

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 15
2 2005

Содержание

ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е. Фононная дисперсия сжатых кристаллов инертных газов в ГЦК-фазе	7
РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А. Индуцированная внешним механическим напряжением гиротропия молекулярных кристаллов	12
ДОРОШЕВ В.Д., БОРОДИН В.А., ПАШКЕВИЧ Ю.Г., КАМЕНЕВ В.И., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.Н. Особенности фазовых переходов в $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ при высоких давлениях	21
ДУГАДКО А.Б., СЕННИКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ШЕВЧЕНКО Б.А., СПУСКАНЮК В.З., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., МАТРОСОВ Н.И., ДМИТРЕНКО В.Ю. Особенности сильнодеформированного состояния меди волокнистого строения	33
МЕТЛОВ Л.С., БЕЛОУСОВ Н.Н., ДУГАДКО А.Б. Структурно-кинетические особенности деформирования волокнистых наноматериалов	38

<i>БАТОВ Д.В., БЛАНК В.Д., ПОЛЯКОВ Е.В., КУЛЬНИЦКИЙ Б.А., ДЖУ Б.К.</i> Углерод-азотные нанотрубки, полученные в газостате, и их применение в качестве холодных катодов	47
<i>БУЖИНСКИЙ С.А.</i> Фазовые P – T -диаграммы сплавов системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $0 < x < 1$	52
<i>АРСЛАНОВ Р.К., ГАДЖИАЛИЕВ М.М., ДАУНОВ М.И., КОРТУНОВА Е.В., ХОХЛАЧЕВ П.П., ШВАНСКИЙ П.П.</i> Электронный транспорт монокристаллического цинкита при нормальном и высоком давлении	56
<i>САМОЛЕТОВ А.А., CHARPLAIN M.A.J.</i> Термостат с двухвременной конкурентной динамикой термостатирования	61
<i>ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., МЕДВЕДЕВА Л.И.</i> Влияние внешних воздействий на скрытый парамагнетизм в CsFeCl_3	76
<i>СОБОЛЕВ В.В., УЩЕРЕНКО С.М.</i> Образование плазмы в ударно-волновых процессах	86
<i>ЛЫСЕНКО А.Б., БОРИСОВА Г.В., КРАВЕЦ О.Л.</i> Структура и механизм образования метастабильных политипов легких редкоземельных элементов	96
<i>МАСЛОВ В.В., ИЛЬИНСКИЙ А.Г., НОСЕНКО В.К., МАШИРА В.А., БЕЛЬТЮКОВ А.Л., ЛАДЬЯНОВ В.И., ШИШМАРИН А.И.</i> О структуре расплава, ее наследовании при аморфизации и влиянии на магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$	105
<i>ГРИЦУК В.Д., СЕНЮТЬ В.Т., КОВАЛЕВА С.А., ГЛАДКИХ С.В.</i> Оптимизация геометрической формы полости высокого давления АВД «наковальня с углублением» для спекания порошков нанодисперсного алмаза	116

Contents

<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E.</i> Phonon dispersion of compressed FCC-phase inert gas crystals	7
<i>RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A.</i> Molecular crystal gyrotropy induced by external mechanical stress	12
<i>DOROSHEV V.D., BORODIN V.A., PASHKEVICH Yu.G., KAMENEV V.I., MAZUR A.S., TARASENKO T.N.</i> Features of the phase transitions in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ under high pressure	21
<u>DUGADKO A.B.</u> , <i>SENNIKOVA L.F., PAVLOVSKAYA E.A., SHEVCHENKO B.A., SPUSKANYUK V.Z., MATROSOV N.I., DMITRENKO V.Yu.</i> Features of highly deformed state of fibrous-structure copper	33
<i>METLOV L.S., BELOUSOV N.N.</i> , <u>DUGADKO A.B.</u> Structural-kinetic peculiarities of fibrous nanomaterial deformation	38
<i>BATOV D.V., BLANK V.D., POLYAKOV E.V., KULNITSKY B.A., JU B.K.</i> Carbon-nitrogen nanotubes formed in gasostat and their utilization as cold cathodes	47

<i>BUZHINSKY S.A.</i> Phase P – T -diagrams alloys of system $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ at $0 < x < 1$	52
<i>ARSLANOV R.K., GADJALIEV M.M., DAUNOV M.I., KORTUNOVA E.B., HOHLACHEV P.P., SHVANSKY P.P.</i> Electronic transport monocrystal ZnO at normal and a high pressure	56
<i>SAMOLETOV A.A., CHAPLAIN M.A.J.</i> A thermostat with the two-time competitive thermostating dynamics	61
<i>ZAVOROTNEV Yu.D., MEDVEDEVA L.I.</i> Effect of external action on latent paramagnetism in trigonal compounds	76
<i>SOBOLEV V.V., USHERENKO S.M.</i> Plasma formation during shock-wave processes	86
<i>LYSENKO A.B., BORISOVA G.V., KRAVETS O.L.</i> Structure and formation mechanism of metastable polytypes in early rare earth elements	96
<i>MASLOV V.V., ILLINSKY A.G., NOSENKO V.K., MASHIRA V.A., BEL'TUKOV A.L., LAD'YANOV V.I., SHISHMARIN A.I.</i> On the melt structure, its heritance during amorphization and influence on magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ amorphous alloy	105
<i>GRITSUK V.D., SENYUT V.T., KOVALEVA S.A., GLADKIKH S.V.</i> Optimization of geometrical shape of the high-pressure cavity at high-pressure apparatus of the hollow anvil-type for the sintering of nanodisperse diamond powders	116

Зміст

<i>ТРОЙЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є.</i> Фононна дисперсія стиснених кристалів інертних газів в ГЦК-гратці	7
<i>РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А.</i> Індукована зовнішнім механічним напруженням гіротропія молекулярних кристалів	12
<i>ДОРОШЕВ В.Д., БОРОДІН В.О., ПАШКЕВИЧ Ю.Г., КАМЕНЄВ В.І., МАЗУР А.С., ТАРАСЕНКО Т.М.</i> Особливості фазових переходів в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при високих тисках	21
ДУГАДКО О.Б., <i>СЄННІКОВА Л.Ф., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ШЕВЧЕНКО Б.А., СПУСКАНЮК В.З., МЕДВЕДСЬКА Е.О., МАТРОСОВ М.І., ДМИТРЕНКО В.Ю.</i> Особливості сильнодеформованого стану міді волокнистої будови	33
<i>МЕТЛОВ Л.С., БЄЛОУСОВ М.М.,</i> ДУГАДКО О.Б. Структурно-кінетичні особливості деформування волокнистих наноматеріалів	38

<i>БАТОВ Д.В., БЛАНК В.Д., ПОЛЯКОВ Є.В., КУЛЬНИЦЬКИЙ Б.А., ДЖУ Б.К.</i> Вуглець-азотні нанотрубки, отримані в газостаті, і їх застосування в якості холодних катодів	47
<i>БУЖИНСЬКИЙ С.А.</i> Фазові P – T -діаграми сплавів системи $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $0 < x < 1$	52
<i>АРСЛАНОВ Р.К., ГАДЖИАЛІЄВ М.М., ДАУНОВ М.І., КОРТУНОВА Є.В., ХОХЛАЧЕВ П.П., ШВАНСЬКИЙ П.П.</i> Електронний транспорт монокристалічного цинкіту при нормальному та високому тисках	56
<i>САМОЛЕТОВ О.О., CHAPLAIN M.A.J.</i> Термостат з двочасовою конкурентною динамікою термостатювання	61
<i>ЗАВОРОТНЄВ Ю.Д., МЕДВЕДЄВА Л.І.</i> Вплив зовнішніх дій на прихований парамагнетизм в CsFeCl_3	76
<i>СОБОЛЄВ В.В., УШЕРЕНКО С.М.</i> Утворення плазми в ударно-хвильових процесах	86
<i>ЛИСЕНКО А.Б., БОРИСОВА Г.В., КРАВЕЦЬ О.Л.</i> Структура і механізм утворення метастабільних політипів легких рідкісноземельних елементів	96
<i>МАСЛОВ В.В., ІЛЬІНСЬКИЙ А.Г., НОСЕНКО В.К., МАШИРА В.А., БЕЛЬТЮКОВ А.Л., ЛАДЬЯНОВ В.І., ШИШМАРІН А.І.</i> Про структуру розплаву, її спадкування при аморфізації і вплив на магнітні властивості аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$	105
<i>ГРИЦУК В.Д., СЕНЮТЬ В.Т., КОВАЛЬОВА С.А., ГЛАДКИХ С.В.</i> Оптимізація геометричної форми порожнини високого тиску АВТ «кувалда з заглибленням» для спікання порошків нанодисперсного алмазу	116

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

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, Е.Е. Горбенко²

ФОНОННАЯ ДИСПЕРСИЯ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ГЦК-ФАЗЕ

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

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

Рассчитываются фононные частоты кристаллов ряда Ne–Xe при $p \neq 0$ с выходом за адиабатическое приближение. Использование концепции управляющих параметров, которыми являются интегралы перекрытия волновых функций электронов в основном и возбужденном состояниях, позволяет приближенно рассчитать вклады электрон-ионного взаимодействия в фононные частоты при небольших давлениях (сжатиях $\Delta V/V_0 \leq 0.4$). Исследование роли различных взаимодействий показало, что величины фононных частот, рассчитанные в самой простой модели (с учетом только первых соседей) и самой сложной (первые + вторые соседи + не-адиабатика, $V_{sr} \sim S^q$) близки друг к другу. Разница в моделях для всех кристаллов ряда Ne–Xe наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна.

1. Введение

Интерес к методам вычисления фононных спектров твердых тел особенно возрос в последние 2-3 года в связи с развитием техники высоких давлений, поскольку описание сжатого вещества зачастую требует пересмотра основных положений и приближений.

В настоящей работе представлены «первопринципные» исследования не-адиабатических эффектов в динамике решетки кристаллов инертных газов (КИГ) в широком интервале давления. Анализ подобных эффектов совершенно необходим при описании поведения вещества при $p \neq 0$, когда параметр адиабатичности не мал, и электронные и фононные спектры могут иметь общую область существования. В качестве основы берутся модель К.Б. Толпыго и ее модификации. Преимущество подхода К.Б. Толпыго заключается в том, что в нем оперируют не общими буквенными выражениями – все параметры гамильтониана могут быть рассчитаны из первых принципов по крайней мере в случае сильной связи.

2. Теория

В модели К.Б. Толпыго [1] кристалл рассматривается как совокупность N точечных ионов валентности Z (ядро и внутренние электроны) и оболочек, каждая из которых состоит из Z валентных электронов, взаимодействующих не только с ионами, но и между собой. Таким образом, волновая функция кристалла есть детерминант $N \times N$, состоящий из детерминантов $Z \times Z$. При этом, учтены корреляции внутри валентных электронов отдельного атома.

В наших работах с К.Б. Толпыго [2–4] была развита динамическая теория решеток КИГ, учитывающая деформацию электронных оболочек атомов. «Из первых принципов» получено выражение для потенциальной энергии КИГ как функции смещения атомов из положения равновесия и их дипольных моментов, выведены общие уравнения колебаний кубических гранецентрированных решеток этих кристаллов.

В [5,6] нами был получен адиабатический потенциал КИГ и для расчетов атомных свойств предложена простая модельная форма

$$E = \frac{1}{2} \sum_R \left\{ V_{sr}(R) - \frac{C}{R^6} \left[1 - A e^{-\beta(x-1)} \right] \right\}, \quad x = R/R_{\min}. \quad (1)$$

Параметр Ван-дер-Ваальса C , а также параметры A и β находились из условия минимума энергии, экспериментального значения энергии связи $E_{\text{bind}}^{\text{exp}}$ и малого отклонения сдвигового модуля упругости C_{44} от его экспериментального значения при заданном объеме ячейки при $T = p = 0$; V_{sr} параметры не содержит.

Короткодействующее отталкивание $V_{sr}(r)$ в (1) с ростом сжатия становится определяющим при исследовании атомных свойств сжатых кристаллов. Важно поэтому $V_{sr}(r)$ рассчитать как можно точнее. В [7] потенциал $V_{sr}(r)$ был получен из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей с использованием кластерного разложения Абаренкова–Антоновой [8].

3. Результаты и обсуждения

Представим результаты расчетов фононных частот КИГ при $p \neq 0$ в гармоническом приближении в различных моделях. Здесь самая простая модель М2 – приближение ближайших соседей ($E = F = 0$) без учета неадиабатических вкладов ($g = h = 0$); V_{sr} в (1) вычислено в приближении S^2 ; в М3 добавлены вторые соседи, М3а – 1 + 2 соседи + неадиабатические вклады $V_{sr} \sim S^2$; М4 – приближение ближайших соседей ($E = F = g = h = 0$), но V_{sr} содержит члены всех высших порядков по S ($V_{sr} \sim S^n$); в М5 добавлены вторые соседи и неадиабатические слагаемые, $V_{sr} \sim S^n$. При малых \mathbf{k} существенную роль играют вторые соседи, вклады от которых в точке X отсутствуют. Эффекты электрон-фононного взаимодействия (неадиабатики) и учета всего ряда по S в V_{sr} заметны при всех \mathbf{k} . Пересечение фононных кривых в моделях М4 и М5 означает, что конкурирующие вклады от вторых соседей и от электрон-фононного взаимодействия сравнялись. С ростом сжатия это происходит при все меньших \mathbf{k} [9].

