелю гідроокису цирконію при розмелюванні та пресуванні	94
<i>МОЛЛАСЬВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛІБСКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКІН С.Ф.</i> Баричні, температурні і магнітопольові залежності кінетичних коефіцієнтів у феромагнітному напівпровіднику $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$	111
<i>МОЛЛАСЬВ А.Ю., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Р.К., ЗАЛІБСКОВ У.З., АРСЛАНОВ Т.Р., НОВОТОРЦЕВ В.М., МАРЕНКІН С.Ф.</i> Кінетичні ефекти в орієнтованих монокристалах $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ при високому тиску	116
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Ю., ШТЕРН М.Б., ЄПІФАНЦЕВА Т.О., СИНКОВ О.С.</i> Отримання неспечених гетерогенних композиційних матеріалів методом гвинтової екструзії	120
<i>МІРОШНИЧЕНКО С.В.</i> Чисельно-експериментальна методика дослідження напружено-деформованого стану моделей штампів	125
<i>КАСАТКА М.Г., БОРЗЕНКО О.П., ВОЗНЯК А.В., ВОЗНЯК Ю.В., ПІЛІПЕНКО А.М.</i> Гідравлічний прес для обробки полімерних матеріалів при високому тиску	132

PACS: 81.05.Uw, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.65.Cf

С.Н. Назарчук, А.А. Бочечка, Г.А. Петасюк

УПЛОТНЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: nazarchuk_s@ukr.net

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2008 года

Представлены зависимости уплотнения алмазных порошков различной дисперсности и генезиса от давления в стальной пресс-форме и в аппарате высокого давления (АВД). Приведено изменение морфологических характеристик данных порошков вследствие термической обработки в водороде, а также в результате воздействия высокого давления при комнатной температуре. Установлено, что на начальном этапе уплотнения с увеличением среднего размера зерен исходного алмазного порошка повышается предельно достижимая плотность компактов. Значительное уплотнение происходит при давлении до 0.41 GPa. Достигнутое значение плотности мало изменяется с увеличением давления до 8 GPa. Повышение давления вызывает дробление частиц. При этом средний размер частиц порошка уменьшается, а его удельная поверхность увеличивается.

Ключевые слова: алмазный порошок, плотность, размер частиц, компактирование, водородная обработка

Предварительное уплотнение алмазного порошка перед спеканием при комнатной температуре в стальной пресс-форме (компактирование), а также в АВД влияет на плотность и физико-механические свойства спеченных поликристаллических материалов на основе алмаза. В данной работе представлены результаты исследования уплотнения при комнатной температуре алмазных порошков различной дисперсности и генезиса в стальной пресс-форме и в ячейке АВД, рассмотрено изменение морфологических характеристик алмазных порошков при указанных процессах.

Исследовали алмазные нанопорошки динамического синтеза: ультрадисперсный порошок алмаза (УДА), алмазные нанопорошки, синтезированные путем ударно-волновой обработки графита (НА1) и сажи (НА2), а также микропорошки статического синтеза АСМ 28/20, шлифпорошки АС6 160/125, АС6 125/100 в состоянии поставки и после термической обработки в среде водорода.

Компактирование проводили под давлением до 0.49 GPa в стальной пресс-форме с внутренним диаметром 8.8 mm.

Плотность алмазных компактов ρ определяли на основании измерений перед уплотнением массы порошка m_a и высоты h полученных компактов по формуле

$$\rho = \frac{m_a}{S_0 h},$$

где S_0 – коэффициент калибровки пресс-формы, равный $0.615 \pm 0.004 \text{ см}^2$. Измерение массы проводили на аналитических весах с точностью до 0.005 мг , а измерение высоты компактов – непосредственно в пресс-форме с помощью нуль-индикатора с точностью 0.01 мм . Относительная погрешность определения плотности составляла 4%.

Компакты, сформированные под давлением в АВД, предварительно запрессовывали в графит [1] для дальнейшего определения плотности методом гидростатического взвешивания [2] в воде. Если не проводить эту операцию, прессованные алмазные компакты, как правило, разрушаются.

Обработку порошков в среде водорода при температуре 973 К осуществляли на протяжении 30 мин .

Размерные и морфологические характеристики алмазных порошков определяли с помощью компьютерно-аналитической диагностики на приборе «DiaInspect.OSM» [3–5]. Удельный периметр рассчитывали как отношение фактического периметра проекции зерна к ее площади.

На начальном этапе уплотнения с увеличением среднего размера зерен исходного алмазного порошка от 20 нм до 160 мкм повышается гранично-достижимая плотность компактов от 1.55 до 3.15 г/см^3 (рис. 1). Для нанопорошков НА1 предельная плотность компактов значительно больше, чем для нанопорошков НА2 и УДА (кривые 1–3 на рис. 1), что также связано с повышением плотности при увеличении среднего размера зерен порошка.

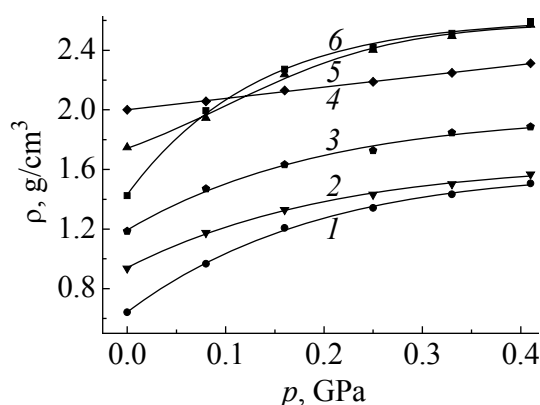


Рис. 1. Зависимости плотности компактов из алмазных порошков УДА (1), НА2 (2), НА1 (3), АСМ 28/20 (4), АС6 125/100 (5), АС6 160/125 (6) от давления в диапазоне $0\text{--}0.44 \text{ ГПа}$

Было установлено, что для всех исследуемых порошков зависимость плотности сформированных компактов от давления описывается сигмоидальной функцией, т.е. на начальном этапе (предварительное компактирование до 0.41 ГПа) происходит значительное уплотнение (рис. 2), далее достигается максимальное значение плотности компакта, которое мало изменяется с увеличением давления до 8 ГПа .

Термическая обработка порошков в среде водорода сильно не изменяет максимальную плотность компактов как при низком (рис. 3,а), так и при

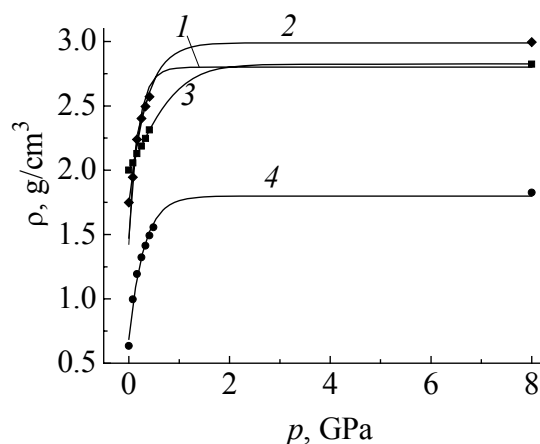


Рис. 2. Зависимости плотности компактов из алмазных порошков АС6 160/125 (1), АС6 125/100 (2), АСМ 28/20 (3), УДА (4) от давления в диапазоне 0–8 GPa

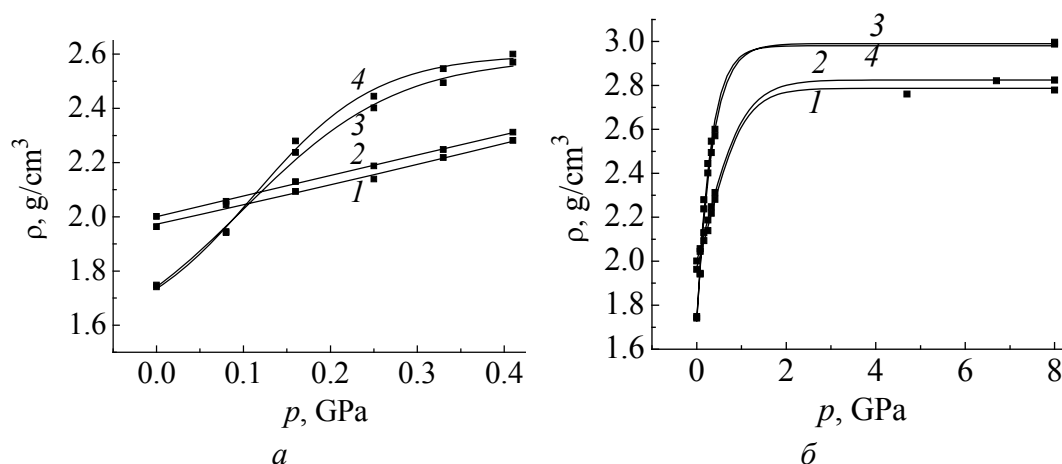


Рис. 3. Зависимости плотности компактов из алмазных порошков от давления в диапазонах 0–0.44 (а) и 0–8 GPa (б): 1, 2 – АСМ 28/20, соответственно исходный и обработанный в среде водорода; 3, 4 – АС6 125/100, соответственно исходный и обработанный в среде водорода

высоком (рис. 3,б) давлениях. Незначительные изменения плотности происходят за счет изменения морфологии поверхности порошков после их термической обработки.

Повышение граничного значения плотности компактов с увеличением размера частиц алмазного нанопорошка, сформированных при комнатной температуре, связано, очевидно, с уменьшением силы трения между частицами, поскольку уплотнение алмазных порошков происходит за счет взаимного проскальзывания частиц, так как при действии давления 8 GPa частицы алмазного порошка размером меньше 2 μm не разрушаются [6].

Результаты исследования размерных и морфологических характеристик алмазных порошков показали, что действие высокого давления значительно уменьшает средний размер частиц порошка и увеличивает удельную поверхность порошков (таблица) за счет дробления. Это, в свою очередь, приводит к увеличению суммарной площади контакта частиц и росту силы трения. Таким образом, наступает момент, когда плотность компактов достигает максимального значения и не изменяется при дальнейшем увеличении давления.

Таблица

**Характеристики алмазных порошков в зависимости от обработки
и воздействия давления**

Порошок	Водородная обработка	Давление прессования p , GPa	Средний размер частиц D_{av} , μm	Удельный периметр P_{sp} , m^{-1}
АСМ 28/20	–	–	28.8	0.184
		8	12.7	0.453
	+	–	27.2	0.190
		8	5.9	1.106
АС6 125/100	–	–	160.2	0.037
		8	6.2	1.069
	+	–	177.2	0.037
		8	15.6	0.420
АС6 160/125	–	–	183.3	0.030
		8	10.4	0.566
	+	–	164.0	0.033
		8	12.0	0.503

Водородная обработка также влияет на изменение морфологии поверхности частиц порошков и, как следствие, на плотность компактов, но для каждого порошка по-разному в зависимости от исходного размера частиц порошка.

Выводы

1. Установлено, что зависимость плотности сформированных в пресс-форме компактов от давления описывается сигмоидальной функцией для всех исследуемых порошков.

2. С увеличением размера частиц исходного порошка от 20 nm до 160 μm повышается гранично-достижимая плотность компактов от 1.55 до 3.15 g/cm^3 .

3. Термическая обработка порошков в среде водорода существенно не изменяет максимальную плотность компактов как при низком, так и при высоком давлении.

4. Действие высокого давления на алмазные микро- и шлифпорошки приводит к дроблению частиц порошков, вследствие чего значительно уменьшается средний размер частиц и увеличивается удельная поверхность, что приводит к росту силы трения и площади контакта частиц. В результате плотность компактов достигает максимального значения и слабо изменяется при дальнейшем увеличении давления.

1. А.А. Бочечка, В.С. Гаврилова, Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения **10**, 111 (2005).
2. С.С. Кивилис, Плотномеры, Энергия, Москва (1980).

3. E. List, J. Frenzel, H. Vollstadt, Industrial diamond review № 1, 42 (2006).
4. Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Г.А. Петасюк, Сверхтв. материалы № 3, 73 (2005).
5. Г.А. Петасюк, Фіз.-хім. механіка матеріалів № 5, 101 (2003).
6. А.А. Бочечка, Сверхтв. материалы № 5, 9 (1993).

С.М. Назарчук, О.О. Бочечка, Г.А. Петасюк

УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ ПІД ВПЛИВОМ ВИСОКОГО ТИСКУ

Представлено залежності ущільнення алмазних порошків різної дисперсності і генезису від тиску в сталевій прес-формі і в апараті високого тиску (АВТ). Наведено зміну морфологічних характеристик даних порошків унаслідок термічної обробки у водні, а також в результаті дії високого тиску при кімнатній температурі. Встановлено, що на початковому етапі ущільнення зі збільшенням середнього розміру зерен первинного алмазного порошку підвищується гранично досяжна щільність компактів. Значне ущільнення відбувається при тиску до 0.41 ГПа. Досягнуте значення щільності мало змінюється зі збільшенням тиску до 8 ГПа. Підвищення тиску викликає дроблення частинок. При цьому середній розмір частинок порошку зменшується, а його питома поверхня збільшується.

Ключові слова: алмазний порошок, щільність, розмір частинок, компактування, воднева обробка

S.N. Nazarchuk, A.A. Bochechka, G.A. Petasjuk

HIGH-PRESSURE COMPACTION OF DIAMOND POWDERS

Dependences of compaction of diamond powders of various dispersiveness and genesis on pressure in a steel mold and in a high pressure apparatus (HPA) are presented. Change of morphological characteristics of the powders owing to thermal treatment in hydrogen, and also as a result of high pressure effect at a room temperature is shown. It is established that at the initial stage of compaction the ultimate achievable compact density increases with increase in the average size of grains of an initial diamond powder. Significant compaction occurs at a pressure to 0.41 GPa. The reached value of density changes a little with increase in pressure up to 8 GPa. Pressure increase causes the crushing of particles. The average size of powder particles decreases and its specific surface increases.

Keywords: diamond powder, density, particle size, compaction, hydrogen treatment

Fig. 1. Dependences of the density of compacted diamond powders UDD (1), NA2 (2), NA1 (3), ASM28/20 (4), AS6 125/100 (5), AS6 160/125 (6) on pressure over the range 0–0.44 GPa

Fig. 2. Dependences of the density of compacted diamond powders UDD (1), NA2 (2), NA1 (3), ASM 28/20 (4), AS6 125/100 (5), AS6 160/125 (6) on pressure over the range 0–8 GPa

Fig. 3. Dependences of the density of compacted diamond powders on pressure over the range 0–0.44 (a) and 0–8 GPa (b): 1, 2 – ASM 28/20, initial and treated in hydrogen, respectively; 3, 4 – AS6 125/100, initial and treated in hydrogen

PASC: 62.20.Fe

Ю.Н. Подрезов, В.А. Назаренко, А.В. Лаптев, В.И. Даниленко,
Я.И. Евич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНТАКТООБРАЗОВАНИЯ В ПОРОШКОВОМ ТИТАНЕ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: podrezov@materials.keiv.ua

Статья поступила в редакцию 20 июня 2009 года

Исследовано влияние режимов горячей штамповки на структуру и свойства порошкового титана путем варьирования исходной пористости прессовки, температуры и времени спекания заготовки, температуры горячего динамического прессования (ГДП). Осуществлен сравнительный анализ качества прессованных заготовок посредством измерения электросопротивления и механических свойств. Установлено, что при оптимальных режимах деформации свойства материала не уступают титану технической чистоты, полученному традиционным методом.

Ключевые слова: порошковый титан, горячее динамическое прессование, механические свойства, электросопротивление, фрактография

Традиционный метод получения изделий из порошкового титана путем холодного прессования и спекания позволяет создавать заготовки с достаточно низкой (~ 5%) пористостью, имеющие предел текучести и модуль упругости, соизмеримые со свойствами компактного титана. Однако такие изделия обладают низкими пластическими характеристиками и, как следствие, малыми ударной вязкостью и трещиностойкостью. Для подавления межчастичного разрушения спекание следует проводить при очень высоких (1100–1200°C) температурах, что может отрицательно повлиять на структуру и фазовый состав титановых сплавов.

Ситуацию можно существенно улучшить, если использовать метод горячего прессования. Этот метод позволяет при сравнительно низких температурах уплотнять порошковые заготовки пластичных металлов практически до нулевой пористости [1] и формировать совершенный контакт при температурах, которые значительно ниже, чем при традиционной технологии прессования и спекания. Подтверждением последнего тезиса могут служить результаты изучения формирования контакта методом «холодной» сварки титана под давлением [2]. Исследования показали, что совершенный контакт

в титане формируется при температурах 650–700°C за 20 min при деформации в зоне контакта ~ 20%. Эти результаты свидетельствуют о несомненной перспективности использования метода горячей деформации для получения титановых изделий.

Следует обратить внимание на то, что упомянутый процесс холодной сварки осуществляется в вакууме, поскольку при нагреве на воздухе образующийся на поверхности изделия рутил резко затрудняет возможность образования контакта. Это замечание в полной мере относится к порошковым изделиям из титана, которые необходимо либо предохранять от проникновения кислорода на стадии нагрева, либо производить высокотемпературное уплотнение непосредственно в вакууме. В последнем случае эффективность применения этого метода будет зависеть от возможности автоматизации всех технологических операций получения изделия и резкого сокращения времени процесса горячей деформации, вплоть до использования высокоскоростной штамповки.

Поэтому целью настоящей работы было исследование процесса контактообразования в порошковом титане, полученном методом ГДП.

Методика эксперимента

Для исследования использовали титановый порошок марки ПТЭС, разделенный на фракции: (–063); (–063)–(+05) и (–0315)–(+02). Методом холодного прессования с усилием 10 или 20 t были получены цилиндрические заготовки диаметром 25 mm и высотой 10 mm, которые имели пористость 30 и 20% соответственно. Для проведения ГДП образцы помещали в установку для нагрева и ударной деформации в вакууме (рис. 1). Нагрев под ГДП

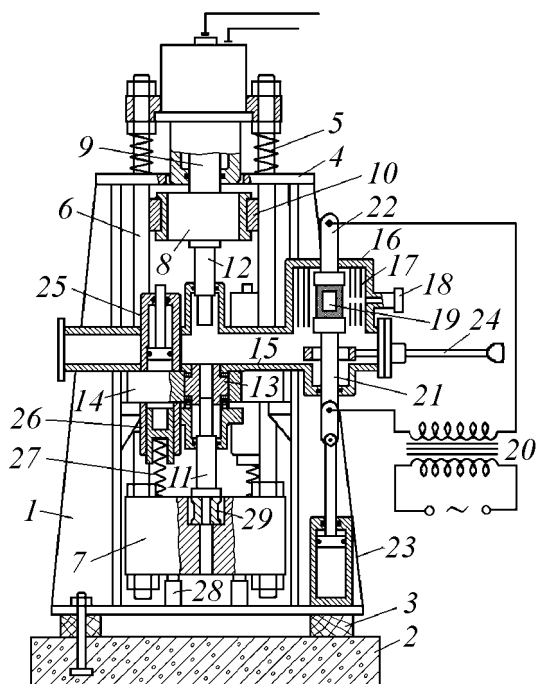


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для горячей динамической прессовки: 1 – станина; 2 – фундамент; 3 – прокладка; 4 – поперечина; 5 – пружина; 6 – колонка; 7 – шабот; 8 – баба; 9 – рабочий шток; 10 – направляющая; 11, 12 – соответственно нижний и верхний пуансонодержатели; 13 – матрица; 14 – матричная плита; 15, 16 – соответственно вакуумная и нагревательная камеры; 17 – теплозащитные экраны; 18 – смотровое окно; 19 – образец; 20 – понижающий трансформатор; 21, 22 – соответственно нижний и верхний токовводы; 23 – пневмоцилиндр; 24 – толкатель; 25, 26 – соответственно верхний и нижний гидроцилиндры; 27 – пружина; 28 – упор

осуществляли за 10–15 min, после чего образцы выдерживали 20 min при температуре прессования 300, 600, 800 и 950°C, время деформации $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ s. Для сравнения обработку проводили при температуре 20°C. На полученных образцах исследовали остаточную пористость, электрические и механические свойства. Качество контактов после различных режимов деформации оценивали по методикам, описанным в статье [5] данного цикла. Характер разрушения изучали с помощью микроскопа Superprob-723.

Результаты исследования

Исследование пористости исходных прессовок и образцов, полученных методом ГДП, показало, что прессование усилием 10 t обеспечивает остаточную пористость прессовки $\sim 30\%$, а усилием 20 t – пористость 20%. Прессование при температуре 20°C приводит к уплотнению заготовок до пористости 1.5%, при 300°C – до пористости 0.8%, а при более высоких (начиная с 600°C) температурах заготовки имеют практически 100%-ную плотность.

Результаты измерения электросопротивления образцов, полученных методом ГДП, представлены в табл. 1, где указаны как абсолютные значения электросопротивления и проводимости прессовки, так и относительные величины в сравнении с компактным титаном, электросопротивление которого, по данным [5], составляет $45 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$. Из результатов исследований видно, что электросопротивление ГДП-образцов ($\sim 1000 \Omega \cdot m$) примерно в 2 раза выше, чем у неспеченных прессовок титана с пористостью 5%, что, по-видимому, связано с большим упругим последствием на стадии разгрузки прессовки.

Таблица 1

Влияние температуры обработки на электрические свойства ГДП-образцов и спеченных образцов порошкового титана фракции (–0315)–(+02)

Температура, °C	Плотность, g/cm ³	Пористость, %	Удельное электро- сопротивление, 10 ⁻⁸ Ω·m	Удельная проводимость, 10 ⁸ (Ω·m) ⁻¹
ГДП				
20	4.411	1.76	1083	0.00092
300	4.455	0.78	145	0.0066
600	4.50	0	47.5	0.021
800			50	0.02
950				
Спекание				
20	4.25	5	630	0.0018
300			450.5	0.0023
500			120	0.0081
700			62.5	0.0182
1000			48.9	0.21
1200				

Величина электросопротивления резко падает при повышении температуры ГДП. Так, у заготовок, прессованных при 300°C, электросопротивление резко снижается (до 145 $\Omega \cdot m$), приближаясь к электросопротивлению компактного титана. После ГДП при более высоких температурах электросопротивление практически совпадает со свойствами эталонного компактного титана.

К сожалению, малые размеры образцов не позволили измерить модуль упругости прессовок по методикам, описанным в [5]. Поэтому качество межчастичного контакта оценивали по измерению величины предела текучести, который, как было показано нами в [3], изменяется с повышением температуры спекания практически по тому же закону, что и модуль упругости. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры обработки на механические свойства ГДП-образцов и спеченных образцов порошкового титана фракции (–0315)–(+02)

Темпе- ратура, °C	Схема испыта- ний*	Модуль упругости E , GPa	Предел упругости σ_{001}	Предел текучести σ_{02}	Максималь- ное напря- жение σ_{\max}	Деформа- ция до раз- рушения ϵ_r
			МПа			
ГДП						
25	Изгиб	7.7	18.5	26	30	0.0045
300		19.5	71	102	102	0.002
600		–	349	512	549	0.0043
800	Растяже- ние	–	271	325	370	0.42
950		–	283	347	435	0.7
Спекание						
25	Изгиб	9.83	8.6	26.2	31.1	0.0048
300		10.1	7.8	23.5	27.9	0.0035
500		11.3	16.8	29.1	29.4	0.0022
700		42	46	115	121	0.0027
1000	Растяже- ние	92	–	250	250	0.071
1200		95	–	300	350	0.32

*Для сопоставления с одноосным растяжением данные предела текучести на изгиб следует поделить на коэффициент 1.5 [6].

Из представленных данных видно, что предел текучести резко повышается с ростом температуры горячего прессования. При этом заготовка, спрессованная при комнатной температуре, имеет предел текучести, соизмеримый с пределом текучести плотных неспеченных прессовок, полученных традиционным методом. У ГДП-прессовок, продеформированных при 300°C, предел текучести существенно повышается, однако остается достаточно низким по сравнению с пределом текучести компактного титана технической чистоты.

ты, у которого $\sigma_{02} \sim 300$ МПа [2]. Примерно такого уровня достигает значение предела текучести у ГДП-образцов, прессованных при 600°C , однако их пластичность в момент разрушения e_r остается на очень низком уровне. При температуре прессования 800°C пластичность образцов повышается настолько, что при испытаниях на изгиб образец загибается на угол более 90° без разрушения. Поэтому эти образцы так же, как подвергнутые прессованию при 950°C , испытывали на одноосное растяжение (рис. 2,а).

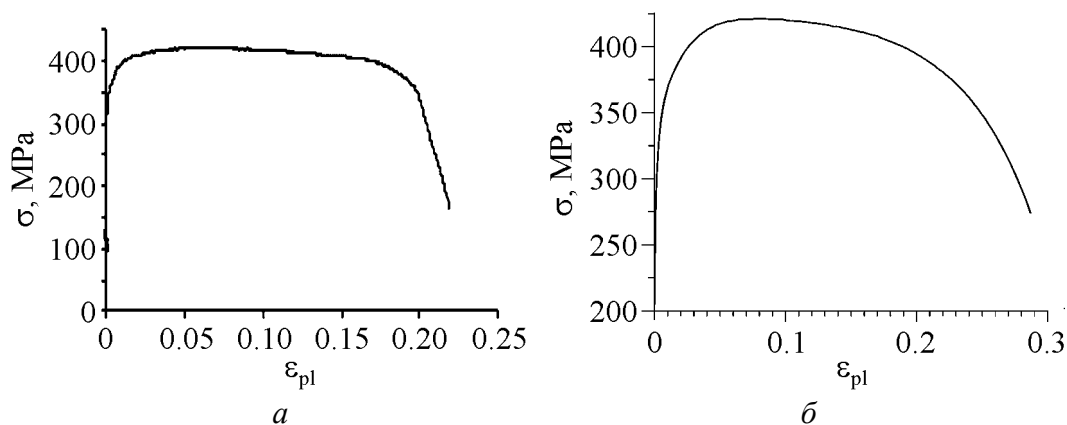


Рис. 2. Характерная диаграмма нагружения образца на растяжение при ГДП (а) и холодной прокатке (б)

Все образцы демонстрируют достаточно большую (до 10%) равномерную деформацию, после чего формируется шейка. В случае растяжения величину деформации в момент разрушения определяли как логарифм отношения начальной площади поперечного сечения образца S_{in} к площади поперечного сечения шейки в момент разрушения S_f :

$$e_r = \ln(S_{in} / S_f). \quad (1)$$

Из приведенных в табл. 2 результатов видно, что образцы, подвергнутые ГДП при 800°C , имеют предел текучести, соизмеримый с пределом текучести рекристаллизованного титана, а прессованные при температуре 950°C – даже несколько превосходящий это значение. Пластичность до разрушения у образцов, прессованных при 800°C , изменяется в пределах 0.3–0.5, что примерно в 100 раз больше, чем у образцов, спрессованных при более низкой температуре, но примерно в 3 раза меньше, чем у образцов титана технической чистоты, полученного методом традиционной металлургии. ГДП при температуре 950°C позволяет достичь пластичности $e_r = 0.65\text{--}0.75$, что лишь незначительно (на 20%) уступает пластичности рекристаллизованного титана марки ВТ1-0 [2].

Для того чтобы более четко представлять себе преимущества и недостатки метода ГДП, проведем сравнительный анализ результатов исследования качества контактов ГДП-образцов, образцов, полученных прессованием и спеканием, а также образцов после холодной сварки [2]. Для прове-

дения сравнительного анализа нами были определены коэффициенты, характеризующие относительную площадь контактной поверхности по нормированной величине электросопротивления K_λ (электрический контакт), модуля упругости или предела текучести K_E (механический контакт) и деформации до разрушения K_{e_r} (физический контакт) по методике, описанной в работе [3]:

$$K_\lambda = [(\lambda_{\text{meas}} - \lambda_{\text{unsint}}) / (\lambda_{\text{theor}} - \lambda_{\text{unsint}})] \times 100\%, \quad (2)$$

$$K_E = [(E_{\text{meas}} - E_{\text{unsint}}) / (E_{\text{theor}} - E_{\text{unsint}})] \times 100\%, \quad (3)$$

$$K_{e_r} = [(e_r^{\text{meas}} - e_r^{\text{unsint}}) / (e_r^{\text{theor}} - e_r^{\text{unsint}})] \times 100\%, \quad (4)$$

где λ , E , e_r – соответственно электропроводность, модуль упругости и деформация до разрушения. Индексы означают, что соответствующая величина: рассчитана при наличии идеального контакта – «theor», измерена на образце в неспеченном состоянии – «unsint», измерена при заданных термомеханических условиях получения материала – «meas». Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры обработки на коэффициенты, характеризующие качество контактов прессованных и спеченных образцов порошкового титана фракции (–0315)–(+02)

Температура, °C	K_{λ}	$K_{\sigma_{02}}$	K_E	K_{e_r}
	%			
ГДП				
25	0	0	0	0
300	31	19	16	
600	100	100	–	
800				35
950				75
Спекание				
25	0	5	0	0
300	3	0		
500	36	1		
700	89	26	32	
1000	100	100	100	23
1200				100

По данным табл. 3 построены S-образные кривые, характеризующие изменение качества контакта с повышением температуры для различных контактов (рис. 3). На каждом графике результаты сопоставлены с аналогичными кривыми, полученными для максимально плотных ($\theta = 5\%$) образцов, подвергнутых прессованию и последующему спеканию.

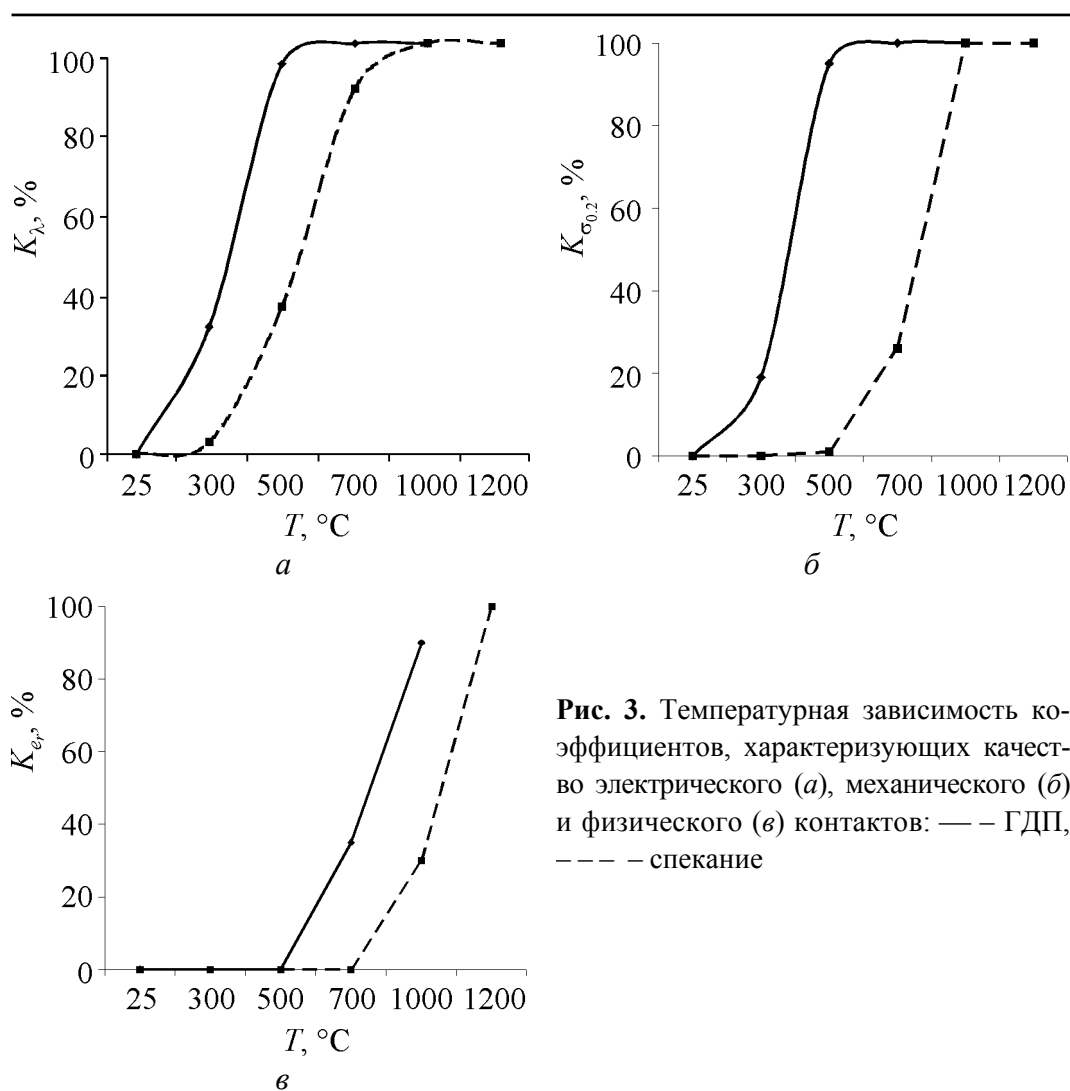


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов, характеризующих качество электрического (*a*), механического (*б*) и физического (*в*) контактов: — — ГДП, --- — спекание

Из рис. 3 видно, что механический, электрический и физический контакты при ГДП формируются значительно раньше, чем при спекании. Так, температура формирования 50% электрического контакта при ГДП соответствует 375°C, а при спекании — 585°C, для механического контакта это соответственно 450 и 730°C, для физического — 860 и 1120°C. Причина данного явления связана с тем, что в процессе ГДП деформационные дефекты взаимодействуют с контактирующими поверхностями и передают им часть своей энергии, интенсифицируя процесс контактообразования. При спекании роль деформационных дефектов ограничивается лишь ускорением процесса диффузии атомов в область контакта.

Как и в случае спекания, процесс контактообразования при горячей деформации зависит от времени деформации. Роль кинетического фактора может быть прослежена при сравнении данных ГДП с результатами, полученными при холодной сварке титана [2], когда процесс контактообразования осуществлялся в течение 20 min при деформации приконтактных участков на 20%.

Результаты наших исследований образцов титана, подвергнутых холодной сварке давлением по методике, описанной в работе [2], представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты исследования образцов титана, подвергнутого холодной сварке давлением

Обработка	$T_{\text{weld}}, ^\circ\text{C}$	e_r	$\psi, \%$	$\varepsilon_{\text{равн}}, \%$	σ_{T}	σ_b	σ_b^{tr}	Место разрушения
					МПа			
Исходный	20	0.82	61	10	350	463	830	Образец
Накатка	550	0.018	1.8	1.8	275	346	346	Вне шва
Без деформации	600	0.02	2	2	273	348	350	Шов
Накатка		0.91	64	7.2	290	400	780	Вне шва
Без деформации	700		63	7.5	310	405	750	
Накатка		0.87	60	9.2	320	435	800	
Без деформации	650	0.78	62	7.6	340	420	815	

Поскольку целью цитируемой работы [2] была отработка технологии создания качественного шва, который по своим свойствам не уступал бы качеству основного металла, температурные режимы образования механического контакта в ней не исследовались. Однако из табл. 4 видно, что при минимальной исследованной температуре сварки 550°C этот контакт

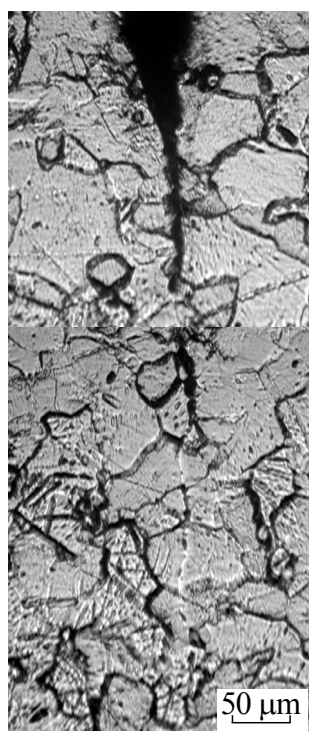


Рис. 4. Микроструктура образца после холодной сварки при $T = 700^\circ\text{C}$

уже надежно фиксировался (предел текучести сопоставим с пределом текучести компактного титана). Физический контакт при этой температуре отсутствовал: деформация до разрушения образца была очень мала ($e_r = 0.018$), а разрушение шва происходило по контактирующим плоскостям. При этом излом вскрывал абсолютно гладкие поверхности. Так продолжалось до температур 600°C , если поверхностный слой был предварительно продеформирован методом накатки, либо до температуры 650°C , если титановый образец находился в исходном состоянии. При этих температурах контакт приобретал механические свойства, как минимум, не ниже, чем основной металл, и разрушение образца происходило с образованием шейки вне зоны шва (см. рис. 2,б).

Следует также обратить внимание на то, что, как следует из результатов металлографического анализа (рис. 4), в зоне шва произошла перекристаллизация на границе раздела и в месте контакта сформировалось новое зерно, которое объединяет части свариваемого образца.

Обращает на себя внимание схожий вид диаграмм нагружения образцов, подвергнутых холодной сварке и полученных горячей прессовкой (см. рис. 2). Близки также значения истинной деформации до разрушения. Различаются лишь температурно-скоростные условия формирования качественного контакта, которые в случае ГДП находятся на 200–300°C выше. Это объясняется тем, что контактообразование происходит значительно быстрее – за $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ с. Анализ физических причин, ответственных за структурообразование контакта при ГДП, предполагает исследование структурных перестроек в процессе горячей деформации.

Как отмечалось нами в [5], процесс образования механического контакта связан с залечиванием межчастичных плоских пор, возникающих при уплотнении пластичного порошка. Данные фрактографического анализа позволяют судить об эволюции структуры в зоне контакта после ГДП при разных температурах. При низкотемпературной (20°C) обработке наблюдаются плоские поры, которые хорошо фиксируются на поверхности разрушения (рис. 5,а). После ГДП при температуре 300°C наряду с межчастичными порами наблюдаются участки механического контакта между порошинками (рис. 5,б), а после ГДП при температуре 600°C плоские щели практически не наблюдаются, хотя разрушение по-прежнему происходит по межчастичным границам (рис. 5,в). При дальнейшем повышении температуры ГДП до 800°C наблюдается смешанный характер разрушения: фрагменты межчастичного разрушения перемежаются с участками ямочного разрушения (рис. 5,г). И, наконец, при 950°C излом полностью ямочный (рис. 5,д,е).

Сопоставление данных фрактографического анализа с температурными зависимостями коэффициентов, характеризующих качество контакта, показывает, что образование электрического и механического контактов связано с залечиванием межчастичных щелей, наблюдаемых на фрактограммах неспеченных образцов. Образование физического контакта происходит при перекристаллизации большеугловых межчастичных границ. Пример такой перекристаллизации приведен на рисунке микроструктуры образца после холодной сварки давлением (см. рис. 4). Перекристаллизация межчастичных границ приводит к подавлению межчастичного разрушения и формированию внутричастичного ямочного разрушения по всей площади контакта.

Выводы

1. При оптимальных режимах деформирования метод ГДП позволяет получить изделия из титана, свойства которых не уступают свойствам изделий из технически чистого титана, полученного по традиционной технологии.
2. При ГДП контакты в титане формируются значительно раньше, чем при спекании: электрический – при 375°C (при спекании – 585°C), механический – при 450°C (730°C), физический – при 860°C (1120°C).

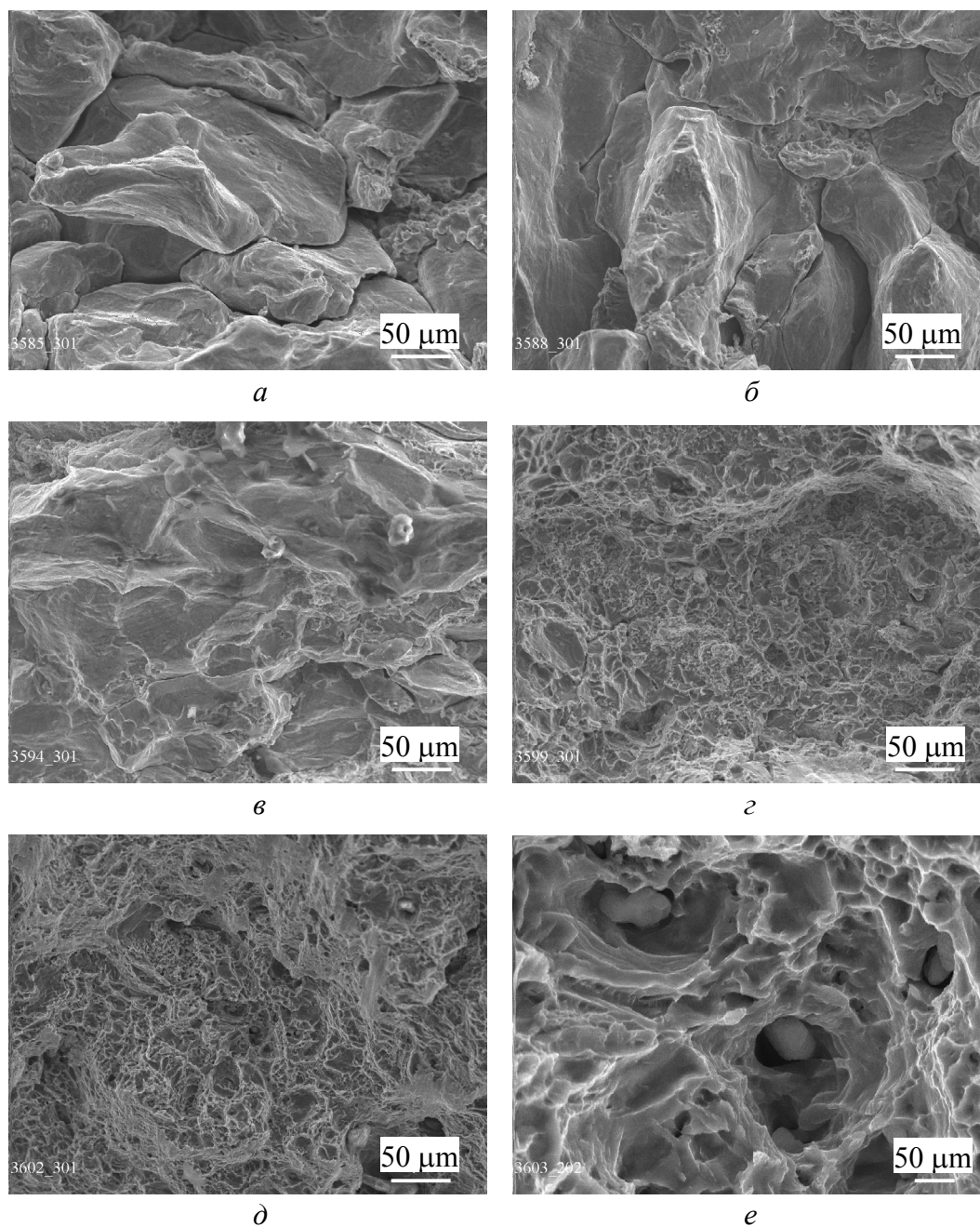


Рис. 5. Фрактография образцов, полученных горячим динамическим прессованием при разных температурах

3. Температура формирования физического контакта при ГДП значительно (на 200°C) выше, чем при холодной сварке, однако время процесса деформации при этом снижается до 10^5 раз.

1. С.А. Фирстов, А.Г. Жердин, А.А. Лаптев и др., Порошковая металлургия № 7, 17 (1988).

2. *А.В. Бякова, В.Ф. Горбань, В.Н. Замков и др.*, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 173 (2006).
3. *С.А. Фирстов, А.Н. Демидик, И.И. Иванова и др.*, в кн.: Структура и прочность порошковых материалов, С.А. Фирстов, М. Шлессар (ред.), Наукова думка, Киев (1993).
4. *Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства*, Г.В. Самсонов (ред.), Металлургия, Москва (1976).
5. *Е.М. Борисовская, В.А. Назаренко, Ю.Н. Подрезов, О.С. Коряк, Я.И. Евич, А.В. Вдовиченко*, Порошковая металлургия № 9/10, 46 (2008).
6. *Н.А. Шапошников*, Механические испытания металлов, Машгиз, Москва (1954).

Ю.М. Подрезов, В.А. Назаренко, А.В. Лаптев, В.І. Даніленко, Я.І. Йевіч

ЗАКОНОМІРНОСТІ КОНТАКТООТВОРЕННЯ У ПОРОШКОВОМУ ТИТАНІ ПРИ ГАРЯЧОМУ ДЕФОРМУВАННІ

Досліджений вплив режимів гарячого штампування на структуру і властивості порошкового титану шляхом варіювання вихідної пористості пресування, температури і часу спікання заготовки, температури гарячого динамічного пресування (ГДП). Здійснений порівняльний аналіз якості пресованих заготовок за допомогою виміру електроопору і механічних властивостей. Встановлено, що при оптимальних режимах деформації властивості матеріалу не поступаються титану технічної чистоти, отриманому традиційним методом.

Ключові слова: порошковий титан, гаряче динамічне пресування, механічні властивості, електроопір, фрактографія

Yu.N. Podrezov, V.A. Nazarenko, A.V. Laptev, V.I. Danilenko, Y.I. Yevich

CONFORMITY WITH LAWS OF CONTACT FORMATION IN TITANIUM POWDER AT HOT DEFORMATION

Research of the influence of modes of hot punching on structure and properties of titanium powder has been done by varying initial porosity of a pressing, temperature and time of bar sintering, temperature of hot dynamic pressing (HDP). A comparative analysis of the quality of pressed bars was carried out by measurement of electrical resistance and mechanical properties. It has been shown that with the optimum modes of deformation the properties of the material are not worse than those of commercial titanium produced by a traditional method.

Keywords: powder titanium, hot dynamic pressing, mechanical properties, electroresistance, fractography

Fig. 1. Block diagram of experimental plant for hot dynamic pressing: 1 – frame; 2 – foundation; 3 – gasket; 4 – cross-piece; 5 – spring; 6 – column; 7 – anvil block; 8 – ram; 9 – operating rod; 10 – guide; 11, 12 – lower and upper punch holders, respectively; 13 – die; 14 – die plate; 15, 16 – vacuum and heating chambers; 17 – heat shields; 18 – peep-hole; 19 – specimen; 20 – step-down transformer; 21, 22 – lower and upper leads, respectively.

tively; 23 – pneumatic cylinder; 24 – pusher; 25, 26 – upper and lower hydraulic cylinders, respectively; 27 – spring; 28 – stop

Fig. 2. Characteristic diagram for tensile loading of specimen under HDP (a) and cold rolling (δ)

Fig. 3. Temperature dependence of factors characterising the quality of electrical (a), mechanical (δ) and physical (ϵ) contacts: — – HDP, — — — – sintering

Fig. 4. Microstructure of specimen after cold welding at $T = 700^\circ\text{C}$

Fig. 5. Fractography of specimens produced by hot dynamic pressing under different temperatures

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

В.П. Пащенко^{1,2}, А.В. Пащенко^{1,4}, А.Г. Сильчева³, В.К. Прокопенко¹,
Ю.Ф. Ревенко¹, В.Я. Сычева¹, Н.Г. Кисель^{1,2}, В.В. Бурховецкий¹,
В.П. Комаров²

ДЕФЕКТНОСТЬ КЛАСТЕРИЗОВАННОЙ НАНОСТРУКТУРЫ,
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ
ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

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

²Донецкий научно-технический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины
ул. Бакинских комиссаров, 17а, г. Донецк, 83097, Украина

³Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

⁴Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского
г. Донецк, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17 июля 2009 года

Исследованы структура, фазовые переходы и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченной при $t_{\text{сint}} = 1200, 1350$ и 1430°C , рентгеноструктурным, микроскопическим, резистивным, магнитным и магниторезистивным (MR) методами. Установлены закономерности влияния x и $t_{\text{сint}}$ на параметр дефектной кластеризованной перовскитовой структуры, температуры магнитных T_c и резистивных T_{ms} фазовых переходов и MR-эффекты вблизи T_c , T_{ms} и в низкотемпературной области туннельного типа на межкристаллитных границах. Аномальный гистерезис объяснен однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами дефектной ферромагнитной (FM) перовскитовой фазы и антиферромагнитного (AFM) кластера. Уменьшение T_c , T_{ms} и увеличение энергии активации объяснено нарушением ионами Al^{3+} высокочастотного обменного взаимодействия между Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Ключевые слова: манганит-лантановые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект, аномальный гистерезис

1. Введение

Выяснению дискуссионной природы колоссального магниторезистивного (CMR) эффекта [1–4], фазовых переходов ферромагнетик–парамагнетик T_c и

металл–полупроводник T_{ms} способствуют исследования редкоземельных манганитоперовскитов, допированных диа- и парамагнитными ионами. Среди большинства исследований, выполненных при допировании A -подрешетки двухвалентными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} [5–7], особый интерес представляют допированные Sr^{2+} с максимальными температурами фазовых переходов T_c и T_{ms} . Вблизи этих температур при $T_p \sim 365$ К наблюдается пик CMR-эффекта. Повышению последнего и стабилизации T_p способствует сверхстехиометрический марганец, который, растворяясь в матричной перовскитовой структуре, образует наноструктурные кластеры [8,9]. Имеется несколько работ, в которых марганец (но не сверхстехиометрический) замещали другими ионами в B -позициях [10–13]. Влияние замещения сверхстехиометрического марганца парамагнитными ионами Fe^{3+} и Co^{3+} на фазовые переходы и MR-свойства было установлено авторами [14,15]. Менее исследовано влияние замещений диамагнитными ионами, среди которых особый интерес представляет Al^{3+} , который содержится в алундовой подложке (Al_2O_3) и при спекании может диффундировать в редкоземельные манганитоперовскиты.

В работе проведены исследования с целью установления закономерностей влияния замещений сверхстехиометрического марганца ионами Al^{3+} на структуру, фазовые переходы и свойства манганит-лантан-стронциевых перовскитов.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, синтезированные из порошковой смеси $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , SrCO_3 и Al_2O_3 при 1000°C (20 h) и спеченные в виде прессовок ($\varnothing = 8$ mm, $h = 3$ mm) при 1200°C (20 h), 1350°C (3.5 h) и 1430°C (3 h). Получены и изучены керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$.

При исследованиях использовали методы:

- рентгеноструктурный в Си-излучении на установке ДРОН-3;
- растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на японском микроскопе JSM-6490LV;
- магнитный – температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_{ac} в слабом ($H = 0.1$ Oe) поле при $f = 600$ Hz с пересчетом на абсолютную дифференциальную восприимчивость $4\pi N\chi_{ac}$.
- четырехконтактный резистивный метод и магниторезистивный $\text{MR} = \Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$ (R_0 – сопротивление при $H = 0$ и R_H – при $H = 5$ kOe).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные исследования

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы были близки к однофазным и содержали 97% ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженную

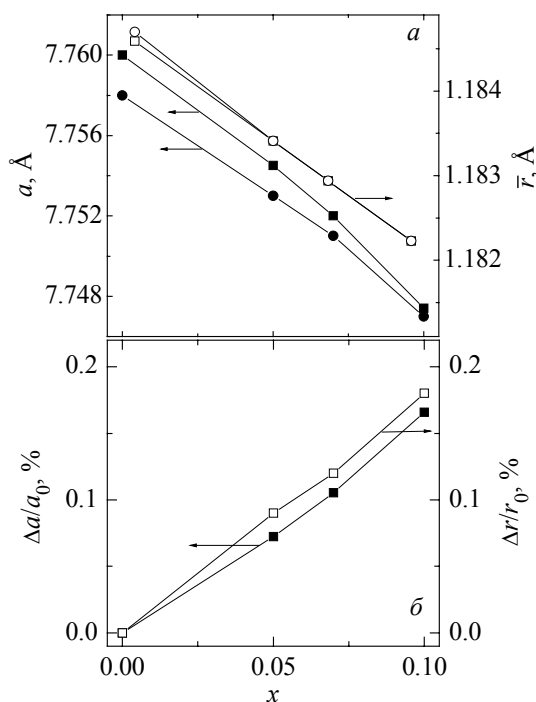


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и усредненного ионного радиуса \bar{r} (а), а также относительные их изменения $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ (б) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+\delta}$: —□—, —■— — $t_{\text{сint}} = 1350^\circ\text{C}$; —○—, —●— — 1430°C

перовскитовую структуру и $\sim 3\%$ Mn_3O_4 . В таком случае основным объектом наших исследований являлся $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Степень искажения, характеризуемая углом α , практически не изменялась ($\alpha = 90.37\text{--}90.39^\circ$). На рис. 1 приведены концентрационные зависимости параметра перовскитовой структуры a и усредненного ионного радиуса \bar{r} [16], рассчитанного из молярных формул реальной перовскитовой структуры. С ростом x параметр a уменьшался от 7.760 ($x = 0$) до 7.748 Å ($x = 0.1$).

Дефектность решетки определяли, учитывая механизм дефектообразования [8,17], заключающийся в суперпозиции разновалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}_{0.5}^{3+} + \text{Mn}_{0.25}^{4+} + \text{Mn}_{0.25}^{2+}$, циклических изменениях их валентностей и содержания кислорода. При повышенных температурах вследствие перехода $\text{Mn}_{0.25}^{4+} \rightarrow \text{Mn}_{0.25}^{3+}$ образу-

ются анионные вакансии $V^{(a)}$. Охлаждение сопровождается переходом $\text{Mn}_{0.25}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_{0.25}^{3+}$ с образованием катионных вакансий $V^{(c)}$. В результате такого цикла происходит накачка дефектов и реальная перовскитовая структура содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, образованные Mn^{2+} в деформированных A -позициях и частью Mn^{4+} с их соотношением, близким к Mn_3O_4 ($\text{Mn}_1^{3+}\text{Mn}_1^{2+}\text{Mn}_1^{4+}\text{O}_4^{2-}$) или Mn_2O_3 ($\text{Mn}_1^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3^{2-}$). Молярные формулы реальной кластеризованной перовскитовой структуры, определенные с учетом такого механизма дефектообразования и выполнения условия электронейтральности и кристаллохимических особенностей, приведены в таблице для трех температур спекания 1200, 1350 и 1430°C .

Согласование не только характера концентрационных зависимостей a и \bar{r} (рис. 1,а), но и величин $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ (рис. 1,б) свидетельствует о достоверности наших представлений о такой дефектности твердых растворов на основе перовскитовой структуры. Диамагнитные ионы Al^{3+} замещают Mn^{3+} в B -позициях, уменьшая соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. При этом должны изменяться магнитные и транспортные свойства манганит-лантан-стронциевых перовскитов.

Таблица

Молярные формулы дефектной перовскитовой структуры и размытие фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик ΔT_c керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при различных t_{sint}

x	$t_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы перовскитоподобных твердых растворов	$\Delta T_c, \text{K}$
0	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.11}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.71}^{3+} \text{Mn}_{0.29}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.84}^{2-} V_{0.16}^{(a)}$	42
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.73}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	29
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.15}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.07}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.74}^{3+} \text{Mn}_{0.26}^{4+} \right]_B \text{O}_{2.77}^{2-} V_{0.23}^{(a)}$	32
0.05	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.65}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	52
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.67}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	47
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.68}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.05}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	52
0.07	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.63}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	56
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.65}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	50
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.66}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	52
0.1	1200	$\left\{ \text{La}_{0.60}^{3+} \text{Sr}_{0.20}^{2+} V_{0.10}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.10}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.60}^{3+} \text{Mn}_{0.30}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.85}^{2-} V_{0.15}^{(a)}$	61
	1350	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.13}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.09}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.62}^{3+} \text{Mn}_{0.28}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.81}^{2-} V_{0.19}^{(a)}$	66
	1430	$\left\{ \text{La}_{0.59}^{3+} \text{Sr}_{0.19}^{2+} V_{0.14}^{(c)} \left(\text{Mn}_{0.08}^{2+} \right)_{\text{cl}} \right\}_A \left[\text{Mn}_{0.63}^{3+} \text{Mn}_{0.27}^{4+} \text{Al}_{0.10}^{3+} \right]_B \text{O}_{2.79}^{2-} V_{0.21}^{(a)}$	61

3.2. Магнитные свойства

Температурную зависимость абсолютных значений дифференциальной магнитной восприимчивости керамических образцов, спеченных при 1350 и 1430°C, иллюстрирует рис. 2. С повышением x уменьшаются температура T_c и доля ферромагнитной фазы вследствие ослабления диамагнитными ионами Al^{3+} высокочастотного электронно-дырочного обмена между $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и изменения их соотношения (таблица). Доля FM-составляющей, определяемой по максимуму $4\pi N\chi_{\text{ac}}$, для $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ уменьшается от 84 (при $x = 0$) до 69% ($x = 0.1$). Температура T_c при этом понижается от 350–370 K ($x = 0$) до 300–360 K ($x = 0.1$) с повышением размытия этого фазового перехода

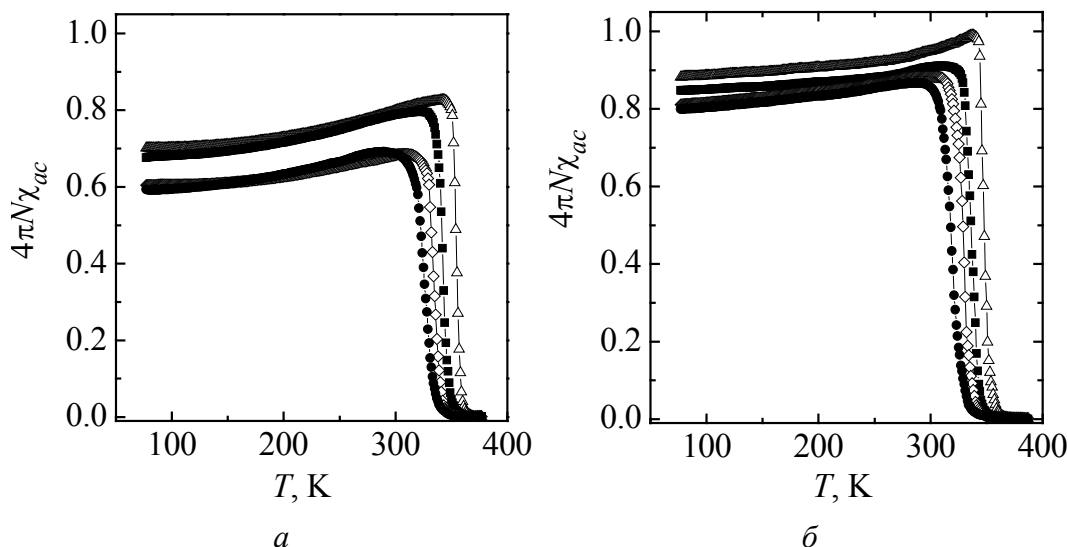


Рис. 2. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, спеченной при $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (а) и $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (б): $-\triangle--x = 0$, $-\blacksquare--0.05$, $-\diamond--0.07$, $-\bullet--0.1$

ферромагнетик–парамагнетик, т.е. повышением магнитной неоднородности. Аналогичный характер поведения $4\pi N\chi_{ac}$ наблюдается и для образцов, спеченных при других температурах (1200 и 1430°C). Следует лишь отметить, что с повышением t_{sint} от 1200 до 1430°C уменьшается T_c и повышается доля FM-фазы, особенно для $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$.

Ширина фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик ΔT_c , т.е. магнитная неоднородность, с повышением x увеличивается (таблица).

На рис. 3 приведены фазовые диаграммы керамических образцов, спеченных при 1200, 1350 и 1430°C , построенные на основе анализа температурной зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости. Переход от FM-упорядочения (максимум на кривых $\chi(T)$) к парамагнитному (PM)

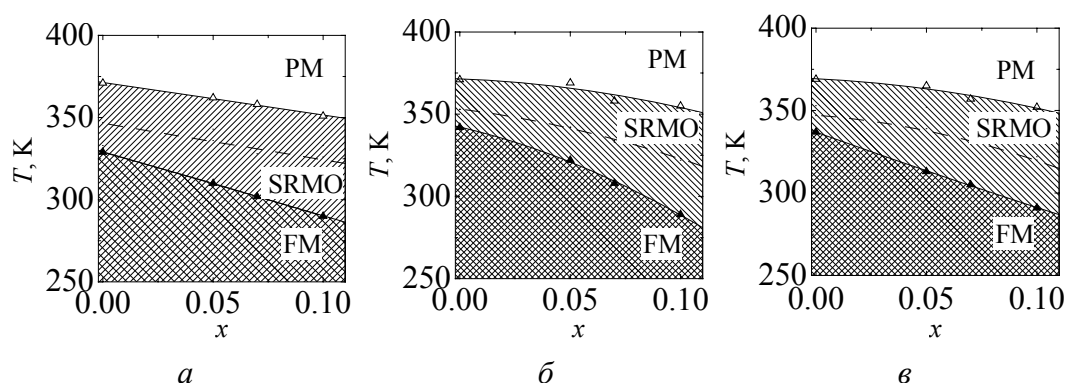


Рис. 3. Фазовые диаграммы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (SRMO – область установления ближнего порядка) для различных температур спекания t_{sint} , $^\circ\text{C}$: а – 1200, б – 1350, в – 1430

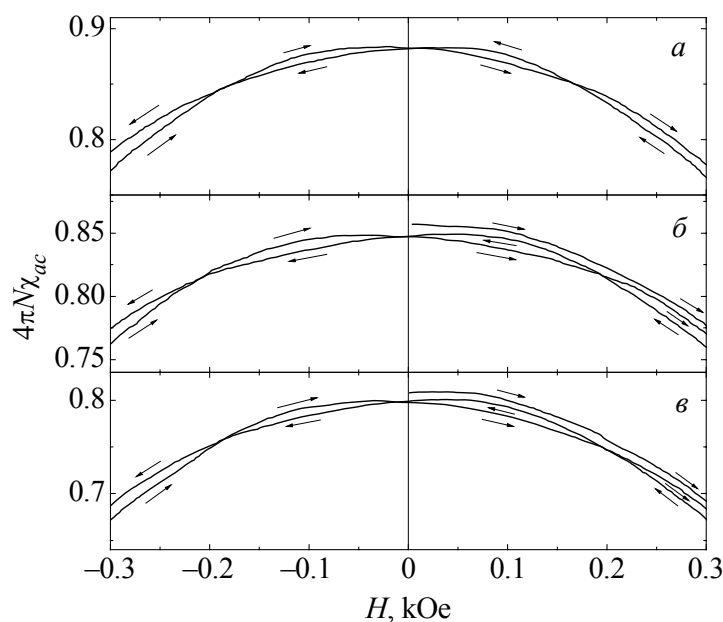


Рис. 4. Аномальный гистерезис магнитной восприимчивости при 77 К в слабых полях керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{сint}} = 1430^\circ\text{C}$): а – $x = 0$, б – 0.05, в – 0.1

проходит через переходную область (SRMO, short-range magnetic order), в которой происходит установление ближнего магнитного порядка. Максимальную скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на фазовых диаграммах) характеризует точка перегиба внутри интервала ΔT_c , который соответствует магнитной неоднородности. Из фазовых диаграмм видно уменьшение температур фазовых переходов T_c и T_{ms} при замещении магнитных ионов Mn^{3+} диамагнитными Al^{3+} и расширение температурного интервала перехода из FM- в PM-состояние, т.е. повышение магнитной неоднородности. Для более высокой температуры синтеза характерна более широкая переходная область, особенно при $x = 0.1$.

Представляет интерес аномальный гистерезис χ_{ac} , наблюдаемый в слабых ($H \sim 70$ Oe) магнитных полях (рис. 4), который связан с однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами FM-матрицы и AFM-кластера. Такая аномалия гистерезиса намагниченности ранее наблюдалась на границе ферромагнитного Co и антиферромагнитного CoO [18], затем – в ферритах [19], позже – нами в манганитах [20], причем содержащих сверхстехиометрический марганец. Аномальный гистерезис в нашем случае четко проявляется в образцах, спеченных при более высокой (1430°C) температуре спекания, когда перовскитовая структура более дефектна и содержит повышенную концентрацию анионных вакансий (таблица). Напрашивается вывод, что для проявления аномального гистерезиса необходимы два условия: 1) сосуществование ферро- и антиферромагнитных фаз, 2) ослабленная дефектами магнитная подрешетка [21].

3.3. Резистивные свойства

Температурная зависимость удельного сопротивления ρ_0 образцов различных составов (рис. 5) свидетельствует о наличии фазового перехода

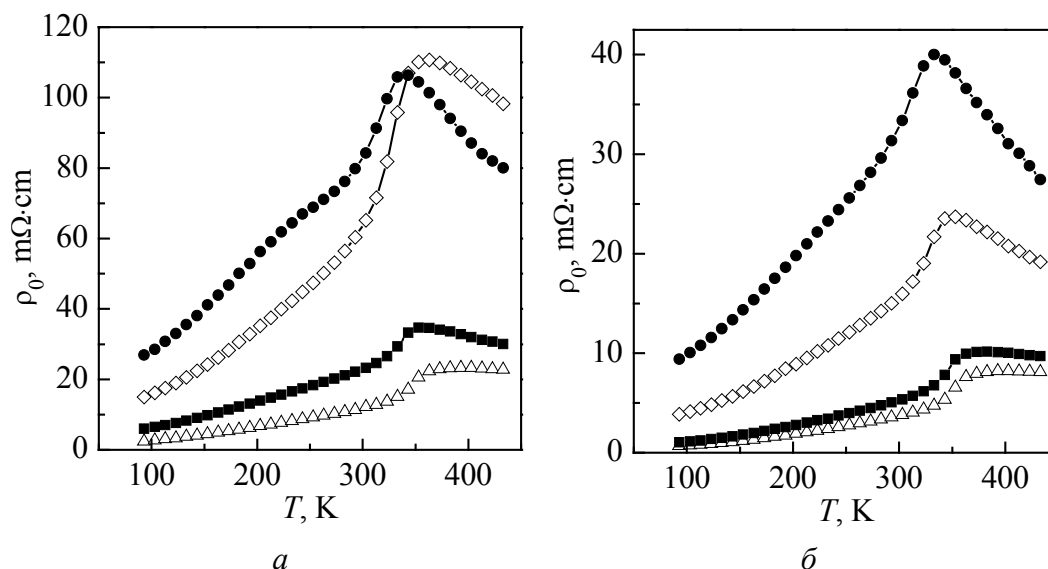


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (а) и $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (б): $-\triangle-$ — $x = 0$, $-\blacksquare-$ — 0.05 , $-\diamond-$ — 0.07 , $-\bullet-$ — 0.1

металл–полупроводник при менее выраженной (по сравнению с T_c) тенденцией уменьшения T_{ms} . Для $x = 0$ полупроводниковая область сглажена, и падение ρ_0 при росте температуры выше T_{ms} практически отсутствует. Это, возможно, связано с определенной концентрацией вакансий и соотношением $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Независимость ρ_0 от температуры в этом интервале обусловлена, по-видимому, компенсирующим влиянием двух конкурирующих механизмов электропроводности – металлического и полупроводникового, что наблюдается при определенном соотношении $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, т.е. при определенном соотношении концентраций электронов и дырок, способных образовывать при взаимодействии экситоны. При замещении ионами Al^{3+} и соответствующем понижении содержания Mn^{3+} , т.е. повышении концентрации Mn^{4+} , это равновесие нарушается в пользу полупроводникового типа проводимости, что проявилось в более четком фазовом переходе металл–полупроводник, особенно для $x = 0.07$ и 0.10 .

Повышение содержания Al^{3+} , замещающего Mn^{3+} (таблица) приводит к росту ρ_0 при T_p в 5 раз вследствие как изменения соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, так и нарушения высокочастотного электронно-дырочного обмена между этими ионами. Следует отметить, что понижение температуры спекания до 1200°C при $x = 0$ слабо влияет на величину ρ_0 ($\sim 20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) и заметно повышает ее при $x = 0.1$ от 60 до $100\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Таким образом, влияние температуры спекания на удельное сопротивление сильнее для допированных Al^{3+} образцов.

Важной характеристикой является энергия активации, концентрационные зависимости которой для трех температур спекания приведены на рис. 6.

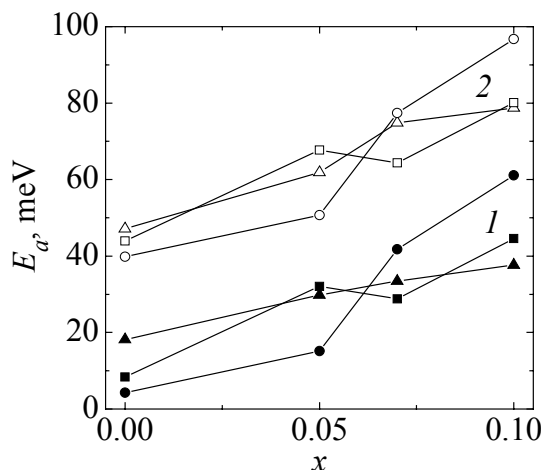


Рис. 6. Концентрационные зависимости энергии активации (кривые 1) и активационного процесса диффузионного типа (кривые 2) для различных температур спекания, °C: \blacktriangle —, \triangle — — 1200; \blacksquare —, \square — — 1350; \bullet —, \circ — — 1430

Увеличение энергии активации при повышении x (рис. 6) связано с уменьшением соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и ослаблением обменного взаимодействия между ними. Увеличение E_a при росте температуры спекания, особенно для образцов с повышенным содержанием Al^{3+} ($x = 0.1$), возможно, связано с изменением кристаллитно-пористой мезоструктуры и дефектности кластеризованной перовскитовой наноструктуры.

3.4. Магниторезистивные свойства

Редкоземельные манганиты вызывают повышенный интерес в связи с CMR-эффектом. На рис. 7 приведены температурные зависимости MR-эффекта для

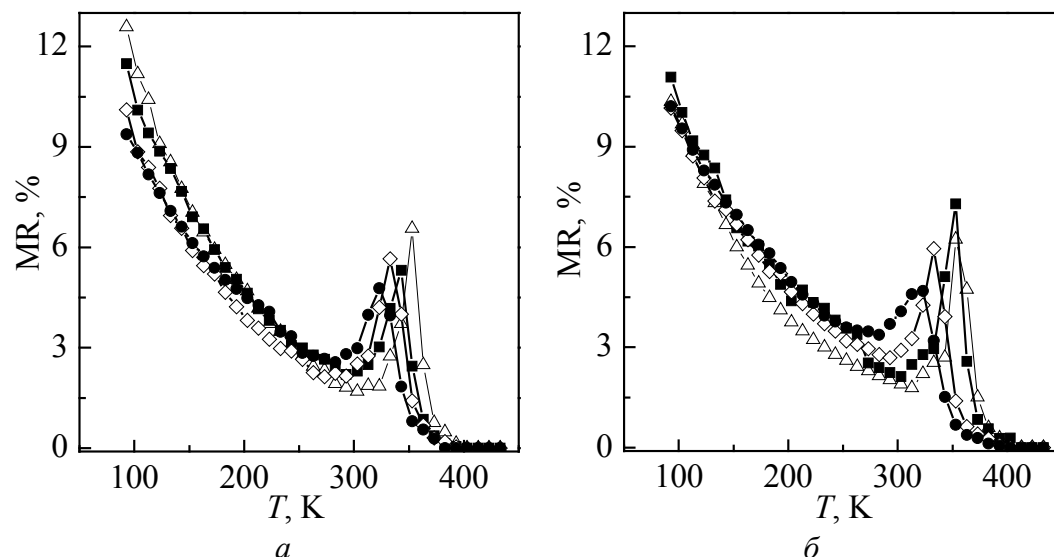


Рис. 7. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ($H = 5$ kOe) керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+\delta}$ при $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (а) и $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (б): \triangle — — $x = 0$, \blacksquare — — 0.05, \diamond — — 0.07, \bullet — — 0.1

Энергию активации рассчитывали из различных уравнений для двух преобладающих механизмов электропроводности [22,23]: обычного активационного процесса $\rho = \rho_0 \exp(E_a / kT)$ (где E_a — энергия активации) и активационного процесса диффузионного типа $\rho = (kT) / ne^2 D \exp(E_a / kT)$ (где $D = a^2 v$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация соответственно).

Увеличение энергии активации при повышении x (рис. 6) связано с уменьшением соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и ослаблением обменного взаимодействия между ними.

Увеличение E_a при росте температуры спекания, особенно для образцов с повышенным содержанием Al^{3+} ($x = 0.1$), возможно, связано с изменением кристаллитно-пористой мезоструктуры и дефектности кластеризованной перовскитовой наноструктуры.

керамических манганит-лантановых перовскитов с различной степенью замещения ионами Al^{3+} сверхстехиометрического марганца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Для образцов, спеченных при 1200, 1350 и 1430°C, вблизи температур фазовых переходов T_c и T_{ms} наблюдается четко выраженный пик MR-эффекта, температура которого T_p понижается от 353 ($x = 0$) до 322 К ($x = 0.1$) для керамики, спеченной при 1350°C. Значения T_p близки к температуре точки перегиба на кривой $\chi(T)$. Относительное концентрационное уменьшение температуры пика $K_p = \Delta T_p / \Delta x = 31/0.1 = 3.1 \cdot 10^2$. Этот коэффициент выше $K_{ms} = \Delta T_{ms} / \Delta x = 2.4 \cdot 10^2$ и ниже $K_c = \Delta T_c / \Delta x = 1.6 \cdot 10^2$ (по температуре перехода в РМ-состояние) и равен $K_c = \Delta T_c / \Delta x = 3.1 \cdot 10^2$ (по перегибу χ).

Величина MR-эффекта при T_p имеет тенденцию к повышению от 2 ($x = 0$) до 5% ($x = 0.05$) для керамики, спеченной при 1200°C, и к снижению от 7 ($x = 0$) до 5.6% ($x = 0.05$) и 4.8% ($x = 0.1$) для керамики, спеченной при 1350°C. Отдельного внимания заслуживает низкотемпературный (при 77 К) MR-эффект, обусловленный туннелированием на межкристаллитных границах керамических образцов. Этот MR-эффект с повышением x уменьшается от 16.3 ($x = 0$) до 11% ($x = 0.1$) для образцов, спеченных при 1200°C, от 12.6 ($x = 0$) до 9.7% ($x = 0.1$) при температуре спекания $t_{\text{сint}} = 1350^\circ\text{C}$ и остается практически неизменным ($\sim 10\%$) при $t_{\text{сint}} = 1430^\circ\text{C}$. Такой характер концентрационных зависимостей MR-эффекта, по-видимому, обусловлен влиянием Al^{3+} . С повышением содержания Al средний размер кристаллов увеличивается от 2 (при $x = 0$) до 8 μm ($x = 0.1$), а ширина межкристаллитных зон и их протяженность уменьшаются.

Корреляцию между составом, температурой синтеза и спекания, размером кристаллитов, структурой, магнитными, резистивными свойствами и MR-эффектом в керамических редкоземельных манганитоперовскитах наблюдали в [24,25].

Если MR-эффект при T_p (вблизи T_{ms} и T_c) связан с рассеянием на наноструктурных неоднородностях внутрикристаллитной перовскитовой структуры, то в низкотемпературной области он обусловлен туннелированием и рассеянием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Поэтому последний (низкотемпературный) MR-эффект, как правило, наблюдают в поликристаллических керамических образцах [26,27], и он отсутствует в монокристаллических объемных [28,29] и тонкопленочных образцах [30,31]. Изменение низкотемпературного MR-эффекта туннельного типа при изменении температуры спекания обусловлено увеличением размера кристаллитов и их однородности. Это подтвердила сканирующая электронная микроскопия, согласно которой повышение температуры спекания приводит к увеличению размеров кристаллитов.

4. Заключение

Рентгеноструктурным, микроскопическим, резистивным и магнитным методами исследованы нестехиометрические манганитоперовскиты $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченные при 1200, 1350 и 1430°C.

Уменьшение параметра ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженной перовскитовой структуры связано с различием ионных радиусов Mn^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$) и Al^{3+} (0.675 \AA). Согласование относительных изменений $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры. Замещение ионами Al^{3+} приводит к понижению концентрации вакансий, а рост температуры спекания – к повышению концентрации вакансий и снижению температур фазовых переходов.

Увеличение удельного сопротивления при росте x объяснено нарушением ионами Al^{3+} высокочастотного электронно-дырочного обмена между $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ в B -позициях и уменьшением количества проводящей FM-фазы.

Наблюдаемый аномальный гистерезис χ объяснен однонаправленной анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ослабленной дефектами FM-матрицы и AFM-кластера.

Изменения MR-эффекта вблизи фазовых переходов обусловлены рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, а в низкотемпературной области туннельного типа – рассеянием на мезоструктурных межкристаллитных границах.

1. E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. М.Ю. Казан, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
3. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
4. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
5. J.C. Loudon, S. Cox, A.J. Willims, J.P. Attfield, P.B. Littlewood, P.A. Midgley, N.D. Mathur, Phys. Rev. Lett. **94**, 097202 (2005).
6. P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
7. L.K. Leung, A.H. Morrish, Phys. Rev. **B15**, 2485 (1977).
8. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев, Неорг. материалы **35**, 1509 (1999).
9. V. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, M. Arciszewska, Yu. Bukhantsev, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
10. Zhongain Yang, Ling Ye, Xide Xie, Phys. Status Solidi **B220**, 885 (2000).
11. Z.H. Wang, J.W. Cai, B.G. Chen, W.S. Zhan, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 601 (2000).
12. G. De Marzi, Z.V. Popovic, A. Cantarero, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Paunovic, F. Sapina, Phys. Rev. **B68**, 064302 (2003).
13. L. Morales, R. Allub, B. Alascio, A. Butera, A. Caneiro, Phys. Rev. **B72**, 132413 (2005).
14. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФТТ **50**, 1257 (2008).
15. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФНТ **33**, 870 (2007).
16. R.D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
17. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).

18. К.Б. Власов, А.И. Мицек, ФММ **14**, 498 (1962).
19. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
20. V.T. Dovygi, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko, V.Ya. Sycheva, V.P. Dyakonov, A.V. Klimov, H. Szymczak, Low Temp. Phys. **29**, 285 (2003).
21. К.П. Белов, УФН **166**, 669 (1996).
22. N.F. Mott, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
23. M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey, Phys. Rev. **B55**, 8067 (1997).
24. Anulekha Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, Phys. Rev. **B68**, 054432 (2003).
25. P.K. Siwach, U.K. Goutom, P. Srivastava, H.K. Singh, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 14 (2006).
26. V.D. Doroshev, V.A. Borodin, V.I. Kamenev, A.S. Mazur, T.N. Tarasenko, A.I. Tovstolytkin, S.V. Trukhanov, J. Appl. Phys. **104**, 93909 (2008).
27. А.В. Пащенко, А.А. Шемяков, В.П. Пащенко, В.А. Турченко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, Ю.В. Медведев, Б.М. Эфрос, Г.Г. Левченко, ФТТ **51**, 1127 (2009).
28. Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, Nam Hwi Hur, J. Appl. Phys. **96**, 1154 (2004).
29. В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, А.М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **80**, 693 (2004).
30. V.P. Pashchenko, S.S. Kucherenko, P.I. Polyakov, A.A. Shemyakov, V.P. Dyakonov, Low Temp. Phys. **27**, 1010 (2001).
31. V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, A.V. Pashchenko, L.T. Symbal, G.K. Kakazei, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, J.A.M. Santos, J.B. Sousa, Low Temp. Phys. **30**, 229 (2004).

В.П. Пащенко, О.В. Пащенко, Г.Г. Сільчева, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко,
В.Я. Сичева, Н.Г. Кисель, В.В. Бурховецький, В.П. Комаров

ДЕФЕКТНІСТЬ КЛАСТЕРІЗОВАНОЇ НАНОСТРУКТУРИ, ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ МАНГАНІТ-ЛАНТАНОВИХ ПЕРОВСКІТІВ

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

Досліджено структуру, фазові переходи і магніторезистивні властивості кераміки $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$), спеченої при $t_{\text{сint}} = 1200, 1350$ і 1430°C , рентгеноструктурним, мікроскопічним, резистивним, магнітним та магніторезистивним (MR) методами. Встановлено закономірності впливу x та $t_{\text{сint}}$ на параметри дефектної кластерізованої перовскітової структури, температури магнітних T_c і резистивних T_{ms} фазових переходів та MR-ефекти поблизу T_c, T_{ms} і в низькотемпературній області тунельного типу на міжкристалітних границях. Аномальний гістерезис розтлумачено однонаправленою обмінною анізотропією між магнітними моментами дефектної феромагнітної (FM) перовскітової фази та антиферомагнітного (AFM) кластера. Зменшення T_c, T_{ms} і зростання енергії активації пов'язано з порушенням іонами Al^{3+} височастотної обмінної взаємодії між Mn^{3+} і Mn^{4+} .

Ключові слова: манганіт-лантанові перовскіти, дефектність структури, фазові переходи, магніторезистивний ефект, аномальний гістерезис

*V.P. Pashchenko, A.V. Pashchenko, A.G. Silcheva, V.K. Prokopenko, Yu.F. Revenko,
V.Ya. Sichova, N.G. Kisel, V.V. Burkhovetsky, V.P. Komarov*

DEFECTIVE CLUSTERIZED NANOSTRUCTURE, PHASE TRANSITIONS AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF NONSTOICHIOMETRIC MANGANITE-LANTHANUM PEROVSKITES $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

Structure, phase transitions and magnetoresistive properties of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.1$) ceramics sintered at $t_{\text{sint}} = 1200, 1350$ и 1430°C have been investigated by the X-ray diffraction, microscopic, resistive, magnetic and magnetoresistive (MR) methods. Regularities have been revealed for x and t_{sint} effect on parameters of defective perovskite structure, temperatures of magnetic T_c and resistive T_{ms} phase transitions and MR-effects near T_c , T_{ms} in low-temperature tunnel-type region at intercrystallite boundaries. The anomalous hysteresis is explained by unidirectional exchange anisotropy between magnetic moments of the defective ferromagnetic (FM) perovskite phase and antiferromagnetic cluster. T_c and T_{ms} decrease and activation energy increase are explained by the disturbance of the high-frequency exchange interaction between Mn^{3+} and Mn^{4+} by Al^{3+} ions.

Keywords: manganite-lanthanum perovskites, defective structures, phase transitions, magnetoresistance, anomalous hysteresis

Fig. 1. Concentration dependences of lattice parameter a and average ionic radius \bar{r} (a), as well as their relative change $\Delta a/a_0$ and $\Delta r/r_0$ (b) for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$: $-\square-$, $-\blacksquare-$ – $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$; $-\circ-$, $-\bullet-$ – 1430°C

Fig. 2. Temperature dependences of absolute differential magnetic susceptibility for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ sintered at $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1

Fig. 3. Phase diagrams of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (SRMO – short-range magnetic order) for various temperatures of sintering t_{sint} , $^\circ\text{C}$: a – 1200 , b – 1350 , c – 1430

Fig. 4. Anomalous hysteresis of magnetic susceptibility at 77 K in weak fields for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$): a – $x = 0$, b – 0.05 , c – 0.1

Fig. 5. Temperature dependence of resistivity for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ for $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1

Fig. 6. Concentration dependences of activation energy (curves 1) and diffusion-type activation process (curves 2) for various temperatures of sintering, $^\circ\text{C}$: $-\blacktriangle-$, $-\triangle-$ – 1200 ; $-\blacksquare-$, $-\square-$ – 1350 ; $-\bullet-$, $-\circ-$ – 1430

Fig. 7. Temperature dependence of magnetoresistance ($H = 5$ kOe) for ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Al}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, $t_{\text{sint}} = 1350^\circ\text{C}$ (a) and $t_{\text{sint}} = 1430^\circ\text{C}$ (b): $-\triangle-$ – $x = 0$, $-\blacksquare-$ – 0.05 , $-\diamond-$ – 0.07 , $-\bullet-$ – 0.1

PACS: 71.20.Be, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.10.Lp, 75.30.Kz

В.И. Вальков¹, И.Ф. Грибанов¹, Е.А. Дворников¹, А.П. Сиваченко¹,
Б.М. Тодрис¹, А.В. Головчан¹, В.И. Митюк²

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК–ПОРЯДОК
В НЕКОТОРЫХ МАРГАНЕЦ-КОБАЛЬТОВЫХ СИЛИЦИДАХ
С ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
ТИПА Co_2P

¹Донецкий 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

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 6 мая 2009 года

Исследовано влияние давления, температуры и сильного магнитного поля на устойчивость низкотемпературной (НТ) геликоидальной фазы и особенности спонтанного и индуцированного магнитным полем превращения между геликоидальным и ферромагнитным (FM) состояниями в магнитокалорических сплавах $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ ($0 \leq y \leq 0.2$). Рассчитаны из первых принципов электронные структуры и магнитные характеристики этих сплавов и проведено их сравнение с экспериментом. На базе полученных результатов предложен механизм температурно-индуцированных переходов порядок–порядок в рассмотренных силицидах, основанный на инверсии энергетического дисбаланса между спиральным и FM-состояниями вследствие спин-флуктуационной перенормировки исходной НТ-структуры плотности электронных состояний.

Ключевые слова: индуцированные фазовые переходы, магнитные фазовые переходы под давлением, плотность электронных состояний

Введение

Магнитные фазовые переходы порядок–порядок, наблюдаемые при понижении температуры в сплавах $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ ($0 \leq y \leq 0.2$), приводят к стабилизации НТ магнитоупорядоченной фазы, не обладающей спонтанной намагниченностью [1]. Естественно предположить, что магнитная структура НТ-фазы аналогична длиннопериодической двойной спиральной структуре (SS), реализующейся в процессе спонтанного перехода из FM-состояния в базовом соединении MnCoSi при его охлаждении [2]. Температура перехода FM–SS зависит от внешних условий (давления, легирования, метода

приготовления образцов) и может быть приближена к комнатной температуре [3]. Обратное превращение из спирального в FM-состояние можно индуцировать магнитным полем, причем индуцированные переходы сопровождаются большим магнитокалорическим эффектом (в частности, большим скачком магнитной энтропии), и их критические поля вблизи точки перехода SS–FM относительно невелики [3]. Перечисленные особенности магнитного превращения порядок–порядок в сплавах на основе MnCoSi делают эти сплавы привлекательными и перспективными с точки зрения магнитокалорических приложений, в частности создания магнитных рефрижераторов для работы в области комнатной температуры [3]. В настоящей работе исследовано влияние замещения атомов Co на атомы Mn и Fe в MnCoSi, а также внешнего давления, температуры и магнитного поля на устойчивость HT-фазы, что дает информацию, необходимую для выяснения механизма переходов порядок–порядок в этих сплавах и может быть полезно для оптимизации их магнитокалорических характеристик.

1. Методики приготовления и измерения образцов

Традиционно поликристаллические образцы сплавов на основе MnCoSi с различными легирующими добавками изготавливаются методом прямого плавления исходных компонент с последующим отжигом при различных температурах и закалкой или медленным охлаждением [3,4]. При этом отмечено, что в зависимости от длительности охлаждения, значений температуры отжига и закалки величины намагниченности насыщения и температуры перехода в антиферромагнитное состояние могут значительно изменяться. Мы подбирали соответствующие режимы таким образом, чтобы приблизить температуру перехода порядок–порядок (SS–FM) к комнатной температуре, что важно для практического использования магнитокалорического эффекта, сопровождающего такие переходы [3]. После двойной переплавки растертые в порошок образцы помещали в кварцевые ампулы, которые после откачки воздуха и запайки нагревали до температуры 950°C, выдерживали 60 h и медленно (со скоростью 12 deg/h) охлаждали до комнатной температуры.

Магнитные свойства изучали посредством измерения температурных зависимостей намагниченности M , магнитной восприимчивости χ и полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ при разных температурах. Температурные зависимости намагниченности измеряли в постоянных магнитных полях на оригинальных установках. Для HT-измерений в области $77\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$ в магнитном поле H до 10 kOe использовали маятниковые весы типа Доменикали. Высокотемпературные измерения магнитной восприимчивости до 800 K в магнитном поле до 8.6 kOe проводили на компьютеризированных фарадеевских весах [5]. Полевые зависимости намагниченности измеряли в импульсном магнитном поле напряженностью до 300 kOe с помощью индукционного магнитометра, аналогичного описанному в [6]. Образец с микросолоноидом находился внутри контейнера высокого давления, заполненного газообразным гелием. Сжатие гелия до 2 kbar осуществляли газовым компрессором [6]. Для понижения температуры образца от 300 до 17 K сосуд

высокого давления помещали в выносную ячейку гелиевого детандера. Рентгеновские измерения зафиксировали однородную орторомбическую кристаллическую структуру Co_2P только для $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$. В сплавах $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ наряду с орторомбической фазой обнаружено присутствие другой фазы.

2. Результаты измерений

Представление о границах устойчивости FM-фазы по температуре при атмосферном давлении в системах $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ и $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ дает рис. 1. Здесь же приведены температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости для $\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$ и $\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$, из которых определены значения парамагнитных магнитных моментов μ_{pm} для этих силицидов. В обоих случаях эти величины существенно превосходят значения магнитных моментов, соответствующих намагниченности максимумов на зависимостях $M(T)$, обусловленных возникновением FM-фазы.