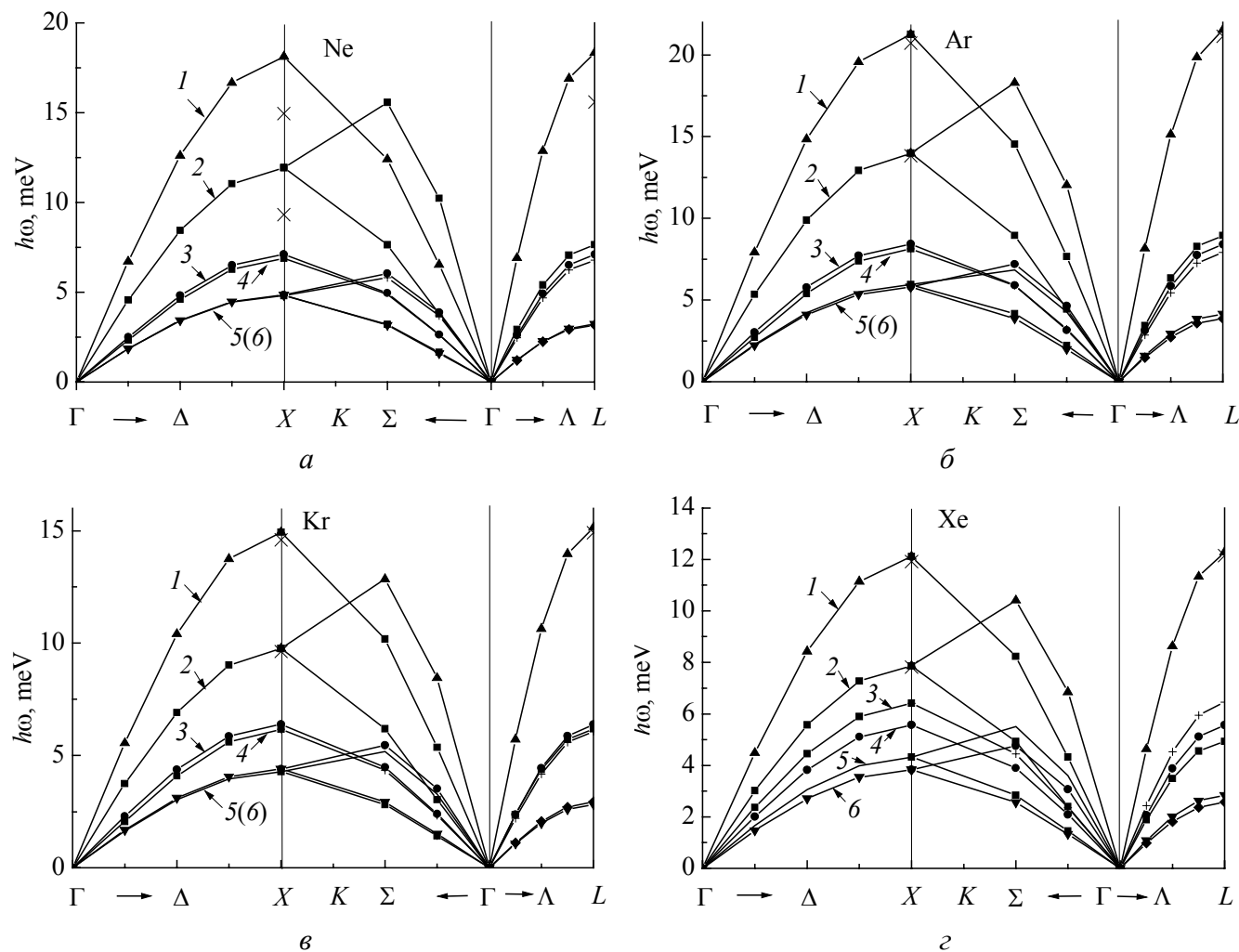


Рис. Фононные дисперсионные кривые для Ne (а), Ar (б), Kr (в), Xe (г) в симметричных направлениях волнового вектора \mathbf{k} : 1, 2 – продольная и поперечная ветви, рассчитанные в модели М2 при $\Delta V/V_0 = 0.3$; 3, 5 – то же, при $\Delta V/V_0 = 0$; 4, 6 – эксперимент. Для ω_T (линия 5) при $p = 0$ расчет совпадает с экспериментом в кристаллах ряда Ne–Kr; \times – значения ω_L и ω_T в точках X и L при $\Delta V/V_0 = 0.3$, рассчитанные в моделях с учетом электрон-фононного взаимодействия (М5 – для Ne, М3а – для Ar–Xe)

На рисунке схематически изображены фононные дисперсионные кривые для ряда Ne–Xe при $\Delta V/V_0 = 0$ и 0.3. Не подробно обсуждался в [9]. Двойные линии при $p = 0$ появляются из-за того, что расчеты в модели К.Б. Толпыго (М1) с определенными из эксперимента параметрами и с вычисленными нами близки в случае Ne, Ar, Kr.

4. Заключение

В [10] авторы анализировали вклады трехчастичных кластеров в энергию связи, решеточную постоянную, модуль упругости ряда Ne–Xe при $p = 0$. Они пришли к выводу, что, хотя двухчастичные вклады доминируют в энергии связи во всех случаях, влияние трехчастичных вкладов не является пренебрежимо малым и для Xe достигает примерно 7% энергии связи, для Ne – всего ~ 3%. В [11] нами был оценен вклад трехчастичного $V_{sr}^{(3)} \sim S^2$ как 0.1 от $V_{sr} \sim S^2$. Анализ, проведенный в [12], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при $p \leq 8$ GPa подтверждает центральный характер сил в КИГ, а следовательно, и возможность использовать потенциал (1) для описания атомных свойств КИГ при $p \neq 0$.

Нужно отметить, что фононные частоты – очень чувствительная характеристика кристалла (в отличие от макросвойств, являющихся интегральной функцией от ω), которая позволила выявить роль членов высших порядков по S в V_{sr} даже при небольших сжатиях более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne.

Интересно также, что благодаря описанной выше компенсации вкладов от эффектов неадиабатики и вторых соседей можно сделать вывод, что нет смысла в дальнейшем усложнять расчеты, поскольку самая простая модель ближе всего к самой сложной.

Расчет зонных частот для всего ряда КИГ позволил определить важность различных взаимодействий в этом ряду. Ne, являясь типичным представителем Low-Z materials, выпадает из данного ряда. В нем помимо квантовых эффектов, проявляющихся при $T = p = 0$, интересны эффекты, проявляющиеся при больших давлениях, а именно: наиболее заметны неадиабатические эффекты и вклад членов высших порядков по S в V_{sr} . Для остальных кристаллов ряда Ar–Xe можно ограничиться $V_{sr} \sim S^2$. Вклад от электрон-фононного взаимодействия в частоты также уменьшается в этом ряду.

К сожалению, в настоящее время только начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [13,14], поэтому провести сравнение с экспериментом пока невозможно.

1. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **20**, 467 (1950).
2. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
3. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
4. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).
5. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
6. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
7. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).

8. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, в кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
9. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
10. K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
11. К.Б. Толтыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
12. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТТ **46**, 245 (2004).
13. M. Krisch, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
14. F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J-P. Rueff, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko

PHONON DISPERSION OF COMPRESSED FCC-PHASE INERT GAS CRYSTALS

Phonon frequencies of the Ne–Xe series crystals are calculated for $p \neq 0$ beyond the framework of adiabatic approximation. The concept of controlling parameters, such as the electron wave function overlap integrals helps in approximate calculation of contributions from the electron-ion interaction to phonon frequencies for low pressures (compression $\Delta V/V_0 \leq 0.4$). Studies of the role of different interactions have shown that values of phonon frequencies calculated within the simplest (with first neighbours taken into account) and most complex (nearest neighbours + next nearest neighbours + non-adiabatics, $V_{sr} \sim S^n$) models are close to each other for all crystals of the Ne–Xe series. Difference in the models is the most noticeable at the Brillouin zone boundary.

Fig. Phonon dispersion curves for Ne (*a*), Ar (*b*), Kr (*c*), Xe (*d*) in symmetric directions of the wave vector \mathbf{k} : 1, 2 – longitudinal and transverse branches calculated within the model M2 for $\Delta V/V_0 = 0.3$; 3, 5 – the same for $\Delta V/V_0 = 0$; 4, 6 – experiment. In the case of ω_T (line 5) for $p = 0$ the calculation coincides with the experiment (crystals Ne–Kr); values of ω_L and ω_T at points *X* and *L* for $\Delta V/V_0 = 0.3$ calculated within the models with the electron-phonon interaction taken into account (M5 for Ne, M3a – for Ar–Xe)

PACS: 78.20.-e

В.В. Румянцев, С.А. Федоров

ИНДУЦИРОВАННАЯ ВНЕШНИМ МЕХАНИЧЕСКИМ НАПРЯЖЕНИЕМ ГИРОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

Исследованы особенности характеристик нормальных электромагнитных волн в молекулярном кристалле, обусловленные внешним механическим напряжением. Расчет выполнен с учетом пространственной дисперсии для однородно-деформированного (внешним механическим напряжением) молекулярного кристалла. В рамках экситонной модели получено микроскопическое выражение для тензора диэлектрической проницаемости деформированной кристаллической среды, и с его помощью найдена вращательная способность молекулярного кристалла. В случае сдвиговых напряжений проведен детальный анализ дисперсии вращательной способности для систем с примитивной решеткой.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию связи кристаллической симметрии с высоким давлением и внешним механическим напряжением, изучается влияние последних на электрические и оптические свойства кристаллов [1–3].

В работах, посвященных теоретическому изучению гиротропных свойств (эффектов пространственной дисперсии) молекулярных кристаллов (см., напр., [4–12]), важное место уделено развитию микроскопического описания гиротропии, выявлению различных ее механизмов, анализу их связи с микропараметрами среды и частотной дисперсии. Последнее позволяет использовать явление гиротропии в качестве тонкого экспериментального метода изучения структурных особенностей кристаллических сред. Особый интерес в связи с этим представляют кристаллы определенных классов симметрии, для которых отдельные из эффектов пространственной дисперсии возможны лишь при наличии внешних полей или механических напряжений (индуцированная гиротропия) [13]. Прежде всего это относится к оптической активности, которая отсутствует в кристаллах симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d . В ряде случаев гиротропия как чувствительный индикатор внешних воз-

действий является единственно возможным способом определения целого ряда стерео- и кристаллохимических параметров рассматриваемых кристаллов [5]. Поэтому наряду с [4–12] значительный интерес представляет микроскопическое рассмотрение всевозможных оптических эффектов в молекулярных системах, подверженных внешним механическим воздействиям.

Как известно, микроскопическое описание зависимости характеристик нормальных электромагнитных волн в кристалле от величины внешних воздействий требует решения вопросов, связанных с перестройкой энергетического спектра рассматриваемой среды и последующим расчетом оптических материальных тензоров, определяющих указанные характеристики. В настоящей работе эти задачи решены для молекулярных кристаллов, однородно-деформированных внешними механическими напряжениями. В рамках экситонной модели получено микроскопическое выражение для поперечного тензора диэлектрической проницаемости. С помощью последнего найдена важная в теории гиротропии количественная характеристика – вращательная способность $\rho(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ кристалла с произвольным числом подрешеток (здесь $\hat{\epsilon}$ – тензор деформаций, ω – частота света, $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$, \mathbf{k} – волновой вектор). Полученные в работе результаты позволили провести детальный анализ частотной дисперсии вращательной способности молекулярных кристаллических систем с примитивной решеткой для однородной деформации кристалла, вызванной сдвиговыми напряжениями.

Вращательная способность однородно-деформированных молекулярных кристаллов

При известном характере деформаций гамильтониан молекулярных кристаллов (как следует из [4,14]) имеет вид

$$\hat{H}(\hat{\epsilon}) = \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hat{H}_{\mathbf{n}\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon}), \quad (1)$$

где \mathbf{n} , \mathbf{m} – целочисленные векторы решетки; α , β – номера подрешеток; $H_{\mathbf{n}\alpha}$ – гамильтониан изолированной молекулы $\mathbf{n}\alpha$; $V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon})$ – зависящий от тензора деформаций $\hat{\epsilon}$ оператор кулоновского взаимодействия молекул $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$ (явный вид $V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\epsilon})$ в диполь-дипольном приближении приведен в приложении [14]); штрих в знаке суммы означает, что в ней отсутствует слагаемое с номером $\mathbf{n}\alpha$, равным $\mathbf{m}\beta$. Очевидно, что для однородно-деформированных систем симметрия гамильтониана $\hat{H}(\hat{\epsilon})$ описывается пространственной группой $G(\hat{\epsilon})$, состав которой полностью определяется упругими свойствами кристалла, приложенными внешними силами и соответствующим кристаллическим классом. Нахождение $G(\hat{\epsilon})$ в каждом конкретном случае представляет собой самостоятельную задачу и осуществляется с использованием симметричных схем подчинения, приведенных в [15].

Микроскопический расчет оптических характеристик, отвечающих экситонной области спектра, предполагает известным явный вид соответствующего гамильтониана $\hat{H}^{(ex)}(\varepsilon)$. Для молекулярных кристаллов выделение $\hat{H}^{(ex)}(\varepsilon)$ из (1) удобно осуществить, используя поэтапный метод приближенного вторичного квантования [16]. Согласно последнему, необходимые для выполнения указанной процедуры волновые функции $\varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon)$ молекул в кристаллическом поле удовлетворяют системе самосогласованных интегродифференциальных уравнений, вытекающей из решения соответствующей вариационной задачи. Легко показать (пользуясь результатами [8,10,11]), что в рассматриваемом случае вышеназванная система уравнений и экситонный гамильтониан имеют вид соответственно:

$$\left[\hat{H}_{n\alpha} + \hat{W}_{n\alpha}(\varepsilon) \right] \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon) = \varepsilon_{f\alpha}(\varepsilon) \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon), \quad (2)$$

где $\hat{W}_{n\alpha}(\varepsilon) = \sum_{m\beta} \left\langle \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \left| \hat{V}_{n\alpha m\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \right\rangle$ и

$$\begin{aligned} H^{(ex)}(\varepsilon) &= \sum_{n\alpha f} E_{f\alpha}(\varepsilon) B_{n\alpha f}^+ B_{n\alpha f} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha f, m\beta g} V_{n\alpha m\beta}^{fg}(\varepsilon) (B_{n\alpha f}^+ + B_{n\alpha f}) (B_{m\beta g}^+ + B_{m\beta g}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} H^{(ex)}(\varepsilon, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (3)$$

Причем $V_{n\alpha m\beta}^{fg}(\varepsilon) = \left\langle \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon) \varphi_{m\beta}^0(\varepsilon) \left| \hat{V}_{n\alpha m\beta}(\varepsilon) \right| \varphi_{n\alpha}^0(\varepsilon) \varphi_{m\beta}^g(\varepsilon) \right\rangle$, $E_{f\alpha}(\varepsilon) = \varepsilon_{f\alpha}(\varepsilon) - \varepsilon_{0\alpha}(\varepsilon)$, $B_{n\alpha f}^+$, $B_{n\alpha f}$ – Бозе-операторы рождения и уничтожения молекулярных возбуждений.

Гамильтониан (3) определяет состояния кулоновских экситонов, необходимые для вычисления поперечного тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$, а с его помощью и всех основных оптических характеристик, включая искомую вращательную способность деформированной среды. Так как $H^{(ex)}(\varepsilon \neq 0)$ и $H^{(ex)}(\varepsilon = 0)$ по форме совпадают (в силу сохранения трансляционной инвариантности кристалла при однородных деформациях), то тензор $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$ можно найти с помощью формул (3), (5)–(7) работы [8] путем замены: $\varphi_{n\alpha}^f \rightarrow \varphi_{n\alpha}^f(\varepsilon)$, $\varepsilon_{n\alpha}^f \rightarrow \varepsilon_{n\alpha}^f(\varepsilon)$, $v_0 \rightarrow v_0(1 + Sp\varepsilon)$, где v_0 – объем элементарной ячейки свободного кристалла. В результате выполнения этой простой процедуры для зависящей от \mathbf{k} части $\hat{\chi}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega)$ и $\rho(\varepsilon, \mathbf{s}, \omega) = -\frac{i\omega^2}{4c^2} \left[\partial \chi_{il}^\perp(\varepsilon, \mathbf{k}, \omega) / \partial |\mathbf{k}| \right]_{|\mathbf{k}|=0} e_{ilt} S^t$ (по дважды повторяющимся декартовым индексам подразумевается суммирование, e_{ilt} – полностью антисимметричный единичный тензор) соответственно получим

$$\Delta\chi_{il}^{\perp}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}, \omega) = \frac{8\pi}{v(1+Sp\hat{\varepsilon})\omega^2} \sum_{\mu} \frac{E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | I^i(-\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) | I^l(\mathbf{k}) | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) - \hbar^2 \omega^2}, \quad (4)$$

$$\rho(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) = \frac{-2\pi i \omega^2 e_{ilt} S^t}{c^2 v_0 (1+Sp\hat{\varepsilon})} \left\{ 2\hbar \sum_{\mu} \frac{\langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\mathbf{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{s}\mu}(\hat{\varepsilon}) | S^j Q^{jl} | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle}{E_{\mu}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{E_{\mu_1}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) E_{\mu_2}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) \langle \psi_0(\hat{\varepsilon}) | P^i | \psi_{\mathbf{s}\mu_1}(\hat{\varepsilon}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{s}\mu_2}(\hat{\varepsilon}) | P^l | \psi_0(\hat{\varepsilon}) \rangle \left[i\partial H^{(ex)2}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) / \partial |\mathbf{k}| \right]_{|\mathbf{k}|=0}}{\left[E_{\mu_1}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2 \right] \left[E_{\mu_2}^2(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2 \right]} \right\}. \quad (5)$$

Здесь $I(\mathbf{k})$ и P – операторы соответственно плотности тока и дипольного момента кристалла. Волновая функция $\psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ и энергия экситона $E_{\mu}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$ удовлетворяют уравнению $\hat{H}^{(ex)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon}) = E_{\mu}(\mathbf{k}, \hat{\varepsilon}) \Psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ (в том случае, если симметрия $\hat{H}^{(ex)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$ описывается пространственной группой $G_{\mathbf{k}}(\hat{\varepsilon})$ с нулевым блоком, содержащим более одного элемента, то все $\psi_{\mathbf{k}\mu}(\hat{\varepsilon})$ являются базисными функциями неприводимых представлений соответствующей точечной группы). Смысл остальных обозначений в (4), (5) – тот же, что и в [8,9].