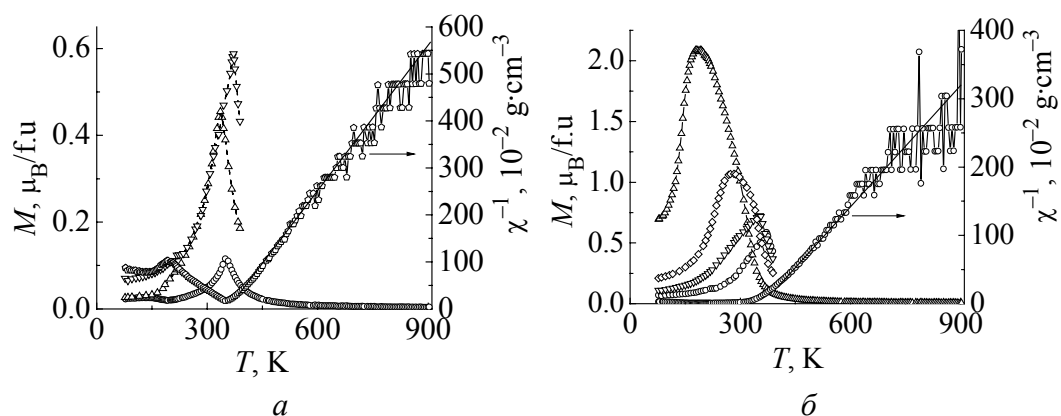


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности M при $H = 9.7$ kOe и обратной восприимчивости χ^{-1} при $H = 8.6$ kOe сплавов систем $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ (a) и $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ (б): $\circ - x = 0.8$, $\triangle - 0.9$, $\nabla - 1.0$; $\circ - y = 0$, $\triangle - 0.05$, $\nabla - 0.1$, $\diamond - 0.2$

Зависимости намагниченности от напряженности импульсного магнитного поля $M(H)$ при низких температурах для MnCoSi и $\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ (рис. 2, a, б) демонстрируют ярко выраженные магнитные превращения первого рода с характерными для них особенностями. Эти особенности включают наличие полевого гистерезиса и двух разделенных (по полю) фаз, каждая из которых отличается величиной намагниченности и характером намагничивания. Одна из них – исходная смешанная (SS + FM) фаза в $\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ (рис. 2, б) или чисто спиральная (SS) фаза в отожженном MnCoSi (рис. 2, а), другая – индуцированная «условно ферромагнитная». В обоих случаях индуцированный переход осуществляется в относительно узком диапазоне магнитных полей. Альтернативный процесс намагничивания наблюдается в $\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$ (рис. 2, в), где индуцированный магнитным полем переход сглажен и отсутствует четкая полевая граница раздела между исходной и

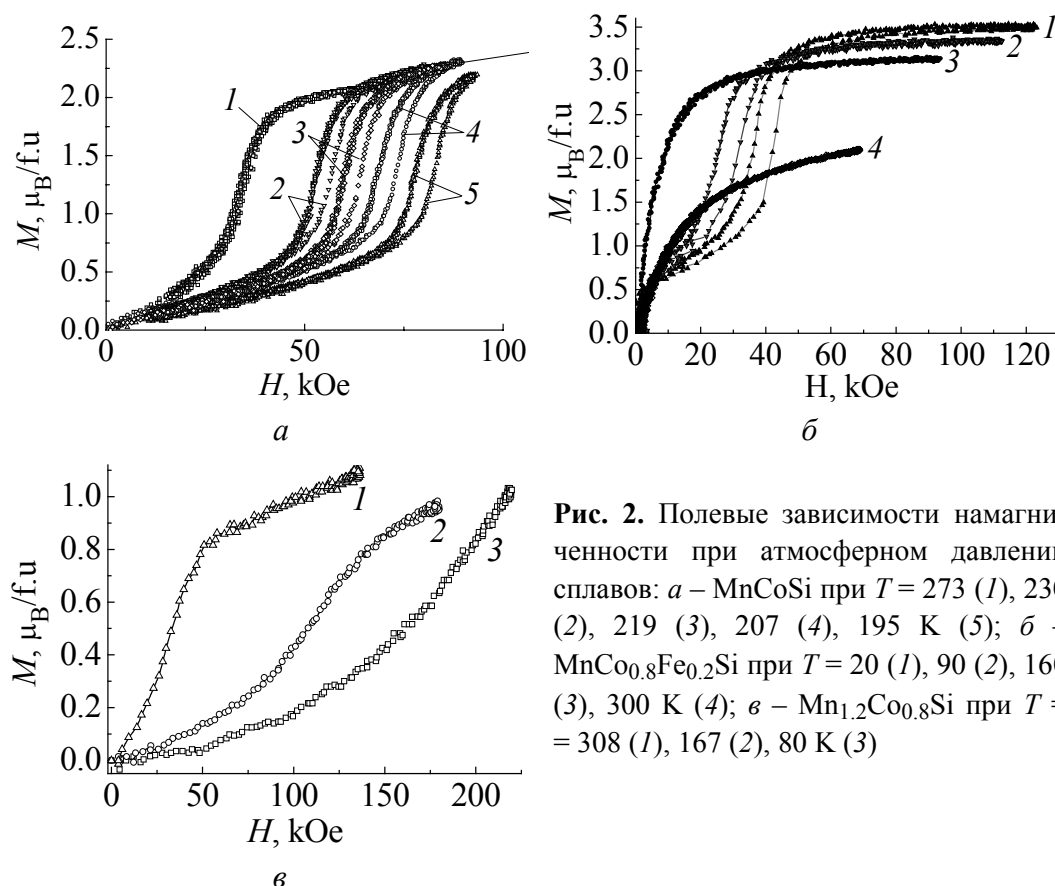


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности при атмосферном давлении сплавов: а – MnCoSi при $T = 273$ (1), 230 (2), 219 (3), 207 (4), 195 К (5); б – MnCo_{0.8}Fe_{0.2}Si при $T = 20$ (1), 90 (2), 160 (3), 300 К (4); в – Mn_{1.2}Co_{0.8}Si при $T = 308$ (1), 167 (2), 80 К (3)

индуцированной фазами, т.е. этот переход относится к классу размытых фазовых переходов. Все H – T -диаграммы исследованных сплавов характеризуются снижением критических полей индуцирования при увеличении температуры. Критические поля определяли как пиковые значения зависимости $\partial M(H)/\partial H$ (рис. 3).

Под действием гидростатического давления значения критических полей уменьшаются, а величина намагниченности насыщения индуцированной фазы увеличивается в MnCoSi, Mn_{1.2}Co_{0.8}Si и практически не изменяется в MnCo_{0.8}Fe_{0.2}Si (рис. 3).

3. Анализ результатов

Анализ результатов включает в себя ряд вопросов, важных как в фундаментальном плане, так и в плане практического применения магнитокалорического эффекта:

- 1) к какому типу магнетизма (коллективизированного или локализованного) относятся исследуемые сплавы;
- 2) являются ли индуцированные магнитным полем состояния коллинеарными FM-структурами;
- 3) чем обусловлено барическое возрастание намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы;

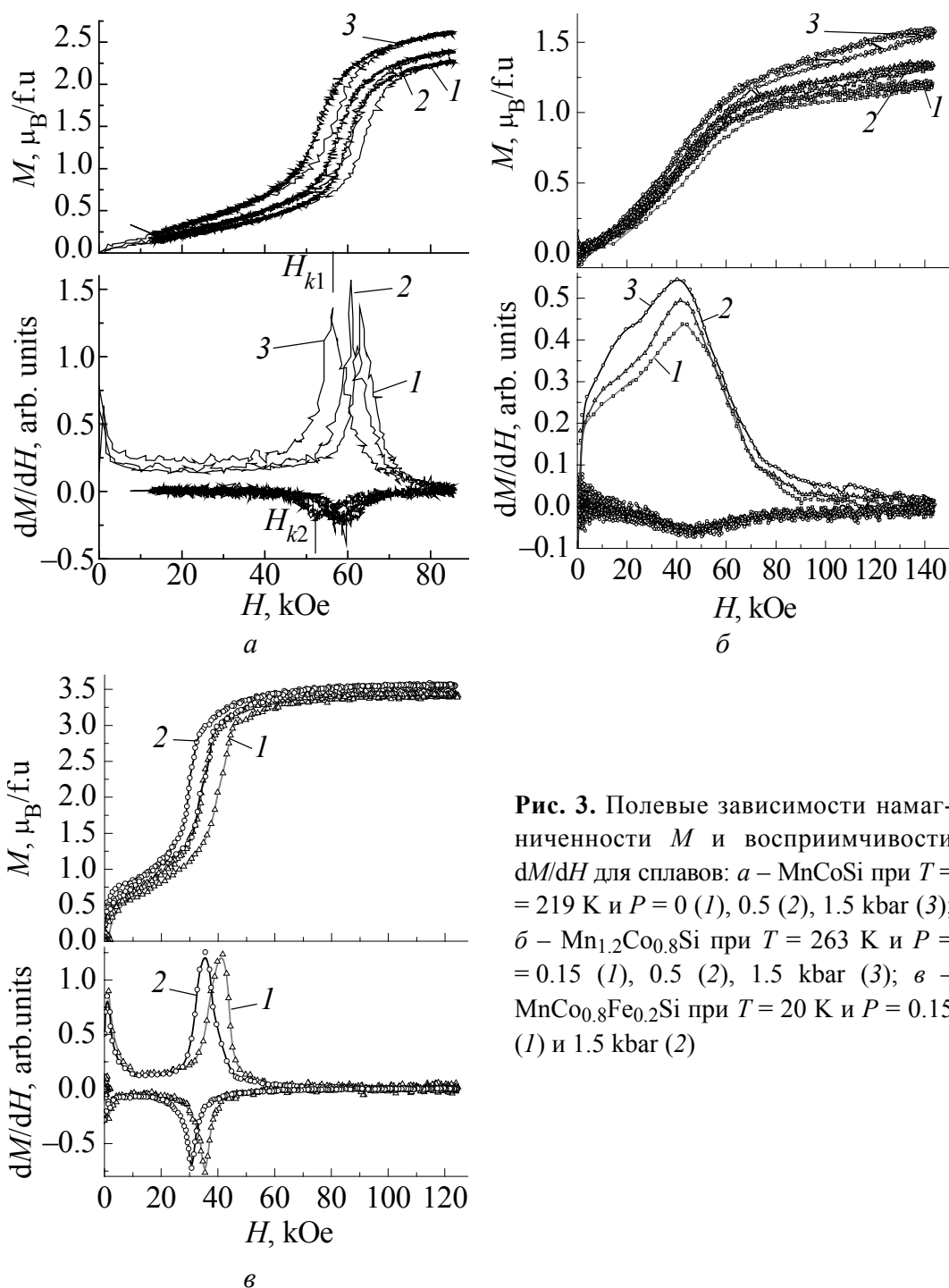


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности M и восприимчивости dM/dH для сплавов: *a* – MnCoSi при $T = 219$ К и $P = 0$ (1), 0.5 (2), 1.5 kbar (3); *б* – Mn_{1.2}Co_{0.8}Si при $T = 263$ К и $P = 0.15$ (1), 0.5 (2), 1.5 kbar (3); *в* – MnCo_{0.8}Fe_{0.2}Si при $T = 20$ К и $P = 0.15$ (1) и 1.5 kbar (2)

4) каков возможный механизм температурно-индуцированных переходов порядок–порядок.

При анализе настоящих экспериментальных исследований мы опирались на результаты расчетов из первых принципов немагнитной и FM-плотности электронных состояний для MnCoSi методами, описанными в [7].

I. Как видно из зависимости FM-парциальных плотностей электронных состояний от энергии – $DOS_f(E)$ (рис. 4,*a*), это соединение является проводящим

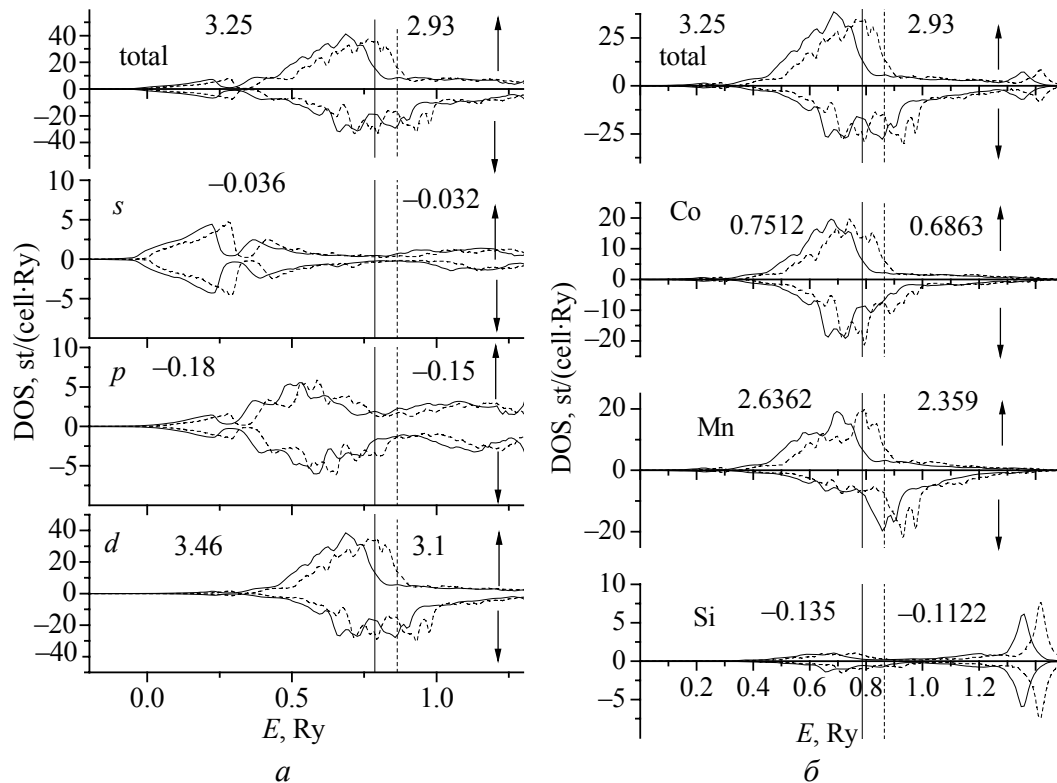


Рис. 4. Полный (total) и парциальные вклады в ферромагнитную плотность электронных состояний DOS в MnCoSi для нормальной (сплошные линии) и гидростатически сжатой при $\Delta V/V = -7\%$ (пунктирные линии) элементарной ячейки. Числами обозначены парциальные вклады в величины магнитных моментов от s -, p -, d -состояний (а) и атомов Mn, Co, Si (б) для нормальной (слева) и сжатой (справа) ячейки. Уровни Ферми обозначены вертикальными линиями

магнетиком, и наибольший вклад в проводимость дают d -состояния, поскольку на уровне Ферми E_F $\text{DOS}_d(E_F) > \text{DOS}_p(E_F) > \text{DOS}_s(E_F)$. Эти же состояния подвержены наибольшему FM-расщеплению по энергии спиновых подзон, что приводит к значительному несимметричному электронному заполнению спиновых зон (\uparrow), (\downarrow) и, как следствие, наибольшему вкладу d -состояний в магнитный момент системы (рис. 4,а).

II. Парциальные плотности электронных состояний исходных элементов и величина соответствующих им локальных магнитных моментов приведены на рис. 4,б, а значения полных рассчитанных и эффективных (полученных из закона Кюри–Вейсса) FM-моментов – в таблице. Из рисунка видно, что локальный магнитный момент марганца ($\mu_{\text{Mn}} = 2.64\mu_B/\text{f.u.}$) дает наибольший вклад в полный FM-момент ($\mu = 3.25\mu_B/\text{f.u.}$) сплава MnCoSi. Значение этой величины ниже эффективного парамагнитного момента ($\mu_{pm} = 4.2\mu_B/\text{f.u.}$) [2], но превышает экспериментальные значения магнитного момента ($M \approx 2.2\mu_B/\text{f.u.}$), определенного при атмосферном давлении из намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы в

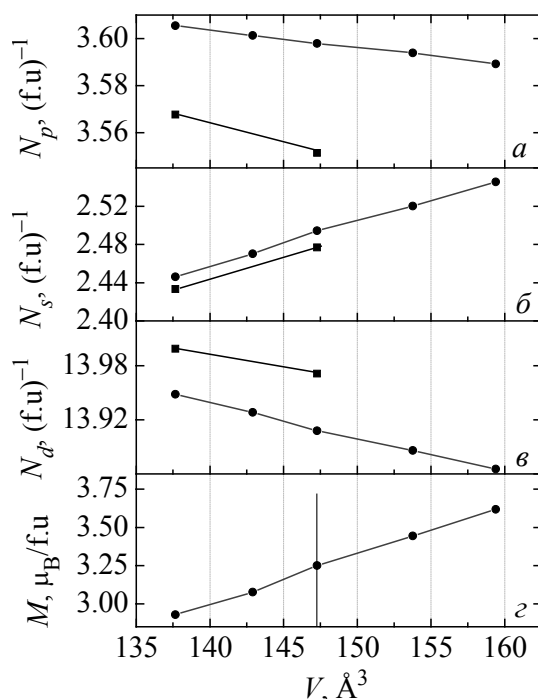


Рис. 5. Изменение электронного заполнения N зон p (а), s (б), d (в) и магнитного момента M (г) при изменении объема элементарной ячейки V в ферромагнитном (■) и немагнитном (●) состояниях. Вертикальная линия соответствует объему элементарной ячейки при атмосферном давлении

принципиальное качественное несоответствие. Действительно, как следует из рис. 3,а,б, увеличение давления приводит к возрастанию намагниченности насыщения индуцированной фазы, при том что расчетное значение величины FM-момента μ линейно уменьшается при сжатии элементарной ячейки (рис. 5). Таким образом, стабилизирующее воздействие давления для индуцированной и спонтанной высокотемпературных фаз [8] не согласуется с результатами *ab initio* расчетов FM-поляризованной электронной структуры MnCoSi.

поле 85 kOe (рис. 2, рис. 3,а). Еще большее несоответствие наблюдается для $\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$ при сравнении значения парамагнитного момента ($\mu_{pm} = 3.38\mu_B/\text{f.u.}$) и магнитного момента индуцированной фазы в поле 140 kOe ($M = 1.2\mu_B/\text{f.u.}$) (рис. 3,б). Напротив, в $\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ намагниченность насыщения индуцированной фазы $M \approx 3.5\mu_B/\text{f.u.}$ (рис. 3,в) практически соответствует расчетному значению магнитного момента для FM-структуры ($M = 3.28\mu_B/\text{f.u.}$), который существенно меньше эффективного парамагнитного значения ($\mu_{pm} = 4.58\mu_B/\text{f.u.}$). Однако если эти расхождения носят количественный характер, то различие между барической зависимостью намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы (рис. 3) и зависимостью расчетной величины FM-момента от сжатия решетки (рис. 5) указывает на

Таблица

Сплав	Магнитный момент, $\mu_B/\text{f.u.}$	
	рассчитанный (ферромагнитный)	эффективный (закон Кюри–Вейсса)
MnCoSi	3.25	4.2
$\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$	2.9	3.38
$\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$	3.28	4.58

III. На наш взгляд, подобное расхождение связано с тем, что индуцированные магнитным полем переходы порядок–порядок в исследуемом нами образце не приводят к полному исчезновению антиферромагнитной компоненты полного магнитного момента, и поэтому наблюдаемая намагниченность насыщения соответствует фазе сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма, а не коллинеарной FM-структуры, для которой рассчитывался FM-момент. Отсюда следует, что возрастание электронного заполнения d -зоны (рис. 5), сопутствующее трансформации структуры плотности состояний при сжатии образца (рис. 6,в), приводит к увеличению FM-вклада фазы сосуществования (эксперимент, рис. 3,а,б) и, напротив, должно уменьшать магнитный момент коллинеарной FM-фазы (*ab initio* расчет). Подобная ситуация имеет место в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в области $0.5 < x < 0.7$, где сжатие решетки подавляет FM-фазу, однако стабилизирует индуцированную магнитным полем фазу сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма [9].

Сказанное объясняет практическое отсутствие барического возрастания намагниченности насыщения индуцированной фазы в $\text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ (см. рис. 3,в), поскольку эта фаза, по-видимому, является коллинеарным ферромагнетиком, магнитный момент насыщения которой в поле 100 kOe ($M \approx 3.5\mu_B / f.u.$) близок к расчетному значению ($\mu = 3.28\mu_B / f.u.$) для коллинеарной FM-структуры.

IV. Температурно-индуцированные переходы порядок–порядок могут возникать как результат конкурирующих тенденций, порождаемых температурными флуктуациями спиновой плотности. Возрастание амплитуды этих флуктуаций приводит не только к уменьшению локальной намагниченности, но и к существенному изменению исходной структуры плотности электронных состояний. Результатом этого может стать инверсия энергетического дисбаланса [10] между двумя потенциально возможными магнитными структурами (антиферромагнитной и ферромагнитной), прежде чем наступит полный магнитный беспорядок.

Отметим в заключение, что температурное расширение кристаллической решетки и связанный с ним магнитострикционный вклад в механизм переходов порядок–порядок в нашем случае не играет существенной роли, поскольку объем кристаллохимической ячейки в исследуемых сплавах в антиферромагнитном состоянии больше, чем в ферромагнитном [3], т.е. имеет место обратная (в сравнении с тепловым расширением) тенденция в изменении параметров решетки в процессе магнитного фазового перехода между этими состояниями.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФД-БРФФД № 29.1/016.

1. C.B. Shoemaker, D.P. Shoemaker, Acta Crystal. **18**, 900 (1965).
2. S. Nizol, H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, R. Fruchart, J.P. Senateur, D. Fruchart, Phys. Status Solidi **A45**, 591 (1978).
3. K.G. Sandeman, R. Daou, S. Ozcan, J.H. Durrell, N.D. Mathur, D.J. Fray, Phys. Rev. **B74**, 224436 (2006).
4. H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, T. Zaleski, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A35**, K69 (1976).
5. Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич, В.Н. Шамбалева, А.К. Богуш, Изв. НАНБ. Сер. физ.-техн. наук № 3, 10 (2000).
6. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрис, ПТЭ № 5, 208 (1989).
7. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, Ю.Д. Заворотнев, Л.И. Медведева, Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1392 (2008).
8. Л.И. Медведева, УФЖ **24**, 1752 (1979).
9. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, ФНТ **34**, 927 (2008).
10. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **33**, 1109 (2007).

В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Є.О. Дворніков, О.П. Сиваченко, Б.М. Тодрис, О.В. Головчан, В.І. Мітюк

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ПЕРЕХОДИ ПОРЯДОК–ПОРЯДОК У ДЕЯКИХ СИЛІЦІДАХ МАРГАНЦЮ З ОРТОРОМБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ Co_2P

Досліджено вплив тиску, температури і сильного магнітного поля на стійкість низькотемпературної (НТ) гелікоїдальної фази та особливості спонтанного і індукованого магнітним полем перетворення між гелікоїдальним і феромагнітним (FM) станами у магнітокалоричних сплавах $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) і $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ ($0 \leq y \leq 0.2$). З перших принципів розраховано електронні структури і магнітні характеристики цих сплавів і проведено їх порівняння з експериментом. На базі отриманих результатів запропоновано механізм температурно-індукованих переходів порядок–порядок у розглянутих силіцидах, заснований на інверсії енергетичного дисбалансу між спіральним і FM-станами внаслідок спин-флуктуаційного перенормування первинної НТ-структури густини електронних станів.

Ключові слова: індуквані фазові перетворення, магнітні фазові перетворення під тиском, щільність електронних станів

V.I. Valkov, I.F. Griбанov, E.A. Dvornikov, A.P. Sivachenko, B.M. Todris, A.V. Golovchan, V.I. Mitsiuk

LOW TEMPERATURE ORDER–ORDER PHASE TRANSITIONS IN SOME MANGANESE-COBALT SILICIDES WITH ORTHORHOMBIC CRYSTAL STRUCTURE OF Co_2P TYPE

Influence of pressure, temperature and a high magnetic field on stability of low-temperature (LT) helicoidal phase and peculiarities of the phase transition between heli-

coidal and ferromagnetic (FM) phases induced by magnetic field in magnetocaloric alloys $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) and $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ ($0 \leq y \leq 0.2$) is investigated. Electronic structures and magnetic characteristics of the alloys are calculated from the first principles and their comparison with experiment is done. On the basis of the obtained results a mechanism is proposed for the temperature-induced order–order phase transitions in the considered silicides, based on inversion of power disbalance between spiral and FM states due to spin-fluctuation renormalization of the initial LT density of electronic states.

Keywords: induced phase transitions, magnetic phase transitions under external pressure, density of electronic states

Fig. 1. Temperature dependences of magnetization M for $H = 9.7$ kOe and of reversible susceptibility χ^{-1} for $H = 8.6$ kOe of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Si}$ (a) and $\text{MnCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$ (b) system alloys: $\circ - x = 0.8$, $\Delta - 0.9$, $\nabla - 1.0$; $\circ - y = 0$, $\Delta - 0.05$, $\nabla - 0.1$, $\diamond - 0.2$

Fig. 2. Field dependences of magnetization under atmospheric pressure for the alloys: $a - \text{MnCoSi}$, $T = 273$ (1), 230 (2), 219 (3), 207 (4), 195 K (5); $b - \text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ for $T = 20$ (1), 90 (2), 160 (3), 300 K (4); $c - \text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$ for $T = 308$ (1), 167 (2), 80 K (3)

Fig. 3. Field dependences of magnetization M and susceptibility dM/dH for the alloys: $a - \text{MnCoSi}$, $T = 219$ K and $P = 0$ (1), 0.5 (2), 1.5 kbar (3); $b - \text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{Si}$ for $T = 263$ K and $P = 0.15$ (1), 0.5 (2), 1.5 kbar (3); $c - \text{MnCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}$ for $T = 20$ K and $P = 0.15$ (1) and 1.5 kbar (2)

Fig. 4. Total and partial contributions to ferromagnetic density of electronic states of MnCoSi for normal (solid lines) and hydrostatically compressed at $\Delta V/V = -7\%$ (dotted lines) unit cell. The numerals stand for partial contributions to magnetic-moment values from s -, p -, d -states (a) and atoms Mn, Co, Si (b) for normal (to the left) and compressed (to the right) cells. The Fermi levels are shown by vertical lines

Fig. 5. Changes in electron filling N of bands p (a), s (b), d (c) and in magnetic moment M (d) with changes in unit-cell volume V in ferromagnetic (■) and nonmagnetic (●) states. The vertical line corresponds to unit-cell volume under atmospheric pressure

PACS: 72.15.Gd, 72.60.+g, 81.40.Vw

В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.К. Прокопенко, В.И. Михайлов,
Н.В. Давыдейко, Т.А. Линник, В.Н. Спиридонов, Г.Ю. Бочковая

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНО-НЕОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА МАНГАНИТА $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. ЭФФЕКТЫ ДАВЛЕНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 20 июля 2009 года

Обнаружены хаотические осцилляции магнитной восприимчивости в монокристалле манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в температурном диапазоне сосуществования его ферро- и антиферромагнитной фаз. Установлена зависимость амплитуды осцилляций от напряженности подмагничивающего поля. Появление осцилляций восприимчивости связывается с магнитными образованиями (переходными областями), которые могут существовать на границе раздела ферро- и антиферромагнитной фаз. Обнаружено, что воздействие внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к смещению температуры зарядового упорядочения в сторону низких температур.

Ключевые слова: манганиты, магнитная восприимчивость, осцилляции, магнитная неоднородность, фазовые переходы, магнитосопротивление

1. Введение

Развитие нового направления микроэлектроники – спинтроники требует разработки и использования новых материалов, в которых процессы переноса заряда определяются их магнитным состоянием. В этом отношении редкоземельные манганиты со структурой перовскита типа $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (где R – трехвалентные ионы La, Pr, Nd и других редкоземельных элементов, M – двухвалентные ионы Sr, Ca, Ba) являются перспективными материалами. Природа наблюдаемого в них колоссального магнитосопротивления (КМС) до конца не установлена. Эти системы демонстрируют богатые фазовые диаграммы с разнообразными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения [1], в которых наблюдается уникальная взаимосвязь электронных, магнитных и структурных свойств.

Важную роль в физике манганитов играют неоднородные состояния, проявляющиеся в виде зарядового упорядочения катионов марганца (Mn^{3+} – Mn^{4+}), структурных и магнитных поляронов, фазового расслоения как на микроскопическом (10–20 Å), так и на мезоскопическом (порядка 1000 Å)

уровнях. Многие исследователи связывают явление КМС в манганитах с их магнитно-неоднородным состоянием [2–6].

В указанных материалах наблюдаются зарядовое упорядочение ионов Mn^{3+}/Mn^{4+} , орбитальное упорядочение ионов Mn^{3+} , фазовые переходы антиферромагнетик–ферромагнетик и ферромагнетик–парамагнетик. Отметим, что данные о влиянии давления на указанные фазовые переходы малочисленны и носят противоречивый характер [7–9].

В виду этого целью данной работы явилось исследование поведения магнитно-неоднородного состояния, с которым связывают явление КМС, при воздействии переменного и постоянного магнитных полей, а также влияния внешнего гидростатического давления на фазовые переходы.

2. Методика получения и исследования образцов

Монокристаллические образцы состава $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом. Параметры кристаллической решетки монокристалла и направления кристаллографических осей определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ($Ni\ K_{\alpha}$ -излучение) по положению линий (600), (060), (088). Постоянные решетки составили: $a = 5.4780\text{ \AA}$; $b = 5.4308\text{ \AA}$; $c = 7.6116\text{ \AA}$.

Измерение намагниченности проводили на вибрационном магнитометре, электропроводность определяли четырехзондовым методом. Магнитную восприимчивость измеряли модуляционным методом на индуктивно-частотной установке (рабочая частота автодина $\sim 5\text{ MHz}$) при основной частоте модуляции 330 Hz , амплитуду модулирующего поля H_{mod} изменяли в пределах 1–10 Ое.

Образцы помещали в выносную катушку индуктивности автодина, которая находилась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля (с частотой 330 Hz) приводит к изменению магнитного состояния образца, что является модулирующим сигналом для высокочастотной несущей автодина. Амплитуда этой модуляции пропорциональна магнитной восприимчивости исследуемого вещества ($A \sim \chi$), поэтому ход кривой $A = f(T)$ эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$. Исследование под давлением до 10 kbar проводили в камере высокого давления типа цилиндр–поршень из немагнитных материалов БрБ2 и ХНЮ40. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин–масло (1:1). Температуру измеряли термометром, калиброванным при различных давлениях, а давление – манганиновым манометром сопротивления.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе проведено изучение кристаллической структуры, магнитных и транспортных свойств кристаллов состава $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Особое внимание было уделено исследованию низкочастотной магнитной восприимчивости χ в температурном диапазоне 77–300 К с использованием оригинальной индуктивно-частотной установки (изучены ориентационное и

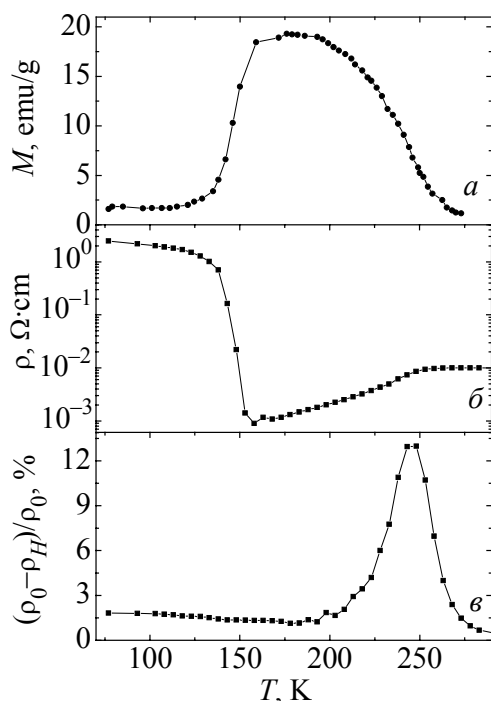


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности M (а), удельного сопротивления ρ (б) и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ (в) монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

ти ферромагнитного упорядочения с металлическим типом проводимости (FM/M), где наблюдаются максимальные значения намагниченности (рис. 1,а) и минимальные значения сопротивления (рис. 1,б), что соответствует исчезновению зарядового, орбитального упорядочений и появлению большого числа носителей тока. При $T > 260$ К имеет место область парамагнитного изолятора.

Отметим, что температурная зависимость сопротивления (рис. 1,б) имеет слабо выраженный пик в области фазового перехода «металлический» тип проводимости–«полупроводниковый», так как полупроводниковая «ветвь» имеет слабую температурную зависимость. Магниторезистивный эффект $\Delta\rho/\rho_0$ в данном образце носил обычный характер и составил для магнитного поля 5 кОе 13.5%. Соответствующая этому значению $\Delta\rho/\rho_0$ температура магниторезистивного типа T_p составила 248 К.

На рис. 2,а приведена температурная зависимость восприимчивости χ (модулирующее поле H_{mod} амплитудой 10 Ое направлено примерно перпендикулярно оси c кристалла). Видно, что большие значения χ имеют место в области температур $150 \text{ К} \leq T \leq 260 \text{ К}$, что согласно фазовой диаграмме [1] соответствует области ферромагнитного металла FM/M. При $T < 150$ К образец находится в состоянии антиферромагнитного изолятора AFM/I CE-типа, где наблюдаются зарядовое и орбитальное упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [10,11]. На рис. 1 показано, что в этой области температур удельное сопротивление

полевые зависимости $\chi(T)$, что позволило получить дополнительные сведения об их магнитно-неоднородном состоянии.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной намагниченности M (измерены в магнитном поле 1 кОе), удельного электросопротивления ρ и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ (магнитное поле 5 кОе параллельно измерительному току). Согласно фазовой диаграмме $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [1] для $x = 0.5$ при температуре $T < 150$ К (т.е. ниже температуры зарядового упрочнения T_{co}), образец находится в состоянии антиферромагнитного изолятора (AFM/I) CE-типа, где наблюдаются зарядовое и орбитальное упорядочения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В этой области намагниченность минимальна, сопротивление велико. Температурный диапазон $150 \text{ К} \leq T \leq 260 \text{ К}$ соответствует обла-

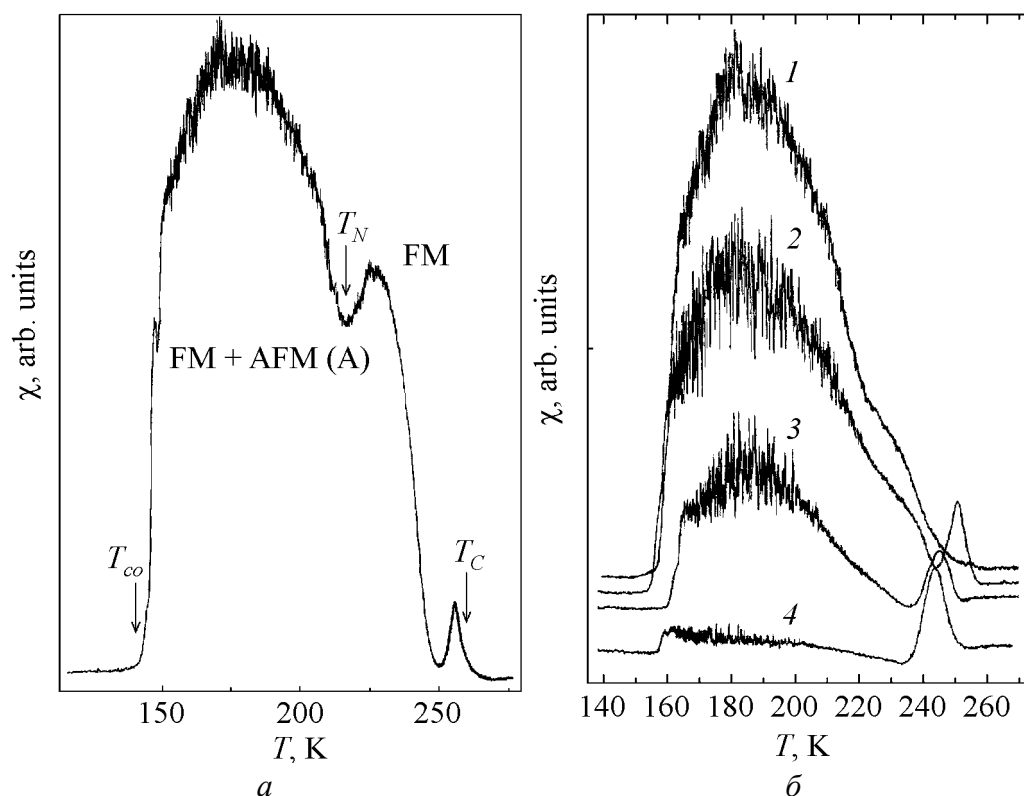


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в нулевом подмагничивающем поле ($H_{\text{mod}} \perp c$) (a) и в постоянном подмагничивающем поле H_{dc} (b), Ое: 1 – 0, 2 – 100, 3 – 300, 4 – 1000 ($H_{dc}, H_{\text{mod}} \parallel c$)

р образца велико, а намагниченность M минимальна, что хорошо коррелирует с фазовой диаграммой и температурной зависимостью χ . Температурные зависимости намагниченности, электросопротивления, восприимчивости демонстрируют фазовый переход первого рода ($T \approx 150$ К) из антиферромагнитного изолирующего AFM/I в ферромагнитное металлическое FM/M-состояние. Поскольку примененная нами методика фактически фиксирует колебания ферромагнитного момента под воздействием переменного магнитного поля, для наблюдения максимальных значений χ необходимы два условия: достаточная величина магнитного момента и малое значение поля магнитной анизотропии. Именно это и наблюдается в области $150 \text{ К} \leq T \leq 260 \text{ К}$. При $T > 260 \text{ К}$ имеет место область парамагнитного изолятора, и магнитная восприимчивость снова минимальна.

В температурном диапазоне 150–220 К обнаружены осцилляции магнитной восприимчивости. Из данных нейтронографических исследований [11] известно, что в этом температурном диапазоне существуют две фазы: ферромагнитная и антиферромагнитная A-типа (примерно 20%), для которой точка Нееля $T_N \sim 220$ К. Из рис. 2, a видно, что при этой температуре наблюдается аномалия на кривой $\chi(T)$. Выше данной температуры до точки Кюри ($T_C \approx 260$ К) существует только ферромагнитная фаза, и χ постепенно падает до 0. Но главным обстоятельством является то, что выше T_N осцилляции восприимчивости не наблюдаются.

Изменение направления модулирующего поля на перпендикулярное (т.е. параллельно оси c кристалла) практически не изменило характера зависимости $\chi(T)$ исследуемого монокристалла, хотя можно отметить, что амплитуда огибающей $\chi(T)$ уменьшилась примерно вдвое (на графиках максимальные величины χ приведены к одинаковым значениям). На рис. 2,б для нового направления модулирующего поля представлена зависимость $\chi(T)$, полученная при той же амплитуде модулирующего поля, что и на рис. 2,а ($H_{\text{mod}} = 10$ Ое) для различных значений постоянного подмагничивающего поля. Направление поля – примерно параллельно оси c кристалла. Так же, как и на рис. 2,а, в области ферромагнитного упорядочения $150 \text{ К} \leq T \leq 260 \text{ К}$ наблюдаются максимальные значения восприимчивости, а в температурном диапазоне $150\text{--}220 \text{ К}$ – осцилляции восприимчивости.

Обратим внимание на два обстоятельства:

1) осцилляции восприимчивости обнаружены только в температурном диапазоне $150\text{--}220 \text{ К}$ для различных ориентаций магнитного поля (постоянного и переменного), где сосуществуют фазы FM/M и AFM/I A-типа. В области существования только FM-фазы ($220 \text{ К} \leq T \leq 260 \text{ К}$) осцилляции χ не наблюдаются;

2) с ростом постоянного поля величина пика $\chi(T)$ уменьшается, но амплитуда осцилляций увеличивается (см. кривые 1–3) и только в поле ≈ 1000 Ое уменьшается и амплитуда осцилляций (кривая 4).

Что касается влияния напряженности постоянного подмагничивающего поля, то уменьшение амплитуды огибающей $\chi(T)$ с ростом этого поля не удивительно, так как оно играет роль поля анизотропии, от величины которого зависит значение χ . В то же время рост амплитуды осцилляций с увеличением поля подмагничивания является необычным.

Как уже отмечалось, главным фактором, определяющим появление хаотических осцилляций χ , является сильная магнитная неоднородность образца: одновременное сосуществование ферро- и антиферромагнитной фаз в температурном диапазоне $150\text{--}220 \text{ К}$. Если предположить, что между указанными фазами есть переходные области (подобные доменным границам между доменами в ферромагнетике), то именно эти области будут наиболее чувствительными к воздействию магнитных полей. С другой стороны, данные области испытывают сильное влияние близлежащих антиферромагнитных участков, которые индуцируют локальные поля анизотропии, случайно ориентированные в пространстве. Под воздействием H_{mod} эти участки выходят из равновесия, а релаксация идет случайным образом, что и вызывает хаотические осцилляции χ . При повышении внешнего подмагничивания легко намагничиваемая ферромагнитная фаза способствует росту объема переходных областей и соответственно увеличению амплитуды осцилляций. Однако когда внешнее поле превышает 1000 Ое, происходит «замораживание» как собственно ферромагнитной фазы, так и переходных участков, что приводит к уменьшению и амплитуды огибающей χ , и амплитуды осцилляций.

Обращает на себя внимание также наличие пика восприимчивости в районе точки Кюри, который имеет ориентационную (наблюдается без поля смещения при ориентации H_{mod} перпендикулярно оси c) и полевою зависимости. Как видно из рис. 2,б, при $H = 0$ (кривая 1) пик восприимчивости в области T_C отсутствует. При $H \neq 0$ в районе T_C появляется пик, который по мере увеличения подмагничивания смещается в область низких температур.

Появление пика восприимчивости в районе точки Кюри характерно для примененной нами методики записи $\chi(T)$, особенно когда речь идет о начальной восприимчивости (т.е. в отсутствие постоянного магнитного поля). Следует только найти правильную ориентацию модулирующего поля, чтобы минимизировать влияние поля анизотропии на возбуждение магнитных моментов. В нашем случае это происходит при ориентации $H_{\text{mod}} \perp c$ -оси. Однако наложение постоянного магнитного поля должно гасить пик, поскольку это поле начинает играть роль поля анизотропии. Тот факт, что для изучаемого образца наложение постоянного поля не только не гасит упомянутый пик, но, напротив, усиливает его и сдвигает в область низких температур, свидетельствует о том, что FM-фаза, которая существует в диапазоне $220 \text{ K} \leq T \leq 260 \text{ K}$, является сильно неоднородной и чувствительной к магнитному полю в области фазового перехода ферромагнитное состояние \leftrightarrow парамагнитное состояние.

Как уже упоминалось, при температуре $T_N = 220 \text{ K}$ происходит разрушение антиферромагнитной фазы A -типа, однако ее элементы (кластеры), имеющие ближний ферромагнитный порядок (в плоскости ab), продолжая существовать при температуре выше T_N , могут испытывать некоторое упорядочение под влиянием намагниченной внешним полем ферромагнитной фазы. Это упорядочение усиливает синхронный отклик системы на модулирующее поле, вызывая появление пика χ вблизи T_C . С ростом внешнего подмагничивания увеличивается коллинеарность ферромагнитного упорядочения, а само упорядочение начинается с более низких температур.

На рис. 3 представлены температурные зависимости сопротивления R исследуемого монокристалла при внешнем гидростатическом давлении P , равном 0, 5 и 10 kbar. Видно, что с ростом давления электросопротивление уменьшается, а экстремумы $R(T)$ смещаются в сторону низких температур, и T_{co} уменьшается со скоростью $dT_{co}/dP \approx -1 \text{ K/kbar}$. Отметим, что манганиты с малым замещением La^{3+} на Sr^{2+} или Ca^{2+} , в которых также наблюдаются зарядовое и орбитальное упорядочения, демонстрируют смещение T_{co} в область высоких температур при воздействии внешнего гидростатического давления [12–14].

4. Выводы

1. Осцилляции восприимчивости наблюдаются только в температурном диапазоне 150–220 К для различных ориентаций магнитного поля (постоянного и переменного), где сосуществуют фазы FM/M и AFM/I A -типа. В области существования только FM-фазы ($220 \text{ K} \leq T \leq 260 \text{ K}$) осцилляции χ не наблюдаются.

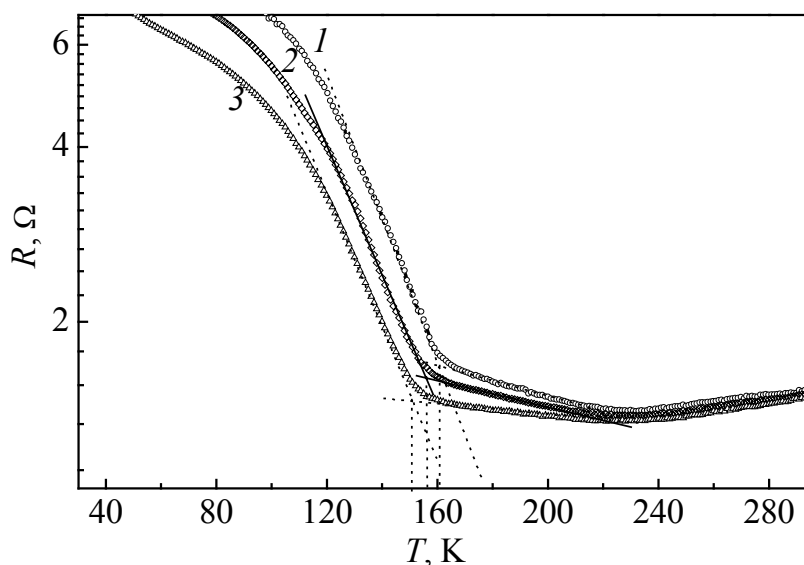


Рис. 3. Зависимость электросопротивления R от температуры монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при воздействии внешнего давления P , kbar: 1 – 0 ($T_{co} = 161$ K); 2 – 5 ($T_{co} = 156$ K); 3 – 10 ($T_{co} = 151$ K)

2. С ростом постоянного поля смещения величина пика $\chi(T)$ уменьшается монотонно, тогда как амплитуда осцилляций изменяется немонотонно.

3. Пик восприимчивости в районе точки Кюри имеет как ориентационную, так и полевую зависимость и смещается с увеличением постоянного поля в область низких температур.

4. Воздействие на монокристалл внешнего гидростатического давления до 10 kbar приводит к смещению температуры зарядового упорядочения T_{co} в область низких температур.

1. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi, *Phys. Rev.* **B60**, 9506 (1999).
2. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
3. M.-Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
4. J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garsia, A. del Moral, Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
5. О.Ю. Горбенко, Р.В. Демин, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, Р. Шимчак, *ФТТ* **40**, 290 (1998).
6. Р.В. Демин, Л.И. Королева, *ФТТ* **46**, 1051 (2004).
7. A.S. Roy, A. Husman, T.F. Rosenbaum, J.F. Mitchell, *Phys. Rev.* **B63**, 094416 (2001).
8. Taka-hisa Arima, Kenji Nakamura, *Phys. Rev.* **B60**, R15013 (1999).
9. Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B55**, 7549 (1997).
10. R. Mahendiran., M.R. Ibarra, A. Maignan, F. Millang, A. Arulraj, R. Mahesh, B. Raveau, C.N.R. Rao, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2191 (1999).
11. C. Ritter, R. Mahendiran, M.R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau, C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B61**, R9229 (2000).

12. B. Martines, R. Senis, L.I. Balcells, V. Laukhin, I. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolewshi, Phys. Rev. **B61**, 8643 (2000).
13. R. Senis, V. Laukhin, B. Martines, I. Fontcuberta, X. Obradors, A.A. Arsenov, Y.M. Mukovskii, Phys. Rev. **B57**, 14680 (1998).
14. А.Е. Петрова, Е.С. Ицкевич, В.А. Вентцель, В.Ф. Крайденев, А.В. Руднев, ФНТ **27**, 1123 (2001).

*В.Т. Довгий, О.І. Ліннік, В.І. Каменєв, В.К. Прокопенко, В.І. Михайлов,
Н.В. Давидейко, Т.О. Ліннік, В.М. Спиридонов, Г.Ю. Бочковая*

ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНО-НЕОДНОРІДНОГО СТАНУ МОНОКРИСТАЛУ МАНГАНІТА $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. ЕФЕКТИ ТИСКУ

Виявлено хаотичні осциляції магнітної сприйнятливості в монокристалі манганіта $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в температурному діапазоні співіснування його феро- та антиферомагнітної фаз. Встановлено залежність амплітуди осциляцій від напруженості поля, що підмагнічує. Появу осциляцій сприйнятливості пов'язано із магнітними утвореннями (перехідними областями), що можуть співіснувати на межі розділу феро- та антиферомагнітної фаз. Встановлено, що дія зовнішнього гідростатичного тиску до 10 kbar призводить до зміщення температури зарядового впорядкування в бік низьких температур.

Ключові слова: манганіти, магнітна сприйнятливість, осциляції, магнітна неоднорідність, фазові переходи, магнітоопір

*V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.I. Kamenev, V.K. Prokopenko, V.I. Mikhaylov,
N.V. Davydeiko, T.A. Linnik, V.N. Spiridonov, G.Yu. Bochkova*

MAGNETIC INHOMOGENEOUS STATE PECULIARITIES OF SINGLE CRYSTAL MANGANITE $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. EFFECTS OF PRESSURE

Random oscillations of the magnetic susceptibility in the manganite single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ have been detected in the temperature range of ferro- and antiferromagnetic phases coexistence. The dependence of oscillations amplitude on intensity of a bias field is proved. The occurrence of the susceptibility oscillations is related to magnetic formations (transition areas), which can exist at the ferro-antiferromagnetic phase interface. The action of external hydrostatic pressure up to 10 kbar has been found to decrease the temperature of charge ordering.

Keywords: manganites, magnetic susceptibility, oscillations, magnetic inhomogeneity, phase transitions, magnetoresistance

Fig. 1. Temperature dependences of specific magnetization M (a), specific resistance ρ (b) and magnetoresistance $\Delta\rho/\rho = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ (c) of single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Fig. 2. Temperature dependences of single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ magnetic susceptibility χ in zero bias field ($H_{\text{mod}} \perp c$) (a) and in dc bias field H_{dc} , Oe: 1 – 0, 2 – 100, 3 – 300, 4 – 1000 ($H_{dc}, H_{\text{mod}} \parallel c$)

Fig. 3. Temperature dependence of single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ electroresistance R at influence of external pressure P , kbar: 1 – 0 ($T_{co} = 161$ K); 2 – 5 ($T_{co} = 156$ K); 3 – 10 ($T_{co} = 151$ K)

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Л.Я. Барбашова,
Е.В. Несова

БАРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КЕРАМИКЕ СОСТАВА ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3

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

Статья поступила в редакцию 12 января 2009 года

Экспериментально методом импедансной спектроскопии исследовано влияние допирования примесями Al_2O_3 на ионную проводимость частично и полностью стабилизированного диоксида циркония. Обнаружен рост полного удельного сопротивления твердых электролитов и показан качественно различный характер поведения его зернограницной и объемной составляющих в зависимости от концентрации Al_2O_3 . Полученные результаты анализируются в рамках барической модели и объясняются степенью близости к точке полиморфного перехода в кубическую фазу.

Ключевые слова: керамика, диоксид циркония, ионная проводимость, влияние примесей, давление

Одной из важнейших задач в области широкомасштабного практического применения твердых электролитов на основе диоксида циркония является повышение их удельной проводимости в области относительно невысоких температур. В последние годы наибольший резонанс вызвала работа [1], в которой было обнаружено, что легирование 1 mol.% Al_2O_3 керамики из диоксида циркония, стабилизированной иттрием, приводит к повышению ее удельной проводимости более чем на порядок. Обнаруженный эффект авторы объяснили образованием в границах зерен высокопроводящего соединения Zr – Y – Al . Аналогичный результат был получен в работе [2] на керамике, изготовленной при спекании коммерческих порошков. Для керамики, спеченной из порошков с низким содержанием сопутствующих примесей, наблюдалось увеличение удельного сопротивления с ростом концентрации Al_2O_3 .

В выполненных ранее нами экспериментах [3] по исследованию совместного действия примесей Al_2O_3 – SiO_2 суммарной концентрацией, не превышающей 1 Wt.%, было показано, что допирование примесями приводит к уменьшению удельной проводимости керамики из частично стабилизированного диоксида циркония ($0.95 ZrO_2 + 0.05 Al_2O_3$) и практически не влияет на проводимость ке-

рамики из стабилизированного диоксида циркония ($0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.08 \text{ Y}_2\text{O}_3$). Противоречивый характер результатов по влиянию примесей Al_2O_3 на проводимость керамики на основе диоксида циркония и ранее обнаруженный нами эффект влияния состава и концентрации остаточных примесей в керамике состава $0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 0.01 \text{ CeO}_2$ [4] продиктовали постановку задачи настоящего исследования: изучить влияние малых концентраций Al_2O_3 на удельную проводимость керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной Y_2O_3 , имеющей минимально допустимое содержание остаточных примесей.

Материал и методика исследований

В экспериментах использовали керамику ZrO_2 с 5 mol.% Y_2O_3 (5YSZ), полученную спеканием при температуре 1600°C в течение 2 h, и керамику ZrO_2 с 10 mol.% Y_2O_3 (10YSZ), спеченную при 1550°C в течение 2 h. Для изготовления образцов применяли порошок тождественного состава с размером кристаллитов 20–30 nm. Содержание дополнительных примесей в исходном порошке не превышало 0.05%. Для исследования электрических свойств образцы керамики обоих составов изготавливали в виде дисков диаметром около 20 mm и толщиной 2 mm. Плотность спеченной керамики составляла 86 и 84% от теоретической соответственно для составов 5YSZ и 10YSZ. В качестве электрического контакта применяли серебро, которое наносили на подготовленную поверхность образца по общепринятой методике. При изготовлении образцов на стадии компактирования использовали гидростатическое давление величиной 0.6 GPa. Электропроводность образцов измерялась методом импедансной спектроскопии и не отличалась от описанной ранее.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведены зависимости полного удельного сопротивления электролита ρ_{el} , его объемной ρ_{vol} и зернограничной ρ_{gb} составляющих для частично стабилизированного диоксида циркония от концентрации Al_2O_3 , полученные при температуре 560 K. Из зависимостей видно, что удельное сопротивление твердого электролита растет с увеличением концентрации допирующей примеси, при этом основной вклад оказывает объемная составляющая удельного сопротивления твердого электролита.

Характер влияния примеси оксида алюминия на полную проводимость стабилизированного диоксида циркония такой же, как и для частично стабилизированного диоксида циркония: с ростом концентрации Al_2O_3 полное удельное сопротивление электролита увеличивается (рис. 1,б). Отметим, что наблюдаемый при температуре 635 K рост удельного сопротивления для данного состава электролита практически полностью обязан увеличению его зернограничной составляющей.

Ранее нами в рамках «прыжковой» модели ионной проводимости диоксида циркония выделялась особая роль барического механизма [5]:

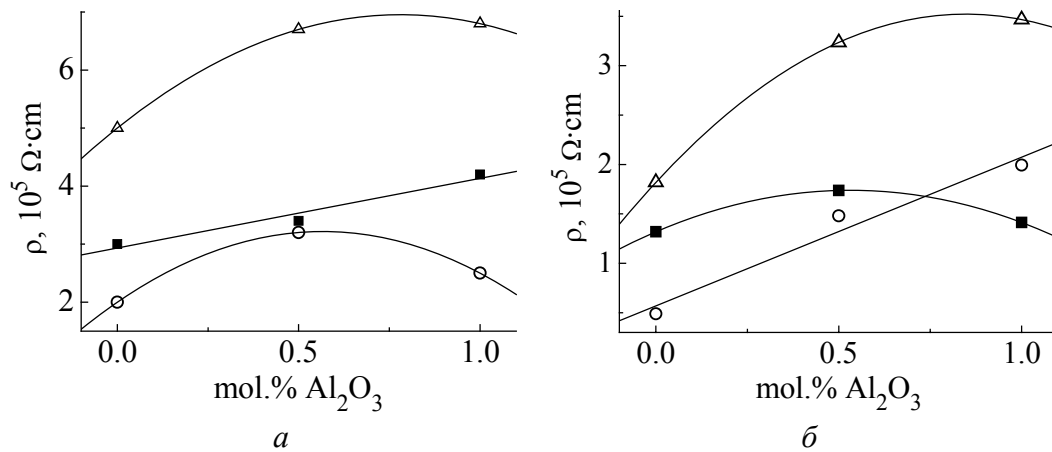


Рис. 1. Зависимости полного удельного сопротивления ρ_{el} ($-\Delta-$) и его зернограничной ρ_{gb} ($-\circ-$) и объемной ρ_{vol} ($-\blacksquare-$) составляющих для керамик 5YSZ (a) и 10YSZ (б) от концентрации Al_2O_3 при $T = 560 \text{ K}$ (a) и $T = 635 \text{ K}$ (б)

$$\sigma = \frac{nvq^2l^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_0 + E_P}{kT}\right),$$

где $E_P \sim n^2$ – «барическая» добавка к энергии активации.

Согласно предложенной модели повышение удельной проводимости диоксида циркония в области малых концентраций стабилизирующей примеси ($n < n_0$, где n_0 – концентрация примеси, при которой происходит образование кубической фазы диоксида циркония) обусловлено в первую очередь ростом числа вакансий кислорода, участвующих в транспортировке в электрическом поле ионов кислорода. С другой стороны, увеличение концентрации стабилизирующей примеси эквивалентно росту величины гидростатического давления, что должно приводить к замедлению диффузионных процессов. При $n > n_0$ данный процесс становится контролирующим, что и приводит к уменьшению удельной проводимости диоксида циркония в области больших концентраций стабилизирующей примеси.

Поведение ионов алюминия и иттрия в приграничной области во многом определяется характером границ поликристалла. Для диоксида циркония, находящегося преимущественно в тетрагональной фазе (частично стабилизированный диоксид циркония, синтезированный при температуре 1350°C), и для стабилизированного диоксида циркония характерно образование большеугловых границ. Синтезирование частично стабилизированного диоксида циркония при температуре 1600°C приводит не только к увеличению доли кубической фазы, но и к возникновению малоугловых границ между тетрагональной и кубической фазами. Как было установлено в работах [2,6], для большеугловых границ имеет место процесс миграции ионов иттрия в границы зерен, и там же обнаруживается присутствие ионов алюминия.

В малоугловых границах в областях кубической фазы концентрация ионов иттрия достигает n_0 , но при этом ионы алюминия не фиксируются и, по-

видимому, они либо мигрируют в узловые точки, либо выходят на поверхность пор.

Воспользуемся данными приведенных выше работ при анализе результатов экспериментов по исследованию влияния примесей на проводимость диоксида циркония. Как следует из рис. 1,а, зернограничная составляющая удельного сопротивления для частично стабилизированного диоксида циркония с ростом концентрации Al_2O_3 практически не изменяется. Этот результат соответствует случаю малоугловой границы, который характерен для частично стабилизированного диоксида циркония, синтезированного при высокой температуре: ионы алюминия не обнаруживаются в границе и поэтому не могут оказывать негативного влияния на ионную проводимость.

Для стабилизированного диоксида циркония (рис. 1,б) основной вклад в рост сопротивления твердого электролита с увеличением концентрации Al_2O_3 оказывает его зернограничная составляющая. Данная ситуация характерна для большеугловых границ, в которые мигрируют ионы алюминия, повышая тем самым их электрическое сопротивление.

Более сложным представляется объяснение концентрационных зависимостей объемной составляющей удельного сопротивления. Здесь прослеживается тенденция активации ионами алюминия, находящимися в границах зерен, процесса миграции ионов иттрия в границы зерен. По-видимому, кластер $(\text{Y}^{1+}-\text{O}^{2-}-\text{Y}^{1+})$ является энергетически менее выгодным образованием, нежели кластер $(\text{Y}^{1+}-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{1+})$. Последнее представляется достаточно правдоподобным, если учесть радиусы ионов, Å: $r_{\text{Zr}}^{4+} = 0.98$, $r_{\text{Y}}^{3+} = 1.16$, $r_{\text{Al}}^{3+} = 0.57$.

Сделанное предположение позволяет объяснить зависимости объемной части удельного сопротивления от концентрации допирующей примеси Al_2O_3 . В частично стабилизированном диоксиде циркония активация процесса миграции ионов иттрия в границы зерен будет сопровождаться снижением его содержания в объеме зерна. Результатом этого станет уменьшение числа кислородных вакансий, что затруднит процесс диффузии ионов кислорода во внешнем электрическом поле. Более того, уменьшение концентрации стабилизирующей примеси в объеме кристалла «удалит» точку равновесия фаз в область существования моноклинной фазы, которая обладает низкой удельной проводимостью. Следствием этих процессов будет увеличение объемной части сопротивления частично стабилизированного диоксида циркония с ростом концентрации Al_2O_3 .

Активация процесса миграции ионов иттрия в границы зерен окисью алюминия в стабилизированном диоксиде циркония приведет к снижению величины давления, создаваемого ионами стабилизирующей примеси, и приблизит кристалл к равновесной концентрации этой примеси n_0 . Данный процесс будет сопровождаться уменьшением объемной составляющей удельного сопротивления стабилизированного диоксида циркония, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1,б).

Авторы выражают благодарность И.Ю. Прохорову, Ю.А. Комысе за полезные обсуждения и помощь, оказанную при проведении данной работы.

Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и Сибирского отделения РАН.

1. *A.J. Feighery, J.T.S. Irvine*, Solid State Ionics **121**, 209 (1999).
2. *A. Rizea, D. Chirlesan, C. Petot, G. Petit-Ervas*, Solid State Ionics **146**, 341 (2002).
3. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Ю.Б. Ткаченко, Г.Я. Акимов*, Огнеупоры и техническая керамика № 3, 9 (2007).
4. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов*, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 15 (2006).
5. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова*, ФТВД **18**, № 3, 148 (2008).
6. *Koji Matsui, Hideharu Horikoshi, Nobukatsu Ohmschi, Michiharu Ohgai, Hidehiro Yoshida, Yuichi Ikuhara*, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 1401 (2003).

В.И. Барбашов, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Л.Я. Барбашова, О.В. Несова

БАРИЧНІ АСПЕКТИ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В КЕРАМІЦІ СКЛАДУ $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$

Експериментально методом імпедансної спектроскопії досліджено вплив легування домішками Al_2O_3 на іонну провідність частково й повністю стабілізованого діоксиду цирконію. Виявлено ріст повного питомого опору твердих електролітів і показано якісно різний характер поведінки його зернограничної й об'ємної складових залежно від концентрації Al_2O_3 . Отримані результати аналізуються в рамках баричної моделі й пояснюються ступенем близькості до точки поліморфного переходу в кубічну фазу.

Ключові слова: кераміка, діоксид цирконію, іонна провідність, вплив домішок, тиск

V.I. Barbashov, G.Ya. Akimov, V.M. Timchenko, L.Ya. Barbashova, E.V. Nesova

A BARIC MODEL OF IONIC CONDUCTIVITY IN CERAMICS OF THE $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ COMPOSITION

Alumina doping effect on ionic conductivity in the fully or partially stabilized zirconia was studied experimentally using impedance spectroscopy. It was found that the complex specific resistance grows with alumina content in these solid electrolytes, the grain boundary and volume components showing essentially different behavior. Obtained results were analyzed using the baric model of ionic conductivity and interpreted in terms of proximity to the cubic phase polymorphic transition point.

Keywords: ceramics, zirconia, ionic conductivity, influence of impurities, pressure

Fig. 1. Dependences of the complex specific resistance ρ_{el} ($-\Delta-$) and its grain-boundary ρ_{gb} ($-\circ-$) and volume ρ_{vol} ($-\blacksquare-$) components for ceramics 5YSZ (a) and 10YSZ (b) on Al_2O_3 concentration for $T = 560$ K (a) and $T = 635$ K (b)

PACS: 74.25.Ha, 74.25.Sv, 61.46.Df

В.Г. Прохоров¹, В.А. Хохлов², А.Ю. Прохоров², А.Н. Артемов²,
Н.Е. Письменова², Г.Г. Левченко²

МАГНИТНО-ПОЛЕВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ MgB_2 ,
ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 И SiC

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 36, г. Киев, ГСП, 03680, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 30 января 2009 года

Представлены экспериментальные исследования структуры и полевых зависимостей плотности критического тока $j_c(H, T)$ массивных поликристаллических образцов MgB_2 , допированных немагнитными наночастицами TiO_2 и SiC . Образцы изготовлены методом горячего изостатического прессования (ГИП). Структурные исследования проведены методами рентгеновской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Показано, что образцы с добавкой TiO_2 имеют средний размер зерен 50–70 нм, а образцы с добавкой SiC – порядка 200 нм. Рассмотрена вихревая структура в образцах в различных диапазонах внешних магнитных полей. Предложена модель, объясняющая причину увеличения плотности критического тока при высоких полях в образцах MgB_2 , содержащих немагнитные наночастицы.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные свойства, MgB_2 , наночастицы, критический ток

Введение

Высокая плотность критического тока в поликристаллическом MgB_2 обусловлена тем, что на границах его зерен, как и в Nb_3Sn , происходит лишь некоторое понижение параметра порядка [1,2], тогда как в поликристаллических образцах YBCO между кристаллитами протекает джозефсоновский ток. Плотность критического тока в массивных образцах MgB_2 , изготовленных по традиционной технологии, невелика по сравнению с низкотемпературными сверхпроводниками. Это обусловлено плохими межгранульными связями и слабыми центрами пиннинга в данных материалах [3]. Сами же границы, содержащие много дислокаций, являются центрами пиннинга вихрей. «Грязь» в виде включений $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})$ также обеспечивает большое количество центров пиннинга. Кроме того, повышает пиннинг и искусственное введение различных наночастиц (SiC , TiO_2 , Al_2O_3 и др.) в концентрации 2–10 mol.% [4–6].

Обычно в работах представляются зависимости $j_c(H, T)$, однако при их анализе не рассматриваются особенности поведения плотности критического тока в различных диапазонах магнитных полей. В настоящей работе мы представляем экспериментальные исследования зависимостей $j_c(H, T)$, полученных из данных по намагниченности массивных образцов MgB_2 , допированных немагнитными наночастицами TiO_2 и SiC , и проводим анализ их полевого поведения.

Экспериментальные методики и образцы

Образцы изготавливали методом ГИП [4]. Предварительно компактированный порошок MgB_2 помещали в стальной контейнер, вакуумировали и прессовали под давлением 1 kbar. Отжиг проводили при $T = 940\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 4 h. Допирование осуществляли путем механического смешивания исходного порошка MgB_2 с наночастицами SiC (8 at.%, 30 nm) и TiO_2 (2 at.%, 40 ± 10 nm). Рентгенограммы образцов снимали на установке ДРОН. Высокоразрешающую ТЕМ и электронную дифракцию (ED) проводили на микроскопе Philips CM300 UT-FEG с эмиссионной пушкой, работающей при 300 kV. Разрешение микроскопа составляло 0.12 nm. Все микроструктурные измерения осуществляли при комнатной температуре. Петли гистерезиса $M(H)$, из которых строились зависимости плотности критического тока j_c от величины внешнего магнитного поля H , были получены с помощью SQUID-магнетометра.

Микроструктура

На рис. 1 представлен рентгеновский спектр образца MgB_2 . Видно, что образец имеет хорошо выраженную структуру MgB_2 с небольшой примесью MgO . На рис. 2 приведен ТЕМ-снимок для образца $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$, показывающий наличие двух областей с различными микроструктурами: крупнозернистой поликристаллической (средний размер зерен 50–70 nm, область А)

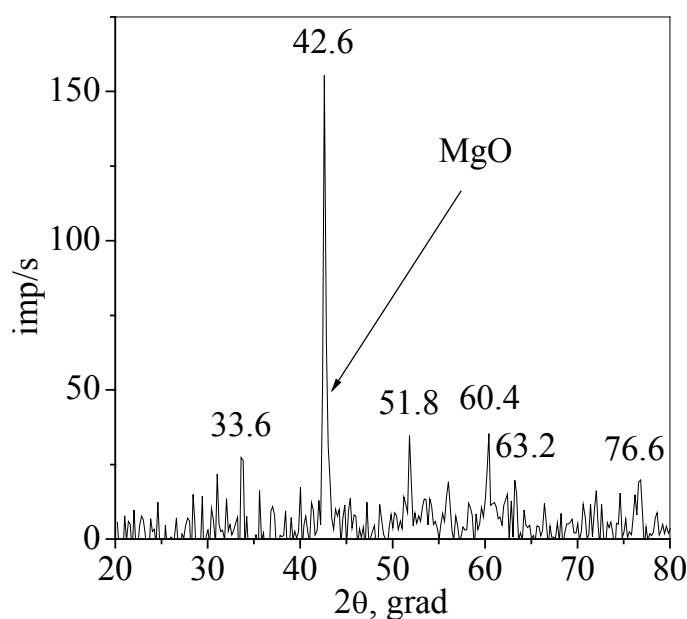


Рис. 1. Рентгенограмма MgB_2 . Числами указаны углы, при которых наблюдаются пики рассеяния MgB_2

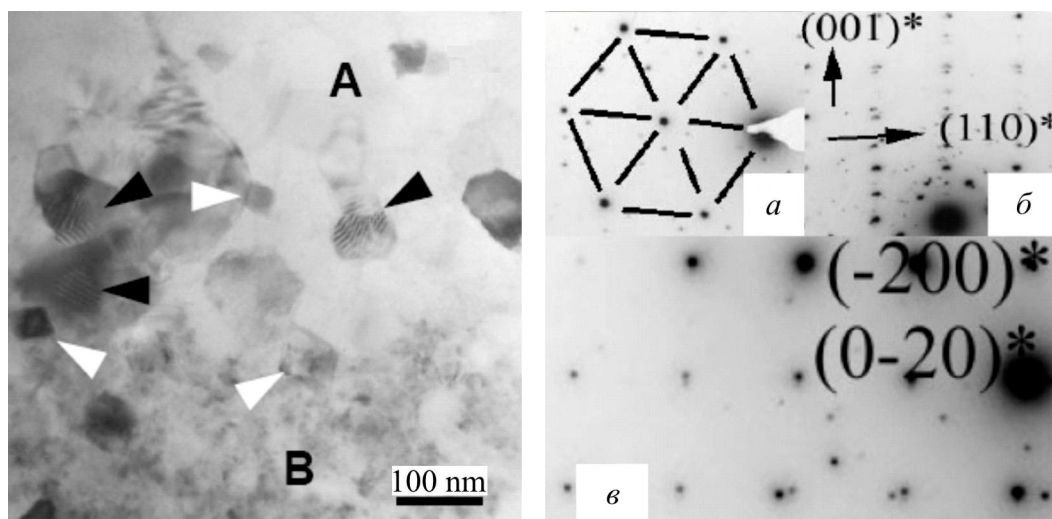


Рис. 2. Снимок ТЕМ высокого разрешения для $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$. *A* и *B* обозначают области крупно- и мелкозернистой микроструктур соответственно. Черные стрелки – муаровые интерференционные полосы, белые – включения MgO

Рис. 3. Упорядоченные области электронно-дифракционного снимка: *a* – по оси $[0001]$ для зерен MgB_2 (показаны рефлексы $\{101\}$); *б* – по оси $[2-1-10]$ для наклаывающихся зерен MgB_2 и TiB_2 (показаны рефлексы (001)); *в* – по оси $[001]$ для включений MgO

и мелкозернистой (размер зерен менее 10 nm, *B*). Электронно-дифракционная обработка ТЕМ-снимка (рис. 3, *a*) позволила обнаружить, что и большие, и малые зерна имеют одинаковую гексагональную кристаллическую решетку, которая отвечает фазе MgB_2 . Также на снимке на некоторых зернах видны муаровые интерференционные полосы (черные стрелки на рис. 2), указывающие на наличие фазы TiB_2 . Последняя является изоструктурной по отношению к MgB_2 , но имеет немного отличающиеся параметры кристаллической решетки. Это подтверждается локальным ED-снимком «муарового» зерна (см. рис. 3, *б*), на котором видно небольшое расщепление брэгговских пятен вдоль направления (001) . Кроме того, на рис. 2 видны четкие прямоугольные включения (белые стрелки), имеющие кубическую решетку (см. локальный ED-снимок на рис. 3, *в*) и идентифицированные как фаза MgO . Средний размер этих включений составляет около 50 nm. Следовательно, образец $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ имеет комбинированную микроструктуру, состоящую из мелких и крупных зерен MgB_2 , которые могут быть разделены тонкими слоями TiB_2 вдоль оси *C* и включениями MgO . Появление в образце зерен TiB_2 приводит к увеличению центров пиннинга и, как следствие, к повышению плотности критического тока. Анализ ТЕМ для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ показал, что фаза MgB_2 имеет однородную крупнозернистую (средний размер зерна 150–200 nm) микроструктуру с маленькими включениями MgO (как и в $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$).

Сверхпроводящие свойства

Зависимости плотности критического тока от внешнего магнитного поля и температуры были получены в модели Бина из петель гистерезиса образцов MgB_2 , $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ и $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ [7] по формуле [8]:

$$j_c(H) = 20\Delta m / V(a(1 - a/3b)). \quad (1)$$

Здесь Δm – ширина петли гистерезиса в поле H , V – объем образца, a и b – размеры образца ($a < b$). Внешнее поле направлено вдоль длинной оси образца.

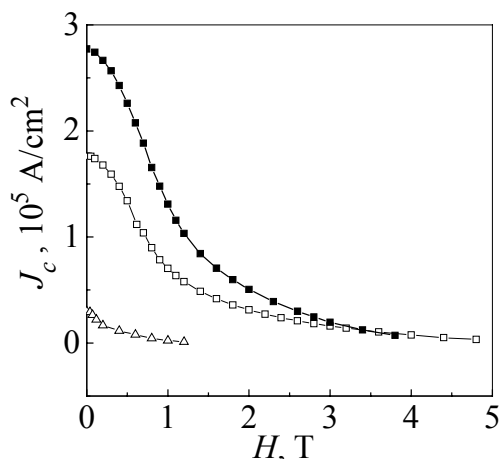


Рис. 4. Зависимости плотности критического тока от величины магнитного поля для исследованных образцов при $T = 15$ К: \square – $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$, \triangle – MgB_2 , \blacksquare – $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$

На рис. 4 представлены зависимости $j_c(H)$, полученные при $T = 15$ К для исследованных образцов. Здесь же показаны данные для чистого образца MgB_2 , изготовленного по той же технологии. Отметим, что образцы с добавками TiO_2 имеют большую плотность критического тока, чем для чистого MgB_2 , содержащего добавки SiC . Это обусловлено, вероятно, тем, что образец с TiO_2 имеет более мелкодисперсную структуру.

Для удобства обработки полученных результатов и сравнения их с данными других работ кривые $j_c(H, T)$ перестроены в зависимости $j_c(H)/j_c(0)$ при температурах 5, 15 и 25 К в двойном логарифмическом масштабе (рис.

5). Как видно из рисунка, для всех образцов в интервале полей от 0 до некоторого значения H_m нормированная плотность критического тока практически не зависит от поля H (область индивидуального пиннинга вихрей). В полях выше H_m кривые $(j_c/j_0)(H)$ показывают экспоненциальную зависимость, которую можно описать соотношением

$$j_c(H, T) = j_c(0, T) \exp(-H / H_0) + \text{const}. \quad (2)$$

Подобная зависимость наблюдалась в работе [9]. Пример подгонки одной из кривых приведен на рис. 6. При $H > H_1$ экспоненциальная зависимость $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ переходит в другую экспоненциальную зависимость, при этом показатель степени уменьшается.

Плотность критического тока определяется конкуренцией плотности тока разрыва наиболее слабых связей в перколяционной сетке протекательных кластеров j_c^{break} и плотностью тока депиннинга вихрей j_c^{depin} [10]. При малых полях H , когда на зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ мы наблюдаем «полочку»,

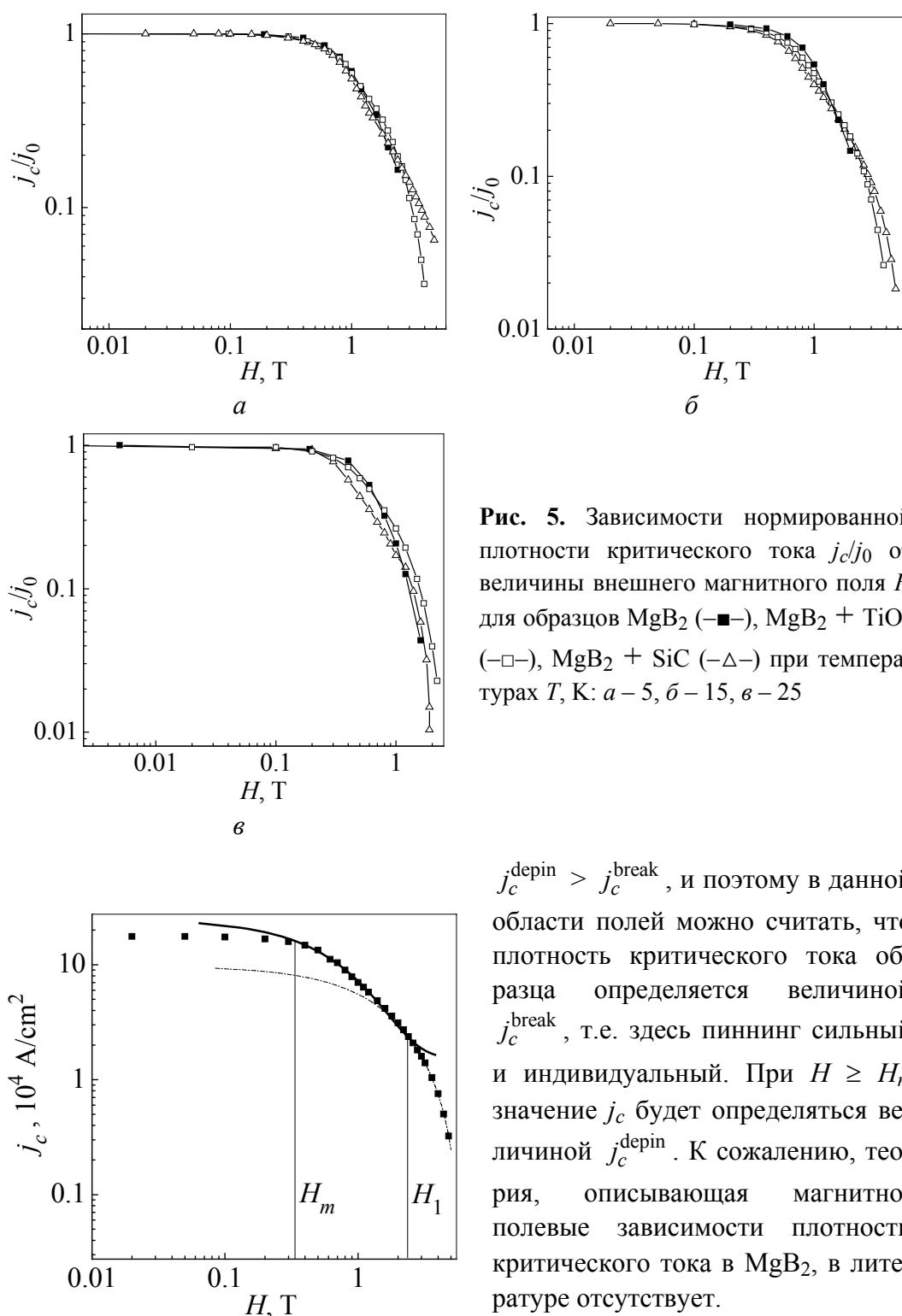


Рис. 5. Зависимости нормированной плотности критического тока j_c/j_0 от величины внешнего магнитного поля H для образцов MgB_2 (—■—), $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ (—□—), $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ (—△—) при температурах T , К: $a - 5$, $б - 15$, $в - 25$

Рис. 6. Пример подгонки зависимости $j_c(H, T)$ для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$: ■ — $j_c(H)$, $T = 15$ К; — — $j_c = 2.3 \cdot 10^5 \exp(-H/0.7) + C$; - - - — $j_c = 1 \cdot 10^5 \exp(-H/1.87) + C$

$j_c^{\text{depin}} > j_c^{\text{break}}$, и поэтому в данной области полей можно считать, что плотность критического тока образца определяется величиной j_c^{break} , т.е. здесь пиннинг сильный и индивидуальный. При $H \geq H_m$ значение j_c будет определяться величиной j_c^{depin} . К сожалению, теория, описывающая магнитно-полевые зависимости плотности критического тока в MgB_2 , в литературе отсутствует.

Как следует из рис. 5, зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ можно разделить на три четко различающиеся области: 1) индивидуального пиннинга ($H \leq H_m$), 2) формирования

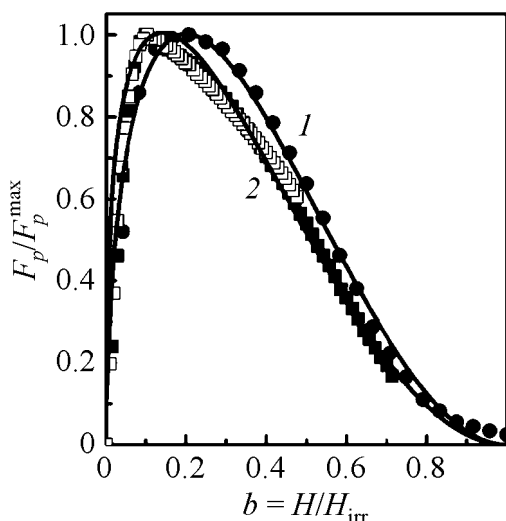


Рис. 7. Магнитно-полевые зависимости приведенной плотности силы пиннинга для образца $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ при 5 (—□—), 15 (—■—) и 25 (—●—) К: 1 — $b^{0.5}(1-b)^2$, 2 — $b^{0.3}(1-b)^2$

вихревой решетки (экспоненциальная зависимость $j_c(H, T)/j_c(0, T)$) и 3) плотной упаковки вихрей (большие поля) (экспоненциальная зависимость с меньшим показателем). Во второй области при формировании решетки вихрей часть из них попадает внутрь кристаллита и удерживается в решетке за счет не сил пиннинга, а энергии взаимодействия между ними и уже запиннированными вихрями. В объемном образце MgB_2 пиннинг вихрей, ввиду их большой протяженности, на различных участках может осуществляться разными механизмами (границами зерен, всевозможными включениями и т.д.). Однако решетка вихрей все равно формируется их электромагнитным взаимодействием, а магнитно-полевая зависимость плотности критического тока подчиняется уравнению (2). Здесь мы можем только отметить, что показатель экспоненты при повышении температуры уменьшается.

По результатам исследований $M(T, H)$ при охлаждении в магнитном поле и без него для обоих образцов были построены зависимости силы пиннинга F_p от приведенного магнитного поля, $b = H/H_{\text{itr}}$ (рис. 7). Как правило, полевая зависимость F_p для сверхпроводников 2-го рода следует закону скейлинга $F_p \sim b^p(1-b)^q$ с максимумом при $b_{\text{peak}} = p/(p+q)$, который определяется микроструктурой образца и механизмом пиннинга [11]. Недавно было показано, что для MgB_2 , допированного SiC, характерна зависимость $F_p(b) \sim Ab^{0.5}(1-b)^2$ во всей области температур, где A — некоторый численный множитель. Сплошные линии на рис. 7 — это те же кривые с $A = 3.3 \cdot 10^9$; $1.8 \cdot 10^{10}$ и $3.4 \cdot 10^{10}$ при $T = 25$; 15 и 5 К соответственно. Видно, что экспериментальная кривая хорошо совпадает с теоретической при $T = 25$ К и существенно отклоняется от нее (особенно в низкополевой области) при $T = 15$ и 5 К. Можно предположить, что механизм пиннинга потока должен меняться при понижении температуры. Более подробный анализ влияния структуры образца на F_p дан в работе [12].

Чтобы понять роль наночастиц в зависимости плотности критического тока от поля, сделаем простые оценки. Площадь введенных наночастиц в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, по порядку величины составляет 10^3 nm^2 или 10^{-11} cm^2 . В поле порядка 2 Т, где и происходит для наших образцов переход $j_c(H)$ от одной экспоненциальной зависимости к другой, через такую площадку проходит поток примерно $10^{-7} \text{ Gs} \cdot \text{cm}^2$, что по порядку величины соответствует одному кванту потока. Это означает, что размер

вихревой решетки (экспоненциальная зависимость $j_c(H, T)/j_c(0, T)$) и 3) плотной упаковки вихрей (большие поля) (экспоненциальная зависимость с меньшим показателем). Во второй области при формировании решетки вихрей часть из них попадает внутрь кристаллита и удерживается в решетке за счет не сил пиннинга, а энергии взаимодействия между ними и уже запиннированными вихрями. В объемном образце MgB_2 пиннинг вихрей, ввиду их большой протяженности, на различных участках может осуществляться разными механизмами (границами зерен, всевозможными включениями и т.д.). Однако решетка вихрей все равно формируется их электромагнитным взаимодей-

включений при таких условиях по порядку величины совпадает с периодом вихревой решетки, т.е. практически каждое включение захватывает хотя бы один вихрь.

Далее оценим относительную площадь включений в проекции на плоскость, перпендикулярную магнитному полю. Она даст нам относительное количество вихрей, захваченных включениями. Обозначим буквой d толщину пленки. Разобьем объем образца на кубические ячейки со стороной l . Будем полагать, что включения распределены по объему образца равновероятно. В этих предположениях относительная площадь включений равна вероятности того, что в столбце с планарной координатой \mathbf{r} будет присутствовать хотя бы одно включение. Вероятность того, что ячейка с координатой \mathbf{r} в слое m содержит включение, равна их объемной концентрации p . Вероятность отсутствия включения в ячейке равна соответственно $1 - p$. Для получения вероятности того, что в столбце содержится хотя бы одно включение, нужно из полной вероятности всех событий, равной 1, вычесть вероятность того, что в столбце отсутствуют включения. В результате получим относительную площадь включений $1 - (1 - p)^{d/l}$. При толщине образца 3 nm второй член пренебрежимо мал. Это значит, что практически все вихри, пронизывающие образец, захвачены включениями.

На основании приведенных оценок мы можем сделать некоторые заключения относительно влияния немагнитных включений на величину пиннинга и, следовательно, критического тока. В слабых магнитных полях пиннинг является индивидуальным, и наночастицы SiC и TiO₂ какой-либо заметной роли не играют. В сильных магнитных полях порядка 2 Т магнитные вихри в образце начинают взаимодействовать друг с другом и образуют довольно жесткую вихревую решетку. Поэтому при отсутствии включений вихри не могут занять наиболее энергетически выгодные для каждого из них состояния из-за жесткости решетки и цепляются за вершины потенциального рельефа. С увеличением поля это ведет к значительному уменьшению величины пиннинга и, соответственно, критического тока. При наличии включений картина существенно изменяется. Как следует из оценок, все вихри захвачены включениями. Поскольку размер включений большой (порядка периода решетки), каждый захваченный ими вихрь может занять положение с низкой энергией, и потребуется приложить большую силу, чтобы сорвать его с этого центра. Поэтому сила пиннинга будет больше, чем в отсутствие включений. Мы полагаем, что такой механизм и является ответственным за увеличение значения критического тока, а также за переход от одной экспоненциальной зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ к другой в образцах, допированных несверхпроводящими наночастицами.

Выводы

В результате проведенных исследований поликристаллических образцов MgB₂ были определены три области магнитно-полевой зависимости норми-

рованої щільності критичного струму: 1) індивідуального піннінга вихревої, 2) формування вихревої решітки і 3) щільної упаковки вихревої, де формується жорстка решітка і критичний струм визначається колективним піннінгом. Представлено модель, що пояснює причину збільшення щільності критичного струму при високих полях в зразках, що містять немагнітні включення.

1. D. Larbalester et al., Nature **410**, 186 (2001).
2. D. Derd-Hugnes, Phil. Mag. **55**, 459 (1987).
3. M. Eisterer, Supercond. Sci. Technol. **20**, R47 (2007).
4. P. Mikheenko, E. Martinez, A. Bevan, J.S. Abell, J.L. MacManus-Driscoll, Supercond. Sci. Technol. **20**, 3264 (2007).
5. S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Show, M. Ionescu, H.K. Liu, P. Munroe, M. Tomsic, Appl. Phys. Lett. **81**, 3419 (2002).
6. Q.W. Yao, X.L. Wang, J. Horvat, S.X. Dou, Physica **C402**, 28 (2004).
7. J.S. Park, G.H. Kim, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, V.G. Prokhorov, J.H. Kang, V.A. Khokhlov, P. Mikheenko, J. Korean Phys. Soc. **53**, 1498 (2008).
8. C.P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).
9. R.V. Viznichenko, A.A. Kordyuk et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 4360 (2003).
10. Э.Ф. Пашицкий, В.И. Вакарюк, С.М. Рябченко, Ю.Ф. Федотов, ФНТ **27**, 131 (2001); T.C. Shields, K. Kawano, D. Holdom, J.S. Abell, Supercond. Sci. Technol. **15**, 2002 (2002).
11. W.A. Fietz, W.W. Webb, Phys. Rev. **178**, 657 (1969).
12. V.G. Prokhorov, G.G. Kaminsky, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, T.W. Eom, Y.P. Lee, J.-H. Kang, V.A. Khokhlov, P. Mikheenko, Fiz. Nizk. Temp. **35**, 560 (2009).

В.Г. Прохоров, В.О. Хохлов, А.Ю. Прохоров, А.М. Артемов, Н.С. Письменова,
Г.Г. Левченко

МАГНІТНО-ПОЛЬОВІ ЗАЛЕЖНОСТІ КРИТИЧНОГО СТРУМУ В ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКАХ MgB_2 , ДОПІЙОВАНИХ НАНОЧАСТИНКАМИ TiO_2 І SiC

Представлено експериментальні дослідження структури і польових залежностей густини критичного струму $j_c(H, T)$ масивних полікристалічних зразків, допійованих наночастинами TiO_2 і SiC . Зразки виготовлялися методом гарячого ізостатичного пресування. Структурні дослідження проводилися методами рентгенівської спектроскопії і електронної мікроскопії, що просвічує (ТЕМ). Показано, що зразки з добавкою TiO_2 мають середній розмір зерен 50–70 nm, а зразки з добавкою SiC – близько 200 nm. Розглядається вихрова структура у зразках в різних діапазонах зовнішніх магнітних полів. Запропонована модель, що пояснює причину збільшення густини критичного струму при високих полях у зразках MgB_2 , що містять немагнітні наночастки.

Ключові слова: надпровідність, магнітні властивості, MgB_2 , наночастки, критичний струм

V.G. Prokhorov, V.A. Khokhlov, A.Yu. Prokhorov, A.N. Artemov, N.E. Pismenova, G.G. Levchenko

MAGNETIC FIELD DEPENDENCES OF CRITICAL CURRENT IN POLYCRYSTALLINE MgB_2 SAMPLES DOPED WITH NANOPARTICLES OF TiO_2 AND SiC

The structure and the field dependences of the critical-current density $j_c(H, T)$ for bulk polycrystalline MgB_2 samples doped with nonmagnetic nanoparticles of TiO_2 and SiC have been studied experimentally. The samples were prepared by the method of hot isostatic pressing. The structure was studied by X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). It is shown that for the TiO_2 -doped samples the average particle size makes 50–70 nm, that of the SiC -doped samples – 200 nm. Vortex structure of the samples in various external magnetic fields has been considered. A model has been proposed to explain the reason of critical-current density increase in MgB_2 samples with nonmagnetic nanoparticles in high fields.

Keywords: superconductivity, magnetic properties, MgB_2 , nanoparticles, critical current

Fig. 1. X-ray pattern for MgB_2 . The numerals stand for angles with which MgB_2 scattering is peaking

Fig. 2. High-resolution TEM picture for $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$. *A* and *B* denote regions of coarse- and fine-grained microstructures, respectively. Black arrows – moire interference bands, white – inclusions of MgO

Fig. 3. The ordered regions on electron-diffraction pattern: *a* – along axis [0001] for MgB_2 grains (reflexes $\{101\}$ are shown); *б* – along axis [2-1-10] for superimposing grains of MgB_2 and TiB_2 (reflexes (001) are shown); *в* – along axis [001] for inclusions of MgO

Fig. 4. Critical-current density as a function of magnetic field for $T = 15$ K: \square – $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$, \triangle – MgB_2 , \blacksquare – $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$

Fig. 5. Dependences of normalized critical-current density j_c/j_0 on value of external magnetic field H for MgB_2 ($-\blacksquare-$), $\text{MgB}_2 + \text{TiO}_2$ ($-\square-$), $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ ($-\triangle-$) samples for temperatures T , K: *a* – 5, *б* – 15, *в* – 25

Fig. 6. An example of fitting the dependence $j_c(H, T)$ for $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ sample: \blacksquare – $j_c(H)$, $T = 15$ K; $—$ $-j_c = 2.3 \cdot 10^5 \exp(-H/0.7) + C$; $-\cdot-\cdot-$ $-j_c = 1 \cdot 10^5 \exp(-H/1.87) + C$

Fig. 7. Magnetic field dependences of the reduced density of pinning force for $\text{MgB}_2 + \text{SiC}$ sample for 5 ($-\square-$), 15 ($-\blacksquare-$) and 25 ($-\bullet-$) K: $1 - b^{0.5}(1-b)^2$, $2 - b^{0.3}(1-b)^2$

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко², Н.В. Кузовой^{1,2},
Э.Я. Штаерман¹

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Ar ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

²Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2008 года

Представлены теоретические ab initio исследования термодинамики сжатого кристалла аргона в модели К.Б. Толыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна рассчитывается удельная теплоемкость сжатого гранецентрированного кубического (ГЦК) Ar в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом при нулевом давлении.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, решеточная теплоемкость, энергия нулевых колебаний, температура Дебая, электрон-фононное взаимодействие, высокое давление

1. Введение

Развитие динамической теории кристаллических решеток предопределено потребностью точного предсказания таких свойств, как фононные спектры и термодинамические величины. Методы изучения в этом случае можно условно сгруппировать по нескольким направлениям.