Из формул (2)–(5) следует, что в общем виде зависимость вращательной способности от $\hat{\varepsilon}$ не представима в аналитическом виде и формально вопрос о нахождении этой зависимости для произвольных деформаций может решаться в каждом конкретном случае с учетом специфики рассматриваемой системы с использованием наиболее подходящей аппроксимации (с подгонными параметрами) $V_{\alpha\mathbf{a}\mathbf{m}\beta}^{fg}(\hat{\varepsilon})$. В то же время очевидно, что при достаточно малых деформациях кристалла (какими являются упругие деформации, не приводящие к необратимым изменениям его структуры) вращательная способность с достаточно хорошей точностью может быть записана в линейном по $\hat{\varepsilon}$ приближении при использовании стандартных формул теории возмущений (см. приложение в [14]). В этом случае соответствующее (приближенное) микроскопическое выражение для $\rho(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega) \cong \rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega) + \rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ имеет универсальный вид для каждого класса кристаллических систем с одинаковым числом подрешеток. При этом $\rho^{(1)}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, как видно из (5), представляется суммой слагаемых, математическая структура каждого из которых отражает соответствующий механизм индуцированной гиротропии.

Из сказанного следует, что наиболее важный в экспериментальных исследованиях анализ частотной дисперсии вращательной способности сводится к анализу каждого из этих слагаемых и проще всего осуществляется

для систем с примитивной решеткой (для которых второе слагаемое в (5) равно нулю [9]). В последнем случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ записывается таким образом:

$$\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = -Sp\hat{\epsilon}\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega) + \rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \equiv \frac{\omega^2}{2c} s_i s_l g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega) \epsilon_{pt}. \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6) обусловлено изменением постоянных решетки при деформации кристалла, для оптически неактивных сред оно равно нулю при \mathbf{s} , направленном вдоль оптической оси. Функция $\rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ связана с разложением молекулярных характеристик по $\hat{\epsilon}$, она определяется в основном гиротропией молекул. Третье слагаемое в (6) обусловлено зависимостью от $\hat{\epsilon}$ экситонных характеристик – в модели ориентированного газа оно также равно нулю. Форма псевдотензора четвертого ранга $g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega)$ определяется группой $G_s(\hat{\epsilon} = 0)$. Микроскопические выражения для функций $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$, $\rho_M^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, $\rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ и $g_{ilpt}^\perp(\mathbf{s}, \omega)$ являются предметом следующей нашей работы. Более детальный анализ $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ требует конкретизации характера внешних воздействий, ниже такой анализ проведен для систем, подверженных сдвиговым напряжениям. В этом случае тензор деформации имеет вид $\epsilon_{il} = \sigma s_{ilrt}(p_r q_t + q_r p_t)$, где σ – напряжение, s_{ilpt} – тензор коэффициентов упругой податливости [13], \mathbf{p} , \mathbf{q} – единичные векторы, соответствующие касательным и нормальным напряжениям [13].

Дисперсия индуцированной гиротропии

Наибольший интерес в экспериментальных исследованиях индуцированной гиротропии представляет ее поведение вблизи экситонных резонансов. Из формул (5), (6) следует, что в данной области частот для произвольных (несимметричных) \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда отлична от нуля и всегда приближенно представима в виде линейной комбинации слагаемых Друде $\rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ и Ломмеля $\rho_L^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$, пропорциональных соответственно $[E_\mu^2(\mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-1}$ и $[E_\mu^2(\mathbf{s}) - \hbar^2 \omega^2]^{-2}$. Легко показать, что первый тип слагаемых (при указанных \mathbf{s}) обусловлен всеми тремя функциями, входящими в (6), в то время как второй тип возникает только из $\rho_C^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$. Для $\hat{H}^{(ex)}(\mathbf{s})$, обладающего определенной симметрией, выявление микроскопической структуры $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ требует теоретико-группового анализа входящих в (5) матричных элементов (при этом для определенных симметричных \mathbf{p} , \mathbf{q} указанная функция может обращаться в нуль). Очевидно, что наибольшую актуальность такой анализ имеет для тех кристаллических классов, симметрия которых допускает существование индуцированной (механическими напря-

жениями) оптической активности. Как показано в [5–7], такими классами являются классы симметрии C_{3v} , C_{4v} , C_{6v} , C_{3h} , D_{3h} , T_d . Ниже для каждой из перечисленных групп выявлены симметричные условия обращения в нуль функции $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$, детально изучено ее поведение вблизи экситонных резонансов. Отметим, что функция $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$ для указанных групп равна нулю не только при \mathbf{s} , направленных вдоль оптических осей, но, как показывает теоретико-групповой анализ, также и для всех других симметричных направлений. Отсюда следует, что вклад $\rho^{(0)}(\mathbf{s}, \omega)$ в слагаемые Друде для таких \mathbf{s} равен нулю, – это и учтено ниже.

1. Группа C_{3v} .

1.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ обращается в нуль при: 1) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и \mathbf{q} , лежащем в одной из плоскостей симметрии; 2) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и \mathbf{p} – в одной из плоскостей симметрии. Для всех других \mathbf{p} , \mathbf{q} : $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ – для вырожденных экситонных уровней и $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ – для энергий всех остальных типов симметрии. При этом вклад в $\rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ дают как $\rho_M^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$, так и $\rho_C^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

1.2. Вектор \mathbf{s} расположен в одной из плоскостей симметрии. Для таких \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и \mathbf{p} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$, а \mathbf{q} – в одной плоскости с \mathbf{s} . Для всех других \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ описывается лишь слагаемыми типа Друде.

1.3. Вектор \mathbf{s} перпендикулярен одной из трех плоскостей симметрии. При таком \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и $\mathbf{p} \perp \mathbf{s}$; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$ и $\mathbf{q} \perp \mathbf{s}$. Для остальных \mathbf{p} , \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

2. Группа C_{4v} .

2.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_4 четвертого порядка. При данном \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ для любых \mathbf{p} , \mathbf{q} . Во втором порядке по $\hat{\mathbf{e}}$ $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \neq 0$ в случае деформаций с произвольными \mathbf{p} , \mathbf{q} .

2.2. Вектор \mathbf{s} перпендикулярен оси четвертого порядка и лежит в одной из плоскостей симметрии. В этом случае рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_4$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_4$, \mathbf{q} – произвольном векторе. Для остальных \mathbf{p} и \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

2.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_4 . Для таких \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_4$ и \mathbf{p} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} ; 2) $\mathbf{p} \parallel C_4$ и \mathbf{q} , лежащем в рассматриваемой симметрии плоскости. В случае произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

3. Группа C_{6v}

3.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_6 шестого порядка. При таком \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{q} . Для других \mathbf{p} , \mathbf{q} в случае вырожденных экситонных состояний функция $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$, во всех остальных – $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

3.2. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и перпендикулярен C_6 . Функция $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_6$ и \mathbf{p} – произвольном векторе; 2) $\mathbf{p} \parallel C_6$ и произвольном \mathbf{q} . Для всех других \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

3.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_6 . Функция $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ для таких \mathbf{s} при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_6$ и \mathbf{p} , лежащем в рассматриваемой плоскости симметрии; 2) $\mathbf{p} \parallel C_6$ и \mathbf{q} , лежащем в той же плоскости, что и \mathbf{s} . В случае, если \mathbf{q} не параллелен C_6 $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда.

4. Группа C_{3h}

4.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае функция $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при \mathbf{p} и \mathbf{q} , лежащих в плоскости симметрии. Для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} : $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(2)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ – для дипольно-активных (комплексно-сопряженных) экситонных состояний, во всех остальных случаях $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

4.2. Вектор \mathbf{s} расположен в плоскости симметрии. Для таких \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при $\mathbf{p} \perp C_3$ и $\mathbf{q} \perp C_3$. В случае произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} поведение $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ аналогично рассмотренному в п. 4.1.

5. Группа D_{3h}

5.1. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль оси C_3 третьего порядка. В этом случае $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) \mathbf{q} , параллельном одной из осей второго порядка (C_2), и произвольных \mathbf{p} ; 2) \mathbf{p} , лежащем вдоль одной из осей C_2 и произвольных \mathbf{q} . Для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} в случае вырожденных экситонных состояний $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) + \rho_L^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ и $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$ – в любом другом случае.

5.2. Вектор \mathbf{s} направлен вдоль одной из осей C_2 второго порядка. Для данных \mathbf{s} рассматриваемая функция равна нулю при: 1) $\mathbf{q} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{p} ; 2) $\mathbf{p} \parallel \mathbf{s}$ и произвольном \mathbf{q} . При произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} всегда $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega)$.

5.3. Вектор \mathbf{s} лежит в одной из вертикальных плоскостей симметрии и не перпендикулярен C_3 . Для таких \mathbf{s} $\rho^{(1)}(\hat{\mathbf{e}}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) $\mathbf{q} \parallel C_3$ и \mathbf{p} , парал-

лельном соответствующей оси второго порядка; 2) $\mathbf{p} \parallel C_3$ и \mathbf{q} , лежащем в той же плоскости симметрии, что и \mathbf{s} . Во всех других случаях $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$ всегда.

5.4. Вектор \mathbf{s} лежит в горизонтальной плоскости симметрии и не совпадает с C_2 . Для этих \mathbf{s} функция $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$ при: 1) \mathbf{q} , параллельном одной из осей второго порядка, и $\mathbf{p} \perp C_3$; 2) \mathbf{p} , совпадающем с одной из осей второго порядка, и $\mathbf{q} \perp C_3$. В произвольных случаях всегда $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) \approx \rho_D^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega)$.

6. Группа T_d .

Для любых \mathbf{s} и \mathbf{p} , \mathbf{q} $\rho^{(1)}(\hat{\epsilon}, \mathbf{s}, \omega) = 0$. Во втором порядке по $\hat{\epsilon}$ вращательная способность отлична от нуля для произвольных \mathbf{p} , \mathbf{q} .

Заключение

В работе представлен микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов, индуцированной сдвиговыми напряжениями. Очевидно, что использованная выше модель экситонов Френкеля для микроскопического описания индуцированной гиротропии применима не только для собственно молекулярных кристаллов (в частности, простейших криокристаллов: твердого водорода, ГПУ-фазы Ar, Kr, Ne и пр. [17]), а также для кристаллов с валентными связями (алмазоподобных структур с симметрией T_d), допускающих для описания электронных возбуждений в них использование квази-молекулярной модели [18]. Кристаллы с рассмотренной симметрией в отсутствии внешних воздействий оптически неактивны. Для других типов однородной деформации тензор $\hat{\epsilon}$ имеет отличный от приведенного в работе вид и, следовательно, характер частотной дисперсии вращательной способности отличается от рассмотренного случая. Тем не менее разработанная методика позволяет осуществить микроскопический анализ гиротропии молекулярных кристаллов в экситонной области спектра также для случая всестороннего сжатия и одноосной деформации [14]. Способ экспериментальной проверки слагаемых Друде и Ломмеля описан в работе [9]. В поиске подходов экспериментального изучения индуцированной однородной деформацией оптической активности кристаллов полезной является также работа [19].

Отметим, что кроме микроскопического подхода, развиваемого в данной работе для молекулярных кристаллов, в настоящее время существует и другой [20], основанный на методе эффективного гамильтониана. В монографии [20] рассмотрены вопросы теории электронных явлений в кристаллах, искаженных слабонеоднородной деформацией. В ней представлены результаты изучения общих свойств соответствующего эффективного гамильтониана и частные задачи об энергетическом спектре и динамике электронов в деформированном кристалле, исследованы экранировка деформационного потенциала электронами проводимости в металлах и полупроводниках, а также кинетические явления в деформированных проводниках и сверхпроводниках.

1. *M. Hebbache, M. Zemzemi*, Phys. Rev. **B70**, 224107 (2004).
2. *Jian Sun, Hui-Tian Wang, Julong He et al.*, Phys. Rev. **B71**, 125132 (2005).
3. *D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjón*, Phys. Rev. **B71**, 125206 (2005).
4. *В.М. Агранович*, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
5. *В.А. Кизель, В.И. Бурков*, Гиротропия кристаллов, Наука, Москва (1980).
6. *G.S. Ranganath, S. Ramaseshan*, Proc. Indian Acad. Sci. **A70**, № 6, 275 (1969).
7. *H.V. Thapliyal, E.K. Stefanakos*, J. Phys. **C9**, 857 (1976).
8. *Л.Н. Овандер, Н.С. Тю, С.А. Федоров*, УФЖ **28**, 1476 (1983).
9. *Л.Н. Овандер, Н.С. Тю, С.А. Федоров*, УФЖ **28**, 1674 (1983).
10. *С.А. Федоров*, Кристаллография **42**, 206 (1997).
11. *С.А. Федоров*, Опт. и спектр. **85**, 790 (1998).
12. *Ю.Г. Паишевич, С.А. Федоров*, Опт. и спектр. **88**, 499 (2000).
13. *Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская*, Основы кристаллофизики, Наука, Москва (1972).
14. *С.А. Федоров, В.В. Румянцев*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки № 1, 241 (2003).
15. *Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус*, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, Наука, Москва (1972).
16. *Н.Н. Боголюбов*, Избранные труды в трех томах, Наукова думка, Киев (1970).
17. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Приходько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
18. *К.Б. Толпыго*, ФТТ **17**, 1769 (1975).
19. *Л.Е. Соловьев, М.О. Чайка*, ФТТ **22**, 970 (1980).
20. *И.М. Дубровский*, Теория электронных явлений в деформированных кристаллах, РИО ИМФ, Киев (1999).

V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov

MOLECULAR CRYSTAL GYROTROPY INDUCED BY EXTERNAL MECHANICAL STRESS

Features of characteristics of normal electromagnetic waves in the molecular crystal caused by an external mechanical stress are investigated. Calculation is executed in view of a spatial dispersion for a homogeneously deformed (an external mechanical stress) molecular crystal. The problems connected to energy spectrum transformation of homogeneously deformed molecular crystal, and also with calculations (with the help of corresponding quantum-mechanical states) of optical material tensors, determining characteristics of normal electromagnetic waves are solved. Thus, basically the problem on the presence of dependence of the crystal characteristics on value of the external influence is solved for the case of shear strain. Within the exciton model a microscopic expression for dielectric permeability tensor of the deformed crystal is received and with its help the rotational ability of the crystal with any number of sublattices is found.