1. Расчеты из первых принципов, основанные на тех или иных моделях и приближениях.

2. Теоретико-групповые исследования, выводящие возможную форму закона дисперсии $\hbar\omega(\mathbf{k})$ вблизи симметричных точек \mathbf{k} -пространства.

3. Полуэмпирические методы, также исходящие из некоторых моделей и приближений, заимствующие неизвестные параметры из эксперимента.

Результаты второго подхода наиболее достоверны, но в то же время бедны новой информацией. Более информативны, но менее надежны результаты третьего подхода, поскольку здесь правильнее говорить о некоторой интерполяционной схеме, и параметры, извлеченные из опыта, могут не иметь объективного смысла. Первый подход наиболее трудоемок, но в тех случаях,

когда он дает согласие с экспериментом и нет основания думать о случайном совпадении, его результаты наиболее впечатляющие. Вычисленные с его помощью величины приобретают объективный смысл.

Настоящая работа продолжает цикл работ в рамках первого направления по исследованию динамики и термодинамики кристаллов инертных газов (КИГ) под давлением [1,2] и посвящена сжатому аргону.

Аг, так же как Ne и Kr, при нормальном давлении имеет ГЦК-структуру, стабильную до 100 GPa [3]. Используя технику ячейки алмазных наковален, Аг сжимали при комнатной температуре до 80 GPa без изменения в структуре [4,5]. В работе [6] на основе теории функционала плотности авторы предсказывают переход из ГЦК- в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру приблизительно при 220 GPa, стабильную до 2 ТПа. Металлизация ГПУ-Аг предсказана вблизи 510 GPa.

Мы будем рассматривать ГЦК-кристалл Аг, не касаясь проблемы структурных фазовых переходов.

В работах [7] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатых ГЦК Ne–Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чади–Козна. Проведено исследование энергии нулевых колебаний E_{zp} и температурной зависимости C_V для Kr и Xe при различных давлениях [1,2,8].

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

2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость C_V в гармоническом приближении описывается известной формулой

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

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

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

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

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

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

Для вычисления интегралов по зоне Бриллюэна (BZ) используем метод Чади–Коэна [9]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами [10].

Координаты такой точки главного значения \mathbf{k}^* были найдены в [11]: $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ для ГЦК-решетки.

Вообще говоря, чтобы получить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции $f(\mathbf{k})$ в большом числе точек \mathbf{k} . В работе [9] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 для определения $f(\mathbf{k})$ в кристалле:

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

Точки \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 используются в [9] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее $f(\mathbf{k})$ по зоне определяется с высокой степенью точности.

В табл. 1 приведены рассчитанные в моделях МЗ и МЗа частоты $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ для Ag при сжатиях $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V$, V_0 – объем при нулевом давлении, V – объем при $p \neq 0$) от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной ($i = 1-10$) схеме Чади–Коэна. В моделях МЗ и МЗа использовалось приближение вторых соседей, в модели МЗа, кроме того, учитывалось электрон-фононное взаимодействие.

3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

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

На рис. 1,а приведены экспериментальные зависимости теплоемкости C_V от T для Ag при нулевом давлении. Кроме того, представлены наши результаты, полученные по формуле (1) ($\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k}_i)$ взяты из табл. 1), а также теоретические результаты других авторов.

Из этого рисунка видно, что до значения $T \approx 60$ К все теоретические расчеты близки между собой и хорошо согласуются с экспериментом [12]. Вблизи температуры плавления T_{m0} расхождение теории с экспериментом традиционно связывается с влиянием вакансий. В этой области температур наилучшее согласие с экспериментом дает расчет [14] на основе расширенных *ab initio* двухчастичных потенциалов Леннарда–Джонса (ELJ) [15].

Поскольку $C_V(T)$ однозначно определяется фононным спектром во всей зоне Бриллюэна, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр.

Таблица 1

Частоты $\hbar\omega$ [meV] для Ag, рассчитанные в моделях МЗ и МЗа при различных сжатиях для 10 точек главного значения Чэди-Коэна k_i

$\Delta V/V_0$	k_1 [7/8;3/8;1/8]	k_2 [7/8;1/8;1/8]	k_3 [5/8;5/8;1/8]	k_4 [5/8;3/8;3/8]	k_5 [5/8;3/8;1/8]	k_6 [5/8;1/8;1/8]	k_7 [3/8;3/8;3/8]	k_8 [3/8;3/8;1/8]	k_9 [3/8;1/8;1/8]	k_{10} [1/8;1/8;1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
МЗ										
0.0	7.7115	5.5677	4.6571	4.6607	4.5961	4.9358	3.6423	3.1299	3.0769	1.5129
	6.6649	6.0023	6.3761	4.2647	5.6876	4.7536	3.6423	4.2907	3.2736	1.5129
	5.4149	8.1346	7.7675	8.2368	7.9102	7.1140	7.7754	6.6666	5.3040	3.1556
0.1	10.3820	7.3702	6.1294	6.1659	6.0083	6.5497	4.7693	4.0857	4.0643	1.9798
	8.9153	7.9839	8.5332	5.6025	7.5420	6.2868	4.7693	5.6931	4.3201	1.9798
	7.1784	10.9749	10.4896	11.1741	10.5830	9.6488	10.5763	9.0734	7.2376	4.3176
0.2	14.0661	9.8541	8.1654	8.2480	7.9578	8.7752	6.3306	5.4138	5.4291	2.6267
	12.0196	10.7159	11.5095	7.4528	10.1015	8.3990	6.3306	7.6265	5.7621	2.6267
	9.6150	14.8928	14.2478	15.2296	14.2889	13.1486	14.4426	12.3956	9.9068	5.9190
0.3	19.3452	13.4042	11.0840	11.2341	10.7512	11.9584	8.5712	7.3257	7.3852	3.5550
	16.4647	14.6244	15.7726	10.1050	13.7654	11.4164	8.5712	10.3909	7.8216	3.5550
	13.1075	20.5079	19.6388	21.0498	19.6173	18.1719	19.9917	11.1644	13.7399	8.2157
0.4	25.263	17.337	14.33	14.562	13.847	15.491	11.06	9.463	9.561	4.586
	21.427	18.971	20.534	13.048	17.834	14.751	11.06	13.453	10.092	4.586
	17.002	26.812	25.703	27.615	25.609	23.842	26.259	22.554	18.082	10.813
0.5	33.813	22.998	19.043	19.392	18.35	20.582	14.684	12.606	12.713	6.087
	28.587	25.236	27.407	17.32	23.698	19.545	14.684	17.856	13.353	6.087
	22.648	35.922	34.484	37.129	34.303	32.068	35.345	30.374	24.391	14.576
0.6	62.231	41.971	34.924	35.604	33.584	35.602	26.932	23.272	23.3	11.162
	52.456	46.178	50.311	31.72	43.308	37.615	26.932	32.575	24.281	11.162
	41.578	66.183	63.65	68.674	63.269	59.363	65.444	56.282	45.288	27.019

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.7	106.581 89.575 71.282	71.287 78.647 113.479	59.934 85.937 109.436	61.084 54.343 118.32	57.567 73.616 108.798	60.289 63.968 102.454	46.309 46.309 112.881	40.493 55.219 97.203	39.866 41.02 78.45	19.19 19.19 46.646
М3а										
0.0	5.4125 6.6548 7.6919	5.5647 5.9968 8.1107	4.6566 6.3673 7.7464	4.2644 4.6596 8.2095	4.5953 5.6827 7.8912	4.7518 4.9332 7.0976	3.6422 3.6422 7.7518	3.1299 4.2890 6.6520	3.0766 3.2731 5.2966	1.5129 1.5129 3.1539
0.1	7.1720 8.8871 10.3292	7.3618 7.9686 10.9119	6.1283 8.5084 10.4337	5.6020 6.1631 11.1043	6.0069 7.5278 10.5328	6.2816 6.5424 9.6067	4.7693 4.7693 10.5168	4.0855 5.6881 9.0364	4.0636 4.3187 7.2190	1.9798 1.9798 4.3135
0.2	9.5954 11.9325 13.9164	9.8272 10.6671 14.7203	8.1629 11.4324 14.0930	7.4521 8.2399 15.0463	7.9548 10.0550 14.1527	8.3818 8.7509 13.0373	6.3305 6.3305 14.2892	5.4120 7.6092 12.2991	5.4272 5.7572 9.8581	2.6267 2.6267 5.9086
0.3	13.0267 16.1609 18.9005	13.2859 14.4292 20.0218	11.0777 15.4986 19.1955	10.1045 11.2008 20.5592	10.7424 13.5697 19.2393	11.3265 11.8395 17.8697	8.5630 8.5630 19.5911	7.2792 10.2931 16.902	7.3734 7.7855 13.5904	3.5539 3.5539 8.1890
0.4	23.914 20.222 11.9	25.521 17.653 74.648	14.331 19.441 24.501	13.052 14.725 26.393	13.843 16.232 16.232	15.174 17.199 23.23	11.093 11.093 25.276	9.537 13.891 22.041	9.568 10.13 17.842	4.588 4.588 10.749
0.5	22.969 22.917 30.213	32.431 28.981 23.499	19.051 20.858 31.164	17.349 19.427 33.953	18.356 26.513 32.047	30.186 19.738 21.027	14.766 14.766 32.852	12.751 28.905 18.099	12.715 13.377 23.733	6.092 6.092 14.418
0.6	41.9098 47.424 603.3569i	52.6305 50.2948 42.6406	35.0496 51.0432 103.1213i	33.953 31.9337 56.7837	33.6668 54.2864 47.0496	35.8766 38.3358 52.4311	27.3294 27.3294 56.2799	23.8641 50.8921 33.0011	23.2925 24.3078 42.9142	11.1876 11.1876 26.4626
0.7	71.6236 31.8251 318.2433	72.2339 52.9179 86.8879	349.9386 56.172 186.3436	61.1325 55.8105 68.2889	58.3444 71.1437 82.5609	60.6481 65.3195 75.4922	48.4294 48.4294 75.8933	43.2437 76.4152 56.0577	41.0317 39.8187 69.6919	19.3277 19.3277 44.6119

Примечание. Жирным шрифтом выделены мнимые частоты (см. подробнее в [8]).

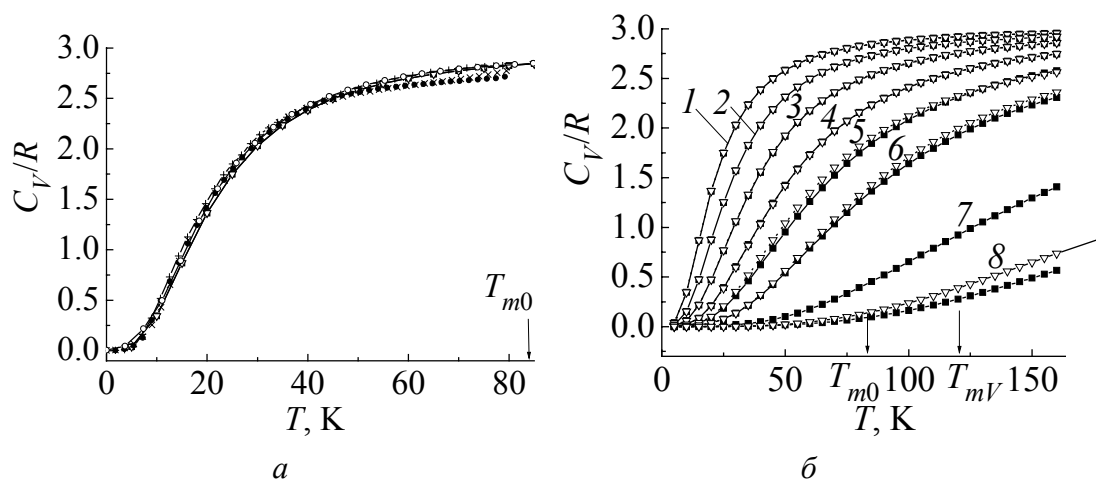


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_V аргона: *a* – при давлении $p = u = 0$; *б* – при различных сжатиях u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7; ■ и ▽ – наши расчеты соответственно в моделях МЗ (без электрон-фононного взаимодействия) и МЗа (с учетом электрон-фононного взаимодействия); ● – эксперимент [12]; ○ – расчеты [13]; + и × – расчеты [14] с потенциалами LJ и ELJ соответственно. Температуры плавления $T_{m0} = 83.8$ К (при $p = 0$) и $T_{mV} = 120$ К [12] показаны стрелками

Таблица 2

Теплоемкость решетки Ar $C_V(T)/R$, рассчитанная в модели МЗа в зависимости от температуры T при различных сжатиях $\Delta V/V_0$

$\Delta V/V_0$ T, K	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8
5	0.03896	0.01574	0.0054	0.00112	$1.683 \cdot 10^{-4}$	0	0
10	0.34557	0.15258	0.06018	0.0224	0.00927	0.00268	0
15	0.87006	0.47556	0.21784	0.0841	0.0374	0.01421	0
20	1.3655	0.87601	0.47241	0.20771	0.10005	0.03626	0.0001
25	1.75026	1.25469	0.76907	0.38595	0.20686	0.07506	0.0006
30	2.03191	1.57367	1.06297	0.59625	0.35068	0.1356	0.0021
35	2.23632	1.82959	1.33037	0.81705	0.51759	0.21836	0.0048
40	2.38622	2.03139	1.56286	1.03308	0.69435	0.32037	0.0091
45	2.49803	2.19019	1.76026	1.23533	0.87105	0.43695	0.0152
50	2.58299	2.31581	1.92604	1.41948	1.04116	0.56307	0.0231
55	2.64874	2.41606	2.06474	1.58425	1.20087	0.69412	0.0333
60	2.70047	2.49687	2.18087	1.73012	1.34833	0.82627	0.0457
65	2.74181	2.56268	2.27841	1.85851	1.48294	0.95653	0.0607
70	2.77531	2.61683	2.36072	1.97119	1.60494	1.08277	0.0781
75	2.80279	2.66182	2.43053	2.07	1.71499	1.20353	0.0982
80	2.8256	2.69954	2.49009	2.15672	1.81402	1.31791	0.1210
85	2.84471	2.73143	2.5412	2.23295	1.90304	1.42544	0.1464
90	2.86089	2.75861	2.58529	2.30012	1.98306	1.52599	0.1744
95	2.87468	2.78194	2.62355	2.35945	2.05504	1.61961	0.2048
100	2.88654	2.8021	2.65691	2.41203	2.11989	1.70653	0.2375

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
105	2.89681	2.81963	2.68616	2.45875	2.17842	1.78707	0.2724
110	2.90576	2.83496	2.71192	2.5004	2.23136	1.8616	0.3092
115	2.9136	2.84845	2.73471	2.53764	2.27936	1.9305	0.3477
120	2.9205	2.86036	2.75496	2.57105	2.32297	1.99419	0.3877
125	2.92662	2.87094	2.77302	2.6011	2.36271	2.05306	0.4290
130	2.93206	2.88038	2.78919	2.62821	2.399	2.1075	0.4714
135	2.93692	2.88882	2.80372	2.65275	2.43224	2.15785	0.5145
140	2.94128	2.89641	2.81683	2.675	2.46275	2.20447	0.5583
145	2.9452	2.90325	2.82869	2.69525	2.49083	2.24766	0.6025
150	2.94874	2.90945	2.83944	2.71371	2.51672	2.28771	0.6469
155	2.95196	2.91507	2.84923	2.73058	2.54066	2.32488	0.6914
160	2.95488	2.92019	2.85816	2.74604	2.56284	2.35942	0.7358
200	2.9710	2.9485	2.9080	2.8334	2.69387	2.5638	1.07395
300	2.9871	2.9770	2.9586	2.9241	2.84617	2.7932	1.69009
400	2.9927	2.9870	2.9766	2.9570	2.90849	2.8809	2.03883
500	2.9953	2.9917	2.9850	2.9723	2.93971	2.9229	2.24719
600	2.9968	2.9942	2.9896	2.9807	2.95742	2.9462	2.38499
700	2.9976	2.9957	2.9923	2.9858	2.96839	2.9603	2.48455
800	2.9982	2.9967	2.9941	2.9891	2.97563	2.9695	2.56102
900	2.9986	2.9974	2.9954	2.9914	2.98065	2.9759	2.62200
1000	2.9988	2.9979	2.9962	2.9931	2.98427	2.9804	2.67173
1100	—	—	—	—	2.98697	2.9838	2.71288
1200	—	—	—	—	—	2.9864	2.74726
1300	—	—	—	—	—	—	2.77623
1400	—	—	—	—	—	—	2.80079

В работе [13] показано, что классическая версия теории Толпыго (модель M1), параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для $\omega_{\text{лк}}$ (в симметричных направлениях), приводит и к лучшему согласию для $C_V(T)$ по сравнению с теорией [16], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот. Мы не приводим этих теоретических результатов для $C_V(T)$ так же, как из работы [17], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета).

На рис. 1,б и табл. 2 представлена удельная теплоемкость Ag при $p \neq 0$ в зависимости от температуры. Как видно из этого рисунка, при увеличении давления значения C_V уменьшаются в соответствующих температурных интервалах, они не достигают предельного значения $3R$ и меняется вид кривой. В работе [18] была измерена удельная теплоемкость Xe в закрытом сосуде в температурном интервале от 110 до 223 К, давление при этом повысилось до 1.7 kbar. Автор нашел, что значение C_V увеличилось от $2.9R$ при 110 К до классической величины Дюлонга–Пти в $3R$ при 200 К.

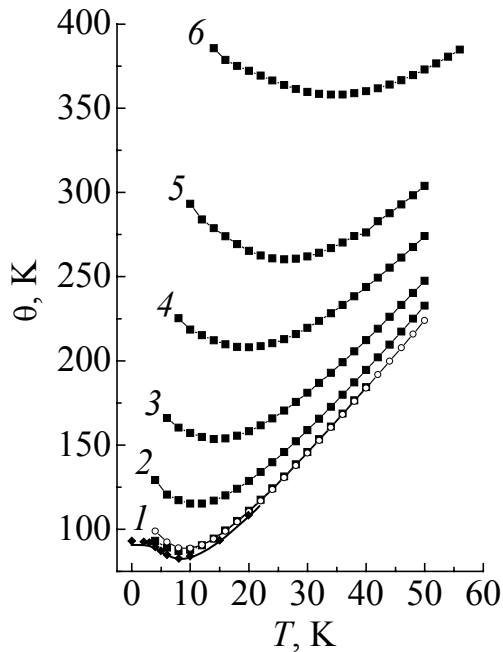


Рис. 2. Температурная зависимость θ аргона, полученная по формуле (2), при разных давлениях u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5; ■ – наши расчеты в модели М3а; ◆ – эксперимент [20,21]; ○ – расчеты [13]

температурном интервале. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения $\omega_{\lambda k}$ в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения $\theta(0) = \theta_D$ при $p = 0$ в нашей теории и в модели М1 [13] совпадают с рассчитанными по упругим постоянным C_{ijkl} .

4. Заключение

В настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Для Хе первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (LDA) (см. [22,23] и ссылки там). Авторы работы [22] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что LDA плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [24]. В [1,2,19] проведено детальное сравнение наших исследований по динамике решетки для Хе и упругим свойствам для всех КИГ с расчетами в DFT [22,23] и сделан вывод, что, как и в случае упругих свойств этих кристаллов под давлением, согласие наших результатов температурной зависимости C_V с расчетами $C_V(T)$ [22] для Хе при $p \neq 0$ лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях [1,2]. При $p = 0$ для Аг так

В наших расчетах для Аг мы также увеличили температурный интервал (рис. 1,б) по сравнению с температурой плавления при $p = 0$. С ростом сжатия для Аг получилось, что $C_V = 2.99R$ при $T > 1100$ К, если $u = 0.4$ ($p = 11.13$ GPa [19]); при $T > 1200$ К, если $u = 0.5$ ($p = 29.70$ GPa); при $T > 3500$ К, если $u = 0.7$ ($p = 328.95$ GPa).

Вклад электрон-фононного взаимодействия в Аг более значителен, чем в Кг, и замечен при сжатии, начиная с $u = 0.5$, причем в том температурном интервале, пока C_V еще не пошло к значению $2.9R$.

Для удобства сравнения при низких T на рис. 2 приведены значения $\theta(T)$, полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений $\theta(T)$ (рис. 2) при нулевом давлении с экспериментальными [20,21] показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком (0–20 К)

же, как и для Kr [2], мы провели более всестороннее сравнение эксперимента и различных теоретических расчетов, в том числе и недавних [14] (см. рис. 1,а).

Для нас крайне важно сравнить результаты расчетов на всех этапах в модели К.Б. Толпыго в классической (модель М1) и неэмпирической (модели М3 и М3а) версиях. Близость результатов расчетов в этих версиях фононных частот [25], энергии нулевых колебаний [8] и удельной теплоемкости $C_V(T)$ (см. [2] и настоящие расчеты, рис. 1,а и 2) свидетельствует, что вклад неучтенных нами в неэмпирической версии многочастичных взаимодействий, квадрупольных эффектов и других незначителен в Ar, Kr и Xe при $p = 0$.

При нулевых давлениях роль электрон-фононного взаимодействия невелика в $C_V(T)$ для тяжелых КИГ и более значительна в Ar.

Таким образом, представленные результаты показывают, что расчеты в динамике решетки для Ar, Kr и Xe [1,2] при $p \neq 0$, выполненные в рамках метода Хартри–Фока на основе теории, учитывающей деформацию электронных оболочек (неэмпирическая версия модели К.Б. Толпыго), позволяют количественно исследовать фононы, упругие свойства и термодинамические характеристики КИГ в широком интервале давлений с хорошей точностью.

1. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).
2. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТТ **50**, 696 (2008).
3. D. Young, Phase Diagrams of Elements, University of California Press, Berkeley (1991).
4. L.W. Linger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P.M. Bell, Appl. Phys. Lett. **39**, 892 (1981).
5. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
6. I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
7. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
8. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
9. D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
10. A. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
11. A. Baldereschi, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
12. F. Haenster, K. Gamper, B. Serin, J. Low Temp. Phys. **3**, 23 (1970).
13. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. G.E. Moyano, P. Schwerdtfeger, K. Rosciszewsk, Phys. Rev. **B75**, 4101 (2007).
15. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R.P. Krawczyk, R. Tonner, G.E. Moyano, Phys. Rev. **B73**, 4112 (2006).
16. J.W. Leech, J.A. Reassland, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
17. S.K. Jain, G.P. Srivastava, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
18. K. Gamper, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
19. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
20. P. Flubacker, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison, Proc. Phys. Soc. **78**, 1449 (1961).
21. R.K. Crawford, W.F. Lewis, W.B. Daniels, J. Phys. **C9**, 1381 (1976).

22. T. Tsuchiya, K. Kawamura, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
23. J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
24. W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
25. Е.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, Є.Є. Горбенко, Н.В. Кузовий, Е.Я. Штаєрман

ТЕПЛОЄМНІСТЬ ГЦК-Ar ПІД ТИСКОМ

Представлено теоретичні *ab initio* дослідження термодинаміки стисненого кристалу аргону в моделі К.Б. Толпіго, що явно враховує деформацію електронних оболонок. За допомогою динамічної матриці на основі неемпіричного короткодійного потенціалу відштовхування та інтегрування за точками головного значення в зоні Бріллюєна розраховується питома теплоємність стисненого гранецентрованого кубічного (ГЦК) Ar у гармонічному наближенні. Отримані температурні залежності питомої теплоємності та температури Дебая добре погоджуються з експериментом при нульовому тиску, який ми маємо.

Ключові слова: кристали інертних газів, ґраткова теплоємність, енергія нульових коливань, температура Дебая, електрон-фононна взаємодія, високий тиск

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, Ye.Ye. Gorbenko, N.V. Kuzovoy, E.Ya. Shtaerman

HEAT CAPACITY OF FCC Ar UNDER PRESSURE

Theoretical *ab initio* studies of thermodynamics of compressed argon crystal by using K.B. Tolpygo's model taking the deformation of electron shells into account are represented. Specific heat of the face-centered cubic (fcc) Ar is calculated in harmonic approximation by using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsion potential as well as the integration by points of the principal value in the Brillouine zone. The resulted temperature dependence of specific heat and Debye temperature is in a good agreement with the experiment at zero pressure.

Keywords: rare-gas crystals, lattice heat capacity, zero-point vibrations, Debye temperature, electron-phonon interaction, high pressure

Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity C_V of argon: *a* – for pressure $p = u = 0$, *b* – compression u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5, 7 – 0.6, 8 – 0.7; ■ and ▽ – our calculations in model M3 (no electron-phonon interaction) and in model M3a (in view of electron-phonon interaction), respectively; ● – experiment [12]; ○ – calculations [13]; + and × – calculations [14] with LJ and ELJ potentials, respectively. Melting temperatures $T_{m0} = 83.8$ K ($p = 0$) and $T_{mV} = 120$ K [12] are shown by arrows

Fig. 2. Temperature dependence calculated by formula (2) for argon at different pressures u : 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3, 5 – 0.4, 6 – 0.5; ■ – our calculations in model M3a; ♦ – experiment [20,21]; ○ – calculations [13]

PACS: 74.20.-z, 74.25.Bt, 74.72.-h, 64.60.Ak

А.Н. Артемов

СЛОИСТЫЙ СВЕРХПРОВОДНИК КАК СИСТЕМА КУЛОНОВСКИХ ЧАСТИЦ ДВУХ ТИПОВ

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

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2008 года

Термодинамические свойства слоистых сверхпроводников (СП) с джозефсоновской связью анализируются в рамках модели Лоуренса–Дониака в лондонском приближении. Показано, что в таком приближении эти СП можно рассматривать как систему классических безмассовых кулоновских частиц двух типов, взаимодействующих друг с другом. Большая статсумма системы анализируется методом ренормализационной группы (РГ) в реальном пространстве. Показано, что в такой системе отсутствует фазовый переход Березинского–Костерлица–Таулесса (БКТ).

Ключевые слова: слоистый сверхпроводник, модель Лоуренса–Дониака, 2D-вихрь, джозефсоновская связь, фазовый переход

1. Введение

Поведение системы вихрей связанных слоистых СП представляет одну из самых сложных и интересных проблем термодинамики квазидвумерных систем. Оно демонстрирует размерный кроссовер и другие особенности низкоразмерных систем, которые постоянно находятся в сфере интересов статистической физики.

Слоистые СП без джозефсоновской связи представляют собой двумерную (2D) систему. В качестве тепловых возбуждений в них могут возникать магнитные 2D-вихри, связанные в нейтральные пары. Они являются топологическими возбуждениями системы, взаимодействующими друг с другом по 2D-закону Кулона, согласно которому энергия взаимодействия логарифмически зависит от расстояния между частицами. В газе таких вихрей наблюдается фазовый переход БКТ [1,2], являющийся как бы «визитной карточкой» 2D-систем. Существование перехода обусловлено неустойчивостью системы 2D-вихрей относительно диссоциации нейтральных пар в газ свободных вихрей, которая возникает при температуре перехода в результате конкуренции конфигурационной энергии системы вихрей и ее энтропии. Такие системы довольно просты, и их свойства изучены достаточно хорошо [3].

При наличии джозефсоновской связи слоистые СП уже нельзя рассматривать как $2D$ -системы. Простейшими тепловыми возбуждениями в них являются пары $2D$ -вихрей, магнитный поток которых замкнут двумя джозефсоновскими вихрями. Энергия взаимодействия $2D$ -вихрей в этом случае логарифмически зависит от расстояния при малом размере пары и асимптотически линейно – при большом [4]. Эти системы гораздо более трудны для исследования, и их свойства изучены в значительно меньшей степени.

Одним из подходов к исследованию таких систем явилось изучение свойств систем классических безмассовых частиц (вихрей), энергия взаимодействия которых состоит из суммы логарифмического и линейного слагаемых [5–8]. В этом подходе линейное натяжение джозефсоновских вихрей учитывается только как часть энергии взаимодействия $2D$ -вихрей. Однако для корректного изучения проблемы необходимо рассматривать джозефсоновскую подсистему в качестве независимого субъекта термодинамических процессов, обладающего своими конфигурационной энергией, собственной энергией и энтропией и взаимодействующего с подсистемой $2D$ -вихрей.

Другой подход состоит в исследовании свойств трехмерной анизотропной ХУ-модели. Было показано [9–11], что в ней могут существовать возбуждения такого же типа, как в слоистых СП с джозефсоновской связью. Эта модель изучалась численно методом Монте-Карло [10,12] и аналитически [13,14]. Результаты исследований показали, что в модели происходит переход типа БКТ при температуре T_c , более высокой, чем температура T_{KT} перехода в планарной модели, и связь между слоями исчезает при той же температуре.

Пирсон и Воллс рассмотрели модель, названную ими моделью ХУ-слоев с лоуренс-дониakovским типом связи между слоями [15]. Она представляет собой $2D$ -модель sine-Gordon в каждом слое с дополнительным слагаемым в виде косинуса от разности фаз в соседних слоях. Эта модель не следует из модели Лоуренса–Дониака [16], однако она, по-видимому, правильно ухватывает свойства связанных систем. Анализируя поведение модели, авторы разложили дополнительный косинус до квадратичного слагаемого и применили метод РГ в импульсном пространстве. Не обнаружив неподвижной точки, они делают предположение о существовании такой точки в той области фазового пространства, в которой пертурбативная РГ становится неприменимой.

Попытка решить ту же проблему, которая обсуждается в данной статье, предпринята в работе [17]. Авторы основывают свой подход на одномерной модели sine-Gordon и используют ее связь с моделью $2D$ -кулоновского газа. Статсумма модели представлена в виде функционального интеграла по двум некоммутирующим переменным. Анализируется поведение модели методом РГ. Построенные преобразования РГ не имеют неподвижной точки. Тем не менее авторы делают вывод о существовании в модели фазового перехода второго рода, температура которого зависит от энергии кора вихря.

В представленной работе предложен подход к проблеме, в котором модель Лоуренса–Дониака [16] в лондоновском пределе преобразована в систему классических кулоновских частиц двух типов. Статсумма этой системы анализируется методом РГ в реальном пространстве. Полученные преобразования РГ не имеют неподвижной точки и, следовательно, рассматриваемая система не подвержена фазовому переходу второго рода.

2. Модель Лоуренса–Дониака в лондоновском приближении

Модель Лоуренса–Дониака [16] (см. также обзор [18]) представляет собой модель Гинзбурга–Ландау, адаптированную к слоистым СП. В настоящее время эта модель слишком сложна для непосредственного анализа, поэтому мы максимально упростим ее. Прежде всего ограничимся лондоновским приближением, т.е. будем рассматривать только флуктуации фазы параметра порядка, а модуль примем за константу, не зависящую от координат. Следующее приближение состоит в том, что мы исключим магнитное взаимодействие токов, протекающих в слоях. Оно сводится к пренебрежению вклада векторного потенциала в термодинамику модели.

Статсумма упрощенной таким образом модели может быть записана в виде

$$Z = \int D\theta \exp \left\{ -\frac{1}{2J} \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla \theta_n)^2}{2\pi} + 2y_f \sum_n \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} \cos(\theta_{n+1} - \theta_n) \right\}. \quad (1)$$

Здесь θ_n – фаза параметра порядка в слое n ; $J = 4\pi^2 \Lambda T / \phi_0^2$ (где $\Lambda = 2\lambda^2 / s$, λ – лондоновская глубина проникновения, s – период слоистой структуры, T – температура, ϕ_0 – квант потока); τ – минимальная длина модели, по порядку величины равная длине когерентности СП. В статистической механике введенная здесь величина y_f называется активностью (фугитивностью) системы. В модели (1) она пропорциональна плотности критического тока джозефсоновской связи.

Эта модель описывает термодинамику джозефсоновской подсистемы слоистых СП. Она (с учетом магнитного взаимодействия) анализировалась в работе [19]. Автор работы показал, что в системе происходит фазовый переход типа БКТ при температуре

$$T_f = \frac{\phi_0^2}{2\pi^2 \Lambda(T_f)}. \quad (2)$$

Нас интересует более сложная проблема изучения термодинамики джозефсоновской подсистемы, взаимодействующей с подсистемой $2D$ -вихрей. С целью построения соответствующей модели преобразуем (1) следующим образом. Возьмем экспоненту с косинусоидальным членом, соответствующую одному слою n , и разложим ее в ряд Тейлора

$$\begin{aligned}
 \exp\left\{2y_f \int \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} \cos(\theta_{n+1} - \theta_n)\right\} &= \exp\left\{y_f \int \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} e^{i(\theta_{n+1} - \theta_n)}\right\} \exp\left\{y_f \int \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} e^{-i(\theta_{n+1} - \theta_n)}\right\} = \\
 &= \sum_{M_{n+}} \frac{1}{M_{n+}!} \left(y_f \int \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} e^{i(\theta_{n+1} - \theta_n)}\right)^{M_{n+}} \sum_{M_{n-}} \frac{1}{M_{n-}!} \left(y_f \int \frac{d\mathbf{r}}{\tau^2} e^{-i(\theta_{n+1} - \theta_n)}\right)^{M_{n-}} = \\
 &= \sum_{M_{n\pm}} \frac{1}{M_{n+}!} \frac{1}{M_{n-}!} \left(y_f \int \frac{d\mathbf{r}_{\alpha_n}}{\tau^2}\right)^{M_{n+}+M_{n-}} \exp\left\{i \sum_{\alpha_n}^{M_{n+}+M_{n-}} \sigma_{\alpha_n} (\theta_{n+1}(\mathbf{r}_{\alpha_n}) - \theta_n(\mathbf{r}_{\alpha_n}))\right\}.
 \end{aligned}$$

При переходе от второй строки к третьей степени заменены произведениями, произведение экспонент – экспонентой от суммы, сумма распространена на все слагаемые, а знак слагаемого учитывается величиной $\sigma_{\alpha_n} = \pm 1$. Далее произведем замену переменной интегрирования $\theta \Rightarrow \sqrt{J}\theta$ и введем «заряд» $q_{\alpha_n} = \sigma_{\alpha_n} \sqrt{J}$. После этого выражение (1) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}
 Z &= \prod_n \left[\sum_{M_n} \frac{1}{(M_n!)^2} \left(y_f \int \frac{d\mathbf{r}_{\alpha_n}}{\tau^2}\right)^{2M_n} \right] \times \\
 &\times \int D\theta \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla\theta_n)^2}{2\pi} + i \sum_n \sum_{\alpha_n} q_{\alpha_n} (\theta_{n+1}(\mathbf{r}_{\alpha_n}) - \theta_n(\mathbf{r}_{\alpha_n}))\right\}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Полученное выражение имеет вид статсуммы системы кулоновских частиц, являющихся источниками поля θ и взаимодействующих с ним. Эти частицы будем называть флюксонами и подробнее обсудим их далее. В статсумму (3) включены только нейтральные состояния с равным числом частиц с противоположными знаками в каждом слое $M_{n+} = M_{n-}$. Заряженные состояния имеют очень большую энергию и дают пренебрежимо малый вклад в термодинамику системы.

Введем в систему $2D$ -вихри. В лондоновском приближении они рассматриваются как топологические дефекты фазы параметра порядка, задаваемые условием (с учетом сделанной замены переменной)

$$[\nabla, \nabla\theta_n(r)] = 2\pi\hat{z}p_{j_n}\delta(r - r_{j_n}), \quad (\nabla, \nabla\theta_n(r)) = 0, \quad (4)$$

где введен топологический заряд вихря $p_{j_n} = \pm 1/\sqrt{J}$, \hat{z} – единичный вектор в направлении оси z . Простые вычисления на основе (3) и (4) позволяют найти равновесные значения энергии взаимодействия двух вихрей и фазу, связанную с одним вихрем:

$$\theta_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j_n}) = p_{j_n} w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j_n}) = p_{j_n} \arctg \frac{y - y_{j_n}}{x - x_{j_n}}. \quad (5)$$

Теперь можно записать статсумму системы, включающей подсистемы джоуфсоновскую (3) и $2D$ -вихрей:

$$\begin{aligned}
 Z = & \prod_n \left[\sum_{M_n} \frac{1}{(M_n!)^2} \left(y_f \int \frac{d\mathbf{r}_{\alpha_n}}{\tau^2} \right)^{2M_n} \sum_{N_n} \frac{1}{(N_n!)^2} \left(y_v \int \frac{d\mathbf{r}_{j_n}}{\tau^2} \right)^{2N_n} \right] \times \\
 & \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i_n \neq j_n} p_{i_n} p_{j_n} \ln \frac{|\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{j_n}|}{\tau} \right\} \int D\theta \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \int d\mathbf{r} \frac{(\nabla \theta_n)^2}{2\pi} + \right. \\
 & \left. + i \sum_n \sum_{\alpha_n} q_{\alpha_n} \left(\theta_{n+1}(r_{\alpha_n}) + \sum_{j_{n+1}} p_{j_{n+1}} w(r_{\alpha_n} - r_{j_{n+1}}) - \theta_n(r_{\alpha_n}) - \sum_{j_n} p_{j_n} w(r_{\alpha_n} - r_{j_n}) \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Здесь y_v – активность подсистемы $2D$ -вихрей, греческие индексы помечают величины, характеризующие джозефсоновскую подсистему, а латинские – подсистему $2D$ -вихрей. В полученном выражении, по сравнению с (3), добавлена собственно статсумма подсистемы $2D$ -вихрей и, кроме того, к фазам, обусловленным джозефсоновским взаимодействием, добавились фазы, источниками которых являются $2D$ -вихри.

Последний шаг – вычисление интеграла по полю θ . Оно выполняется элементарно, поскольку действие квадратично по θ , а градиентный член диагоналізується в импульсном представлении. В результате получаем искомую статсумму системы классических безмассовых частиц двух типов

$$\begin{aligned}
 Z = & \prod_n \left[\sum_{M_n} \frac{y_f^{2M_n}}{(M_n!)^2} \prod_{\alpha_n} \left(\int_{D_{\alpha_n}} \frac{d\mathbf{r}_{\alpha_n}}{\tau^2} \right)^{2M_n} \sum_{N_n} \frac{y_v^{2N_n}}{(N_n!)^2} \prod_{j_n} \left(\int_{D_{j_n}} \frac{d\mathbf{r}_{j_n}}{\tau^2} \right)^{2N_n} \right] \times \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{i_n \neq j_n} p_{i_n} p_{j_n} v(|\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{j_n}|) - \frac{1}{2} \sum_{n, n'} \sum_{\alpha_n \neq \beta_{n'}} q_{\alpha_n} q_{\beta_{n'}} u_{n, n'}(|\mathbf{r}_{\alpha_n} - \mathbf{r}_{\beta_{n'}}|) + \right. \\
 & \left. + i \sum_{n, n'} \sum_{\alpha_n, j_{n'}} q_{\alpha_n} p_{j_{n'}} w_{n, n'}(\mathbf{r}_{\alpha_n} - \mathbf{r}_{j_{n'}}) \right\},
 \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$v(|\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{j_n}|) = -\ln \frac{|\mathbf{r}_{i_n} - \mathbf{r}_{j_n}|}{\tau}, \quad p_{j_n} = \pm \frac{1}{\sqrt{J}}$$

– соответственно потенциал взаимодействия и заряд $2D$ -вихрей в слое n ;

$$u_{n, n'}(|\mathbf{r}_{\alpha_n} - \mathbf{r}_{\beta_{n'}}|) = -\ln \frac{|\mathbf{r}_{\alpha_n} - \mathbf{r}_{\beta_{n'}}|}{\tau} (2\delta_{n, n'} - \delta_{n+1, n'} - \delta_{n-1, n'}), \quad q_{\alpha_n} = \pm \sqrt{J}$$

– потенциал взаимодействия и заряд флюксонных частиц в слоях n и n' ;

$$w_{n, n'}(r_{\alpha_n} - r_{j_{n'}}) = \arctg \frac{y_{\alpha_n} - y_{j_{n'}}}{x_{\alpha_n} - x_{j_n}} (\delta_{n+1, n'} - \delta_{n, n'})$$

– «потенциал» взаимодействия флюксональных частиц и $2D$ -вихрей в слоях n и n' . Здесь также указаны области интегрирования по координатам частиц D_{α_n} и D_{j_n} , которые представляют собой всю площадь слоя, за исключением дисков радиуса τ вокруг частиц.

Таким образом, мы свели модель Лоуренса–Дониака к системе кулоновских частиц двух видов. $2D$ -вихри представляют собой топологические дефекты, заданные условиями (4), и их можно рассматривать как $2D$ -кулоновский газ.

Флюксональные частицы представляют собой диполи, полюса которых находятся в соседних слоях. Их можно рассматривать как отрезки токовых линий, соединяющих два слоя. Взаимодействие этих частиц сводится к кулоновскому взаимодействию полюсов, расположенных в одном слое. Эти частицы также являются топологическими дефектами, определяемыми условиями

$$[\nabla, \nabla \theta_n(r)] = 0, \quad (\nabla, \nabla \theta_{n'}(r - r_{\alpha_n})) = 2\pi q_{\alpha_n} \delta(r - r_{\alpha_n})(\delta_{n+1, n'} - \delta_{n, n'}).$$

Необычным в таком подходе оказывается «потенциал» взаимодействия частиц разных типов. Он не является потенциальной функцией, поскольку не зависит от расстояния между частицами. Это просто угол наклона радиус-вектора, соединяющего положения двух частиц.

3. Уравнения РГ

Анализ поведения модели выполнен методом РГ в реальном пространстве. Ввиду громоздкости промежуточных выражений мы не можем привести подробный вывод уравнений РГ. Однако подробное и ясное описание этого метода для анализа модели $2D$ -кулоновского газа имеется в работах Костерлица [20] и Пирсона [21]. Мы использовали тот же подход с довольно очевидными отличиями, обусловленными различием моделей. Поэтому отметим только ключевые моменты, связанные с особенностями нашей модели.

Первым шагом в построении РГ является интегрирование статсуммы (6) по мелкомасштабным состояниям. В нашем случае это выполняется следующим образом. Рассматриваем две частицы, находящиеся на расстоянии друг от друга в интервале от τ до $\tau + d\tau$, и находим влияние всех возможных состояний этих частиц на взаимодействие остальных. В отличие от $2D$ -кулоновского газа здесь возможны два варианта таких пар. Это топологически нейтральные пары $2D$ -вихрей и такие же пары флюксональных частиц. Интегрирование по состояниям других пар ведет к появлению заряженных состояний системы, вклад которых в статсумму пренебрежимо мал. В соответствии с этим разобьем интегрирования в (6) по координатам на части

$$\begin{aligned}
 & \prod_{\alpha_n} \left(\int_{D_{\alpha_n}} d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right) \prod_{i_n} \left(\int_{D_{j_n}} d\mathbf{r}_{i_n} \right) = \\
 & = \prod_{\alpha_n} \left(\int_{D'_{\alpha_n}} d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right) \left[\prod_{i_n} \left(\int_{D'_{j_n}} d\mathbf{r}_{i_n} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j_n \neq k_n} \prod_{i_n \neq j_n, k_n} \left(\int_{D'_{i_n}} d\mathbf{r}_{i_n} \right) \int_{D''_{j_n}} d\mathbf{r}_{j_n} \int_{\delta_{k_n}(j_n)} d\mathbf{r}_{k_n} \right] + \\
 & + \prod_{i_n} \left(\int_{D'_{i_n}} d\mathbf{r}_{i_n} \right) \left[\prod_{\alpha_n} \left(\int_{D'_{\alpha_n}} d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\beta_n \neq \gamma_n} \prod_{\alpha_n \neq \beta_n, \gamma_n} \left(\int_{D'_{\alpha_n}} d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right) \int_{D''_{\beta_n}} d\mathbf{r}_{\beta_n} \int_{\delta_{\gamma_n}(\beta_n)} d\mathbf{r}_{\gamma_n} \right] + \\
 & + O(d\tau^2).
 \end{aligned}$$

Здесь пределы интегрирования D'_{α_n} и D'_{j_n} представляют собой всю площадь слоя, за исключением дисков радиуса $\tau + d\tau$ вокруг частиц. В выписанных отдельно интегралах $\delta_{k_n}(j_n)$ и $\delta_{\gamma_n}(\beta_n)$ – это кольца шириной $d\tau$ вокруг дисков радиуса τ около частиц j_n и β_n соответственно, D''_{j_n} и D''_{β_n} означают интегрирование по всем возможным состояниям частиц j_n и β_n . Вычисление этих интегралов дает вклад мелкомасштабных структур в статсумму.

Вычисления продемонстрируем на примере интеграла по координатам \mathbf{r}_{j_n} и \mathbf{r}_{k_n} $2D$ -вихрей. Для этого выделим часть выражения статсуммы, содержащую энергию взаимодействия всех частиц с вихрями j_n и k_n :

$$\begin{aligned}
 & \int_{D''_{j_n}} d\mathbf{r}_{j_n} \int_{\delta_{k_n}(j_n)} d\mathbf{r}_{k_n} \exp \left\{ - \sum_{i_n} p_{i_n} \left[p_{j_n} v(r_{j_n i_n}) + p_{k_n} v(r_{k_n i_n}) \right] + \right. \\
 & \left. + i \sum_{n'} \sum_{\alpha_{n'}} q_{\alpha_{n'}} \left[p_{j_n} w(\mathbf{r}_{j_n \alpha_{n'}}) + p_{i_n} w(\mathbf{r}_{k_n \alpha_{n'}}) \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Далее необходимо учесть, что $p_{k_n} = -p_{j_n}$ и $\mathbf{r}_{k_n} = \mathbf{r}_{j_n} + \boldsymbol{\tau}$. В результате, выпи-сывая явно выражения для потенциалов, получаем

$$\begin{aligned}
 & \tau d\tau \int_{D''_{j_n}} d\mathbf{r}_{j_n} \int_0^{2\pi} d\theta \exp \left\{ - p_{j_n} \sum_{i_n} p_{i_n} \frac{1}{2} \ln \frac{(\mathbf{r}_{i_n} + \boldsymbol{\tau})^2}{r_{j_n i_n}^2} - \right. \\
 & \left. - p_{j_n} \sum_{n'} \sum_{\alpha_{n'}} q_{\alpha_{n'}} \arctg \frac{[\mathbf{r}_{j_n \alpha_{n'}}, \boldsymbol{\tau}]_z}{r_{j_n \alpha_{n'}}^2} (\delta_{n+1, n'} - \delta_{n, n'}) \right\}.
 \end{aligned}$$

Предположив, что концентрация частиц в системе мала, можно полагать, что вероятность нахождения третьей частицы в близкой окрестности пары j_n - k_n невелика. Следовательно, мы можем разложить полученное выражение

в ряд по малому параметру τ/r (где r – расстояние до третьей частицы) и выполнить интегрирование по угловой переменной, что дает нам

$$2\pi\tau d\tau \int_{D_{j_n}^*} d\mathbf{r}_{j_n} \left[1 + \frac{(p\tau)^2}{4} \sum_{k_n \neq l_n} p_{k_n} p_{l_n} \left(\frac{(\mathbf{r}_{j_n k_n}, \mathbf{r}_{j_n l_n})}{r_{j_n k_n}^2 r_{j_n l_n}^2} - \frac{1}{r_{j_n k_n}^2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{(p\tau)^2}{4} \sum_{n'} \sum_{\alpha_n \neq \beta_{n'}} q_{\alpha_n} q_{\beta_{n'}} \left(\frac{(\mathbf{r}_{j_n \alpha_n}, \mathbf{r}_{j_n \beta_{n'}})}{r_{j_n \alpha_n}^2 r_{j_n \beta_{n'}}^2} - \frac{1}{r_{j_n \alpha_n}^2} \right) (2\delta_{n,n'} - \delta_{n+1,n'} - \delta_{n-1,n'}) + \right. \\ \left. + i \frac{(p\tau)^2}{4} \sum_{n'} \sum_{k_n, \alpha_{n'}} p_{k_n} q_{\alpha_{n'}} \frac{[\mathbf{r}_{j_n \alpha_n}, \mathbf{r}_{j_n k_n}]_z}{r_{j_n \alpha_n}^2 r_{j_n k_n}^2} (\delta_{n+1,n'} - \delta_{n,n'}) \right].$$

В этом выражении первое слагаемое после единицы перенормирует взаимодействие $2D$ -вихрей, второе – взаимодействие флуксонных частиц. Интегралы, появляющиеся здесь, те же, что и в работах [20,21], и приводят к таким же выражениям.

Последнее слагаемое должно перенормировать взаимодействие $2D$ -вихрей и флуксонных частиц. Однако в результате интегрирования по угловой переменной оно тождественно обращается в нуль. Этот результат важен для построения РГ. Он показывает, что произведение затравочных зарядов $2D$ -вихрей и флуксонных частиц $p_{j_n} q_{\alpha_{n'}} = \pm 1$ остается неизменным и после перенормировки. Это означает, что в действительности перенормируются не заряды частиц, а величина J .

Расчет влияния флуксонных частиц на перенормировку гамильтониана мало отличается от описанного выше. Основной отличительной особенностью такой перенормировки является появление взаимодействия частиц, находящихся в разных слоях, которого не было в исходном гамильтониане. В этой работе мы не будем принимать во внимание появление новых слагаемых и ограничимся перенормировкой только параметров затравочного гамильтониана (6).

После вычисления оставшихся интегралов получим вклад в перенормировку статсуммы, обусловленный взаимодействием с парой $2D$ -вихрей:

$$2\pi\tau d\tau \left[A - \frac{2\pi\tau^2 p^2}{4} \sum_{\substack{k_n \neq l_n \\ k_n, l_n \neq i_n, j_n}}^{2(N_n-1)} p_{k_n} p_{l_n} \ln \frac{r_{k_n l_n}}{\tau} + \right. \\ \left. + \frac{2\pi\tau^2 p^2}{4} \sum_{n'} \sum_{\alpha_n \neq \beta_{n'}} q_{\alpha_n} q_{\beta_{n'}} \ln \frac{r_{\alpha_n \beta_{n'}}}{\tau} (2\delta_{n,n'} - \delta_{n+1,n'} - \delta_{n-1,n'}) \right],$$

и аналогичным образом найденный вклад флуксонных частиц

$$2\pi\tau d\tau \left[A - \frac{2\pi\tau^2 q^2}{2} \sum_{n'} \sum_{\substack{\gamma_n \neq \delta_{n'} \\ \gamma_n, \delta_{n'} \neq \alpha_n, \beta_n}}^{2(M_n-1)} q_{\gamma_n} q_{\delta_{n'}} \ln \frac{r_{\gamma_n \delta_{n'}}}{\tau} (2\delta_{n,n'} - \delta_{n+1,n'} - \delta_{n-1,n'}) + \right. \\ \left. + \frac{2\pi\tau^2 q^2}{2} \sum_{i_n \neq j_n} p_{i_n} q_{j_n} \ln \frac{r_{i_n j_n}}{\tau} \right].$$

Теперь, действуя в соответствии с [20,21], эти вклады нужно подставить в перенормированную статсумму, включив первое выражение в состояние с числом частиц N_n-1 , M_n и второе – в состояние с числом частиц N_n , M_n-1 , переобозначив N_n-1 (M_n-1) на N_n (M_n). Подняв эти малые добавки в показатель экспоненты, найдем перенормировку зарядов частиц за счет взаимодействия

$$Z = \prod_n \exp \left\{ 2\pi (y_v^2 + y_f^2) \tau d\tau A \right\} \sum_{N_n, M_n} \frac{y_v^{2N_n}}{(N_n!)^2} \frac{y_f^{2M_n}}{(M_n!)^2} \left(\int d\mathbf{r}_{j_n} \right)^{2N_n} \left(\int d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right)^{2M_n} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{i_n \neq j_n} p_{i_n} p_{j_n} \left[-\left(1 - (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} \right) v(r_{i_n j_n}) \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{n, n'} \sum_{\alpha_n \neq \beta_{n'}} q_{\alpha_n} q_{\beta_{n'}} \left[-\left(1 - (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} \right) u_{nn'}(r_{\alpha_n \beta_{n'}}) \right] + \right. \\ \left. + i \sum_{n, n'} \sum_{\alpha_n, j_{n'}} q_{\alpha_n} p_{j_n} w_{nn'}(\mathbf{r}_{\alpha_n j_{n'}}) \right\}.$$

Вторым шагом в построении уравнений РГ является изменение масштаба пространственных переменных таким образом, чтобы пределы интегрирования стали такими же, как в исходной статсумме. Для этого перейдем к новой пространственной переменной $r' = r/(1 + d\tau/\tau)$:

$$Z = \prod_n \sum_{N_n, M_n} \left[y_v \left(1 + \frac{d\tau}{\tau} \left(2 - \frac{p^2}{2} \right) \right) \right]^{2N_n} \times \\ \times \frac{1}{(N_n!)^2} \left[y_f \left(1 + \frac{d\tau}{\tau} (2 - q^2) \right) \right]^{2M_n} \frac{1}{(M_n!)^2} \left(\int_{D_{j_n}} d\mathbf{r}_{j_n} \right)^{2N_n} \left(\int_{D_{\alpha_n}} d\mathbf{r}_{\alpha_n} \right)^{2M_n} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{i_n \neq j_n} p_{i_n} p_{j_n} \left[-\left(1 - (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} \right) v(r_{i_n j_n}) \right] - \right.$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{n,n'} \sum_{\alpha_n \neq \beta_{n'}} q_{\alpha_n} q_{\beta_{n'}} \left[- \left(1 - (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} \right) u_{nn'}(r_{\alpha_n \beta_{n'}}) + \right. \\ \left. + i \sum_{n,n'} \sum_{\alpha_n, j_{n'}} q_{\alpha_n} p_{j_{n'}} w_{nn'}(\mathbf{r}_{\alpha_n j_{n'}}) \right] \Bigg\}.$$

Теперь видно, что это выражение имеет такой же вид, как исходная статсумма (6), за исключением того, что параметры гамильтониана перенормированы:

$$(p^2)' = p^2 \left(1 - (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} \right), \quad (7)$$

$$(q^2)' = q^2 \left(1 - (2\pi y_f \tau^2)^2 q^2 \frac{d\tau}{\tau} + (2\pi y_v \tau^2)^2 \frac{p^2}{2} \frac{d\tau}{\tau} \right), \quad (8)$$

$$y'_v = y_v \left(1 + \frac{d\tau}{\tau} \left(2 - \frac{p^2}{2} \right) \right),$$

$$y'_f = y_f \left(1 + \frac{d\tau}{\tau} (2 - q^2) \right).$$

Чтобы получить уравнения РГ в нужной нам дифференциальной форме, вспомним, что заряды p и q связаны с величиной J (6), и введем новые переменные $t = \ln \tau$, $y'_v = 2\pi y_v \tau^2$ и $y'_f = 2\pi y_f \tau^2$. В результате получаем (штрихи опущены)

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{1}{2} y_v^2 - J^2 y_f^2, \quad (9)$$

$$\frac{dy_v}{dt} = \left(2 - \frac{1}{2J} \right) y_v, \quad (10)$$

$$\frac{dy_f}{dt} = (2 - J) y_f. \quad (11)$$

В этой системе содержатся три уравнения, поскольку, как легко убедиться, уравнения (7) и (8) приводят к одинаковым уравнениям для J . Система (9)–(11) исследуется в следующих разделах.

4. Поведение системы несвязанных подсистем 2D-вихрей и флуксонных частиц

Поведение связанной системы 2D-вихрей и флуксонных частиц довольно сложное. В нем можно увидеть особенности, обусловленные влиянием как

одной, так и другой подсистем. Чтобы понять, к каким следствиям для всей системы приводит система уравнений РГ (9)–(11), удобно сравнить фазовые портреты связанной системы и независимых подсистем. Ввиду сказанного приведем минимально необходимое количество сведений о поведении подсистем $2D$ -вихрей и флюксонных частиц.

Обе системы являются двумерными, и поведение их хорошо исследовано (см., напр., (19)). Уравнения РГ для них получаются из системы (9)–(11), если положить $y_f = 0$ для подсистемы $2D$ -вихрей:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{1}{2} y_v^2, \quad \frac{dy_v}{dt} = \left(2 - \frac{1}{2J}\right) y_v \quad (12)$$

и $y_v = 0$ – для подсистемы флюксонных частиц (или джозефсоновской):

$$\frac{dJ}{dt} = -J^2 y_f^2, \quad \frac{dy_f}{dt} = (2 - J) y_f. \quad (13)$$

Фазовые портреты уравнений (12) и (13) показаны на рис. 1. Основной особенностью этих портретов является наличие неподвижных точек седлового типа: $J = 1/4$, $y_v = 0$ для $2D$ -вихрей и $J = 2$, $y_f = 0$ для флюксонных частиц. Более того, данные фазовые портреты содержат не просто неподвижные точки, а линии неподвижных точек, определяемые условиями $y_v = 0$ и $y_f = 0$. Это значит, что в рассматриваемых системах происходят фазовые переходы второго рода типа БКТ при температурах

$$T_{KTv} = \frac{\phi_0^2}{16\pi^2 \Lambda(T_{KTv})} \text{ и } T_{Ktf} = \frac{\phi_0^2}{2\pi^2 \Lambda(T_{Ktf})},$$

причем всегда $T_{KTv} < T_{Ktf}$.

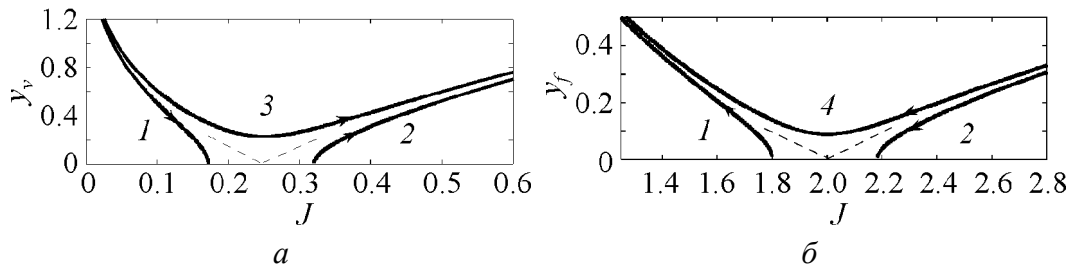


Рис. 1. Фазовые портреты систем $2D$ -вихрей (а) и флюксонных частиц (б). Штриховыми линиями показаны сепаратрисы вблизи неподвижных точек седлового типа

Другой важной особенностью фазовых портретов на рис. 1 является направление движения систем вдоль фазовых траекторий. Видно, что системы движутся в противоположных направлениях. Данное обстоятельство обусловлено знаком правой части первых уравнений (12) и (13). На языке концентраций частиц эта особенность проявляется так. При температурах ниже фазового перехода $T < T_{KTv}$ ($J < 1/4$) концентрация $2D$ -вихрей равна нулю,

а при $T > T_{KTv}$ ($J > 1/4$) появляется ненулевая концентрация свободных вихрей. В случае флюксонах частиц ситуация иная. При $T > T_{KTf}$ ($J > 2$) свободные частицы отсутствуют, а при $T < T_{KTf}$ ($J < 2$) в системе присутствует конечная концентрация частиц. Обратим внимание также на следующее обстоятельство. Поскольку активность системы флюксонах частиц y_f пропорциональна критической плотности тока джозефсоновской связи (см. (1)), в точке перехода $T = T_{KTf}$ связь между плоскостями исчезает.

5. Поведение системы связанных подсистем 2D-вихрей и флюксонах частиц

Основываясь на понимании поведения независимых подсистем 2D-вихрей и флюксонах частиц, постараемся разобраться в свойствах системы вихрей слоистого СП с джозефсоновской связью между слоями.

Фазовые траектории уравнений РГ (9)–(11) такой системы являются трехмерными кривыми. Они показаны на рис. 2 как проекции на плоскости J – y_v и J – y_f . По сравнению с рис. 1 видны следующие качественные отличия. Во-первых, в системе уравнений (9)–(11) нет неподвижной точки. В соответствии с представлениями о свойствах РГ это означает отсутствие в рассматриваемой термодинамической системе фазового перехода второго рода. Второй важной особенностью является то, что при движении вдоль некоторых траекторий система изменяет направление движения (знак изменения J). Это связано с тем обстоятельством, что правая часть уравнения (9) не является знакоопределенной.

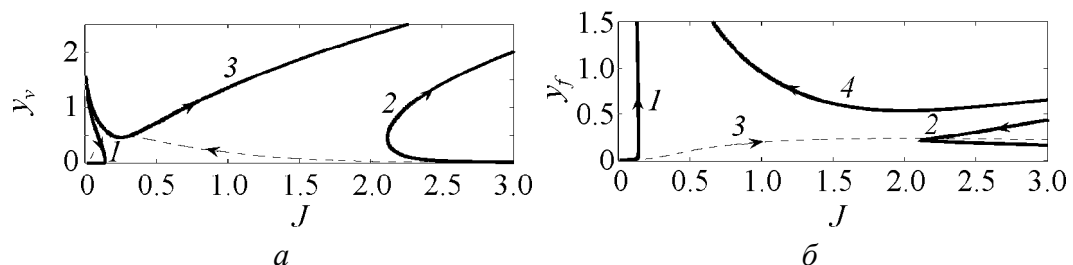


Рис. 2. Проекция трехмерных фазовых кривых системы уравнений РГ (9)–(11). Одинаковыми цифрами помечены проекции одной линии. Штриховыми линиями показаны проекции траекторий системы, которым нет аналогов среди траекторий независимых систем (12) и (13) на рис. 1

Вместе с тем, несмотря на значительное различие фазовых пространств систем (две фазовые переменные и три), в поведении траекторий можно увидеть некоторые аналогии. Так, проекция траектории 1 на рис. 2,а при малых масштабных временах t (до поворота траектории) качественно ведет себя, как кривая 1 на рис. 1,а, а при больших t (после поворота) – как траектория 1 на рис. 1,б. Проекция 2 на рис. 2,б до поворота ведет себя подобно траектории 2 на рис. 1,б, а после поворота проекция 2 этой траектории на рис.

2,а) похожа на траекторию 2 на рис. 1,а). Кроме того, видно, что проекция 3 (рис. 2,а) подобна кривой 3 (рис. 1,а), а проекция 4 (рис. 2,б) – кривой 4 (рис. 1,б). Такое подобие в поведении фазовых траекторий РГ этих систем позволяет выдвинуть предположение, что и поведение самих систем в чем-то подобно.

Более определенные выводы относительно свойств исследуемой системы можно сделать на основании следующих соображений. Кроме формы траекторий и направления движения системы вдоль них, поведение системы характеризуется скоростью движения на различных участках траектории. При наличии неподвижных точек, как в предыдущем разделе, скорость системы при приближении к этим точкам асимптотически стремится к нулю, и система не может за конечное время дойти до них. В рассматриваемом случае уравнения РГ не имеют неподвижных точек, однако есть точки поворота траекторий. При приближении к таким точкам скорость движения системы уменьшается, а после их прохождения опять возрастает. Чем ближе точки поворота траекторий, расположенных справа и слева на фазовом портрете системы, сходятся друг к другу, тем меньше скорость системы в этих точках. Существует единственная точка, в окрестности которой скорость системы является наименьшей. Если эта «медленная» точка достаточно глубока, то в эксперименте поведение такой системы будет неотличимо от фазового перехода второго рода. Системы без неподвижных точек исследовал Зумбах [20]. Он назвал эту ситуацию «фазовым переходом почти второго рода».

На наш взгляд, наиболее вероятной причиной такого поведения термодинамической системы может быть существование двух корреляционных длин (КД), связанных с двумя подсистемами: $2D$ -вихрей и флуксонных частиц. Поскольку эти подсистемы движутся вдоль своих траекторий в противоположных направлениях, их КД возрастают при разных направлениях изменения температуры. КД системы $2D$ -вихрей δ_v минимальна в окрестности фазового перехода в СП-состояние и стремится к бесконечности при приближении к $T = T_{KTv}$ сверху. Для системы флуксонных частиц КД δ_f минимальна вблизи нулевой температуры и растет до бесконечности при приближении к $T = T_{Ktf}$ снизу. КД связанной системы обусловлена обеими системами и будет связана с частными КД соотношением $\delta^{-2} = \delta_v^{-2} + \delta_f^{-2}$. Понятно, что такая длина никогда не будет стремиться к бесконечности. Она достигнет своей наибольшей величины в некоторой «медленной» точке $J = J_s$ и будет уменьшаться при отклонении температуры от этой точки как вверх, так и вниз. Методом простого численного перебора траекторий можно установить приближенное значение этого параметра $J_s \approx 0.7$, что позволяет оценить температуру «фазового перехода почти второго рода»

$$T_s \approx 0.7 \frac{\phi_0^2}{4\pi^2 \Lambda(T_s)}.$$

Такое объяснение поведения системы является, в какой-то мере, умоглядным и нуждается в дальнейшей верификации, например в рамках приближения среднего поля. Это будет предметом предстоящих исследований.

1. В.Л. Березинский, ЖЭТФ **76**, 1144 (1971).
2. J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, J. Phys. **C6**, 1181 (1973).
3. P. Minnhagen, Rev. Mod. Phys. **59**, 1001 (1987).
4. M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, Physica **C167**, 177 (1990).
5. K.H. Fisher, Physica **C210**, 179 (1993).
6. S.W. Pierson, Phys. Rev. Lett. **73**, 2496 (1994).
7. M. Friesen, Phys. Rev. **B51**, 632 (1994).
8. А.Н. Артемов, А.Ю. Мартынович, ЖЭТФ **109**, 265 (1996).
9. V. Cataudella, P. Minnhagen, Physica **C166**, 442 (1990).
10. P. Minnhagen, P. Olsson, Phys. Rev. **B44**, 4503 (1991).
11. M.-S. Choi, S.-L. Lee, Phys. Rev. **B51**, 6680 (1995).
12. G.M. Wysin, A.R. Bishop, F.G. Mertens, Phys. Rev. **B39**, 11840 (1989).
13. A.S.T. Pires, A.R. Pereira, M.E. Gouvêa, Phys. Rev. **B49**, 9663 (1994).
14. H.J. Jensen, P. Minnhagen, Phys. Rev. Lett. **66**, 1630 (1991).
15. S.W. Pierson, O.T. Valls, Phys. Rev. **B45**, 13076 (1992).
16. W.E. Lawrence, S. Doniach, in: Proc. of the 12th International Conference on Low-Temperature Physics, Kyoto, 1970, E. Kanda (ed.), Keigaku, Tokyo (1970), p. 361.
17. L. Benfatto, C. Castellani, T. Giamarchi, Phys. Rev. Lett. **98**, 117008 (2007).
18. E.H. Brandt, Rep. Prog. Phys. **58**, 1465 (1995).
19. B. Horovitz, Phys. Rev. Lett. **67**, 378 (1990).
20. J.V. Kosterlitz, J. Phys. **C7**, 1046 (1974).
21. S.W. Pierson, Phil. Mag. **B76**, 715 (1997).
22. G. Zumbach, Phys. Rev. Lett. **71**, 2421 (1993).

А.М. Артемов

ШАРУВАТИЙ НАДПРОВІДНИК ЯК СИСТЕМА КУЛОНІВСЬКИХ ЧАСТОК ДВОХ ТИПІВ

Термодинамічні властивості шаруватих надпровідників з джозефсонівським зв'язком аналізуються в рамках моделі Лоуренса–Доніака у лондонівському наближенні. Показано, що в такому наближенні ці надпровідники можна розглядати як систему класичних безмасових часток двох типів, взаємодіючих між собою. Велика статсума системи аналізується за методом ренормалізаційної групи у реальному просторі. Показано, що у такій системі відсутній фазовий перехід Березинського–Костерліца–Таулеса.

Ключові слова: шаруватий надпровідник, модель Лоуренса–Доніака, 2D-вихор, джозефсонівський зв'язок, фазовий перехід

A.N. Artemov

LAYERED SUPERCONDUCTOR AS A SYSTEM OF COULOMB PARTICLES OF TWO TYPES

Thermodynamic properties of layered superconductors (LS) with Josephson coupling are analysed in framework of the Lawrence–Doniach model in the London approximation. It is shown that in this approximation the LS can be considered as a system of classical massless Coulomb particles of two types interacting with each other. The grand partition function of the system is analysed by means of real space renormalization group (RG) approach. It is shown that in such a system the Berezinskii–Kosterlitz–Thouless phase transition is absent.

Keywords: layered superconductor, Lawrence–Doniach model, 2D-vortex, Josephson coupling, phase transition

Fig. 1. Phase portraits of the 2D-vortex (*a*) and fluxon particle (*b*) system. The dashed lines show separatrices near stationary saddle points

Fig. 2. Projections of three-dimensional phase curves of the system of RG equations (9)–(11). The same numbers mark projections of one line. The dashed lines show projections of system trajectories having no analogues among trajectories of independent systems (12) and (13) of Fig. 1

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

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат,
Н.Ф. Андриевская

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО КСЕРОГЕЛЯ ГИДРООКИСИ ЦИРКОНИЯ ПРИ РАЗМОЛЕ И ПРЕССОВАНИИ

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

Статья поступила в редакцию 20 октября 2008 года

Исследована эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия при размоле и прессовании с использованием просвечивающей электронной микроскопии и методики определения объема поровых каналов по удалению воды при ее испарении. Обнаружено, что у ксерогеля, промытого дистиллированной водой, размол приводит к разрушению на фрагменты 38% агломератов, а прессование – еще 44% агломератов и 52% агрегатов. В результате промывки ксерогеля спиртом деструктировалось 29% агломератов. При размоле разрушились еще 55.7% агломератов и 58% агрегатов, а при прессовании – еще 1.6% агломератов и 4.5% агрегатов. Установлено, что в пористых объектах отсутствуют поровые каналы между агломератами, а наибольший диаметр имеют каналы между агрегатами во фрагментах агломератов. Экспериментально обнаружены еще две стадии при прессовании порошков: разрушение агрегатов и разрушение «первичных частиц».

Ключевые слова: агломерат, агрегат, гидроокись циркония, наноразмерный ксерогель, поровые каналы, «первичные частицы», прессование, размол, спрессованный пористый объект, структурная организация

Введение

Керамические материалы из оксида циркония обладают высокими физико-химическими свойствами, что позволяет применять их для производства изделий конструкционного, инструментального и функционального назначения [1–7]. Для успешного решения этих задач целесообразно использование наноразмерных порошков, которым присуща способность к спеканию при более низких температурах, что позволяет сократить энергозатраты при получении керамических материалов. К сожалению, возможности наноразмерных порошков реализуются далеко не полностью из-за образования агломератов, склонность к появлению которых возрастает с уменьшением размера индивидуальных частиц [4,6,7–12].

Изменение морфологии порошков в результате размол и прессования является существенным моментом для понимания влияния агломерации на физико-механические характеристики полученной керамики. Условия осаждения, термического разложения труднорастворимых соединений и последующего синтеза стабилизированного оксида циркония определяют структурную организацию наноразмерных порошков. Размол порошков и прессование из них заготовок, являющиеся одними из основных стадий технологии изготовления нанокерамики, решающим образом влияют на формирование структуры пористого объекта, которая в значительной степени определяет необходимые режимы спекания и в конечном итоге свойства полученного керамического материала [5–7,10,13,14]. Удобно в качестве модельного материала для изучения изменения морфологии порошков использовать гидроокись циркония, имеющую хорошую уплотняемость и являющуюся предшественником в технологии получения наноразмерных порошков стабилизированного оксида циркония [8,9,13,15].

Целью данной работы было исследование эволюции структурной организации ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия при размол и прессовании.

Методика эксперимента

Гель получали методом совместного осаждения гидроокисей циркония и иттрия из смеси водных растворов их азотнокислых солей гидроокисью аммония. Количество иттрия определялось из необходимости получения в последующем стабилизированного тетрагонального оксида циркония (ZrO_2 –3 mass% Y_2O_3) [3]. Промывку осадков проводили двумя способами: дистиллированной водой и этиловым спиртом. Ксерогели сформировались при сушке геля в течение 35–40 h при температуре 30–40°C. Сухой размол ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия вели в герметичном барабане шаровой мельницы стальными шарами в течение 10 h при отношении массы материала к массе шаров, равном 1:20. Пористые порошковые объекты в виде таблеток диаметром 14.5 mm и высотой 2–3 mm готовили из молотого и немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытых водой или спиртом, прессованием при комнатной температуре на воздухе в стальной пресс-форме при удельном давлении 2560 kg/cm².

Объем поровых каналов в ксерогелях гидроокисей циркония и иттрия до размол, после него и в пористых объектах, полученных их прессованием, определяли по удалению воды из них при ее испарении согласно методике [16], которая является более доступной по сравнению с ртутной порометрией [17] и не приводит к изменению морфологии ксерогелей и порошков, а также к разрушению пористых объектов из них во время измерений.

Морфологию ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия исследовали на просвечивающем электронном микроскопе Tesla-613 (ускоряющее напряжение 100 kV). Диспергированный в дистиллированной воде ксерогель захватывался ацетилцеллюлозной пленкой, которая использовалась как подложка

при их изучении. Локальный контроль состояния ксерогеля (кристаллическое–аморфное) проводили электронографическим методом.

Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность ксерогелей гидроокисей циркония и иттрия.

Экспериментальные результаты

При проведении исследований изучали немолотый и молотый ксерогели гидроокисей циркония и иттрия, промытые дистиллированной водой или спиртом, и полученные из них прессованием пористые порошковые объекты. Согласно методике [16] ксерогель или пористые объекты помещали в лоток, откачивали на вакуум и пропитывали дистиллированной водой. Зависимости масс систем «ксерогель гидроокисей циркония и иттрия–вода» и «пористый объект из ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия–вода» от времени получены в течение их сушки при постоянной температуре.

Зависимость массы второй системы (промывка спиртом) от времени приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, масса системы с течением времени убывает и через определенный промежуток достигает постоянной величины. Зависимость имеет четыре линейных участка. Прямые, продолжающие линейные участки до пересечения с осью ординат, отсекают на последней величины масс, разности которых $(m_0 - m_1)$, $(m_1 - m_2)$ и $(m_2 - m_3)$ численно равны объемам поровых каналов соответственно между агрегатами во фрагментах агломератов, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах. Постоянная величина массы, соответствующая четвер-

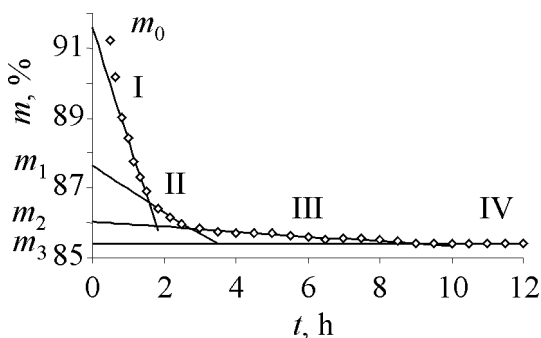


Рис. 1. Зависимость массы системы «пористый объект из ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия–вода» (промывка ксерогеля спиртом) от времени сушки при температуре $35 \pm 5^\circ\text{C}$: m_0 — начальная масса системы; $(m_0 - m_1)$, $(m_1 - m_2)$ и $(m_2 - m_3)$ — разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агрегатами во фрагментах агломератов, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах; I, II, III и IV — 1-, 2-, 3- и 4-я стадии соответственно

тому участку, численно равна массе твердой фазы. Объем твердой фазы находим, используя пикнометрическую плотность гидроокисей циркония и иттрия. Абсциссы точек последовательного пересечения этих прямых друг с другом дают значения продолжительностей стадий испарения воды из каждой совокупности поровых каналов близких диаметров. Объемы всех поровых каналов для остальных систем были определены с использованием аналогичных зависимостей масс этих систем от времени.

Для удобства анализа полученных результатов рассмотрим 1 см^3 немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия. Этот объем представляет собой сумму объемов

всех совокупностей поровых каналов и твердой фазы. В результате размола объем твердой фазы не меняется, поскольку масса ксерогеля остается постоянной, хотя изменяются объемы поровых каналов и суммарный объем молотого ксерогеля. Для возможности сравнения суммарных объемов немолотого и молотого ксерогелей и объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов рассматриваем такую же массу молотого ксерогеля, как и немолотого для обеспечения равенства объемов твердых фаз. Ориентируясь по объему твердой фазы, получаем возможность провести сравнение как суммарных объемов немолотых и молотых ксерогелей и пористых объектов из них, так и (что более важно) объемов имеющихся в них совокупностей поровых каналов. Значения объемов поровых каналов, твердой фазы и суммарные объемы наноразмерных ксерогелей и пористых объектов из них приведены на рис. 2. Пикнометрическая плотность ксерогеля гидроокисей составила 3.26 g/cm^3 . Ксерогель не имеет закрытой пористости.

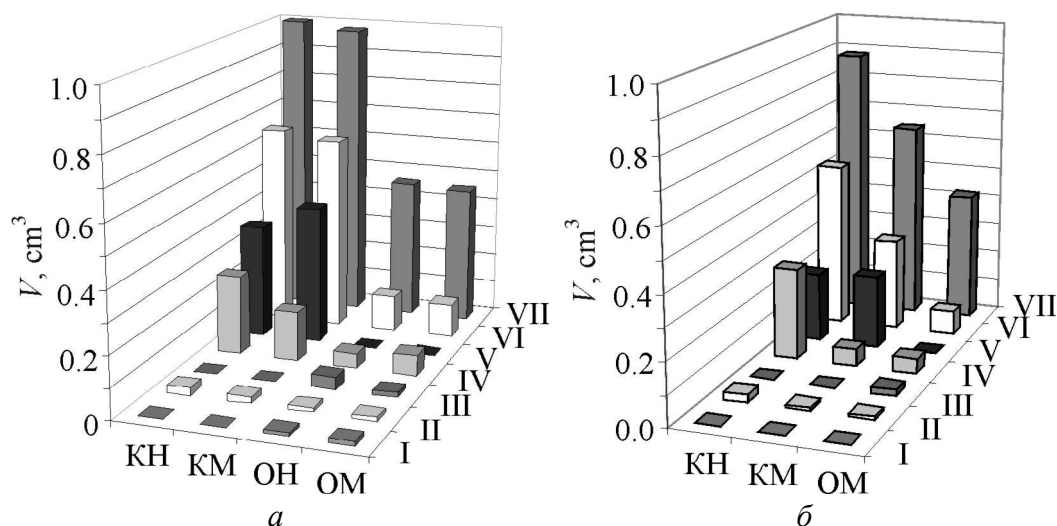


Рис. 2. Объемы поровых каналов в наноразмерных ксерогелях и пористых объектах из них: *а* – промывка ксерогелей водой, *б* – спиртом. Объем твердой фазы постоянен и равен 0.342 cm^3 (на рисунке не приведен). КН и КМ – ксерогель немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованный пористый объект из немолотого и молотого ксерогелей соответственно; I – каналы между «несвязанными» «первичными частицами», II – каналы между «первичными частицами» в агрегатах, III – каналы между «несвязанными» агрегатами, IV – каналы между агрегатами в агломератах и их фрагментах, V – каналы между агломератами, VI – все каналы, VII – суммарный объем (объемы твердой фазы и всех поровых каналов)

Немолотый ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый водой (рис. 2, *а*, КН), в 1 cm^3 содержит 0.342 cm^3 твердой фазы и 0.658 cm^3 порового пространства. Поровое пространство состоит из 0.372 cm^3 поровых каналов между агломератами, 0.261 cm^3 – между агрегатами внутри агломератов и 0.025 cm^3 – между «первичными частицами» внутри агрегатов. Эти данные позволяют рассчитать кажущуюся плотность и пористость структурных элемен-

тов ксерогеля. С учетом пикнометрической плотности ксерогеля гидроокисей кажущаяся плотность «первичных частиц», агрегатов и агломератов составляет 3.26, 3.04 и 1.78 г/см³, а пористость – 0, 6.8 и 45.4% соответственно. Самую низкую плотность и самую высокую пористость имеют агломераты.

В результате размола суммарный объем молотого ксерогеля (рис. 2,а, КМ) стал несколько меньше (0.978 см³), чем немолотого. Хотя объем порового пространства уменьшился незначительно (до 0.636 см³), объем поровых каналов между агломератами увеличился до 0.453 см³, а между агрегатами уменьшился до 0.162 см³. Объем поровых каналов между «первичными частицами» практически не изменился (0.021 см³).

Суммарный объем спрессованного пористого объекта из немолотого ксерогеля гидроокисей (рис. 2,а, ОН) уменьшился в 2.18 раза (до 0.458 см³) по сравнению с немолотым ксерогелем. При этом значительно (в 5.62 раза) уменьшился объем порового пространства (до 0.117 см³). Поровые каналы между агломератами в результате прессования полностью исчезли. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах сократился в 5.44 раза (до 0.048 см³). Появились поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным 0.041 см³. Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился в 1.79 раза (до 0.014 см³). Появились поровые каналы между «несвязанными» «первичными частицами» с объемом, равным 0.014 см³. Кажущаяся плотность пористого объекта из немолотого ксерогеля равна 2.43 ± 0.02 г/см³. Таким образом, в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесли исчезновение поровых каналов между агломератами и сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

В пористом объекте из молотого ксерогеля наблюдаются подобные изменения. Так, суммарный объем (рис. 2,а, ОМ) уменьшился в 2.21 раза (до 0.452 см³). Еще более существенно (в 5.98 раза) сократился объем порового пространства (до 0.110 см³). Поровые каналы между агломератами также полностью отсутствуют. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился в 3.83 раза (до 0.068 см³). Имеются поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным 0.012 см³. Объем поровых каналов между «первичными частицами» сократился в 2.27 раза (до 0.014 см³). Поровые каналы между «несвязанными» «первичными частицами» имеют объем 0.011 см³. Кажущаяся плотность пористого объекта из молотого ксерогеля равна 2.47 ± 0.02 г/см³. Сравнение этих результатов для пористых объектов из немолотого и молотого ксерогелей показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.18 и 2.21 раз соответственно), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 5.62 и 5.98 раз соответственно). Погрешность измерений объемов поровых каналов и твердой фазы составила 0.001–0.005 см³.

Немолотый ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый спиртом (рис. 2,б, КН), имеет меньший суммарный объем (0.88 см^3), чем промытый водой немолотый ксерогель (рис. 2,а, КН). Он содержит такой же объем твердой фазы (0.342 см^3) и меньший объем порового пространства (0.538 см^3). Поровое пространство состоит из 0.22 см^3 поровых каналов между агрегатами, 0.295 см^3 – между агрегатами внутри агломератов и 0.024 см^3 – между «первичными частицами» внутри агрегатов.

В результате размол суммарный объем молотого ксерогеля, промытого спиртом (рис. 2,б, КМ), стал существенно меньше (0.642 см^3), чем немолотого (КН). Объем порового пространства уменьшился значительно (до 0.300 см^3), и если объем поровых каналов между агрегатами немного увеличился (до 0.234 см^3), то между агрегатами очень сильно сократился (до 0.056 см^3). Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился в 2.66 раза (до 0.010 см^3).

Суммарный объем спрессованного пористого объекта из молотого ксерогеля гидроокисей, промытого спиртом (рис. 2,б, ОМ), сократился в 2.15 раза (до 0.421 см^3) по сравнению с немолотым ксерогелем (рис. 2,б, КН). При этом значительно (в 6.81 раза) уменьшился объем порового пространства (до 0.079 см^3). Поровые каналы между агрегатами полностью отсутствуют. Объем поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшился в 5.9 раза (до 0.050 см^3). Появились поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с объемом, равным 0.020 см^3 . Объем поровых каналов между «первичными частицами» сократился вдвое (до 0.009 см^3). Кажущаяся плотность пористого объекта из молотого ксерогеля равна $2.65 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$. В этом случае в результате прессования суммарный объем уменьшился за счет сокращения объема порового пространства. При этом наибольший вклад в уменьшение порового пространства внесло также исчезновение поровых каналов между агрегатами и сокращение объема поровых каналов между агрегатами в агломератах.

Сравнение результатов для пористых объектов из промытого водой или спиртом ксерогеля показывает, что если изменения суммарного объема близки (в 2.21 и 2.15 раз), то изменения объема порового пространства отличаются более существенно (в 5.98 и 6.81 раз соответственно).

Значения скоростей испарения воды из различных совокупностей поровых каналов с 1 см^2 открытой поверхности лотков, в которых находились пропитанные водой немолотые и молотые наноразмерные ксерогели гидроокисей циркония и иттрия, промытые дистиллированной водой или спиртом, и пористые объекты из них представлены на рис. 3. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами у немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытого водой (рис. 3,а, КМ), в 1.77 раза, а из поровых каналов между «первичными частицами» в 26.3 раза меньше, чем из поровых каналов между агрегатами. В результате размол у молотого ксерогеля

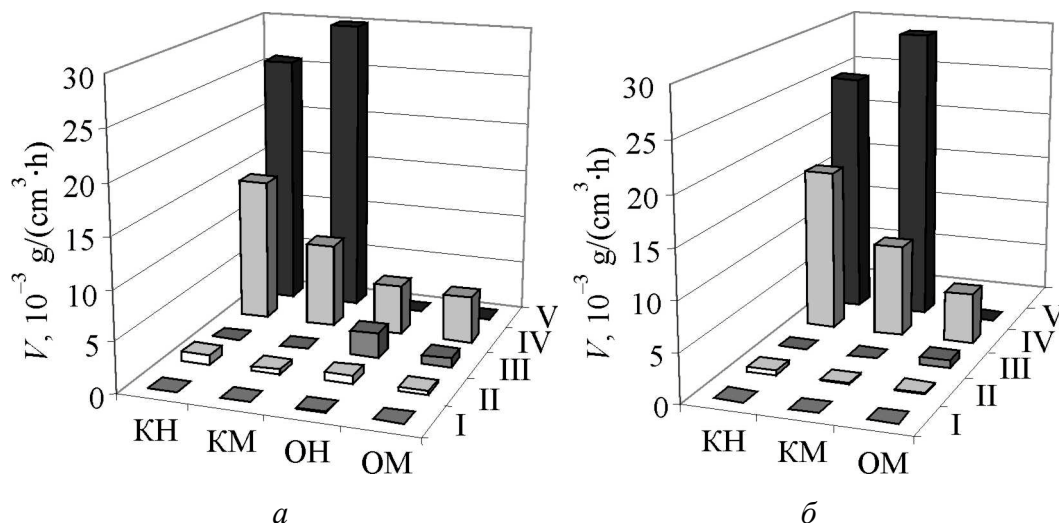


Рис. 3. Скорости испарения воды из поровых каналов в немолотых и молотых наноразмерных ксерогелях гидроокисей циркония и иттрия, промытых водой (а) и спиртом (б), и в пористых объектах, спрессованных из них. Обозначения те же, что на рис. 2

гидроокисей (КМ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами увеличилась до $0.03 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$, а между агрегатами и «первичными частицами» значительно уменьшилась до 0.0085 и $0.00049 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ соответственно. В результате прессования у пористых объектов из немолотого (ОН) и молотого (ОМ) ксерогелей поровые каналы между агломератами отсутствуют. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшилась в 2.9 и 1.8 раза (до 0.0047 и $0.005 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$), а из поровых каналов между «несвязанными» агрегатами составляет 0.0025 и $0.00088 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ соответственно. Скорость испарения воды из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах уменьшилась в 1.2 и 1.75 раза (до 0.00081 и $0.00028 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$) соответственно, а из поровых каналов между «несвязанными» «первичными частицами» составляет 0.000082 и $0.000077 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ соответственно. Погрешность измерений скорости испарения воды из поровых каналов составляла 0.00001 – $0.0006 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$.

Скорости испарения воды из поровых каналов между агломератами и между агрегатами в агломератах немолотого ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия, промытого спиртом (рис. 3,б, КН), близки к таковым у немолотого ксерогеля, промытого водой (рис. 3,а, КН), а из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах – в 2.08 раза меньше. В результате размала у молотого ксерогеля гидроокисей (КМ) скорость испарения воды из поровых каналов между агломератами также увеличилась до $0.031 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$, а между агрегатами в агломератах и «первичными частицами» в агрегатах значительно уменьшилась до 0.0094 и $0.00013 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ соответственно. У пористого объекта из молотого ксерогеля (рис. 3,б,

ОМ) поровые каналы между агломератами отсутствуют. Скорость испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшилась в 3.17 раза (до $0.0052 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$), а из поровых каналов между «несвязанными» агрегатами составляет $0.00079 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. Скорость испарения воды из поровых каналов между «первичными частицами» в агрегатах не изменилась и осталась равной $0.00013 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$.

Продолжительности испарения воды из поровых каналов немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой или спиртом, и пористых объектов из них, нормированные на толщину слоя ксерогеля или пористого объекта, приведены в таблице. У всех ксерогелей нормированные продолжительности испарения воды увеличиваются в ряду поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между «первичными частицами». Это указывает на то, что в данном ряду диаметры каналов уменьшаются. Нормированные продолжительности испарения воды из поровых каналов между агломератами для всех ксерогелей с точностью измерения равны. Как для поровых каналов между агрегатами в агломератах, так для поровых каналов между «первичными частицами» немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, тоже наблюдается равенство нормированных продолжительностей. Как для немолотого ксерогеля, так и для молотого, промытого спиртом, нормированная продолжительность испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах существенно больше, чем для ксерогелей, промытых водой. У молотого, промытого спиртом ксерогеля по сравнению с немолотым продолжительности испарения воды из поровых каналов между агрегатами и между «первичными частицами» больше, чем у немолотого.

Таблица

Продолжительности испарения воды из поровых каналов, нормированные на толщину слоя ксерогеля или пористого объекта из него

Ксерогель / спрессованный пористый объект	Продолжительность испарения воды, нормированная на толщину, $t_n, \text{ h/cm}$				
	между агломератами	между агрегатами в агломератах	между «несвязанными» агрегатами	между «ПЧ» в агрегатах	между «несвязанными» «ПЧ»
КН	**14.6/14.8	17.1/25.7	0/0	35.4/71.4	0/0
КМ	15.4/15.1	17.5/29.0	0/0	37.3/90.1	0/0
ОН	0/–	15.0/–	28.3/–	76.6/–	116/–
ОМ	0/0	15.2/17.6	30.3/26.8	78.1/79.6	126/0
$*\Delta t_n/t_n, \%$	± 4.0	± 4.0	± 3.6	± 4.2	± 6.0

Примечание. КН и КМ – ксерогель немолотый и молотый; ОН и ОМ – спрессованный пористый объект из немолотого и молотого ксерогеля; ПЧ – «первичные частицы», * – относительная погрешность нормированной продолжительности; ** – для ксерогеля, промытого водой/спиртом.