PACS: 71.30.+h, 75.30.Kz, 75.60.Ej, 75.50.Dd

В.Д. Дорошев, В.А. Бородин, Ю.Г. Пашкевич, В.И. Каменев,
А.С. Мазур, Т.Н. Тарасенко

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Проведено экспериментальное изучение поведения проводимости и магнитной восприимчивости поликристаллических образцов упорядоченного кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ в окрестности фазовых переходов металл–изолятор ($T_{\text{MI}} \approx 355 \text{ K}$) и парамагнетик–ферромагнетик ($T_{\text{C}} = 275 \text{ K}$) при нормальном и высоком (до 1.6 GPa) давлениях. Показано, что переход I рода при T_{MI} происходит с широким температурным гистерезисом, обусловленным сверхмедленной термической релаксацией проводимости со значением характеристической постоянной времени $\tau > 10^4 \text{ s}$. Фазовый переход при T_{C} характеризуется узким пиком начальной магнитной восприимчивости, что косвенно указывает на возможность реализации скошенной магнитной структуры, а также обнаруживает медленнорелаксирующую аномалию ($\tau \approx 10^3 \text{ s}$), которая возникает только при понижении температуры. Исследования при высоких гидростатических давлениях показали, что температура T_{MI} растет с повышением давления с небольшим барическим коэффициентом $dT_{\text{MI}}/dP \approx 10 \text{ K/GPa}$, чем исследованный упорядоченный кобальтит сильно отличается от неупорядоченных допированных кобальтитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ со значениями $dT_{\text{MI}}/dP \approx 70 \text{ K/GPa}$. Температура T_{C} характеризуется еще более слабой зависимостью от давления: $dT_{\text{C}}/dP = 2.1 \text{ K/GPa}$.

Интерес к изучению недавно синтезированных кислородно-дефицитных редкоземельных кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (здесь R – лантаноид или иттрий, $0 \leq \delta \leq 1$) возник ввиду того, что в них реализуется ряд весьма существенных особенностей, таких как зарядовое и орбитальное упорядочение, спонтанные фазовые превращения металл–изолятор, парамагнетик–ферромагнетик, ферромагнетик–антиферромагнетик, структурные фазовые переходы, изменения спинового состояния ионов кобальта, а также магнитные переходы, индуцируемые внешним магнитным полем. С точки зрения изучения фазовых переходов наиболее интересны соединения с $\delta = 0.5$, в которых все ионы кобальта одной валентности Co^{3+} , т.е. отсутствуют зарядовое разупорядочение и фазовая сепарация. При этом с уменьшением температуры реализуется

следующая хорошо установленная последовательность фазовых превращений: переход металл–изолятор (полупроводник) при $T_{MI} \approx 340\text{--}360\text{ К}$, магнитное упорядочение ионов кобальта со спонтанным моментом при $T_C \approx 280\text{--}300\text{ К}$ и последующий переход в антиферромагнитное состояние при $T_{AF} \approx 220\text{--}260\text{ К}$, а также происходят переходы, обусловленные изменениями спинового состояния ионов Co^{3+} .

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению некоторых особенностей фазовых превращений при T_{MI} и T_C в поликристаллических образцах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при нормальном и высоком гидростатических давлениях. Это соединение было выбрано по той причине, что при синтезе на воздухе согласно [1–4] реализуется кислородный индекс, близкий к стехиометрическому значению 0.5, а именно $\delta = 0.53\text{--}0.54$. Кроме того, существует значительное число подробных исследований структурных, магнитных и транспортных свойств [2–9].

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ кристаллизуется в перовскитоподобной $Pnmm$ орторомбической пространственной группе с удвоением перовскитной ячейки вдоль b - и c -осей (см., напр., [2]). В такой структуре вдоль c -оси чередуются слои $[\text{BaO}]$, $[\text{CoO}_2]$, $[\text{GdO}_{0.5}]$, $[\text{CoO}_2]$ и т.д., причем упорядочение кислородных вакансий вдоль a -осей внутри $\text{GdO}_{0.5}$ -слоев приводит к чередующимся цепочкам $\text{Co}\text{--}\text{O}_6$ -октаэдров и $\text{Co}\text{--}\text{O}_5$ -пирамид вдоль a -направлений в CoO_2 -слоях.

Поликристаллические образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии смешением порошкообразных окислов Gd_2O_3 , Co_3O_4 и карбоната BaCO_3 высокой степени чистоты в стехиометрическом соотношении. Шихта была подвергнута предварительному обжигу при 1000°C в течение 8 h с целью декарбонизации. После первого обжига образцы подвергались окончательному обжигу при 1150°C в течение 30 h на воздухе. Для получения упорядоченной структуры охлаждение образцов производилось программно со скоростью 100°C/h .

Рентгеноструктурный анализ был выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-3. Посторонние фазы не были обнаружены. Содержание кислорода не определялось, но, основываясь на хорошей повторяемости значений δ в работах [1–4], мы считаем, что полученные образцы имели формулу $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$.

Исследование фазового перехода металл–диэлектрик

К настоящему моменту причина фазового перехода металл–изолятор в соединениях $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ установлена достаточно надежно [3]. Многочисленные согласующиеся магнитные измерения восприимчивости в парамагнитной области свидетельствуют о переходе ионов Co^{3+} из высокоспинового состояния при $T > T_{MI}$ к низкоспиновому при $T < T_{MI}$ в одной из двух координат. Хорошо установлено, что энергетические уровни Co^{3+} в низкоспиновом основном состоянии $(t_{2g}^6 e_g^0, S = 0)$, состоянии с промежуточным спи-

ном $(t_{2g}^5 e_g^1, S = 1)$ и высокоспиновом состоянии $(t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$ в оксидах почти вырождены. Следовательно, конкуренция между энергией взаимодействия с кристаллическим полем и энергией внутриатомного обмена может приводить к переходам между этими состояниями в результате термического расширения (сжатия) решетки. Авторы [3] предложили следующий сценарий фазового превращения металл–изолятор:

1. При $T > T_{\text{MI}}$ октаэдрические ионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, но с понижением температуры происходит переход в низкоспиновое состояние. Поскольку ионный радиус Co^{3+} в низкоспиновом состоянии (0.545 Å в системе Шеннона) гораздо меньше ионного радиуса в высокоспиновом состоянии (0.610 Å), то происходит «самостабилизация» перехода, вследствие чего он протекает лавинообразно (switch по терминологии авторов [3]). При этом скачком уменьшаются как средние расстояния Co–O, так и объем октаэдров и элементарной ячейки кристалла.

2. Ионы Co^{3+} в пирамидах остаются в состоянии с промежуточным спином как до, так и после перехода.

3. Проводимость в металлической фазе увеличивается вследствие эффекта «самодопирования», заключающегося в переносе электронов из O $2p$ -зоны в Co $3d$ -зону.

В этой модели температурный гистерезис перехода может быть оценен как

$$\Delta T = T_{\text{lab}}^{\text{I}} - T_{\text{lab}}^{\text{M}} = \frac{1}{\alpha^V} \frac{\Delta V_{\text{MI}}}{V_{\text{MI}}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$ и $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$ – температуры потери устойчивости соответственно металлической и диэлектрической фаз; $\Delta V_{\text{MI}}/V_{\text{MI}}$ – относительное изменение объема элементарной ячейки; α^V – коэффициент объемного расширения.

Структурные данные работ [3,10] позволяют произвести оценки ожидаемых значений гистерезиса $\Delta T \approx 50\text{--}65$ К. Естественно, в реальном кристалле гистерезис сгладится, но температурное размытие перехода должно даже превышать оцененное значение ΔT .

В большинстве исследований [7,8] удельное сопротивление изменяется на порядок величины от $\rho \approx 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ в металлической фазе до $\rho \approx 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$ в диэлектрической (полупроводниковой) фазе в интервале 10–20 К, а температурный гистерезис не превышает значения 10 К. Такое существенное отличие литературных данных от оцененного значения $\Delta T \approx 50\text{--}65$ К послужило стимулом проведения тщательных измерений проводимости синтезированных образцов вблизи T_{MI} четырехзондовым методом, которые привели к неожиданным результатам.

Измерения $\rho(T)$ в замкнутом цикле в интервале температур 290–420 К показали, что при скорости изменения температуры 2 К/min наблюдаемое размытие перехода совпадает с известными данными работ [7,8], а гистерезис не превышает 3 К. Однако при уменьшении скорости изменения температуры

происходит значительное изменение формы петли. При скорости 0.5 K/min гистерезисные явления наблюдаются в широком интервале температур 320–390 К, причем ширина петли значительно увеличивается до ~ 10 К. Этот интервал достаточно хорошо согласуется с вышеприведенной оценкой, полученной на основании данных структурных исследований. Кроме того, было обнаружено, что на необратимость зависимости $\rho(T)$ влияет также термическая предыстория образца.

Эти опыты показывают, что в поликристаллических образцах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ мы столкнулись со сложной кинетикой фазового перехода первого рода металл–изолятор, характеризующейся как быстрой, так и сверхмедленной термической релаксацией проводимости. Для прямой регистрации медленной термической релаксации проводимости были проведены такие исследования. Образец быстро (в течение нескольких минут) нагревался от комнатной до заданной фиксированной температуры в диапазоне 310–420 К, затем температура стабилизировалась, и после достижения термического равновесия и завершения соответствующего быстрого процесса изменения проводимости регистрировалось медленное изменение электросопротивления образца в функции времени.

Оказалось, что при выборе фиксированной температуры в низкотемпературном участке петли гистерезиса (диапазон 310–340 К) изменения удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho$ за время измерений ~ 5 h малы и не превышают 1–2%. Также малы эти изменения и в металлической фазе, например не более 3% при $T = 410$ К. Но в промежуточной области температур (350–370 К), как это видно из данных рис. 1, происходит существенный рост сопротивления во времени, который удовлетворительно описывается экспоненциальными зависимостями вида

$$\Delta\rho(t)/\rho = [\Delta\rho(\infty)/\rho][1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2)$$

с характеристическими временами релаксации $\tau \sim 10^4$ s.

Эти данные свидетельствуют, что даже при минимальной скорости изменения температуры 0.5 K/min петля гистерезиса не может считаться статической. На рис. 2 сплошными линиями изображена петля гистерезиса, отвечающая скорости изменения температуры 0.5 K/min, а кружками – значения $\rho(\infty)$, полученные экстраполяцией зависимости (2) к $t \rightarrow \infty$. Полученная «статическая» петля (штриховая линия) имеет более резко выраженные особенности при $T \approx 305$ и 395 К, которые могут приблизительно считаться температурами потери устойчивости $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$ и $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$ металлической и диэлектрической фаз. Гистерезисные явления в статическом пределе наблюдаются в широком интервале температур $\Delta T = T_{\text{lab}}^{\text{I}} - T_{\text{lab}}^{\text{M}} \approx 90$ К, подтверждающем вышеприведенную оценку ΔT на основании измерений скачка объема. Середина петли гистерезиса отвечает температуре перехода металл–изолятор $T_{\text{MI}} \approx 355$ К.

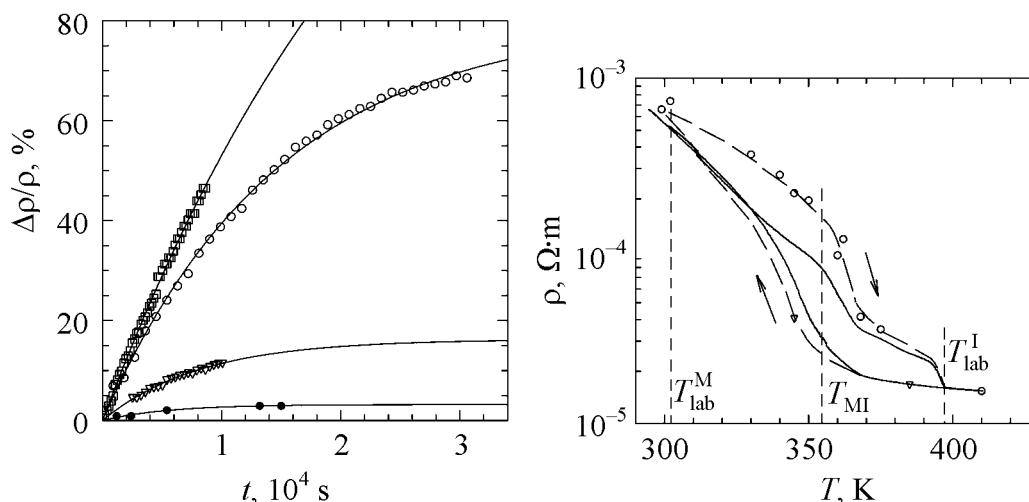


Рис. 1. Относительные изменения удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho$ образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ в функции времени в изотермических условиях: линии – аппроксимация экспоненциальными зависимостями $\Delta\rho(T)/\rho \sim [1 - \exp(-t/\tau)]$; точки – экспериментальные данные для ветви нагрева: \square – $T = 360$ K, $\tau = 2.6 \cdot 10^4$ s; \circ – $T = 350$ K, $\tau = 1.5 \cdot 10^4$ s; ∇ – $T = 368$ K, $\tau = 0.83 \cdot 10^4$ s; \bullet – $T = 410$ K, $\tau = 0.68 \cdot 10^4$ s

Рис. 2. Форма петли гистерезиса $\rho(T)$ при фазовом переходе металл–изолятор в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$: сплошная линия – динамическая петля при скорости изменения температуры 0.5 K/min, точки – экстраполированные значения удельного сопротивления $\rho(\infty)$ по экспоненциальной зависимости (1), принятые в качестве статических данных. $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$ и $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$ – температуры потери устойчивости металлической и диэлектрической фаз соответственно, T_{MI} – температура фазового перехода

Возможные причины существования сверхмедленной релаксации проводимости в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ подробно обсуждены нами в работе [11]. Рассматривался ряд возможных диффузионных процессов, явление твердотельной электромиграции кислорода и др., но был сделан вывод, что наиболее вероятными являются два процесса – упорядочение/разупорядочение ионов кислорода в слоях $\text{GdO}_{0.5}$ и процессы зародышеобразования, приводящие к распаду на сосуществующие фазы при переходе I рода металл–изолятор.

Влияние высокого давления до 1.6 GPa на переход металл–изолятор исследовали в гидростатических условиях. Использовали контейнер типа цилиндр–поршень, величину давления измеряли манганиновым манометром. Измерения ρ проводили в процессе повышения температуры в интервале 300–420 K с малой скоростью 0.5 K/min и выдержкой между циклами 24 h. Ветвь охлаждения не регистрировалась ввиду того, что особенность при температуре $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$ размыта и изменения температуры $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$ при сжатии не могут быть измерены надежно. Поскольку в присутствии большого гистерезиса зависимости $\rho(T)$ температура перехода T_{MI} носит условный характер, изменения ее под давлением также не могут быть определены достоверно. Только хорошо выраженный излом зависимости $\rho(T)$ при $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$ позволяет провес-

ти достаточно надежные измерения барического коэффициента dT_{lab}^I/dP . Видно (рис. 3), что сжатие вызывает уменьшение сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах. К сожалению, мы не можем достоверно определить, вызвано ли это уменьшение главным образом объемными эффектами или контактными явлениями на границах кристаллитов. С ростом давления температура T_{lab}^I изменяется с барическим коэффициентом $dT_{\text{lab}}^I/dP = 10 \pm 1$ K/GPa. Рост этой температуры при сжатии качественно соответствует обсуждаемой простой объемной схеме перехода металл–изолятор, индуцируемого переходом высокий спин–низкий спин.