У спрессованных пористых объектов, полученных из промытых водой или спиртом немолотых и молотых ксерогелей, стадия испарения воды из поровых каналов между агломератами отсутствует (см. таблицу). Для пористых объектов, полученных из немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, характерно с точностью измерений равенство продолжительностей испарения воды из соответствующих поровых каналов между агрегатами в агломератах, между «несвязанными» агрегатами, между «первичными частицами» в агрегатах и между «несвязанными» «первичными частицами». Для пористого объекта из молотого ксерогеля, промытого спиртом, продолжительности испарения воды из каналов между агрегатами в агломератах, между «несвязанными» агрегатами и между «первичными частицами» в агрегатах больше, чем продолжительности для соответствующих поровых каналов у пористого объекта из ксерогеля, промытого водой.

По данным просвечивающей электронной микроскопии ксерогель, промытый водой, представляет собой совокупность больших агломератов эллипсоидальной и неправильной формы с размерами 0.5–1 μm (рис. 4, *а*). Агломераты сложены из агрегатов в основном неправильной формы с размерами 200–300 nm (рис. 4, *б*). Агрегаты состоят из «первичных частиц» с размерами не более 75 nm. Ксерогель, промытый спиртом, представлен агломератами

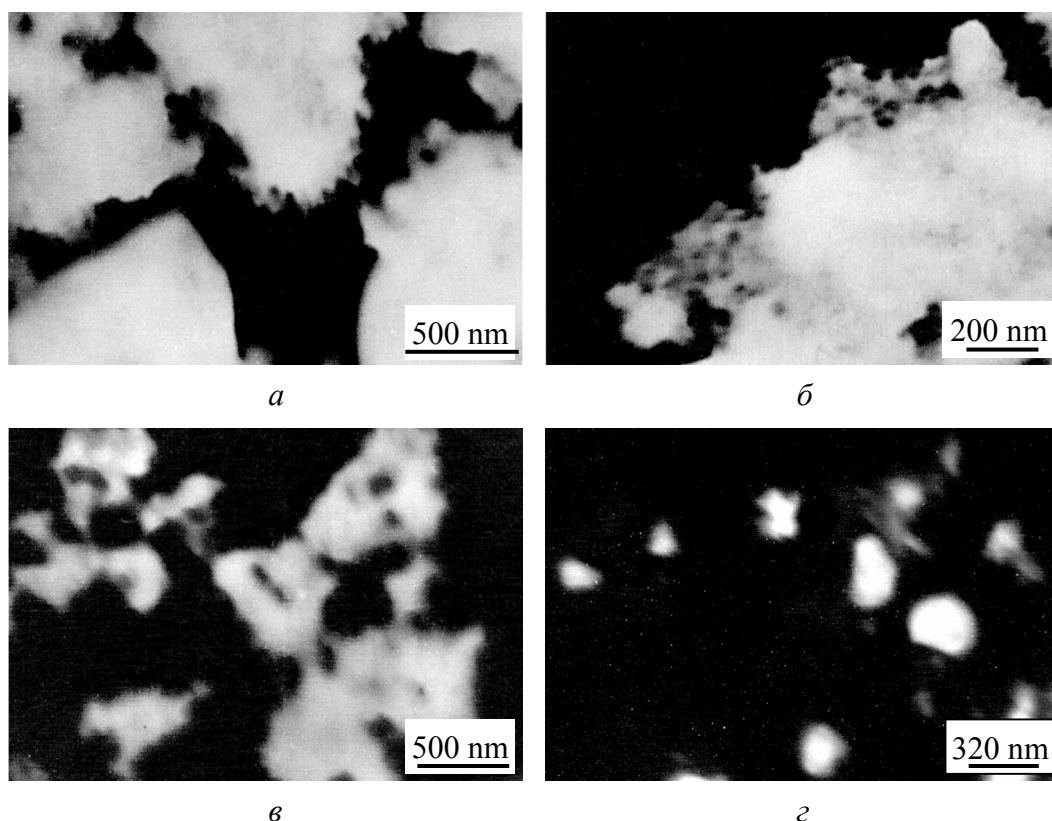


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия: *а, в* – агломераты; *б* – агрегаты рядом с агломератом; *г* – агрегаты. Промывка ксерогеля: дистиллированной водой – *а, б*; спиртом – *в, г*

неправильной формы такого же размера (0.5–0.9 μm) (рис. 4,б). Агрегаты с размерами 120–150 nm имеют неправильную форму и состоят из «первичных частиц» с размерами не более 15–30 nm (рис. 4,г). Как видно, ксерогели имеют, как минимум, три уровня организации: агломераты, агрегаты и «первичные частицы». Последние состоят из гидроокисей циркония и иттрия, которые находятся в аморфном состоянии.

Обсуждение

Рассмотрим ксерогель с точки зрения заполнения пространства в нем агломератами, в агломерате – агрегатами и в агрегате – «первичными частицами» как укладку гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. Используем при этом размеры агломератов, агрегатов и «первичных частиц», полученных методом электронной микроскопии (рис. 4). В итоге получим, что в немолотом ксерогеле, промытом водой, поровые каналы между агломератами имеют эффективные диаметры 230–260 nm, между агрегатами в агломератах – 70–90 nm и между «первичными частицами» в агрегатах – 15–25 nm. В немолотом ксерогеле, промытом спиртом, поровые каналы между агрегатами в агломератах имеют диаметры 40–50 nm, а между «первичными частицами» в агрегатах – 5–10 nm. Размеры поровых каналов между агломератами такие же, как и у ксерогеля, промытого водой.

Объем поровых каналов между агломератами немолотого ксерогеля, промытого водой, составил 0.372 cm^3 (рис. 2,а, КН), а объем агломератов равен разности суммарного объема и объема поровых каналов между агломератами $1 \text{ cm}^3 - 0.372 \text{ cm}^3 = 0.628 \text{ cm}^3$, т.е. 62.8% суммарного объема. Это соответствует плотной укладке гранул близких диаметров с заметной несферичностью [18]. В результате размола объем поровых каналов между агломератами у молотого ксерогеля увеличился до 0.453 cm^3 за счет того, что между агломератами находятся их разрушенные фрагменты. Объем агломератов равен $0.978 \text{ cm}^3 - 0.453 \text{ cm}^3 = 0.525 \text{ cm}^3$ и составляет 53.7% суммарного объема молотого ксерогеля. Объем каналов между агрегатами внутри агломератов уменьшился до 0.162 cm^3 . Критерий степени разрушения агломератов при размоле K_m , предложенный нами в работе [1] как отношение разности объемов поровых каналов между агрегатами в агломератах ксерогеля до и после размола к таковому до размола, равен 0.38, т.е. 38% агломератов разрушились при размоле. Объем каналов между «первичными частицами» в агрегатах практически не изменился, агрегаты не разрушились.

В результате прессования немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой, в пористых объектах объемы поровых каналов между агрегатами в агломератах уменьшились до 0.048 и 0.068 cm^3 соответственно. Критерий разрушения агломератов при прессовании K_p , введенный нами в работе [1], равен 0.82 и 0.74 соответственно, т.е. 82 и 74% агломератов разрушились при прессовании. «Несвязанные» агрегаты из разрушенных агломератов при прессовании были приведены в контакт и образовали между собой поровые каналы. Объем поровых каналов между «первичными частицами» уменьшился до 0.014 cm^3 (см.

рис. 2,а). Так же, как и для агломератов, введем критерий степени разрушения агрегатов, который равен для пористого объекта из немолотого (или молотого) ксерогеля $K_p = (0.025 \text{ см}^3 - 0.014 \text{ см}^3)/0.025 \text{ см}^3 = 0.44$ и $(0.025 \text{ см}^3 - 0.012 \text{ см}^3)/0.025 \text{ см}^3 = 0.52$ соответственно. В пористом объекте из немолотого ксерогеля разрушилось 44% агрегатов, а из молотого – 52%. «Несвязанные» «первичные частицы», полученные при разрушении агрегатов, образовали между собой поровые каналы.

Объем агломератов немолотого ксерогеля, промытого спиртом, равен $0.88 \text{ см}^3 - 0.22 \text{ см}^3 = 0.66 \text{ см}^3$ и составляет $(0.66 \text{ см}^3/0.88 \text{ см}^3) \times 100\% = 75\%$ от суммарного объема. Это соответствует укладке гранул двух существенно отличающихся диаметров, т.е. 63% объема (0.555 см^3) занимают агломераты, а 12% (0.106 см^3) – «несвязанные» агрегаты. Плотность агрегатов равна 3.05 г/см^3 . Массу агломератов найдем как разность массы 1 см^3 ксерогеля и массы «несвязанных» агрегатов, т.е. $3.26 \text{ г/см}^3 \times 0.342 \text{ см}^3 - 3.05 \text{ г/см}^3 \times 0.106 \text{ см}^3 = 0.792 \text{ г}$. Плотность агломератов ксерогеля, промытого спиртом, равна $0.792 \text{ г}/0.555 \text{ см}^3 = 1.43 \text{ г/см}^3$, что значительно меньше, чем у ксерогеля, промытого водой. Если бы часть агломератов не разрушилась в результате промывки спиртом, то они занимали бы дополнительный объем $0.3225 \text{ г} : 1.43 \text{ г/см}^3 : 0.63 = 0.359 \text{ см}^3$. Весь ксерогель занимал бы объем $0.359 \text{ см}^3 + 0.88 \text{ см}^3 = 1.239 \text{ см}^3$, а объем поровых каналов между агрегатами в агломератах был бы равен $0.295 \text{ см}^3 \times 1.239 \text{ см}^3 : 0.88 \text{ см}^3 = 0.415 \text{ см}^3$. Таким образом, критерий разрушения агломератов в результате промывки ксерогеля спиртом составляет $(0.415 \text{ см}^3 - 0.295 \text{ см}^3)/0.415 \text{ см}^3 = 0.29$. Промывка спиртом вызвала разрушение 29% агломератов ксерогеля.

Размол ксерогеля, промытого спиртом, привел к разрушению значительной части агломератов. Критерий степени разрушения K_m агломератов при этом равен $(0.415 \text{ см}^3 - 0.056 \text{ см}^3)/0.415 \text{ см}^3 = 0.865$, т.е. 86.5% агломератов разрушились за счет промывки спиртом и размола. Только за счет размола разрушилось $86.5\% - 29\% = 57.5\%$ агломератов. «Несвязанные» агрегаты из разрушенных агломератов находятся между фрагментами агломератов. Размол привел к уменьшению до 0.010 см^3 объема пор между «первичными частицами» в агрегатах (см. рис. 2,б, КМ). Критерий степени разрушения агрегатов составляет 0.58, т.е. разрушилось 58% агрегатов.

В результате прессования критерий степени разрушения агломератов повысился до 0.88 (т.е. при прессовании разрушились еще 1.5% агломератов), а критерий степени разрушения агрегатов – до 0.625 (разрушилось еще 4.5% агрегатов). Между «несвязанными» агрегатами, составлявшими разрушенные агломераты, образовались поровые каналы (рис. 2,б, ОМ). Но при прессовании не изменился объем поровых каналов между «первичными частицами». Стадию удаления воды из поровых каналов между «несвязанными» «первичными частицами» нам зафиксировать не удалось, по-видимому, по причине их малых диаметров (менее 5–10 nm).

Разрушение части агломератов и агрегатов в ксерогелях, промытых водой (рис. 3,а) или спиртом (рис. 3,б), в результате размола подтверждается уменьшением скоростей испарения воды из поровых каналов между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах. У спрессованных пористых объектов из немолотого и молотого ксерогелей, промытых водой (рис. 3,а) или спиртом (рис. 3,б), еще значительно уменьшаются скорости испарения из соответствующих поровых каналов. Это подтверждает разрушение преобладающей части агломератов и большей части агрегатов в результате прессования.

Данные по нормированным продолжительностям стадий испарения воды из поровых каналов (таблица) и результаты электронной микроскопии свидетельствуют о том, что диаметры поровых каналов между агломератами у немолотых и молотых ксерогелей, промытых водой или спиртом, близки. А вот ксерогель, промытый спиртом, имеет поровые каналы между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах существенно меньших размеров, чем ксерогель, промытый водой. Причем у ксерогеля, промытого спиртом, диаметры этих каналов в результате размола уменьшаются.

В результате прессования ксерогелей, промытых водой, получены пористые объекты с поровыми каналами между агрегатами во фрагментах уцелевших агломератов диаметром, равным 70–90 nm, а в пористом объекте из ксерогеля, промытого спиртом, – практически вдвое меньшего диаметра – 35–55 nm. Поровые каналы между «несвязанными» агрегатами, между «первичными частицами» в агрегатах и между «несвязанными» «первичными частицами» в пористых объектах, полученных из промытых водой или спиртом ксерогелей, с точностью измерений совпадают, и по оценкам имеют диаметры, равные 30–40 nm, 10–15 nm и 5–8 nm соответственно.

Известно, что полученные методом соосаждения порошки оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, имеют три уровня организации: первичная частица → агрегат → агломерат [12]. В результате размола [10] агломераты разрушаются на фрагменты, а агрегаты и «первичные частицы» – значительно в меньшей степени. При прессовании порошков при относительно небольшом давлении агломераты начинают разрушаться на фрагменты [11]. Большее давление приводит к их полному разрушению. Агломераты могут не только разрушаться, но и деформироваться [7]. При промывке спиртом нейтрализуются водородные связи на поверхности гидроокиси, но это не исключает взаимодействие частиц порошка друг с другом [4]. Так получают более «мягкие» порошки. Авторы [2] исследовали агломераты под нагрузением и показали, что до деформации 7–8% агломераты упруго деформируются, при 8–10% – разрушаются, а при 10–80% проходят деформация и разрушение фрагментов агломератов. Идеализированное рассмотрение прессования агломерированных порошков при комнатной температуре позволяет выделить три стадии: I – перегруппировка и проскальзывание агло-

мератов, II – разрушение агломератов и III – перегруппировка агрегатов [14]. Хотя многие авторы исследовали структурную организацию ксерогелей [8,9,13,15], но только в работе [13] было показано, что обжатие ксерогелей высоким гидростатическим давлением приводит к постепенному переходу к одноуровневой системе. Наши результаты позволяют описать структурную организацию спрессованного из ксерогеля пористого объекта более информативно – определить долю разрушенных агломератов и агрегатов и оценить эффективные диаметры всех групп поровых каналов.

Авторы [6] привели результаты по объемам поровых каналов пористых объектов из порошков оксида циркония, определенные методом ртутной порометрии. Однако дать количественную оценку эволюции структурной организации пористого объекта, полученного прессованием, они не смогли, так как не имели данных по структурной организации исходного порошка. Авторы [5] качественно, но не количественно показали, что при прессовании порошков оксида циркония происходят структурные изменения: перегруппировка агломератов, разрушение их части и заполнение пустот между агломератами их фрагментами. Полученные нами данные указывают на то, что кроме вышеназванных стадий можно еще выделить, как минимум, две: 1) разрушение агрегатов и 2) разрушение «первичных частиц».

При прессовании разрушается большая часть агрегатов и практически все агломераты, остается только часть их фрагментов. Ксерогель переходит в сложную 3-фракционную систему, состоящую из: 1) фрагментов агломератов, 2) «несвязанных» агрегатов, 3) «несвязанных» «первичных частиц».

Проведем сравнение степени разрушения структурных элементов порошка стабилизированного оксида циркония [1] и ксерогеля гидроокисей циркония и иттрия. Если при размоле порошка оксида циркония разрушилось 29%, то у ксерогеля гидроокисей, промытого водой, – 38%, а ксерогеля гидроокисей, промытого спиртом, – 57.5% агломератов. Если при этом агрегаты порошка оксида циркония и ксерогеля, промытого водой, не претерпели изменений, то в ксерогеле, промытом спиртом, разрушилось 58% агрегатов. Если при размоле и прессовании порошка оксида циркония разрушилось 75% агломератов, то у ксерогеля, промытого водой, – 82% агломератов, а у ксерогеля, промытого спиртом, – 88%. Но при этом все агрегаты в порошке оксида циркония остались целыми, а в ксерогеле гидроокисей, промытом водой, разрушилось 52%, а у промытого спиртом, – 62.5% агрегатов. Таким образом, порошок оксида циркония является относительно «жестким», а ксерогель гидроокисей циркония и иттрия – «мягким» порошком.

Выводы

Исследования показали, что ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый дистиллированной водой, имеет три уровня структурной организации: агломераты, агрегаты и «первичные частицы». Эллипсоидальные агломераты с размерами 0.5–1 μm состоят из неправильной формы агрегатов с

размерами 200–300 нм. «Первичные частицы» имеют размеры не более 75 нм. Размол приводит к разрушению на фрагменты 38% агломератов ксерогеля. Как агломераты, так и их фрагменты состоят из агрегатов, которые не претерпели изменений.

При прессовании разрушились на фрагменты еще 36–44% агломератов. Существенная часть (52%) агрегатов разрушилась на «первичные частицы», из которых они состояли. В пористом объекте отсутствуют большие поровые каналы между агломератами. Между агрегатами во фрагментах агломератов остались поровые каналы диаметром 70–80 нм. В результате разрушения значительной части агломератов и существенной части агрегатов образовались поровые каналы между «несвязанными» агрегатами, «первичными частицами» и «несвязанными» «первичными частицами» диаметрами 30–40, 15–25 и 10–15 нм соответственно. Фрагменты агломератов занимают 20–25% объема пористого объекта, «несвязанные» агрегаты – 50–60%, а «несвязанные» «первичные частицы» и их фрагменты – 7–16%.

Ксерогель гидроокисей циркония и иттрия, промытый спиртом, также имеет три уровня структурной организации. Агломераты имеют такие же размеры, как и в случае ксерогеля, промытого водой, а агрегаты и «первичные частицы» – несколько меньшие: 120–150 нм и 15–30 нм соответственно. В результате промывки спиртом прочность агрегатов и агломератов значительно снизилась, что привело к разрушению 29% агломератов уже в процессе испарения спирта из ксерогеля. При этом ксерогель представлял собой совокупность агломератов и расположенных между ними «несвязанных» агрегатов. При размоле разрушились еще 55.7% агломератов и 58% агрегатов.

При прессовании разрушилась небольшая часть агломератов (еще 1.6%) и агрегатов (еще 4.5%). В пористом объекте также отсутствуют большие поровые каналы между агломератами. Поровые каналы между агрегатами во фрагментах агломератов с диаметром 40–50 нм остались от исходного состояния ксерогеля. Сформировались поровые каналы между «несвязанными» агрегатами с диаметром 25–35 нм, появившимися в результате разрушения агломератов. Поровые каналы между «первичными частицами» в агрегатах диаметром 15–25 нм остались в уцелевших агрегатах. При этом фрагменты агломератов занимают 10–14% объема пористого объекта, «несвязанные» агрегаты – 62–67%, а «несвязанные» «первичные частицы» – 10–15%.

Исследования показали, что ксерогель гидроокисей циркония и иттрия является хорошим модельным материалом для изучения эволюции морфологии порошков при размоле и прессовании. При этом экспериментально обнаружены еще две стадии при прессовании порошков: разрушение агрегатов и разрушение «первичных частиц».

1. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андреевская, ФТВД **18**, № 2, 98 (2008).
2. J. Binner, B. Vaidyanathan, J. Europ. Cer. Soc. **28**, 1329 (2008).
3. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, М.П. Старолат, Н.Ф. Андреевская, А.Г. Миронова, Е.Г. Ледовская, Л.М. Литвиненко, М.А. Одейчук, Ф.В. Белкин, Functional Materials № 2, 187 (2007).
4. S. Wang, Y. Zhai, X. Li, K. Wang, J. Amer. Cer. Soc. **89**, 3577 (2006).
5. Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, З.А. Зайцева, В.М. Верещака, В.П. Редько, А.А. Чеховский, Порошковая металлургия № 7/8, 45 (2007).
6. А.В. Галахов, И.В. Вязов, В.Я. Шевченко, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 12 (1989).
7. M. Taha, J. Paletto, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Samdi, M. Jebrouni, B. Durand, J. Europ. Cer. Soc. **15**, 759 (1995).
8. К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Паикова, А.Г. Белоус, С.Д. Несин, Неорган. материалы **43**, 307 (2007).
9. Т.Е. Константинова, О.А. Горбань, А.С. Дорошкевич, В.В. Токий, И.А. Даниленко, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова, Межд. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы. MMS-2005», 26 фев.–1 мар. 2005 г., Киев, Украина, т. II, с. 667.
10. R. Ge, Z. Liu, H. Chen, D. Zhang, T. Zhao, Ceram. Inter. **22**, 123 (1996).
11. J.L. Shi, Z.X. Lin, W.J. Qian, T.S. Yen, J. Europ. Ceram. Soc. **13**, 265 (1994).
12. C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, B. Kerkwijk, A.K. Burggraaf, H. Verweij, J. Europ. Ceram. Soc. **17**, 831 (1997).
13. Т.Е. Константинова, Межд. конф. «Наноразмерные системы. Строение–свойства–технологии. НАНСИС 2007», 21–23 ноября 2007 г., Киев, Украина, с. 14.
14. J.M. Heintz, F. Weill, J.C. Bernier, Mat. Sci. Eng. **109**, 271 (1989).
15. С.А. Синякина, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова, Межд. конф. «Мезоскопические явления в твердых телах», 26 фев.–1 мар. 2007 г., Донецк, Украина, с. 53.
16. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Р.В. Тарасов, А.Г. Шепелев, Огнеупоры и техническая керамика № 12, 41 (2006).
17. А.Г. Косторнов, Материаловедение дисперсных и пористых материалов, Т. 2, Наукова думка, Киев (2002).
18. R.K. Mc Geary, J. Am. Cer. Soc. **44**, 513 (1961).

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.П. Старолат, Н.Ф. Андреевська

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ НАНОРОЗМІРНОГО КСЕРОГЕЛЮ ГІДРООКИСУ ЦИРКОНІЮ ПРИ РОЗМЕЛЮВАННІ ТА ПРЕСУВАННІ

Досліджено еволюцію структурної організації нанорозмірного ксерогелю гідроокисів цирконію й ітрію при розмелюванні та пресуванні з використанням просвічуючої електронної мікроскопії й методики визначення об'єму порових каналів по видаленню води при її випаровуванні. Виявлено, що у ксерогелі, промитому дистильованою водою, розмелювання призводить до руйнування на

фрагменти 38% агломератів, а пресування – ще 44% агломератів і 52% агрегатів. У результаті промивання ксерогелю спиртом деструктувалося 29% агломератів. При розмелюванні зруйнувалися ще 55.7% агломератів і 58% агрегатів, а при пресуванні – ще 1.6% агломератів і 4.5% агрегатів. Встановлено, що у спресованих пористих об'єктах відсутні порові канали між агломератами, а найбільший діаметр мають канали між агрегатами у фрагментах агломератів. Експериментально виявлено ще дві стадії при пресуванні порошків: руйнування агрегатів і руйнування «первинних часток».

Ключові слова: агломерат, агрегат, гідроокис цирконію, нанорозмірний ксерогель, порові канали, «первинні частки», пресування, розмел, спресований пористий об'єкт, структурна організація

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, A.G. Mironova, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaya

EVOLUTION OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF ZIRCONIUM HYDROXIDE NANOSIZE XEROGEL AT MILLING AND PRESSING

Evolution of the structural organisation of zirconium and yttrium hydroxide nanosize xerogel at milling and pressing using transmission microscopy and method of determination of pore channels volume on water removal at its evaporation has been investigated. Milling of xerogel, washed out by the distilled water, leads to destruction of 38% of agglomerates into fragments, and pressing – 44% more of agglomerates and 52% of aggregates. As a result of washing xerogel by alcohol, 29% of agglomerates were broken. At milling 55.7% more of agglomerates and 58% of aggregates have collapsed, and at pressing – another 1.6% of agglomerates and 4.5% of aggregates. It has been determined that in pressed porous objects there are no pore channels between agglomerates, and channels between aggregates in fragments of agglomerates have the greatest diameter. Two more stages have been found experimentally at powder pressing: destruction of aggregates and destruction of «primary particles».

Keywords: agglomerate, aggregate, zirconium hydroxide, nanosize xerogel, pore channels, «primary particles», pressing, milling, pressed porous object, structural organisation

Fig. 1. Dependence of mass of system «porous object from xerogel of zirconium and yttrium hydroxide–water» (xerogel is washed out by alcohol) on time of drying at temperature $35 \pm 5^\circ\text{C}$: m_0 – initial mass of system; $(m_0 - m_1)$, $(m_1 - m_2)$ and $(m_2 - m_3)$ – the differences of masses numerically equal to volumes of pore channels between aggregates in fragments of agglomerates, between «free» aggregates and between «primary particles» in aggregates; I, II, III and IV – 1-, 2-, 3- and 4-th stages accordingly

Fig. 2. Volumes of pore channels in nanosize xerogels and in porous objects made of them: a – washing out of xerogel by water, b – by alcohol. Solid-phase volume is constant and equals 0.342 cm^3 (in figure it is not given). KN and KM – xerogel not milled and milled; ON and the OM – pressed porous object from not milled and milled xerogel accordingly; I – channels between fragments of «primary particles», II – channels between «primary particles» in aggregates, III – channels between «free» aggregates, IV – channels between aggregates in agglomerates and their fragments, V – channels between agglomerates, VI – all channels, VII – total volume (volumes of a solid phase and all pore channels)

Fig. 3. Rate of water evaporation from pore channels in not milled and milled nanosize xerogels of zirconium and yttrium hydroxides, washed out by water (*a*) and alcohol (*б*), and in porous objects pressed from them. The designation is the same as in Fig. 2

Fig. 4. Transmission microscopy of zirconium and yttrium hydroxide xerogels: *a, в* – agglomerates; *б* – aggregates near the agglomerate; *г* – aggregates. Xerogel washing by distilled water – *a, б*; by alcohol – *в, г*

PACS: 62.50.-p, 71.18.+y, 71.20.Nr, 72.80.Ey

А.Ю. Моллаев¹, И.К. Камилов¹, Р.К. Арсланов¹, У.З. Залибеков¹,
Т.Р. Арсланов¹, В.М. Новоторцев², С.Ф. Маренкин²

БАРИЧЕСКИЕ, ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И МАГНИТОПОЛЕВЫЕ
ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В
ФЕРРОМАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, 31, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: a.mollaev@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2008 года

Исследованы барические зависимости удельного электросопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ в магнитных полях $H \leq 5$ кОе при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. Получены температурные зависимости ρ и R_H при атмосферном давлении в диапазоне температур 77–450 К в ферромагнитном (ФМ) полупроводнике $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$.

Ключевые слова: ферромагнитный полупроводник, давление, удельное электросопротивление, магнитное поле

1. Введение

Объемные магнитные полупроводники $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с высокой температурой Кюри, полученные впервые в ИОНХ РАН, являются перспективными материалами для спинтроники [1]. По данным рентгенофазового анализа (РФА), все образцы имели структуру халькопирита и являлись структурно-однофазными. Как следует из экспериментальных результатов, приведенных в литературе [2,3], возникновение состояния высокотемпературного ферромагнетизма в полупроводниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{V}}_2$, легированных Mn, обусловлено двумя факторами: увеличением концентрации магнитных примесных атомов и ростом концентрации свободных носителей тока – дырок. При этом Mn является акцептором. Такое его поведение связывается с взаимодействием между локализованными магнитными моментами, что приводит к упорядочению в системе марганца (косвенный обмен). Поскольку характер легирования и наличие свободных носителей заряда определяют магнитные свойства таких материалов, можно, эффективно воздействуя давлением и температурой, изучать процессы, происходящие в высокотемпературных ФМ-материалах. Особый интерес представляет изучение эффектов

возникновения аномалий кинетических коэффициентов (колоссального магнитосопротивления, аномального эффекта Холла и др.). Дальнейшие исследования в этом направлении представляются чрезвычайно перспективными.

2. Методика и техника эксперимента

В аппарате высокого давления типа «тороид» измерены барические зависимости удельного электросопротивления ρ , коэффициента Холла R_H и поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$. Они получены в различных магнитных полях при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур. Измерены также температурные зависимости ρ и R_H в ФМ-полупроводнике $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$ при атмосферном давлении в диапазоне температур 77–450 К. Подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [4,5]. Синтез кристаллов проводили из высокочистых порошков CdAs_2 и Ge, приготовленных из монокристаллов. Марганец использовали марки «ч.д.а.». Согласно данным РФА образцы были однофазными и не содержали бинарных соединений марганца с мышьяком. Методика и технологические режимы выращивания монокристаллов представлены в [1]. Образцы имели форму параллелепипеда размерами $3 \times 1 \times 1$ mm, их однородность контролировали четырехзондовым методом по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла. Знак носителей заряда, определенный по знаку диффузионной термоэдс при комнатной температуре, имеет p -тип проводимости.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из рис. 1,а видно, что удельное сопротивление ρ возрастает больше чем на порядок и при $P \approx 4$ GPa достигает максимума, затем резко падает больше чем на 2 порядка. Коэффициент Холла возрастает с различными барическими коэффициентами до $P \approx 4$ GPa, затем резко падает почти на 3 порядка. В области насыщения при $P > 6$ GPa электропроводность $\sigma \approx 3000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а концентрация носителей заряда $\approx 6.25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, при $P = 4.9$ GPa имеет место обратимый структурный фазовый переход диэлектрик–металл. Фазовый переход наблюдается и при сбросе давления при $P \approx 2.4$ GPa.

На температурных зависимостях ρ и R_H при $T_c^p \approx 272 \pm 1$ К и $T_c^{R_H} \approx 262 \pm 1$ К соответственно обнаружены аномалии в виде изломов, которые могут быть интерпретированы как магнитный фазовый переход из ферро- в антиферромагнитное состояние. Температурная зависимость удельного электросопротивления в парамагнитном состоянии с хорошей точностью описывается активационным законом $\rho(T) \sim \exp(E_a/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 155 \text{ meV}$. При этом рост удельного электросопротивления, наблюдаемый в низкотемпературной магнитоупорядоченной фазе ($T < T_c$) (рис. 1,б), указывает на полупроводниковый характер основного состояния образца $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$. В исследуемом образце в магнитном поле при приложении давления наблюдается магнитосопротивление (рис. 2).

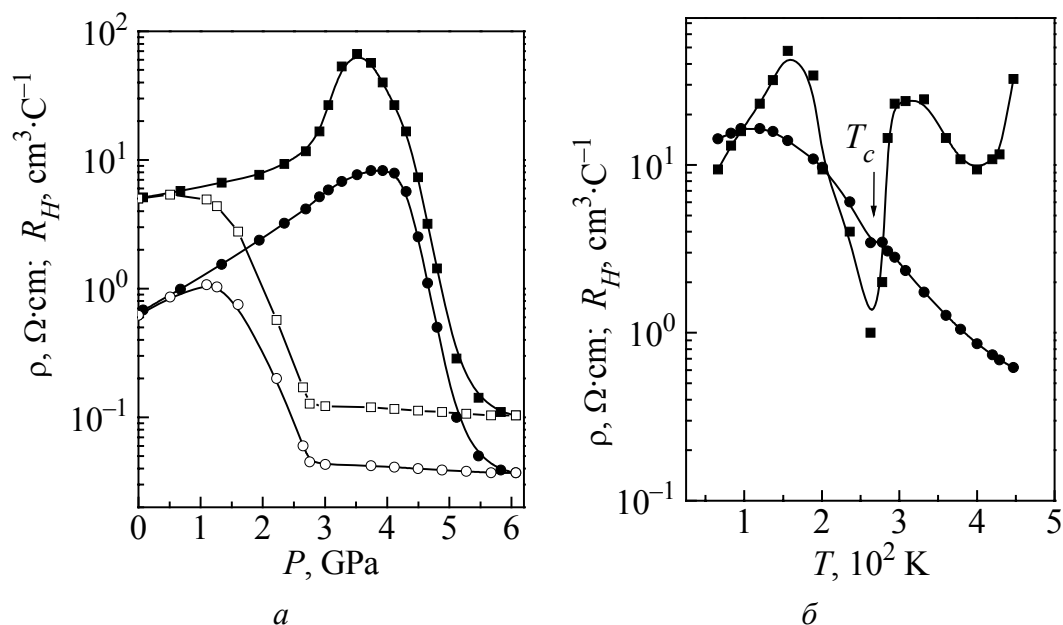


Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления ρ (—○—, —●—) и коэффициента Холла R_H (—□—, —■—) образца $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$: *a* – от давления (темные символы – подъем, светлые – сброс); *б* – от температуры; $H = 5$ кОе

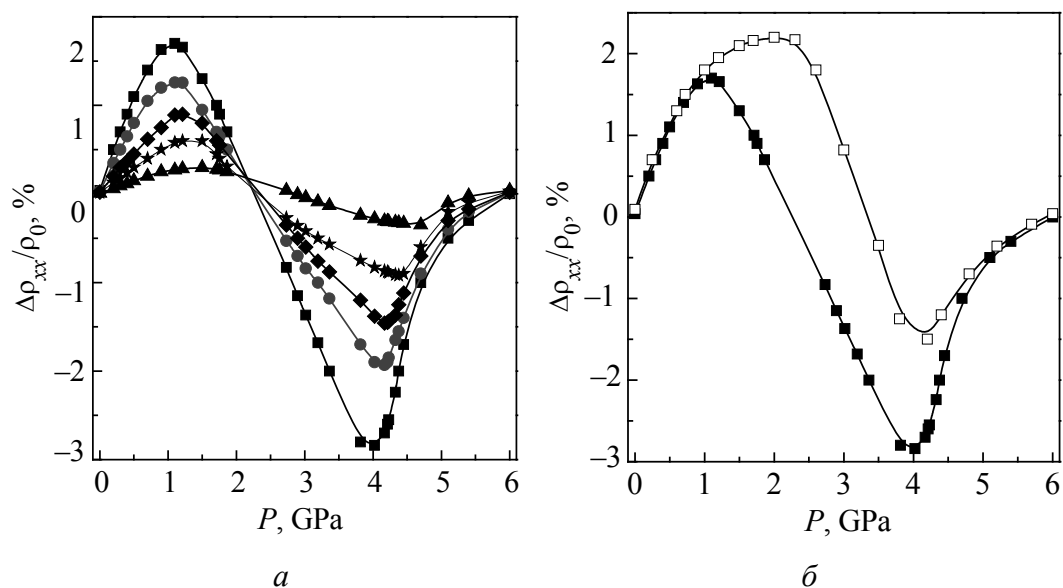


Рис. 2. Зависимость поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ образца $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$ от давления: *a* – при различных значениях магнитного поля H , кОе (—■— 5, —●— 4, —◆— 3, —★— 2, —▲— 1); *б* – при $H = 5$ кОе при подъеме (темные символы) и сбросе (светлые) давления

Увеличение давления и магнитного поля приводит к возрастанию амплитуды положительного магнитосопротивления (ПМС), которая достигает максимума в поле $H = 5$ кОе при $P \geq 1$ ГПа. Дальнейшее увеличение давления

приводит к понижению ПМС. При $P \geq 2.5$ GPa магнитосопротивление становится отрицательным (ОМС). В области фазового превращения ОМС при давлении $P > 4.0$ GPa и поле $H = 5$ kOe составляет $\sim 3\%$. При сбросе давления на зависимостях $\Delta\rho/\rho_0(P)$ наблюдается гистерезис магнитосопротивления, который, по-видимому, является характеристикой аномального рассеяния носителей заряда, возникающего при переходе в магнитоупорядоченное состояние при формировании ферромагнитных кластеров наноразмера (ферронов).

4. Заключение

В заключение можно констатировать, что на образце $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$ при подъеме и сбросе давления наблюдается структурный обратимый фазовый переход диэлектрик–металл. Впервые обнаружено, что в образце $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.30}\text{GeAs}_2$ под всесторонним давлением магнитосопротивление становится отрицательным; при понижении давления фиксируется гистерезис магнитосопротивления. Характер зависимости магнитосопротивления от величины давления и поля может служить дополнительным источником информации при выборе моделей, объясняющих магниторезистивный эффект.

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. Г.А. Медведкин, Т. Ишибаши, Т. Нииши, К. Сато, ФТП **35**, 342 (2001).
3. G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 949 (2000).
4. L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshagin, A.P. Novikov, High Temp.–High Pressures **9**, 637 (1977).
5. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 405 (2001).

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

БАРИЧНІ, ТЕМПЕРАТУРНІ І МАГНІТОПОЛЬОВІ ЗАЛЕЖНОСТІ КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ У ФЕРОМАГНІТНОМУ НАПІВПРОВІДНИКУ $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$

Досліджено баричні залежності питомого електроопору ρ , коефіцієнта Холла R_H і поперечного магнітоопору $\Delta\rho_{xy}/\rho_0$ в магнітних полях $H \leq 5$ kOe при підйомі і скиданні тиску в області кімнатних температур. Отримано температурні залежності ρ і R_H при атмосферному тиску в діапазоні температур 77–450 K у ферромагнітному (ФМ) напівпровіднику $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$.

Ключові слова: ферромагнітний напівпровідник, тиск, питомий електроопір, магнітне поле

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

BARIC, TEMPERATURE AND MAGNETIC-FIELD DEPENDENCES OF KINETIC COEFFICIENTS IN FERROMAGNETIC SEMICONDUCTOR $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$

The pressure dependences of resistivity ρ , Hall coefficient R_H and transverse magnetoresistance $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ have been investigated for $H \leq 5$ kOe at increasing and decreasing pressure at room temperature. In $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$ the temperature dependences of ρ and R_H have been defined in the temperature range 77–450 K at atmospheric pressure.

Keywords: ferromagnetic semiconductor, pressure, resistivity, magnetic field

Fig. 1. Dependences of resistivity ρ ($-\circ-$, $-\bullet-$) and Hall coefficient R_H ($-\square-$, $-\blacksquare-$) of sample $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$: *a* – on pressure (dark symbols – rise, light symbols – decrease); *b* – on temperature; $H = 5$ kOe

Fig. 2. Dependence of transverse magnetoresistance $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$ for the sample $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$ on pressure: *a* – for different values of magnetic field H , kOe ($-\blacksquare-$ – 5, $-\bullet-$ – 4, $-\blacklozenge-$ – 3, $-\star-$ – 2, $-\blacktriangle-$ – 1); *b* – for $H = 5$ kOe with pressure increase (dark symbols) and decrease (light symbols)

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

А.Ю. Моллаев¹, И.К. Камилов¹, Р.К. Арсланов¹, У.З. Залибеков¹,
Т.Р. Арсланов¹, В.М. Новоторцев², С.Ф. Маренкин²

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ p - $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

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

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2008 года

Исследованы монокристаллические образцы p - $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, ориентированные по двум кристаллографическим направлениям: $[001]$ и $[100]$. Получены зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H от гидростатического давления $P \leq 7$ GPa при комнатной температуре. Экспериментально установлено, что точка фазового превращения не зависит от кристаллографического направления монокристаллов.

Ключевые слова: ориентированные монокристаллы, удельное электросопротивление, давление, фазовый переход

1. Введение

В работе [1] были исследованы удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H на образцах n - CdAs_2 , ориентированных по кристаллографическим направлениям $[001]$ и $[100]$. Заметного влияния ориентации образцов на положение точки фазового перехода и характеристических точек, а также параметров фазового превращения обнаружено не было. В настоящей работе были одновременно измерены величины ρ и R_H в монокристаллах магнитных полупроводников p - $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, ориентированных по кристаллографическим направлениям $[001]$ и $[100]$, аналогично измерениям, выполненным в работе [1] для CdAs_2 . Цель работы – исследование зависимостей точки фазового превращения и характеристических точек, а также параметров фазового перехода от кристаллографической ориентации образцов.

2. Методика и техника эксперимента

Измерения проводили в аппаратах высокого давления типа «тороид» при подъеме (до $P \leq 7$ GPa) и сбросе давления в области комнатных температур.

Для измерений коэффициента Холла аппарат помещали в соленоид напряженностью магнитного поля $H \leq 5$ кОе. Более подробно методика подготовки и измерения образцов изложена в работах [1,2]. Основные параметры исследованных образцов приведены в таблице.

Таблица

 Основные параметры исследованных образцов $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$

Кристаллографическая ориентация	$\rho, \Omega\cdot\text{cm}$	$R_H, \text{cm}^3/\text{C}$
[100]	1.68	142
[001]	1.1	174

3. Результаты и обсуждение

Во всех исследованных образцах при подъеме и сбросе давления наблюдались структурные фазовые превращения. На рис. 1,а представлены приведенные к атмосферному давлению зависимости удельного электросопротивления ρ/ρ_0 и коэффициента Холла R_H/R_{H0} при подъеме и сбросе давления для образца № 1, вырезанного по кристаллографическому направлению [100]. Из рис. 1,а видно, что при подъеме давления удельное электросопротивление уменьшается, а затем резко падает больше чем на 2 порядка ($\rho_0/\rho_{\text{sat}} \approx 550$). При сбросе давления в области $3 < P < 7$ ГПа удельное электросопротивление выходит на насыщение ($\sigma \approx 230 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Поведение коэффициента Холла аналогично, его величина снижается больше чем на 3 порядка, а затем выходит на насыщение, так как при $P = 5.5$ ГПа происходит структурный фазовый переход. В области насыщения концентрация носителей заряда $\approx 1.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,

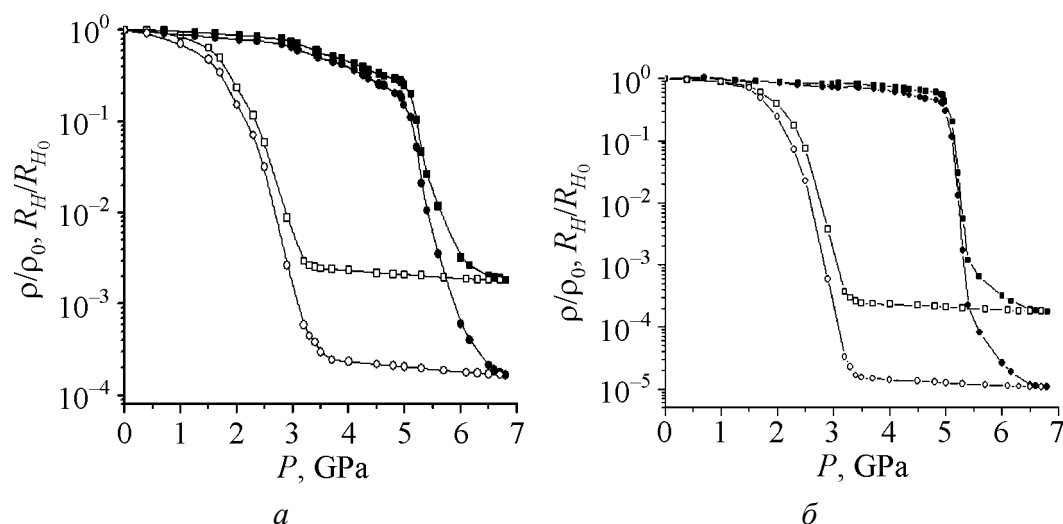


Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления ρ (\square —, \blacksquare —) и коэффициента Холла R_H/R_{H0} (\circ —, \bullet —) для образца $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, вырезанного по кристаллографическим направлениям [100] (а) и [001] (б). Темные символы — подъем давления, светлые — сброс

т.е. имеет место металлическая проводимость. Фазовый переход наблюдается также и при сбросе давления. По значениям удельной электропроводности и концентрации носителей можно сделать вывод, что в области насыщения имеет место металлическая проводимость.

На рис. 1,б представлены зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла для образца № 2 $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, вырезанного по кристаллографическому направлению [001]. Из рисунка видно, что удельное электросопротивление при подъеме давления сначала уменьшается до $P = 5.5$ ГПа, а затем резко падает больше чем на 3 порядка ($\rho_0/\rho_{\text{sat}} \approx 5500$). При сбросе давления кривая выходит на насыщение при $2.3 < P < 7$ ГПа. При $P = 5.5$ ГПа происходит структурный обратимый фазовый переход. В области насыщения удельная электропроводность $\sigma = 5000 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Поведение коэффициента Холла аналогично. При $P = 5.5$ ГПа его значение падает почти на 5 порядков, а затем выходит на насыщение. В области насыщения концентрация носителей $\approx 3.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что позволяет сделать вывод о наличии металлической проводимости. Можно утверждать, что в образце $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, вырезанном по направлению [001], имеет место структурный обратимый фазовый переход при $P = 5.5$ ГПа. Этот переход наблюдается и при сбросе давления при $P = 2.7$ ГПа. Сравнительный анализ для двух образцов, вырезанных по кристаллографическим направлениям [100] и [001], позволяет сделать вывод, что положение фазовых переходов при подъеме и сбросе давления в образцах $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ не зависит от кристаллографической ориентации образцов.

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что величины характеристических параметров и точки фазового перехода не зависят от ориентации образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №05-02-16608) и подпрограммы № 3 Программы Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях».

1. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
2. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, Phys. Status Solidi **A64**, 379 (1981).