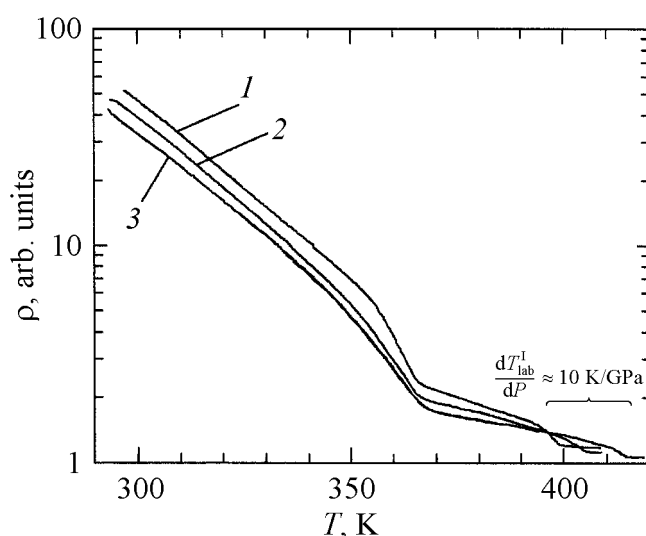


Рис. 3. Влияние высокого гидростатического давления на поведение удельного сопротивления образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ вблизи T_{MI} : 1 – $P = 0$; 2 – 0.73 GPa; 3 – 1.55 GPa. Приведенные температурные зависимости отвечают ветви нагрева. Скорость повышения температуры 0.5 K/min

Можно оценить ожидаемые барические коэффициенты в этой модели как $dT_{\text{lab}}^M/dP \approx dT_{\text{lab}}^I/dP \approx \beta_T / \alpha^V$, где β_T – коэффициент объемной сжимаемости. Нам не известна величина β_T исследуемого соединения, но для оценки можно использовать значение $\beta_T \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ для родственного кобальтита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ [12]. Оцененное значение dT_{lab}^I/dP составляет 100–150 K/GPa, что на порядок величины выше наблюдаемого значения. Из этого несоответствия следует вывод, что объемная схема, удовлетворительно предсказывающая температурный гистерезис перехода металл–изолятор, неадекватно оценивает влияние гидростатического сжатия на саму температуру перехода. По-видимому, в данном случае из-за анизотропии сжимаемости происходит дополнительная анизотропная деформация сильно искаженного октаэдра в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

Следовательно, переход металл–изолятор обусловлен не только объемными эффектами – скачком объема октаэдра и элементарной ячейки, но и изменением деталей геометрии связей Co–O в октаэдре. Например, различие температурной трансформации длин связей в октаэдре при T_{MI} наглядно демонстрирует структурные исследования [10]: скачки длин связей отличаются не только по величине, но и по знаку, приводя в результате к аномально-

му по знаку скачку объема элементарной ячейки, например в сравнении с соединениями на основе LaCoO_3 .

В то же время авторы работы [12], исследуя допированные соединения $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, нашли высокие значения $dT_{\text{MI}}/dP \approx 70 \text{ K/GPa}$ и обнаружили существенную зависимость T_{MI} в основном от объема элементарной ячейки (объема октаэдра). Сильное влияние высокого давления на температуру фазового перехода при $T \approx 100 \text{ K}$ в LaCoO_3 было найдено также авторами работы [13]. Мы считаем, что большое различие поведения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ и соединений на основе RCoO_3 обусловлено разными переходами между спиновыми состояниями ионов кобальта: низкий спин–высокий спин в первом случае и низкий спин–промежуточный спин во втором случае. Это сравнение подтверждает очень сильную зависимость от объема при сжатии энергии состояния с промежуточным спином [13].

Исследование фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик

Фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик изучался без наложения постоянного магнитного поля путем регистрации начальной магнитной восприимчивости χ' в слабом переменном поле с амплитудой $h_{ac} \approx 8 \text{ A/m}$ и частотой $f = 1 \text{ MHz}$ по влиянию образца на частоту измерительного генератора. При надлежащем выборе рабочей частоты $f \approx 10^5\text{--}10^6 \text{ Hz}$ удастся подавить вклады в восприимчивость при $T < T_C$ от смещения доменных границ [14], в результате регистрируется пик χ' при T_C в чистом виде. Это позволяет определять значение T_C с точностью, необходимой для изучения влияния давления на этот переход.

На рис. 4 представлены результаты измерения χ' в диапазоне температур 180–320 K, охватывающем переходы парамагнетик–ферромагнетик ($T_C = 275 \text{ K}$) и ферромагнетик–антиферромагнетик ($T_{AF} \approx 240 \text{ K}$) при двух значениях скорости изменения температуры. Видно, что переход при T_{AF} регистрируется в виде небольшого излома, в то время как в точке T_C наблюдается острый пик шириной $\Delta T_C \approx 6\text{--}7 \text{ K}$. Практически полное совпадение положения этого пика при малой скорости развертки температуры 0.48 K/min на ветви нагревания и охлаждения свидетельствуют о фазовом переходе II рода.

Наблюдаемая малая ширина пика χ' характерна скорее для скошенных антиферромагнетиков, чем для обменных ферромагнетиков. Представляет интерес оценить по ширине пика угол скоса подрешеток, поскольку в магнитоупорядоченной области при $T_{AF} < T < T_C$ для объяснения малых значений намагниченности $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ предлагалось много моделей магнитного упорядочения – коллинеарных ферро- и ферримангнитных, а также скошенных антиферромагнитных (см., напр., [2,8,9,15–17]). Согласно [18] относительная ширина пика восприимчивости квадратично зависит от отношения констант антисимметричного и симметричного обменов:

$$\Delta T_C/T_C \approx (1/2)(D/J)^2, \quad (3)$$

а угол скоса подрешетки также определяется этим отношением:

$$\varphi = \arctg(D/J). \quad (4)$$

Принимая $\Delta T_C \approx 7$ К и $T_C = 275$ К, можно найти $D/J \approx 0.23$ и $\varphi = 13^\circ$. Магнитное упорядочение приписывается ионам Co^{3+} в пирамидах с промежуточным спином $S = 1$, $\mu = 2\mu_B$. Тогда спонтанный момент может быть оценен как $m = 0.22\mu_B/\text{Co}$. Найденное значение m близко к некоторым экспериментальным данным, полученным для поликристаллов, но оно существенно ниже значения $m \approx 0.6\mu_B$, определенного в работе [9] при использовании монокристалла без двойникования. Следует отметить, что соотношение (3) справедливо при $D \ll J$, поэтому точность оценки больших углов скоса низка. Модель скошенного (неколлинеарного) антиферромагнетика объясняет переход ферромагнетик–антиферромагнетик при T_{AF} совершенно естественным образом как переход типа Морина в результате изменения знака константы магнитной кристаллографической анизотропии [15]. Мы считаем, что критическое поведение восприимчивости при T_C в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ не противоречит этой модели, хотя и не подтверждает ее однозначно.

Следует отметить, что симметричный анализ магнитных степеней свободы, проведенный на основе пространственной группы $Pmmm$ как группы симметрии парамагнитной фазы, не допускает присутствия слабого ферромагнетизма. Однако ЯМР-исследования [19] $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ на микроскопическом уровне показали существование четырех типов позиций ионов Co^{3+} , отличающихся локальным окружением (вместо ожидаемых двух), что свидетельствует о понижении симметрии. Одной из причин этого явления может быть упорядочение орбитальных степеней свободы. Возможно, такое понижение симметрии наблюдается и в случае $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

Неожиданным оказалось то, что форма пика χ' при T_C зависит от направления изменения температуры. При движении из парамагнитной области в магнитоупорядоченную пик имеет обычную форму, но

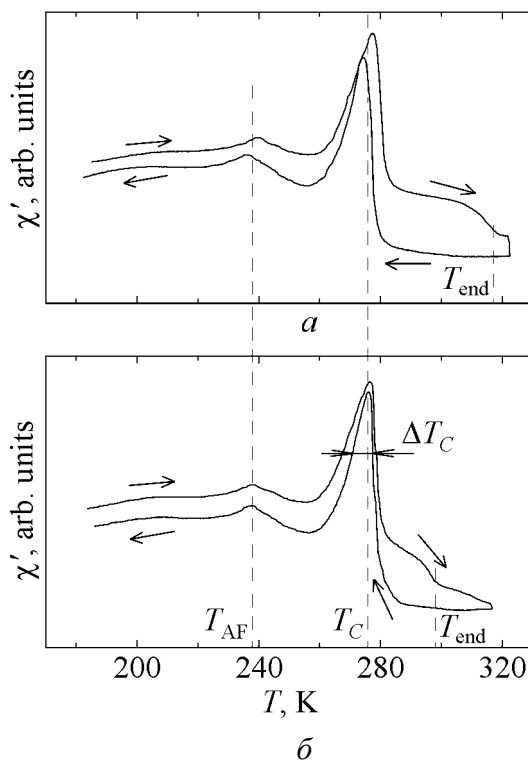


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при различных скоростях изменения температуры: *a* – 3.4 К/мин, *б* – 0.48 К/мин. T_{end} – температура верхней границы аномалии на ветви нагрева

при движении из магнитоупорядоченной области в парамагнитную на высокотемпературном крыле появляется хорошо выраженный пьедестал, протяженность которого ($T_{\text{end}} - T_C$) сокращается с уменьшением скорости изменения температуры (рис. 4).

Сужение аномалии при понижении скорости изменения температуры может иметь место только в том случае, если в процессе увеличения температуры выше T_C разрушение ближнего магнитного порядка происходит очень медленно. Чтобы проверить это предположение, мы изучили кинетику изменения χ' при $T > T_C = 275$ К. Образец быстро нагревался от температуры

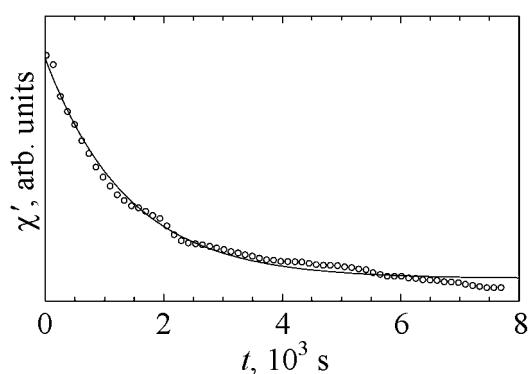


Рис. 5. Затухание аномальной восприимчивости на ветви нагрева образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ при $T = 297$ К (пояснения в тексте)

190 до 297 К, затем температура стабилизировалась и регистрировалось изменение χ' во времени. На рис. 5 показана эта временная зависимость, которая хорошо аппроксимируется экспонентой с постоянной времени $\tau \approx 1.5 \cdot 10^3$ с. Обнаруженный эффект сохранения магнитного порядка выше T_C согласуется с выводами авторов работ [15,20], что малый магниторезистивный эффект и слабая аномалия теплоемкости вблизи T_C обусловлены сохранением ближнего магнитного порядка.

Малая ширина пика $\chi'(T)$ позволила провести точные измерения влияния всестороннего сжатия на температуру магнитного упорядочения T_C . Чтобы избежать влияния обнаруженных релаксационных явлений, измерения проводились в процессе охлаждения контейнера высокого давления с образцом. На рис. 6,а представлено семейство зависимостей $\chi'(T)$ при нескольких давлениях до 1.48 ГПа, а на рис. 6,б – зависимость $T_C(P)$, которая является линейной. Полученное значение барического коэффициента $dT_C/dP = 2.1$ К/ГПа близко к единственному известному результату измерения T_C под давлением 0.8 ГПа для $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [15]: $dT_C/dP = 3.7$ К/ГПа. Таким образом, эти данные свидетельствуют о слабом влиянии всестороннего сжатия $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ на температуру магнитного упорядочения; обычно в окислах переходных металлов с косвенным обменом барический коэффициент в несколько раз больше.

Ввиду сложности кристаллической структуры и полного отсутствия кристаллографических данных для кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при всестороннем сжатии, можно лишь сугубо качественно предположить причину низких значений dT_C/dP . Если магнитное упорядочение приписать ионам Co^{3+} в пирамидах, то температура T_C пропорциональна обменному интегралу в це-

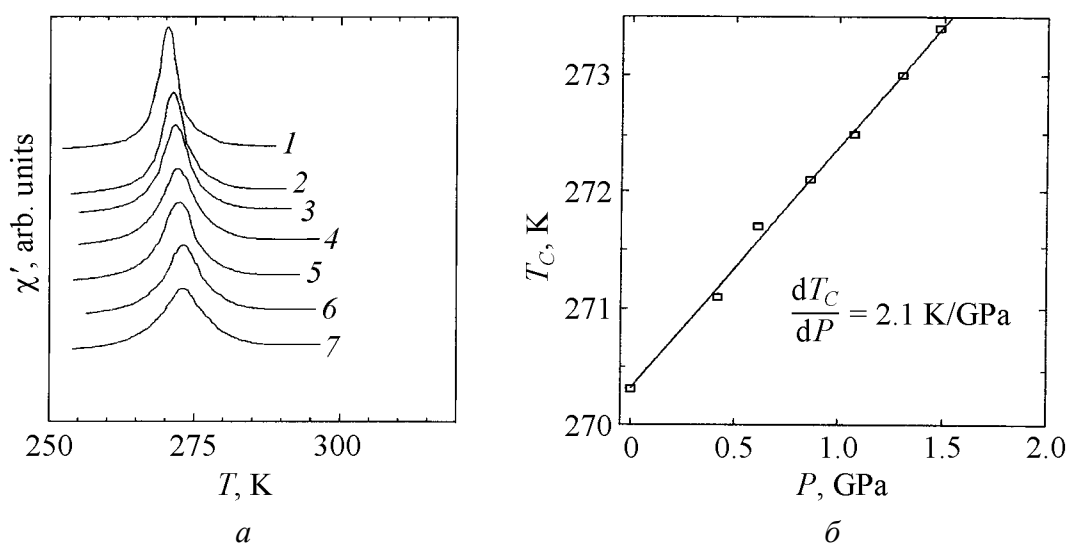


Рис. 6. Влияние высокого гидростатического давления на критическое поведение магнитной восприимчивости χ' в окрестности T_C : *a* – семейство зависимостей $\chi'(T)$ при разных давлениях P , GPa: 1 – 0, 2 – 0.42, 3 – 0.61, 4 – 0.84, 5 – 1.07, 6 – 1.30, 7 – 1.48; *б* – барическая зависимость критической температуры T_C перехода парамагнетик–ферромагнетик

почках косвенного обмена $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ для этих ионов, который в общем случае зависит как от радиальных, так и угловых вкладов (см., напр., [21]). Можно предположить, что при сжатии ионы Co^{3+} в пирамидальной координации изменяют свое положение относительно плоскости основания, в результате чего будет происходить существенное изменение углов связи θ . Если при этом вклады в обменный интеграл от изменения степени перекрывания оболочек и изменения углов связей имеют разные знаки, произойдет частичное их погашение, которое и приведет к низкому значению dT_c/dP .

Авторы признательны С.Ф. Иванову и А.С. Карначеву за помощь в проведении исследований.

Работа поддержана грантом INTAS № 01-0278.

1. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
2. M. Respaud, C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, M.A.G. Aranda, B. Raquet, J.M. Broto, H. Rakoto, M. Goiran, A. Llobet, J. Rodriguez-Carvajal, Phys. Rev. **B64**, 214401 (2001).
3. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, Phys. Rev. **B65**, 180405(R) (2002).
4. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran, J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 751 (2002).