*А.Ю. Моллаев, И.К. Камілов, Р.К. Арсланов, У.З. Залібєков, Т.Р. Арсланов,
В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкін*

КИНЕТИЧНІ ЕФЕКТИ В ОРІЄНТОВАНИХ МОНОКРИСТАЛАХ $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Досліджено монокристалічні зразки $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$, орієнтовані по двох кристалографічних напрямках: [001] і [100]. Отримано залежності питомого електроопору ρ і коефіцієнта Холла R_H від гідростатичного тиску $P \leq 7$ GPa при кімнатній температурі. Експериментально встановлено, що точка фазового перетворення не залежить від кристалографічного напрямку монокристалів.

Ключові слова: орієнтовані монокристали, тиск, питомий електроопір, фазовий перехід

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

KINETIC EFFECTS IN ORIENTED $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ SINGLE CRYSTALS AT HIGH PRESSURE

Single-crystalline samples of $p\text{-Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ oriented in two crystallographic directions [001] and [100] have been investigated. Dependences of resistivity ρ and Hall coefficient R_H on hydrostatic pressure $P \leq 7$ GPa have been obtained at room temperature. It has been found experimentally that the point of phase transformation does not depend on crystallographic orientation of single crystals.

Keywords: oriented single crystals, resistivity, pressure, phase transition

Fig. 1. Dependences of resistivity ρ ($-\square-$, $-\blacksquare-$) and Hall coefficient R_H / R_{H_0} ($-\circ-$, $-\bullet-$) for the sample $\text{Cd}_{94.7}\text{Mn}_{5.3}\text{GeAs}_2$ cut out along crystallographic directions [100] (a) and [001] (b). Dark symbols – pressure rise, light – release

PACS: 81.40.Vw

Я.Е. Бейгельзимер¹, М.Б. Штерн², Т.А. Епифанцева², А.С. Сынков¹

ПОЛУЧЕНИЕ НЕСПЕЧЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 10 июня 2009 года

Исследован процесс получения порошковых неспеченных заготовок для изготовления облицовок кумулятивных зарядов, применяющихся для бурения нефтяных и газовых скважин. Заготовки получали интенсивной деформацией медно-вольфрамового порошка методом винтовой экструзии (ВЭ). Показано, что процесс ВЭ позволяет изготавливать образцы с плотностью 94–99% и твердостью 135–142 kg/mm².

Ключевые слова: порошок, винтовая экструзия, консолидация, плотность, давление, прессование

Основной задачей усовершенствования процесса бурения является поиск таких материалов, которые в процессе функционирования образуют открытый (свободный от песта) канал в перфорируемой среде. Пест, образованный в результате обжата штампованной медной облицовки, может не только резко сократить эффективную длину канала, но и свести ее к нулю, закупорив отверстие. Одним из основных направлений решения проблемы запесчанности является применение порошковых металлических неспеченных облицовок взамен штампованных медных. Что касается состава порошковых материалов, то успешно зарекомендовали себя облицовки из медно-вольфрамового композита [1,2].

Механические свойства неспеченных гетерогенных композиционных материалов в значительной мере зависят от условий их обработки давлением. Использование существующих технологий обработки давлением порошковых материалов позволяет частично решить проблему достижения желаемых механических свойств, но не обеспечивает в нужной степени их прочности во время хранения и транспортировки, механической обработки, а

также характеристик сопротивления влиянию агрессивной среды. Для повышения прочности порошковых прессовок необходимо создать условия, которые обеспечат повышение площади межчастичного контакта и увеличение прочности связи между частицами. Эти условия можно создать при воздействии на порошковый материал интенсивных сдвиговых деформаций в комплексе с давлением.

Винтовая экструзия как процесс накопления деформаций в объемных материалах является эффективным инструментом такого воздействия. В работах [3–5] показано, что процесс ВЭ позволил получить заготовки из порошков цветных металлов с физико-механическими свойствами объемных металлов. Поэтому целесообразным является исследовать метод с целью изготовления порошковых заготовок для облицовок кумулятивных зарядов.

Методика эксперимента

Деформацию порошковых материалов осуществляли как в оболочках из цветных металлов, так и без них. Оболочки применяли для герметизации порошкового материала с целью предотвращения контакта со смазочными веществами. Методика упаковки и деформации порошка в оболочки описана в работах [3,4,6].

Порошковый материал упаковывали в оболочку из алюминия, после чего осуществляли предварительную подпрессовку и герметизацию материала (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика образцов перед винтовой экструзией

№ образца	Содержание W по массе, % (остальное Cu)	Размер фракции, μm	Относительная плотность, %	
			после подпрессовки	после теплового прессования
1	50	10	40	84
2	20		47.5	–
3	20	100	57	–
4	50		67	86

Упакованные цилиндрические заготовки наружным диаметром 28 mm экструдируют через коническую матрицу в размер 28×18 mm. Затем заготовки подвергали ВЭ.

Винтовую экструзию порошковых заготовок различных массовых составов (табл. 1) в оболочке осуществляли при температуре 200°C с противодавлением 200 МПа, в качестве смазки использовали смесь графита, дисульфида молибдена и индустриального масла. Заготовки каждого состава деформировали по 4 прохода. Давление экструзии составляло 1450–1500 МПа. Процесс деформации протекал стабильно, образцы имели



Рис. 1. Образцы составов 1–4 в оболочке после ВЭ

00 МПа. Процесс деформации протекал стабильно, образцы имели ровную поверхность без разрывов и трещин (рис. 1).

Процесс разделения материала оболочки и порошкового материала после ВЭ весьма трудоемок. Поэтому было принято решение провести деформацию порошка без оболочки.

Процесс консолидации медно-вольфрамового порошкового компози-

та без защитной оболочки был двухэтапным:

- предварительное теплое прессование порошка в закрытой пресс-форме с целью придания заготовке некоторого исходного уровня плотности и прочности;
- винтовая экструзия порошковых образцов.

Теплое прессование проводили в контейнере с сечением внутреннего канала, совпадающим с сечением заготовки для ВЭ (рис. 2).

Контейнер 2 с профильным внутренним каналом размером сечения 18×28 mm устанавливали на глухую опору 6. Затем в канал контейнера помещали медную фальш-заготовку 5. После этого засыпали медно-вольфрамовый порошок 4 и заглушали отверстие медной фальш-заготовкой 3. Воздействием пуансона 1 производили нагрузку давлением 800 МПа и, не снимая давления, разогревали установку до 200°C . В процессе набора температуры под нагрузкой реализовывался режим ползучести, вследствие чего происходило уплотнение порошкового материала. Были проведены измерения плотности порошковых заготовок после

предварительного теплового прессования. Результаты измерений показаны в табл. 1.

Заготовки составов 1 и 4 после предварительного прессования в контейнере экструдировали через винтовую матрицу по одному деформационному проходу при температуре 200°C с противодавлением 200 МПа без смазки. Давление экструзии составило 1800–1850 МПа.

На всех порошковых заготовках, полученных в результате холодного и теплового прессования, а также ВЭ в оболочке и без нее, производили измерения плотности и твердости.

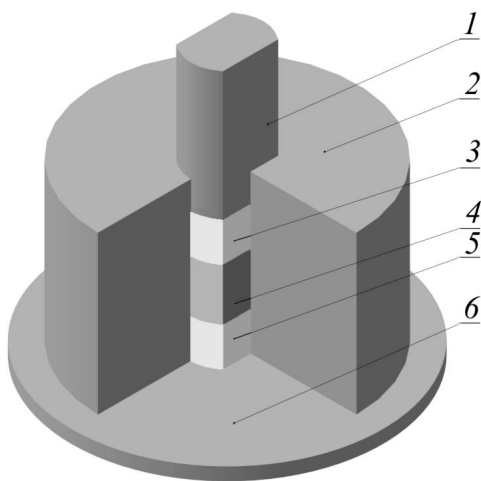


Рис. 2. Схема предварительного прессования порошка в контейнере

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты измерений свойств порошковых прессовок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика образцов состава Cu + 50% W после винтовой экструзии

№ образца	Размер фракции, μm	Условия деформации	Относительная плотность после ВЭ, %	Твердость по Бринеллю, kg/mm^2
1	10	В оболочке	97	137–142
2	100		94	88–90
3	10	Без оболочки	99	135–138
4	100		97	110

Анализ результатов измерений плотности показывает эффективность влияния сдвиговой деформации на процесс уплотнения. При теплом одноосном прессовании в режиме ползучести плотность порошковых заготовок не превышала 86% (см. табл. 1). Деформация порошковых заготовок ВЭ позволяет уплотнить материал до 99% (табл. 2).

При сравнении двух методик ВЭ (в оболочке и без нее) очевидно, что деформация без оболочки не допускает применения смазки. Это приводит к росту давления экструзии на 20%, но такие давления не являются критичными для данных условий деформации.

Полученные свойства прессовок состава медь–вольфрам после деформации ВЭ в оболочке и без нее позволяют рекомендовать для изготовления порошковых облицовок композит Cu + 50% W (10 μm).

При сравнении показателей плотности и твердости порошковых заготовок после одного и четырех проходов ВЭ видно, что уже после первого прохода свойства заготовок достигают максимальных значений и дальнейшая деформация практически не приводит к их увеличению. Процесс ВЭ порошковых заготовок в оболочке является весьма трудоемким, что обусловлено длительностью процессов подготовки заготовок к деформации и разделения материала оболочки и материала порошковой заготовки.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что теплая ВЭ без оболочки является эффективным процессом изготовления заготовок для облицовок кумулятивных зарядов. Для получения наиболее качественных заготовок рекомендовано применять порошковый медно-вольфрамовый сплав состава Cu + 50% W с размером частиц 10 μm .

1. Т.А. Епифанцева, Л.И. Державец, Г.Г. Сердюк, Порошковая металлургия № 4, 95 (1990).

2. Г.И. Григорян, Взрывная аппаратура для перфорации нефтяных и газовых скважин, Наука, Москва (1978).
3. Я.Е. Бейгельзимер, А.С. Сынков, Т.Т. Мороз, Т.П. Заика, Н.Н. Белоусов, А.А. Коваленко, в сб.: Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. Т. 8. Пластична деформація металів, Системні технології, Дніпропетровськ (2005), с. 508–510.
4. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, Е. Олевский, ФТВД **18**, № 3, 92 (2008).
5. Я.Е. Бейгельзимер, А.С. Сынков, в сб.: Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні, Краматорськ (2007), с. 276–278.
6. V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, A.S. Synkov, V.I. Krisov, V.A. Mashira, Mater. Sci. Forum **503–504**, 699 (2006).

Я.Ю. Бейгельзимер, М.Б. Штерн, Т.О. Єніфанцева, О.С. Синков

ОТРИМАННЯ НЕСПЕЧЕНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ГВИНТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Досліджено процес отримання порошкових неспечених заготовок для виготовлення личковань кумулятивних зарядів, що застосовуються для буріння нафтових і газових свердловин. Заготовки одержували інтенсивною деформацією мідно-вольфрамового порошку методом гвинтової екструзії (ГЕ). Показано, що процес ГЕ дозволяє виготовлювати зразки з щільністю 94–99% і твердістю 135–142 kg/mm².

Ключові слова: порошок, гвинтова екструзія, консолідація, щільність, тиск, пресування

Ya.E. Beygelzimer, M.B. Shtern, T.A. Epifantseva, A.S. Synkov

PREPARATION OF UNSINTERED HETEROGENEOUS COMPOSITE MATERIALS BY TWIST EXTRUSION METHOD

The process of preparing powder unsintered billets for making lining of shaped charges to be used in the drilling of oil and gas wells has been investigated. The billets were produced by severe deformation of copper-tungsten powder by the method of twist extrusion (TE). It has been shown that the TE method makes it possible to prepare samples of 94–99% density and 135–142 kg/mm² hardness.

Keywords: powder, twist extrusion, consolidation, density, pressure, compression

Fig. 1. Samples of compositions 1–4 in sheath after TE

Fig. 2. A scheme of preliminary powder compaction in a container

PACS: 81.40.Lm, 62.20.Fe

С.В. Мирошниченко

ЧИСЛЕННО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МОДЕЛЕЙ ШТАМПА

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

Статья поступила в редакцию 18 июня 2009 года

С использованием тензометрии поверхности моделей и метода конечных элементов (МКЭ) проведено уточнение расчетов компонентов напряженно-деформированного состояния (НДС) штампов для накопления интенсивных пластических деформаций (ИПД).

Ключевые слова: модель штампа, зона нагружения, тензометрия, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние, предельное состояние

1. Введение

Штампы и пресс-формы, используемые для накопления ИПД или прессования изделий из порошков, отличаются сравнительно небольшой высотой зоны нагружения H_1 по сравнению с длиной штампа L . Относительная высота зоны нагружения $h_1 = H_1/L$ и ее положение относительно торцов штампа $h_0 = H_0/L$ (где H_0 – расстояние от зоны нагружения до торца штампа) изменяются в широких пределах ($h_0 = 0-0.5$; $h_1 = 0.1-1$). В подавляющем числе реальных нагружений рассматриваемого узла прогноз его предельного состояния на основе модели плоской деформации полых цилиндров [1,2] может рассматриваться только как нижняя оценка. Использование этой модели при расчете давления бандажирования также приводит к ошибкам вычисления оптимальных натягов и геометрических размеров элементов штампа [3], что способствует их быстрому выходу из строя (менее 300 нагружений при давлениях 1000–1200 МПа).

2. Методика исследования НДС модели штампа

Для сравнения вариантов нагружения по степени опасности мы применяли матрицу влияния модели штампа, в которой содержатся компоненты ее напряженно-деформированного состояния, полученные численно с помощью МКЭ, и методику элементарных нагружений [4]. Соотношение компонент НДС внутренней и наружной поверхностей модели использовано для мониторинга предельного состояния поверхности рабочего канала по данным тензометрии наружной поверхности.

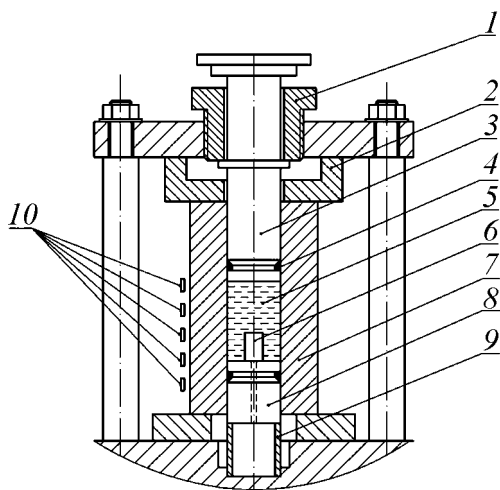


Рис. 1. Устройство для нагружения моделей штампов: 1 – гайка, 2 – вставка, 3 – пуансон, 4 – уплотнения, 5 – парафиновый стакан, 6 – манганиновый манометр, 7 – исследуемый цилиндр, 8 – пробка, 9 – месдоза, 10 – тензодатчики

Предварительно с помощью манганинового манометра, установленного в герметичном стаканчике из фторопласта с минеральным маслом в тело парафинового цилиндра, выбирали уровень осевой силы, соответствующий давлению 30 МПа и в дальнейшем контролируемый месдозой. Сигнал от 10 пар тензодатчиков, ориентированных взаимно перпендикулярно, манганинового манометра и месдозы поступал на тензоусилители «Топаз» и осциллографы К12-22 и НО71.2.

Схема наклейки тензодатчиков и эскиз модели показаны на рис. 2. Модели подвергали нагружениям (таблица), зависящим от размера ($h_1 = H_1/L$) и по-

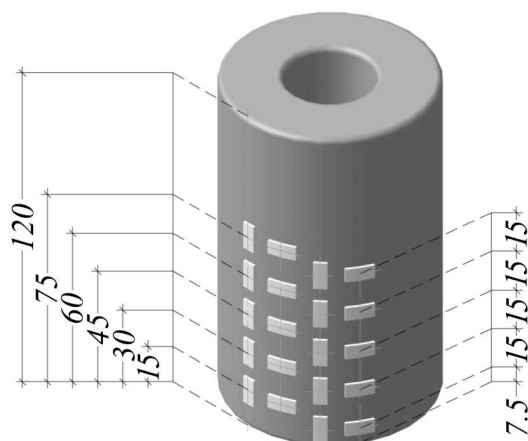


Рис. 2. Схема расположения тензодатчиков на модели штампа

В качестве моделей применяли втулки из стали Ст3 ($\sigma_s = 220$ МПа) с диаметром рабочего канала $d = 30$ mm и длиной $L = 120$ mm. Размер ее наружного диаметра D определяли в зависимости от выбранного значения толстостенности ($m = D/d = 1.6; 2.4$).

Нагружение моделей осуществляли на лабораторном гидропрессе ($F = 200$ kN) с помощью специального устройства (рис. 1). В качестве передающей давление среды использовали парафин. Устройство снабжено гайкой для механического фиксирования усилия нагружения, величину которого измеряли с помощью месдозы. Основной массив значений относительных деформаций наружной поверхности ϵ_{r2} и ϵ_{z2} получен при давлении в рабочем канале 30 МПа. Предварительно с помощью манганинового манометра, установленного в герметичном стаканчике из фторопласта с минеральным маслом в тело парафинового цилиндра, выбирали уровень осевой силы, соответствующий давлению 30 МПа и в дальнейшем контролируемый месдозой. Сигнал от 10 пар тензодатчиков, ориентированных взаимно перпендикулярно, манганинового манометра и месдозы поступал на тензоусилители «Топаз» и осциллографы К12-22 и НО71.2.

положения ($h_0 = H_0/L$) зоны нагрузки относительно торцов штампа. Высоту нагружения устанавливали с помощью стальных пробок 8 (см. рис. 1).

На рис. 3 представлены средние значения окружной ϵ_{r2} и осевой ϵ_{z2} деформаций (приведенных к давлению нагрузки 1 МПа) вдоль наружной поверхности модели с толстостенностью $m = 1.6$ и 2.4 с различными вариантами нагружения. Обращает на себя внимание высокий градиент деформаций наружной поверхности вдоль оси модели.

Таблица

Варианты нагружения моделей штампа внутренним давлением

№ модели	H_0 , mm	h_0	H_1 , mm	h_1
1	0	0	15	0.125
2			30	0.25
3			45	0.375
4			60	0.5
5			75	0.625
6	15	0.125	15	0.125
8			30	0.25
9			45	0.375
10			60	0.5
11	30	0.25	15	0.125
12			30	0.25
13			45	0.375
14			60	0.5
15	45	0.375	15	0.125
16			30	0.25
17	60	0.5	15	0.125
18			30	0.25

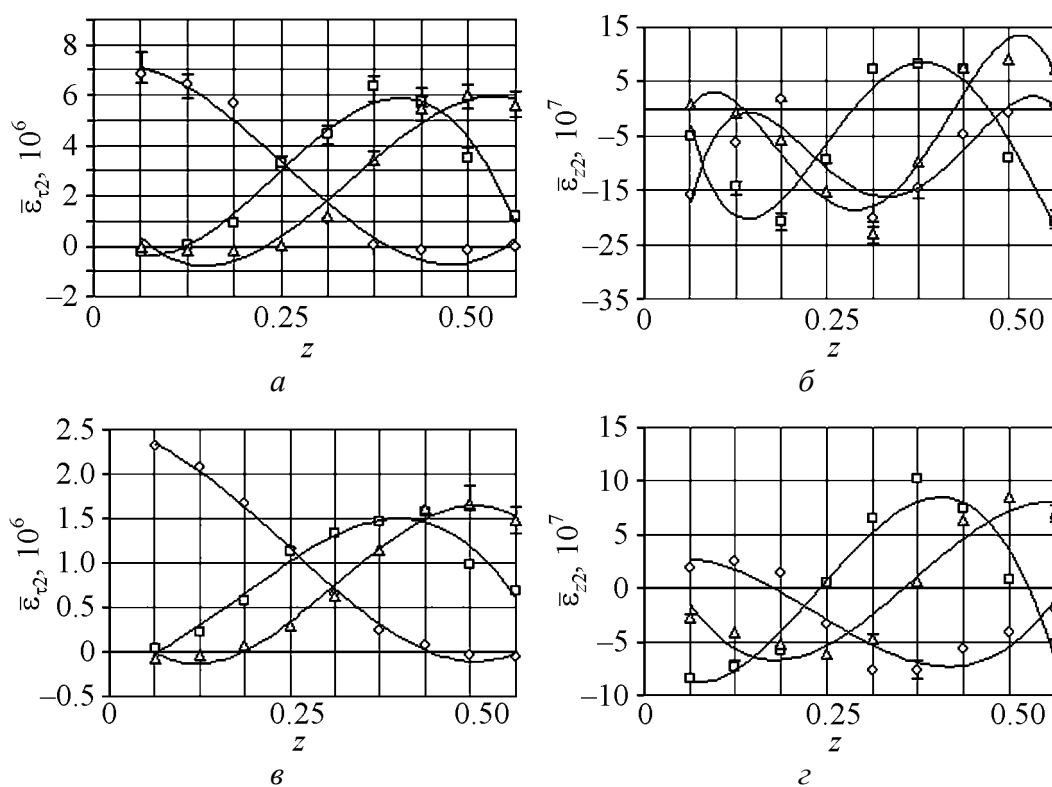


Рис. 3. Средние значения окружной $\varepsilon_{\tau 2}$ и осевой $\varepsilon_{z 2}$ деформаций ($P = 1$ МПа) вдоль оси z наружной поверхности модели: а, б – $m = 1.6$; в, г – $m = 2.4$; \circ – $h_0 = 0$, \square – $h_0 = 0.25$; \triangle – $h_0 = 0.375$; $h_1 = 0.25$

На базе данных рис. 3 с помощью закона Гука построены зависимости окружных напряжений $\sigma_{\tau 2}$ наружной поверхности моделей (рис. 4):

$$\sigma_{\tau 2} = \frac{E(\varepsilon_{\tau 2} + \mu \varepsilon_{z 2})}{1 - \mu^2}.$$

Для сравнения на этом же рисунке приведены аналогичные данные, полученные с помощью МКЭ.

Используя значения параметра $k = \sigma_{\tau 1} / \sigma_{\tau 2}$, полученного МКЭ (рис. 5), вычислены максимальные значения окружного напряжения на внутренней поверхности $\sigma_{\tau 1}$ модели (рис. 6).

Сравнение параметра k , полученного МКЭ, с аналогичным параметром, вычисленным по модели плоской деформации, $k = (m^2 + 1)/2$ выявило их существенное расхождение, которое для приведенных на рис. 3 вариантов составляет 16–23%, а для некоторых – до 40%.

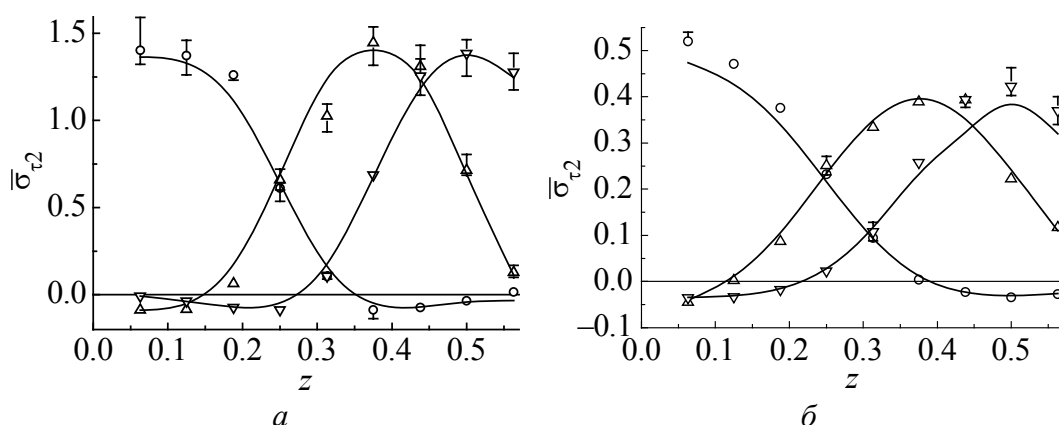


Рис. 4. Значения окружных напряжений $\sigma_{\tau 2}$ ($P = 1$ МПа) наружной поверхности модели, полученные МКЭ (—) и тензометрией для вариантов нагружения: а – $m = 1.6$; б – $m = 2.4$; \circ – $h_0 = 0$, Δ – $h_0 = 0.25$, ∇ – $h_0 = 0.375$; $h_1 = 0.25$

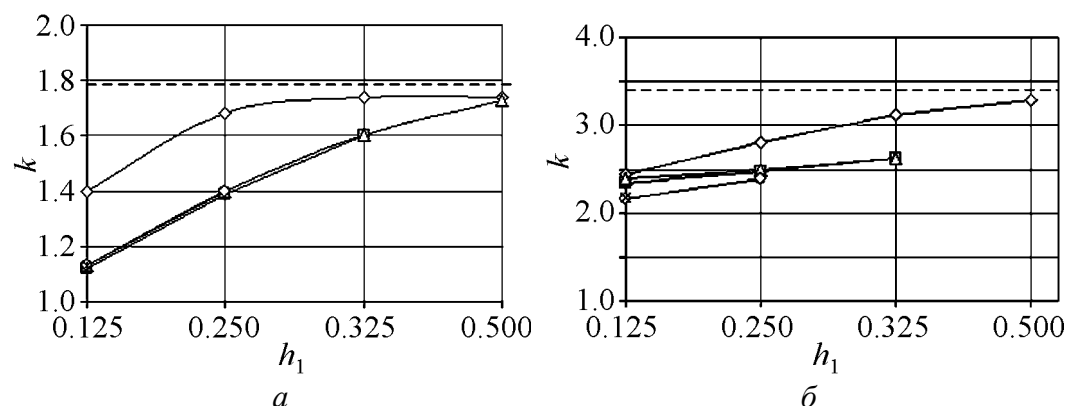


Рис. 5. Значения параметра k для опасного сечения модели, полученные с использованием МКЭ: а – $m = 1.6$; б – $m = 2.4$; \diamond – $h_0 = 0$, \square – $h_0 = 0.125$, \circ – $h_0 = 0.25$, Δ – $h_0 = 0.375$, \times – $h_0 = 0.5$

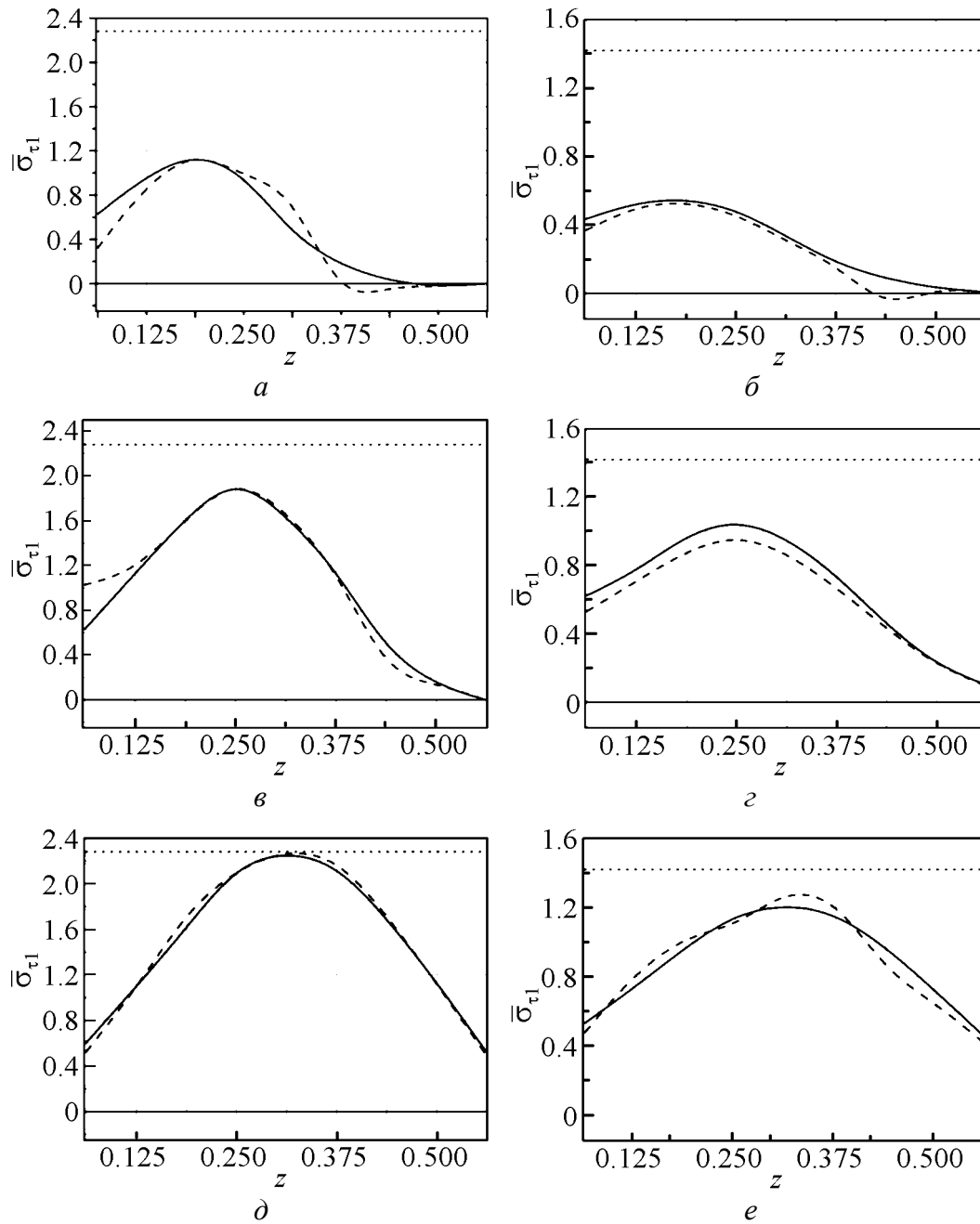


Рис. 6. Максимальные значения окружного напряжения на внутренней поверхности модели в зависимости от варианта нагружения: *a* – $m = 1.6$, $h_0 = 0$, $h_1 = 0.25$; *б* – $m = 2.4$, $h_0 = 0$, $h_1 = 0.25$; *в* – $m = 1.6$, $h_0 = 0.25$, $h_1 = 0.25$; *г* – $m = 2.4$, $h_0 = 0.25$, $h_1 = 0.25$; *д* – $m = 1.6$, $h_0 = 0.375$, $h_1 = 0.25$; *е* – $m = 2.4$, $h_0 = 0.375$, $h_1 = 0.25$; — — результаты МКЭ, --- — тензометрии, — расчета по моделям Ляме

Минимальное давление появления пластических деформаций в моделях, соответствующее значениям $h_1 \geq 0.75$, оценивали по соотношению [3,4]:

$$P_{\min} = \frac{\sigma_s(m^2 - 1)}{\sqrt{3}m^2}.$$

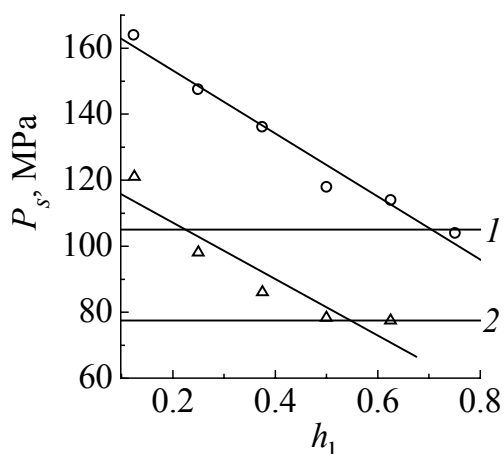


Рис. 7. Предельное состояние моделей штампа в зависимости от длины участка нагружения: \circ – $m = 2.4$, $P_s = 172.53 - 95.77h_1$; \triangle – $m = 1.6$, $P_s = 124.21 - 85.52h_1$; 1, 2 – результаты расчета по модели Ляме соответственно при $m = 2.4$ и 1.6

Результаты экспериментальной проверки предельного состояния моделей по началу пластической деформации поверхности рабочего канала, нагруженных внутренним давлением на участках $h_1 = 0.125-0.75$, приведены на рис. 7.

Выводы

1. Предложена методика, позволяющая численно-экспериментальным способом определить напряженное состояние на поверхности рабочего канала при произвольной геометрии участка нагружения.
2. Тензометрия наружной поверхности штампа дает возможность получать надежную информацию о напряженно-деформированном и предельном состояниях узла в любой момент его нагружения.
3. При относительной длине участка нагружения штампа в диапазоне $h_1 = 0.125-0.65$ необходимо корректировать выражение для максимального главного напряжения.
4. Величина корректирующего коэффициента в зависимости от параметров h_1 , h_0 и m изменяется в диапазоне 1.1–1.6 раза.
5. Смещение участка нагружения от свободного торца штампа на величину $h_0 \geq 0.125$ существенно (на 15–25%) снижает напряжения на поверхности рабочего канала.

1. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, А.А. Лебедев, Проблемы прочности № 5, 32 (2002).
2. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, ФТВД 11, № 2, 132 (2001).
3. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, ФТВД 10, № 2, 92 (2000).
4. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, Металлообработка № 2 (2007).
5. С.В. Мирошниченко, В.Г. Сынков, ФТВД 17, № 2, 105 (2007).
6. В.Г. Сынков, О.Е. Глауберман, Е.И. Вербицкий, Проблемы прочности № 4, 95 (1986).
7. В.Г. Сынков, О.Е. Глауберман, Е.И. Вербицкий, ФТВД вып. 22, 85 (1986).

С.В. Мірошніченко

ЧИСЕЛЬНО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ МОДЕЛЕЙ ШТАМПУ

З використанням тензометрії поверхні моделей і методу кінцевих елементів проведено уточнення розрахунків компонентів напружено-деформованого стану штампів для накопичення інтенсивних пластичних деформацій.

Ключові слова: модель штамп, зона навантаження, тензометрія, метод кінцевих елементів, напружено-деформований стан, граничний стан

S.V. Miroshnichenko

NUMERICAL-EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR INVESTIGATION OF STRESS-STRAIN STATE MODEL DIES

The calculations of components of the stress-strain state of dies for the accumulation of severe plastic deformations (SPD) were clarified by using strain measurement on the surface of models and by the finite-element method (FEM).

Keywords: die model, load zone, strain measurement, finite element method, stress-strain state, limiting state

Fig. 1. A device for loading die models: 1 – nut, 2 – inset, 3 – punch, 4 – seals, 5 – paraffin cup, 6 – manganine manometer, 7 – tested cylinder, 8 – plug, 9 – pressure capsule, 10 – strain gauges

Fig. 2. Layout for strain gauge location on die model

Fig. 3. Average values of tangential $\varepsilon_{\tau 2}$ and axial ε_{z2} strain ($P = 1$ MPa) along the z -axis of the outer surface of the model: $a, \delta - m = 1.6$; $\epsilon, \zeta - m = 2.4$; $\circ - h_0 = 0$, $\square - h_0 = 0.25$; $\Delta - h_0 = 0.375$; $h_1 = 0.25$

Fig. 4. Values of tangential stresses $\sigma_{\tau 2}$ ($P = 1$ MPa) of the outer surface of the model obtained by FEM (—) and strain measurement for various loading types: $a - m = 1.6$; $\delta - m = 2.4$; $\circ - h_0 = 0$, $\Delta - h_0 = 0.25$, $\nabla - h_0 = 0.375$; $h_1 = 0.25$

Fig. 5. Values of parameter k for the dangerous cross-section of the model obtained by using FEM: $a - m = 1.6$; $\delta - m = 2.4$; $\diamond - h_0 = 0$, $\square - h_0 = 0.125$, $\circ - h_0 = 0.25$, $\Delta - h_0 = 0.375$, $\times - h_0 = 0.5$

Fig. 6. Maximum values of tangential strain on the inner surface of the model depending on the loading type: $a - m = 1.6, h_0 = 0, h_1 = 0.25$; $\delta - m = 2.4, h_0 = 0, h_1 = 0.25$; $\epsilon - m = 1.6, h_0 = 0.25, h_1 = 0.25$; $\zeta - m = 2.4, h_0 = 0.25, h_1 = 0.25$; $\partial - m = 1.6, h_0 = 0.375, h_1 = 0.25$; $e - m = 2.4, h_0 = 0.375, h_1 = 0.25$; — – FEM result, --- – strain measurement result, – calculations by Lamé model

Fig. 7. Limiting state of die models depending on length of loading section: $\circ - m = 2.4, P_s = 172.53 - 95.77h_1$; $\Delta - m = 1.6, P_s = 124.21 - 85.52h_1$; 1, 2 – results of calculations by Lamé model for $m = 2.4$ and 1.6, respectively

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

Н.Г. Касатка, А.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, А.Н. Пилипенко

ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ПРЕСС ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Статья поступила в редакцию 24 августа 2009 года

Разработан специализированный лабораторный гидравлический пресс усилием 1400 kN для твердофазной структурной модификации полимерных материалов при высоких давлениях. Особенностью пресса является возможность регулирования скорости рабочего хода в широких пределах.

Ключевые слова: гидравлический пресс, высокое давление, полимеры

В последние годы проявляется значительный интерес к вопросу применения методов интенсивной пластической деформации для модификации структуры и свойств полимеров и полимерных композитов [1–10]. Однако их широкое использование в технологии переработки полимеров сдерживается отсутствием специального оборудования [11]. Известные устройства, предназначенные для обработки металлов, по ряду причин оказываются неэффективными при деформировании полимеров. В значительной мере это относится к силовым параметрам процесса, температуре и скорости деформирования, конфигурации деформирующего инструмента.

В Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины создан специализированный лабораторный гидравлический пресс усилием 1400 kN. Пресс состоит из силового блока на основе гидравлического цилиндра, станины, гидравлического привода и пульта управления. Принципиальная схема гидравлического привода приведена на рис. 1.

Пресс отличается от стандартной комплектации наличием стабилизатора скорости перемещения штока рабочего цилиндра, которая обеспечивается гидравлическим регулятором расхода типа МПГ 55-22, являющимся по своему устройству комбинацией дросселя и регулятора давления [12]. Подобное устройство позволяет изменять скорость перемещения штока рабочего цилиндра при диаметре поршня 300 mm в пределах производительности насосной установки. При этом стабильность заданной скорости практически не зависит от нагрузки на рабочем инструменте оснастки, что особенно важно при

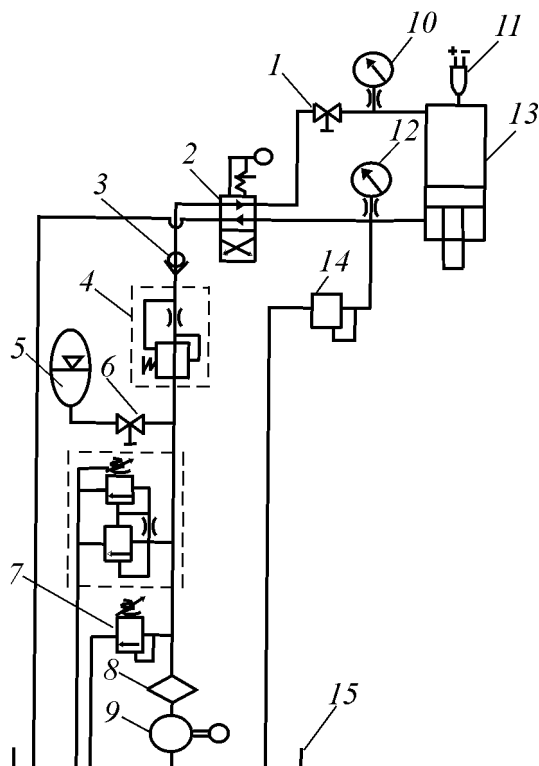


Рис. 1. Схема гидравлического привода: 1 – игольчатый фильтр, 2 – гидрораспределитель с ручным управлением, 3 – обратный клапан, 4 – гидравлический регулятор расхода, 5 – пневмогидроаккумулятор, 6 – запорный вентиль, 7, 14 – предохранительные клапаны, 8 – фильтр тонкой очистки, 9 – насосная установка, 10, 12 – манометры, 11 – датчик давления SEN 8600, 13 – рабочий цилиндр, 15 – маслобак

экструзии полимеров, для которых влияние скорости экструзии на свойства экструдатов значительно [11].

Плавное регулирование давления в гидравлическом приводе достигается за счет того, что в качестве редукционного используется предохранительный клапан 7 с переливным золотником типа БГ 52-22, который отличается высокой точностью и отсутствием вибраций в работе [13,14]. Для этой же цели предусмотрен отдельный слив от клапана в маслобак. Для снижения пульсаций в гидравлической системе применен пневмогидроаккумулятор с запорным вентилем, встроенный в маслопровод непосредственно перед регулятором расхода. Обратный клапан исключает возможность слива масла из гидросистемы при выключенном насосе. Игольчатый вентиль позволяет плавно сбрасывать давление в гидроцилиндре, что предупреждает вероятность зарождения микротрещин в обрабатываемых полимерных материалах. Надежность работы гидравлических узлов обеспечивает фильтр тонкой очистки, а за-

щите от перегрузок в гидравлической системе – стандартные предохранительные клапаны 7, 14. Для удобства при настройках оснастки установлен гидрораспределитель с ручным управлением.

Основные технические характеристики прессы:

Усилие прессования, kN –	1400
Ход штока цилиндра, mm –	170
Высота рабочей зоны между штоком (крайнее верхнее положение) и опорной плитой, mm –	490
Скорость хода, mm/s:	
прямого	0.08–1.1
обратного	1.1

При проведении экспериментальных работ на рабочем инструменте оснастки используется приблизительно 1/3 мощности гидравлического привода,

что позволяет дополнительно гарантировать соблюдение параметра скорости или усилия прессования.

Встроенный в гидравлический цилиндр датчик давления SEN 8600 (фирмы Kobold) позволяет отслеживать более точно, чем на манометрах 10, 12, изменение силового режима прессования. Запись и регулирование параметров воздействия на исследуемый материал (давления и температуры экструзии) осуществляется с помощью универсального измерителя-регулятора ТРМ-151-01. Блок-схема управления температурой экструзии и контроля величины давления представлена на рис. 2.

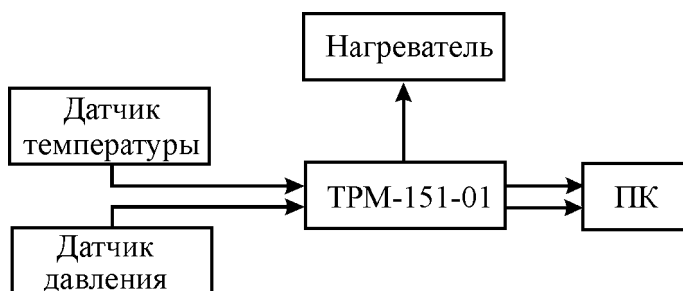


Рис. 2. Блок-схема управления температурой экструзии и контроля величины давления

Пресс оснащен универсальным крепежом на нижнем рабочем столе и штоке цилиндра, что позволяет использовать различную экспериментальную оснастку для обработки заготовок полимерных материалов, в том числе контейнеров высокого давления для твердофазной экструзии, гидростатической обработки и др., а также применять оснастку с нагревом.

Предлагаемый гидравлический пресс может применяться для реализации различных методов твердофазной структурной модификации полимерных материалов с использованием высокого давления.

1. H.-J. Sue, C.K.-Y. Li, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
2. B. Campbell, G. Edward, Plast. Rubb. Comp. **28**, 467 (1999).
3. Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
4. Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang, J. Polym. Sci. **B39**, 1394 (2001).
5. Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue, J. Macromol. Sci. **B43**, 385 (2004).
6. A. Phillips, P. Zhu, G. Edward, Macromolecules **39**, 5796 (2006).
7. J.I. Weon, H.-J. Sue, Polymer **46**, 6325 (2005).
8. J.I. Weon, Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, J. Polym. Sci. **B43**, 3555 (2005).
9. X. Chen, A. Galeski, G.H. Michler, Polymer **47**, 3171 (2006).
10. J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward, Macromolecules **41**, 409 (2008).
11. В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
12. В.К. Свешников, А.А. Усов, Станочные гидроприводы: Справочник, Машиностроение, Москва (1988).
13. Р.Д. Аврутин, Справочник по гидроприводам машиностроительных станков, Машиностроение, Москва (1965).
14. Л.Б. Богданович, Объемные гидроприводы (вопросы проектирования), Техніка, Киев (1971).

М.Г. Касатка, О.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, А.М. Піліпенко

ГІДРАВЛІЧНИЙ ПРЕС ДЛЯ ОБРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Розроблено спеціалізований лабораторний гідравлічний прес зусиллям 1400 кН для твердофазної структурної модифікації полімерних матеріалів при високому тиску. Особливістю преса є можливість регулювання в широких межах швидкості робочого ходу.

Ключові слова: гідравлічний прес, високий тиск, полімери.

N.G. Kasatka, A.P. Borzenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, A.N. Pilipenko

HYDRAULIC PRESS FOR THE PROCESSING OF POLYMER MATERIALS AT HIGH PRESSURES

A specialized laboratory hydraulic press of 1400 kN-force has been designed for solid state structure modification of polymeric materials at high pressures. The press peculiarity is in a possible control of working-run rate over a wide range

Keywords: hydraulic press, high pressure, polymers

Fig. 1. A scheme of hydraulic drive: 1 – needle filter, 2 – manual hydraulic control valve, 3 – check valve, 4 – hydraulic flow governor, 5 – pneumatic hydraulic accumulator, 6 – globe valve, 7, 14 – safety valves, 8 – fine filter, 9 – pumping plant, 10, 12 – manometers, 11 – pressure transducer SEN 8600, 13 – working cylinder, 15 – oil tank

Fig. 2. A scheme of controlling the extrusion temperature and pressure value

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, подписуемые 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 допускается 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 «exр», а не как «е» 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. Подрисуночные 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 подрисуночных 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>.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Национальная академия наук Украины
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 12.09.2009 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 8.77. Уч.-изд. л. 11.22. Тираж 170 экз. Зак. № 15-09. Цена 20 грн.