5. W.S. Kim, E.O. Chi, H.S. Choi, N.H. Hur, S.-J. Oh, H.-C. Ri, Solid State Commun. **116**, 609 (2000).
6. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, J. Rodriguez-Carvajal, M. Respaud, J.M. Broto, B. Raquet, H. Rakoto, M. Goiran, J. Alloys Comp. **323–324**, 468 (2001).
7. S. Roy, M. Khan, Y.G. Guo, J. Craig, N. Ali, Phys. Rev. **B65**, 064437 (2002).
8. D.D. Khalyavin, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, I.O. Troyanchuk, A. Fur-rer, P. Allenspach, H. Szymczak, R. Szymczak, Phys. Rev. **B67**, 214421 (2003).
9. A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90**, 227201 (2003).
10. H. Kusuya, A. Mashida, Y. Morimoto, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3577 (2001).
11. В.Д. Дорошев, В.А. Бородин, Ю.Г. Паишевич, В.И. Каменев, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, ЖЭТФ (в печати).
12. T. Fujita, T. Miyashita, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sano, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Shimojo, N. Igawa, Y. Ishii, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Ohishi, M. Takata, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 517 (2004).
13. K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 967 (1997).
14. T. Morishita, K. Tsushima, Phys. Rev. **B24**, 341 (1981).
15. И.О. Троянчук, А.Н. Чобот, Д.Д. Халывин, Р. Шимчак, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 863 (2002).
16. D.D. Khalyavin, I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, Q. Huang, J.W. Lynn, H. Szymczak, J. Mater. Res. **17**, 838 (2002).
17. M. Soda, Y. Yasui, T. Fujita, T. Miyashita, M. Sato, K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1729 (2003).
18. T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
19. M. Itoh, Y. Nawata, T. Kiyama, D. Akahoshi, N. Fujiwara, Y. Ueda, Physica **B32–333**, 751 (2003).
20. N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, N. Hamad, L. Haupt, P. Fröbel, K. Bärner, E. Gmelin, Q. Huang, J.W. Lynn, Phys. Status Solidi **B215**, 697 (1999).
21. C. Boekema, F. Van der Woude, G.A. Sawatzky, Int. J. Magnetism **3**, 341 (1972).

V.D. Doroshev, V.A. Borodin, Yu.G. Pashkevich, V.I. Kamenev, A.S. Mazur,
T.N. Tarasenko

FEATURES OF THE PHASE TRANSITIONS IN $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ UNDER HIGH PRESSURE

The behaviour of conductivity and magnetic susceptibility of polycrystalline samples of ordered cobaltite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.53}$ in the vicinity of the metal–insulator ($T_{\text{MI}} \approx 355$ K) and paramagnetic–ferromagnetic ($T_C = 275$ K) phase transitions under normal and high (up to 1.6 GPa) pressure have been experimentally studied. It is shown that the first order phase transition at $T_{\text{MI}} \sim 360$ K occurs with the wide temperature hysteresis caused by superslow thermal relaxation of conductivity with the characteristic time constant value $\tau \sim 10^4$ s. Phase transition at T_C is characterized by narrow peak of initial magnetic susceptibility that indirectly points to possibility of the realization of the canted magnetic

structure. This transition also shows a slow relaxing anomaly of susceptibility ($\tau \approx 10^3$ s), which appears only under decreasing temperature. The studies under high hydrostatic pressures have shown that temperature T_{MI} increases with pressure with small baric coefficient $dT_{MI}/dP \approx 10$ K/GPa. That is the main difference between the studied ordered cobaltite and disordered doped cobaltites $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ with the value $dT_{MI}/dP \approx 70$ K/GPa. The temperature T_C is characterized by even more weak dependence on pressure, $dT_C/dP = 2.1$ K/GPa.

Fig. 1. Relative change of resistivity $\Delta\rho/\rho$ of $GdBaCo_2O_{5.53}$ sample as a function of time at the isothermal conditions: lines – an approximation by the exponential dependences $\Delta\rho(T)/\rho \sim [1 - \exp(-t/\tau)]$; points – experimental data for branch of the heating: \square – $T = 360$ K, $\tau = 2.6 \cdot 10^4$ s; \circ – $T = 350$ K, $\tau = 1.5 \cdot 10^4$ s; ∇ – $T = 368$ K, $\tau = 0.83 \cdot 10^4$ s; \bullet – $T = 410$ K, $\tau = 0.68 \cdot 10^4$ s

Fig. 2. The $\rho(T)$ hysteresis loop form at the metal–insulator phase transition in $GdBaCo_2O_{5.53}$: a solid line – dynamic loop at the rate of temperature change 0.5 K/min, points – extrapolated values of resistivity $\rho(\infty)$ on the exponential dependence (1) assumed as a static data. T_{lab}^M and T_{lab}^I – temperatures of metallic and insulator phases stability loss, respectively, T_{MI} – temperature of phase transition

Fig. 3. Influence of high hydrostatic pressure on the behaviour of resistivity in $GdBaCo_2O_{5.53}$ close to T_{MI} : 1 – $P = 0$; 2 – 0.73 GPa; 3 – $P = 1.55$ GPa. The temperature dependences correspond to branch of the heating. Rate of temperature increase 0.5 K/min

Fig. 4. The temperature dependences of magnetic susceptibility χ' of $GdBaCo_2O_{5.53}$ for different rates of temperature change: a – 3.4 K/min, b – 0.48 K/min. T_{end} – temperature of the upper boundary of anomaly on branch of the heating

Fig. 5. Decay of anomalous susceptibility on branch of heating $GdBaCo_2O_{5.53}$ sample at $T = 297$ K (explanations are in the text)

Fig. 6. Influence of high hydrostatic pressure on the critical behaviour of magnetic susceptibility χ' in the vicinity of T_C : a – family of the dependences $\chi'(T)$ at different pressures P , GPa: 1 – 0, 2 – 0.42, 3 – 0.61, 4 – 0.84, 5 – 1.07, 6 – 1.30, 7 – 1.48; b – baric dependence of critical temperature T_C of paramagnetic–ferromagnetic phase transition

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

А.Б. Дугадко, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Б.А. Шевченко,
В.З. Спусканюк, Э.А. Медведская, Н.И. Матросов, В.Ю. Дмитренко

ОСОБЕННОСТИ СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МЕДИ ВОЛОКНИСТОГО СТРОЕНИЯ

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

Исследованы закономерности деформационного упрочнения, эволюции и структуры меди волокнистого строения (МВС) на различных стадиях получения от мономеди до МВС дисперсностью $n_f = 211^3$. Приведены качественные и количественные оценки, отражающие «барьерный» и структурный механизмы упрочнения.

Введение

В настоящее время специалистами в области материаловедения и новейших технологий большое внимание уделяется созданию принципиально новых функциональных материалов, обладающих рядом уникальных физико-механических свойств и имеющих непосредственный практический интерес. К таким материалам можно отнести волокнистые наноструктурные материалы, которые можно получить многостадийной пакетной гидроэкструзией.

В ранее опубликованных работах [1–6] уже затрагивались вопросы структурообразования МВС, ее отличие от обычной меди, особенности механического поведения при различных температурах. Дальнейшее развитие этих представлений требует накопления экспериментальных данных о структуре и свойствах высокодеформированных материалов. В настоящей работе мы расширили представления об особенностях сильнодеформированного состояния (СДС) МВС, исследуя закономерности деформационного упрочнения, эволюцию структуры, термостабильность и релаксационные свойства, и получили качественные и количественные оценки, отражающие «барьерный» и структурный механизмы упрочнения.

Материалы и методы исследования

Объектом для исследований служили образцы диаметром 0.1–3 mm, отобранные на различных этапах получения МВС от мономеди до МВС с количеством волокон $n_f = 211^3$. Исследовали образцы дисперсностью $n_f = 1; 211$;

211²; 211³. Диапазон суммарной пластической деформации гидропрессованием и волочением при этом составлял $\ln R = 2.77\text{--}26$.

Закономерности деформационного упрочнения МВС изучали с помощью метода микроиндентирования на приборе ПМТ-3 и испытаний на продольный разрыв на разрывной машине ЗМ-20.

Термостабильность структуры изучали после температурного воздействия в диапазоне температур нагрева $T = 125\text{--}500^\circ\text{C}$. Эволюцию тонкой структуры (размер области когерентного рассеяния (ОКР), уровень микронапряжений, плотность дислокаций) исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования микротвердости и продольной прочности на разрыв МВС установлено, что отклонение от обычного поведения материала наблюдается в диапазоне величин накопленной интегральной деформации $e = \ln R = 22\text{--}26$. Накопление такой большой пластической деформации переводит МВС в новое метастабильное СДС, которое характеризуется аномально высокими величинами прочности ($\sigma_b = 610$ МПа) и микротвердости ($H_\mu = 1160$ МПа) для данного материала (рис. 1). Особенности СДС являются соизмеримость структурных элементов (СЭ) с характеристиками (размерными параметрами) многих физических явлений, существенное возрастание объемной доли границ СЭ и сильнонеравновесное состояние этих границ. Специфической особенностью МВС является также то, что в качестве СЭ выступают сами волокна, границы между которыми имеют искусственное происхождение. Это также служит причиной проявления необычных свойств МВС.

Интенсивность деформационного упрочнения МВС с наноразмерными волокнами, подвергнутой деформации из полностью рекристаллизованного состояния, после отжига при $T = 400^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 h в 1.4–1.6 раз больше, чем для мономеди. Интегральная деформация $e \sim 3$ на 80% восстанавливает значения прочности МВС, доводя их до уровня $\sigma_b \sim 500$ МПа (рис. 2). Относительная интенсивность упрочнения МВС остается более высокой во всем этом диапазоне интегральных деформаций (рис. 3).

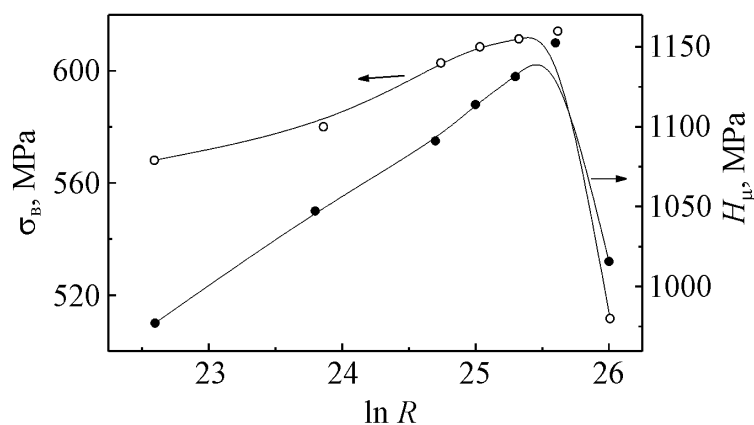


Рис. 1. Величина микротвердости и продольной прочности на разрыв МВС в зависимости от накопленной деформации

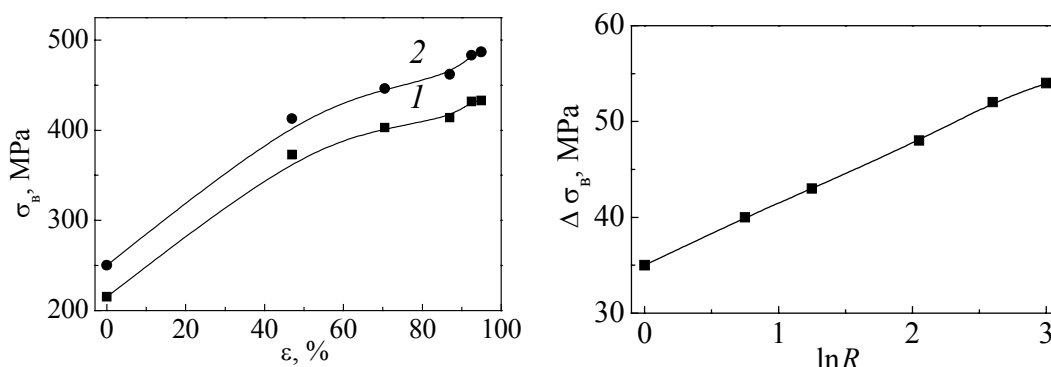


Рис. 2. Характер деформационного упрочнения мономеди (кривая 1) и MBC (кривая 2)

Рис. 3. Относительная интенсивность упрочнения MBC

Термическое воздействие при отжиге длительностью 1 h в диапазоне температур $T = 125\text{--}400^\circ\text{C}$ различным образом сказывается на процессах возврата и рекристаллизации в мономеди и MBC (рис. 4). В MBC эти процессы начинаются позже и идут менее интенсивно, а характеристики прочности в полностью рекристаллизованном состоянии стабилизируются на более высоком уровне. Другими словами, исследуемый материал в СДС обладает повышенной термической устойчивостью. Термостойкость MBC превышает данную характеристику для мономеди во всем исследуемом интервале температур отжига. Особенно заметно эта разница проявляется при температурах $T = 150\text{--}300^\circ\text{C}$ (рис. 5).

В результате исследования временной устойчивости высокопрочных свойств MBC на образцах диаметром 0.55 mm ($\ln R = 22.5$) с исходной прочностью $\sigma_{\text{в}} = 510\text{--}530$ МПа установлено, что полная релаксация свойств происходит за время вылеживания при комнатной температуре $\tau \sim 8 \cdot 10^3$ h. Предел прочности при этом стабилизируется на уровне $\sigma_{\text{в}} \sim 490\text{--}510$ МПа. После дополнительного деформирования из полностью срелаксированного состояния с интегральной деформацией $e \sim 3$ эти значения возрастают до $\sigma_{\text{в}} = 610$ МПа.

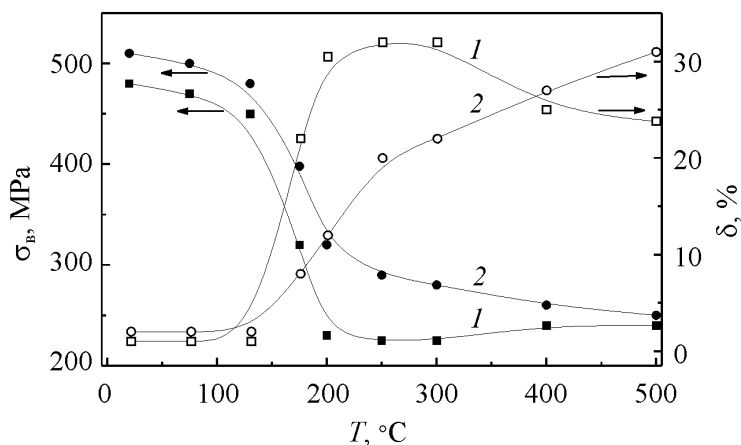


Рис. 4. Термостойкость мономеди (1) и MBC (2)

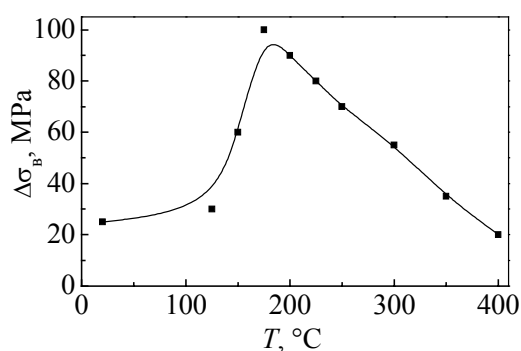


Рис. 5. Относительная термостойкость МВС

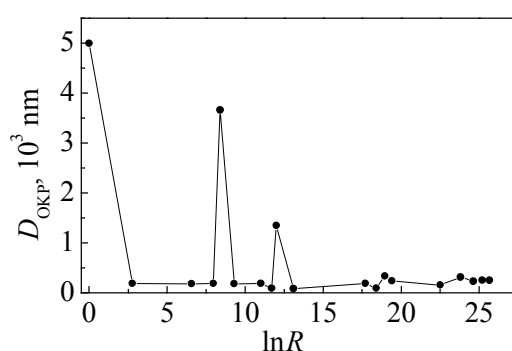


Рис. 6. Многостадийный характер структурообразования МВС

Отличительной особенностью МВС в СДС является также немонотонность изменения характеристик материала, где наблюдается полная корреляция изменений прочности с изменением параметров тонкой структуры: величины микронапряжений $\Delta a/a$ и размеров $D_{\text{окр}}$. Этот факт отражает конкуренцию процессов деформационного упрочнения и спонтанно протекающую динамическую рекристаллизацию меди в СДС. Высокопрочное состояние МВС с количеством волоконных структурных элементов $n_f = 211^3$ характеризуется следующими параметрами тонкой структуры: $D_{\text{окр}} = 250 \text{ nm}$; $\rho_g = 5.05 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$; $\Delta a/a = 0.401 \cdot 10^{-3}$.

Установлен многостадийный характер эволюции тонкой структуры при больших пластических деформациях МВС, обусловленный протеканием динамической и метадинамической рекристаллизации (рис. 6). В диапазоне деформаций $\ln R \leq 26$ обнаружено четыре стадии структурной перестройки с тенденцией формирования более мелких элементов, чем на стадии, предшествующей микро-рекристаллизации. Такой эффект объясняется тормозящим влиянием толщины волоконных структурных элементов, приближающихся к наноразмерному уровню, барьерной ролью их границ. Параметры тонкой структуры в процессе пакетного гидропрессования и волочения меди, тенденция уменьшения плотности дислокаций, микронапряжений и некоторое увеличение ОКР свидетельствуют о различном характере деформирования меди с субмикроструктурной структурой и протекании в МВС периодических релаксационных процессов в ходе пластической деформации и после ее завершения. По достижении степени деформации, при которой накапливается большая плотность дислокаций и дислокационной энергии, происходит своеобразный структурный взрыв – мелкоячеистая структура перестраивается, освобождаясь от дислокаций. В ходе дальнейшей деформации микро-рекристаллизованная область вновь фрагментируется.

Выводы

1. Обнаружено аномальное поведение микротвердости МВС при достижении высокой суммарной деформации $\ln R = 23.8\text{--}25.6$, коррелирующее с характером изменения продольной прочности.

2. Установлен более интенсивный характер упрочнения МВС по сравнению с мономедью.

3. Установлен многостадийный характер эволюции тонкой структуры ($D_{\text{ОКР}}$, $\Delta a/a$) при больших пластических деформациях МВС, обусловленный протеканием динамической и метадинамической рекристаллизации и барьерной ролью при этом границ волокон.

4. Высокопрочное состояние МВС с количеством волокон $n_f = 211^3$ характеризуется следующими параметрами тонкой структуры: $D_{\text{ОКР}} = 250 \text{ nm}$; $\Delta a/a = 0.401 \cdot 10^{-3}$; $\rho_g = 5.05 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

1. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 445 (2003).
2. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Н.Н. Белоусов и др., Прогрессивные технологии и системы машиностроения, Международный сборник научных трудов, ДонНТУ, Донецк (2002), вып. 21, с. 255–260.
3. Р.У. Канн, Физическое металловедение, Мир, Москва (1968).
4. В.М. Быков, В.А. Лихачев, Ю.А. Николаев, Л.Л. Сербина, Л.И. Шибалова, ФММ **45**, 163 (1978).
5. В.С. Иванова, А.В. Корзников, Металлы № 1, 103 (2002).
6. В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, Металлы № 3, 45 (2003).

A.B. Dugadko, L.F. Sennikova, E.A. Pavlovskaya, B.A. Shevchenko, V.Z. Spuskanyuk, N.I. Matrosov, V.Yu. Dmitrenko

FEATURES OF HIGHLY DEFORMED STATE OF FIBROUS-STRUCTURE COPPER

Regularities of strain hardening, evolution and structure of fibrous-structure copper (FSC) at different stages of production from monocopper to FSC with the degree of dispersion $n_f = 211^3$ have been investigated. Qualitative and quantitative estimates are given that indicate to the «threshold» and structural mechanisms of hardening.

Fig. 1. Microhardness and transverse rupture strength of FSC vs. the accumulated strain

Fig. 2. Character of strain hardening for monocopper (curve 1) and FSC (curve 2)

Fig. 3. Relative intensity of FSC hardening

Fig. 4. Thermal stability of monocopper (1) and FSC (2)

Fig. 5. Relative thermal stability of FSC

Fig. 6. Multi-stage character of FSC structure formation

PACS: 61.50.Ks

Л.С. Метлов, Н.Н. Белоусов, А.Б. Дугадко

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

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

Проведено исследование структурно-кинетических изменений в волокнистых наноматериалах, полученных в процессе пластической деформации. Экспериментально установлено, что в условиях действия сдвиговых напряжений в гомогенных нановолокнистых материалах одновременно протекают два конкурирующих процесса: фрагментация и динамическая рекристаллизация. Исследована термическая стабильность сформированной нановолокнистой структуры меди. Экспериментально и теоретически показано, что при повышении температуры в условиях действия предельных напряжений происходит смена механизма пластической деформации – переход от хрупкого к вязкому разрушению. Обнаружен температурный эффект повышенной пластичности гомогенных нановолокнистых материалов. Показано, что повышенная пластичность может быть обусловлена проскальзыванием между границами нанонитей и окружающей их материнской оболочкой.

Введение

Получение принципиально новых функциональных материалов, обладающих повышенными служебными и эксплуатационными свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения. К таким материалам относятся волокнистые гомо- и гетерогенные наноструктурные материалы, полученные в результате многостадийной пакетной экструзии [1,2]. Несмотря на большое число исследований в этом направлении, остаются неизученными многие вопросы. Не выяснено, протекает ли деформация нановолокон по известным механизмам макро- или микропластической деформации; приводит ли деформация к многоуровневой эволюции структуры и каковы кинетические особенности ее изменения. Каким образом деформируются отдельные зерна, дробятся ли они или вытягиваются геометрически подобно деформированию отдельных волокон, а если дробятся, то одинаково ли в поперечном и продольном направлениях. В частности, не ясно, могут ли наряду с измельчением зерен (фрагментацией) протекать обратные ему процессы укрупнения зерен за счет динамической рекристалли-

зации и формирования текстуры. Не может ли текстурное образование зерен в направлении деформации приводить к формированию сверхдлинных зерен с идеальной структурой подобной структуре кристаллических усов. Имеются ли порывы отдельных нановолокон внутри нанокомпозита в процессе экструзии, и как это отражается на механических свойствах нановолокнистых материалов. Кроме того, не достаточно исследованы закономерности деформационно-структурного упрочнения наноматериалов, слабо изучены вопросы, связанные с термостойкостью, долговечностью и релаксационной устойчивостью материалов с волокнистой наноструктурой.

Исходя из анализа проблемы, цель настоящей работы – провести экспериментальные и теоретические исследования: а) особенностей структурно-кинетических изменений, протекающих в волокнистых наноматериалах в процессе пластической деформации; б) температурно-временной стабильности физико-механических свойств нанопроволоки.

Образцы и методы исследования

Образцы нановолокнистой меди изготовлены методом многостадийной пакетной экструзии [1]. Технологические особенности получения гомо- и гетерогенных нановолокнистых композитов с заданными свойствами освещены в [1,2].

Физико-механические свойства нановолокнистых композитов исследовали на компьютеризированном структурно-деформационном комплексе АЛА-ТОО (ИМАШ 20-75)–2167Р-50. Использовали образцы диаметром 0.12 и 0.55 mm, длиной 80 mm. Образцы содержали более 10^7 нановолокон. Скорость деформации 10^{-4} s^{-1} , чувствительность по силе $\pm 10^{-3} \text{ N}$, точность измерения перемещения захватов $\pm 10^{-5} \text{ m}$. Исследования по термической стабильности физико-механических свойств проводили в вакуумной камере АЛА-ТОО при давлении порядка 10^{-3} atm в интервале температур 300–700 K с шагом 50 K и выдержкой при данной температуре в течение 10^3 s . Точность измерения температуры $\pm 0.2^\circ\text{C}$, стабильность ее поддержания обеспечивали электронной системой АЛА-ТОО с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. При *in situ* экспериментах одновременно с записью кривых деформации проводили резистометрические [3,4] и акустические [5,6] исследования. Изменение электросопротивления $R(\delta)$ непосредственно в процессе деформации измеряли стандартным потенциометрическим методом с погрешностью 0.1% [3]. Автоматическую запись кривой $R(\delta)$ осуществляли при прямом и обратном направлениях тока вдоль образца. Чувствительность по электросопротивлению при постоянном токе 100 mA составляла порядка $10^{-13} \Omega \cdot \text{m}$, по напряжению – 10^{-8} V . Измеряли относительное изменение электросопротивления, связанное непосредственно с процессами пластической деформации. Сигналы акустической эмиссии регистрировали непосредственно в условиях пластической деформации с целью определения начала эволюции структуры [4,5].

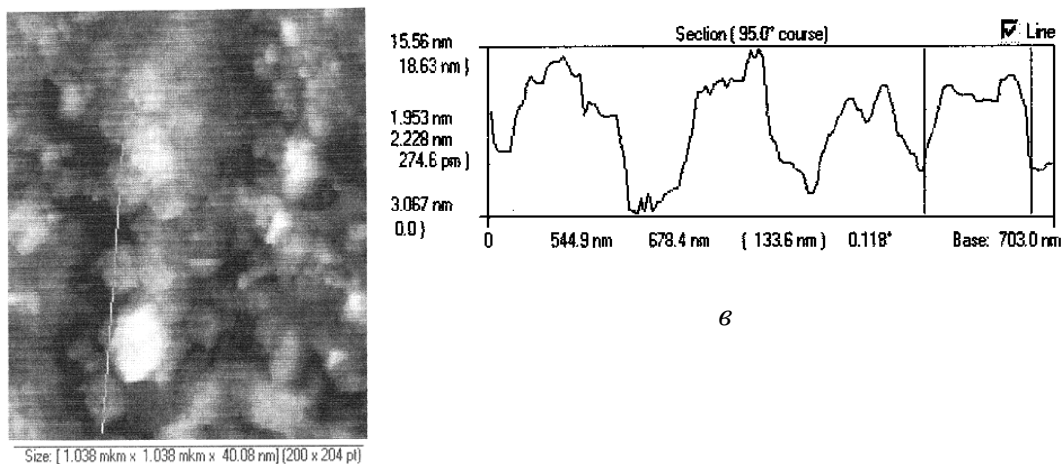
Температурно-временную стабильность физико-механических свойств определяли на серии образцов в процессе изотермической (комнатная температура) выдержки в течение 2 лет с интервалом измерения 3 месяца.

Исследования структуры в поперечном сечении волокнистого нанокompозита проведены на электронном микроскопе JEM-200ЕМ с увеличением $\times 10^4$, $\times 10^5$. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в $K_{\alpha 1}$ Fe-излучении.

Экспериментальное исследование нанокompозитов

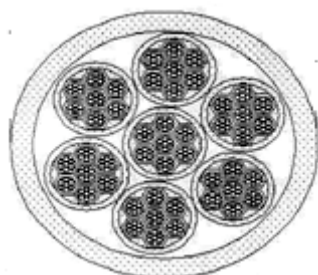
На рис. 1,а представлены электронно-микроскопические снимки поверхности разрыва гомогенного нановолокнистого композита на основе меди после механических испытаний. Геометрия торцевой поверхности показана на рис. 1,б. На рис. 1,в приведена профилограмма рельефа поверхности разрыва, по которой можно судить о структурной организации границ раздела между нановолокнами и оболочкой материала в условиях предельной деформации и оценить характер разрушения.

Из рис. 1,а видно, что в одной части образца медные волокна размера порядка 100 nm имеют четко очерченные границы, в другой же части волокна теряют свою индивидуальность и фактически сливаются с медной матрицей.



а

в



б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое исследование нановолокнистой медной проволоки: а – участок трассирования электронного луча; б – геометрия торцевой поверхности; в – профилограмма торцевой поверхности разрыва

Фрагментация и слияние зерен, вероятно, протекают одновременно в зависимости от реализации локальных условий деформирования еще в процессе гидроэкструзии или на стадии предразрушения в процессе испытания. Проведенные ранее эксперименты *in situ* по измерению электросопротивления и акустической эмиссии [3,5] свидетельствуют об активизации структурно-кинетических процессов еще задолго до наступления непосредственного разрыва нанопроволоки.

Одним из актуальных вопросов, связанных с получением и исследованием нановолокнистых материалов, является температурно-временная стабильность сформированной наноструктуры. На рис. 2,а представлены зависимости предела прочности и пластичности от температуры испытания. Видно, что, начиная с 400 К, наблюдаются достаточно резкое уменьшение предела прочности (с 540 МПа при 300 К до 260 МПа при 450 К) и значительное увеличение пластичности (с 1% при 300 К до 20% при 450 К). Профилограмма излома (см. рис. 1,в) свидетельствует о хрупком характере разрушения нановолокнистой меди при комнатной температуре испытания. Разрушение при температуре 450 К проявляет вязкий характер разрушения.

Аналогичная температурная зависимость прочностных характеристик (рис. 2,а) наблюдалась и на усах меди [7], а также на теоретических кривых, полученных методами молекулярной динамики. Следует отметить, что на усах уменьшение прочностных свойств имело место в более низкой (порядка 200 К) области температур. Аналогия в температурных зависимостях пределов прочности нанопроволоки (рис. 2,а) и усов меди [7] позволяет предположить схожесть их структурной организации, т.е. возможность формирования за счет текстурного слияния зерен в медном композите протяженных структурных элементов, аналогичных структуре усов. Это, отчасти, может объяснить их высокую прочность и ограниченную пластичность. Возможность формирования протяженных идеальных кристаллографических структур наподобие усов за счет текстурного слияния зерен при растяжении следует также из результатов компьютерных экспериментов, приведенных ниже.

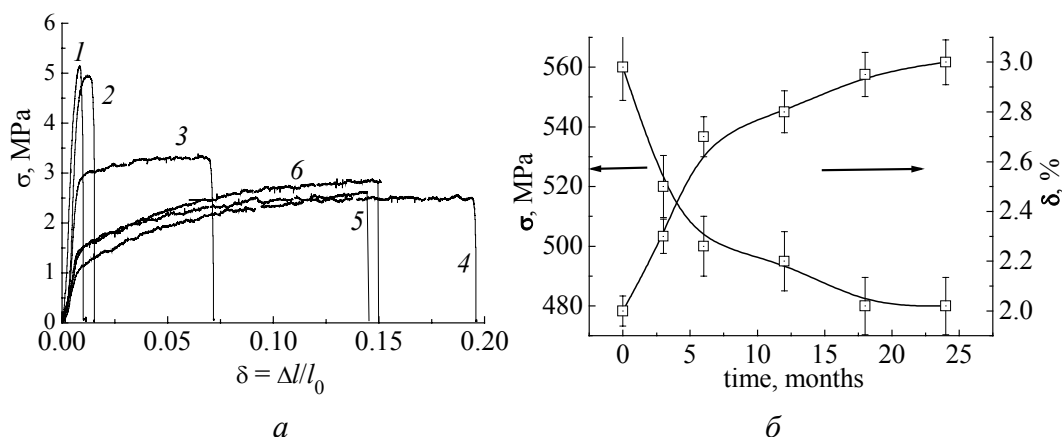


Рис. 2. Температурные (а) и временные (б) зависимости прочностных характеристик нановолокнистой меди: 1 – начальная температура; 2 – $T = 420$ К; 3 – 470; 4 – 570; 5 – 670; 6 – 770

Непосредственно после приготовления образцов максимальная прочность отдельных образцов нанопроволоки превышала 600 МПа. Изотермическая выдержка при комнатной температуре в течение двух лет приводит к уменьшению прочности до 15% и увеличению пластичности до 50% (рис. 2,б). Исследования физико-механических свойств за период 24 месяца (с интервалом 3 месяца) показали, что изменение прочности и пластичности описываются различными функциями, что может свидетельствовать о различных механизмах, ответственных за уменьшение прочности и увеличение пластичности. С другой стороны, такое поведение механических свойств не может быть связано с процессами обычного температурного старения, поскольку, во-первых, для этого недостаточно температуры, во-вторых, температурное старение сопровождается противоположным изменением механических свойств. Более вероятно, что такой характер изменения свойств может быть обусловлен протеканием медленных диффузионных процессов релаксации системы, далекой от термодинамического равновесия. Изотермическая выдержка при 670 К в течение 180 min приводит к увеличению прочности до 30% и уменьшению пластичности до 20%, что характерно для температурного старения.

Для проведения исследований особенностей структурно-кинетических изменений в процессе интенсивной пластической деформации и проверки высказанных предположений о возможности формирования в нановолокнах структуры, близкой к структуре усов, было использовано компьютерное моделирование на основе методов молекулярной динамики.

Компьютерное исследование моделей нанокompозитов

Взаимодействие между атомами меди задавали парным центрально-симметричным потенциалом Леннарда–Джонса в виде [8–11]:

$$U_{ij} = E_b \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где $r_{ij} = \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2}$ – расстояние между частицами номеров i и j с декартовыми координатами X_i, Y_i, Z_i и X_j, Y_j, Z_j ; E_b, r_0 – энергия связи и равновесное расстояние между частицами в двухатомной системе. Постоянные в уравнении (1) и масса частиц в некоторой условной системе единиц выбирали равными $E_b = 0.20833 \text{ мДж}_c, r_0 = 1 \text{ м}_c$ и $m = 0.01 \text{ кг}_c$, а шаг по времени – $\Delta t = 0.18 \text{ с}_c$. Для сравнения с реальным материалом следует произвести перевод единиц в соответствии с индивидуальными свойствами конкретного вещества. Например, для меди $E_b = 0.83 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, r_0 = 3.615 \cdot 10^{-10} \text{ м}, m = 1.0541 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$, откуда следует, что основные редуцированные единицы измерений для нее равны $1 \text{ м}_r = 3.615 \cdot 10^{-10} \text{ м}, 1 \text{ с}_r = 0.263 \cdot 10^{-13} \text{ с}, 1 \text{ кг}_r = 1.0541 \cdot 10^{-23} \text{ кг}$.

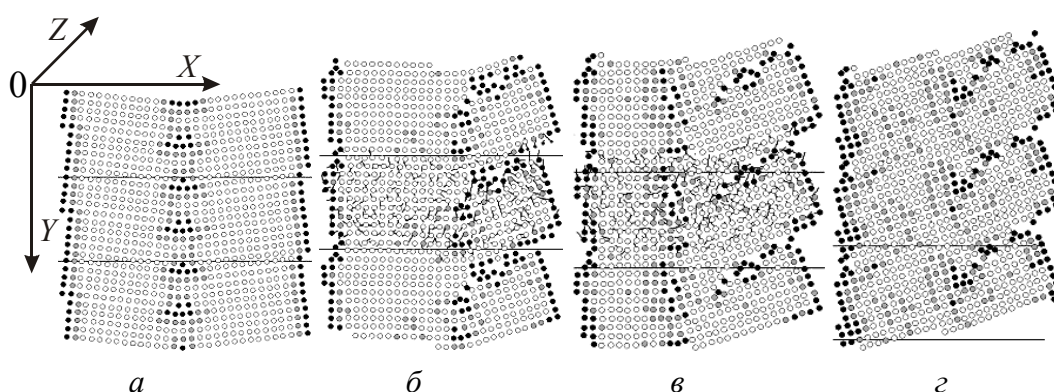


Рис. 3. Стадии деформирования дислокационной стенки: *a* – начальное состояние; *б, в, г* – движение ударного фронта динамической перекристаллизации

Как было показано ранее на примере двумерной модели для меди, в поле сдвиговых напряжений могут протекать процессы фрагментации [11]. В то же время в реальном композите могут проходить и процессы слияния зерен как за счет динамической перекристаллизации, так и за счет текстурных преобразований. Чтобы убедиться в данной возможности, приведем результаты компьютерного моделирования на трехмерной ГЦК-решетке. Начальная конфигурация атомов для этой постановки задачи приведена на рис. 3, *a*. Здесь в плоскости рисунка изображена одна из кристаллографических плоскостей, проходящая через квадратные основания ГЦК-решетки со стороной r_0 . Вторая параллельная ей плоскость (она на рисунках не показана) расположена на расстоянии $r_0\sqrt{2}$ таким образом, что ее вершины проецируются на середины квадратов изображенной плоскости. С помощью периодических граничных условий эти два слоя повторяются так, что в направлении оси Z конструируется бесконечный кристалл. Вдоль оси Y также наложены периодические граничные условия с периодом, равным 30 межатомным расстояниям. Боковые грани молекулярного образца свободны. В целом такая конфигурация в расположении атомов фактически представляет собой нанопленку, но качественные выводы применимы и для нанопроволоки.

Для моделирования возможной эволюции малоугловых границ вдоль оси проволоки вводили вертикальную дислокационную стенку, которая разделяла два бесконечных нанозерна. Эта стенка формировалась за счет раздвижения и сжатия горизонтальных атомных слоев и последующей стабилизации образца. Вектор Бюргерса дислокаций, входящих в стенку, перпендикулярен боковой грани так, что лишняя плоскость направлена вдоль оси «проволоки».

Процесс растяжения такой пленки осуществляется за счет увеличения с постоянной скоростью периода граничных условий вдоль оси Y . При достижении некоторого уровня деформации одна из дислокаций, образующая стенку, разворачивается на угол 90° так, что ее вектор Бюргерса оказывается параллельным свободным боковым граням. При дальнейшем деформировании в правой части нанопленки возникает область, сильноориентированная относительно основной области и отделенная от последней границей разуплотнений (рис. 3, *б*). В

процессе растяжения граница, разделяющая эти области, движется в образце справа налево с постоянной скоростью (рис. 3,в) и через некоторое время покидает образец. В результате формируется однородная по всему сечению нанопленки область, представляющая собой единое как по сечению, так и по длине зерно (рис. 3,г). В итоге исходно двухзеренная структура (рис. 3,а) превратилась в однозеренную структуру (рис. 3,г). Слияние зерен в процессе деформирования, с одной стороны, свидетельствует о неправомерности оценок размеров зерен и нанонитей, исходя из простых геометрических соображений. С другой стороны, слияние зерен вдоль оси растяжения может привести к формированию структуры типа усов, которые, как известно, обладают высокой прочностью.

Для моделирования возможной эволюции высокоугловых границ рассматривали бесконечную нанопроволоку, в которой чередовались два зерна структуры ГЦК, повернутые относительно друг друга на 90° (рис. 4). В процессе вытягивания то зерно, большая сторона которого перпендикулярна действующей силе, теряло устойчивость и разворачивалось на 90° так, что оба зерна оказывались одинаково ориентированными. В результате текстурного преобразования терялась сама необходимость существования высокоугловой (90°) границы и проволока, как и предыдущем примере, в целом приобретала структуру, близкую структуре усов. В то же время следует отметить, что и в том, и в другом примере в конечном состоянии имеются локальные несовершенства в виде вакансий и дислокаций (см. рис. 3,е) и в виде высокоугловых границ, но уже наклонных под углом 45° (рис. 4,г).

Таким образом, методом компьютерного моделирования показана возможность слияния зерен при вытягивании нановолокнистой проволоки вдоль границы, разделяющей зерна.

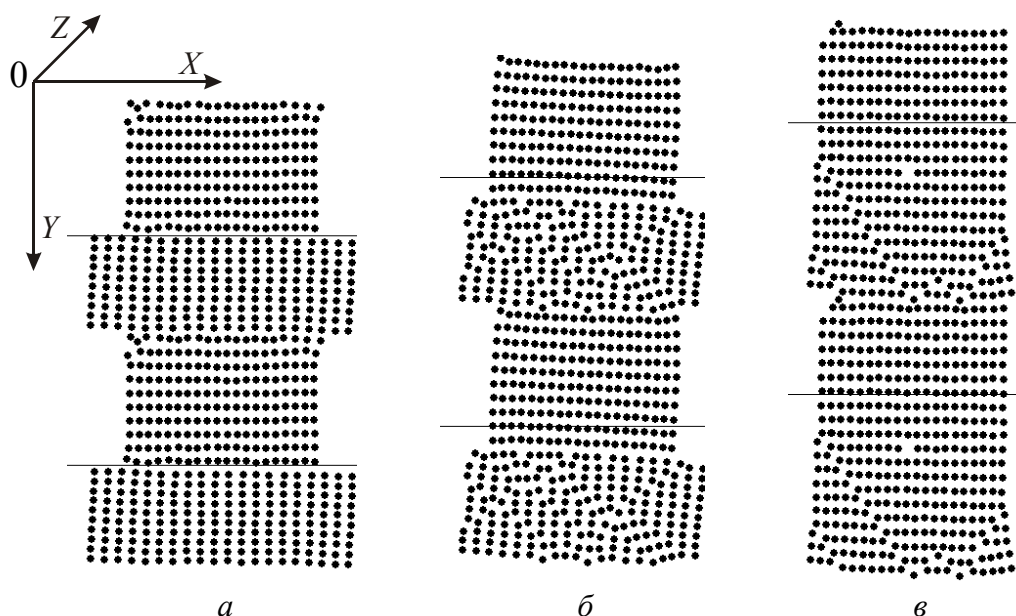


Рис. 4. Текстурное преобразование нанонити при растяжении: а – начальное состояние; б – промежуточное; в – конечное

Выводы

Экспериментально и методами компьютерного моделирования:

1) проведено исследование структурно-кинетических изменений в волокнистых наноматериалах, полученных в процессе интенсивной пластической деформации. Установлено, что при достаточно больших сдвиговых напряжениях могут протекать как процессы фрагментации, так и противоположные им процессы динамической рекристаллизации;

2) исследована термическая стабильность сформированной нановолокнистой структуры. Показано, что при повышении температуры происходит смена механизма разрушения от хрупкого к вязкому;

3) установлено, что при больших деформациях может осуществляться слияние нанозерен и формирование идеальной кристаллографической структуры вдоль всей длины нанопроволоки с кристаллографической структурой, близкой структуре усов.

1. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Н.Н. Белоусов и др., Прогрессивные технологии и системы машиностроения. Международный сборник научных трудов, ДонНТУ, Донецк (2002), вып. 21, с. 255–260.
2. В.З. Спусканюк, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 445 (2003).
3. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 2, 7 (2004).
4. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Зб. Витчак, ФТВД **9**, № 1, 98 (1999).
5. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская, Зб. Витчак, ФТВД **10**, № 2, 15 (2000).
6. Zb. Witczak, Mater. Sci. Eng. **A239–240**, 106 (1997).
7. С.З. Бокиштейн, С.Т. Кишкин, М.П. Назарова, Физика деформационного упрочнения монокристаллов, Наукова думка, Киев (1972).
8. D. Frenkel, D. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego–San Francisco–New York–Boston–London–Sydney–Tokyo (2002).
9. L.S. Metlov, Evolution of Metal Structure at Intense Plastic Strains: Molecular Dynamics Simulation, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0305129>, p. 1 (2003), print 7 May 2003.
10. L.S. Metlov, Molecular Dynamics Simulation of Intensive Plastic Deformation, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0210486>, p. 2 (2002), print 23 Oct 2002.
11. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, ФТВД **12**, № 1, 29 (2002).

L.S. Metlov, N.N. Belousov, A.B. Dugadko

STRUCTURAL-KINETIC PECULIARITIES OF FIBROUS NANOMATERIAL DEFORMATION

Changes in structure and kinetics of fibrous nanomaterials produced by plastic deformation have been investigated. It has been found experimentally that under the action of

shearing stresses, two competing processes of fragmentation and dynamic recrystallization proceed simultaneously in homogeneous nanofibrous materials. The nanofibrous structure of copper has been investigated for thermal stability. It has been experimentally and theoretically shown that with temperature increase and under the influence of limit stresses there is a change in plastic deformation mechanism from brittle to viscous fracture. Temperature effect of increased plasticity of homogeneous nanofibrous materials has been detected. Increased plasticity has been shown to be due to slippage between nanofibre boundaries and the surrounding native shell.

Fig. 1. Electron-microscope investigation of nanofibrous copper wire: a – section of electron beam tracing; \bar{o} – end-face geometry; \bar{o} – profilometry pattern of the end-face rupture surface

Fig. 2. Temperature (a) and time (\bar{o}) dependences of strength characteristics of nanofibrous copper: 1 – starting temperature; 2 – $T = 420$ K; 3 – 470; 4 – 570; 5 – 670; 6 – 770

Fig. 3. Stages of dislocation wall deformation: a – initial state; \bar{o} , \bar{o} , \bar{o} – motion of dynamic-recrystallization shock front

Fig. 4. Transformation of nanofibre texture during tension: a – initial state; \bar{o} – intermediate; \bar{o} – final

PACS: 61.46.+w, 85.42.+m

Д.В. Батов¹, В.Д. Бланк¹, Е.В. Поляков¹, Б.А. Кульницкий¹, Б.К. Джун²

УГЛЕРОД-АЗОТНЫЕ НАНОТРУБКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ГАЗОСТАТЕ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ХОЛОДНЫХ КАТОДОВ

¹ФГУ «ТИСНУМ»

ул. Центральная, 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия

²Корейский институт науки и технологий

131, Cheongriang, Seoul, 130-650, Korea

E-mail: batov@isan.troitsk.ru, dvbatov@mail.ru

Исследованы углерод-азотные (CN) нановолокна, синтезированные в газостате. Диаметр нановолокон 100–150 нм. Содержание азота в наноструктурах, определенное методом спектроскопии потерь энергии электронов (EELS), составляет до 13%. При измерении эмиссионных характеристик CN-наноструктуры показали пороговую напряженность поля 1.4 В/мкм, что является лучшим результатом для CN-наноструктур и совпадает с лучшими значениями для углеродных нанотрубок. При проведении испытаний на долговременную стабильность падение эмиссионного тока за 100 h непрерывной работы составило менее 10%.

Углеродные наноструктуры, и в частности углеродные нанотрубки, впервые исследованные Ииджимой в 1991 г. [1], являются аллотропной формой углерода, характеризующейся высокой степенью кривизны боковой поверхности, хорошей химической стабильностью, механической прочностью и малой работой выхода. Они привлекают внимание исследователей как материал для изготовления острых катодов в светоизлучающих элементах [2]. Углеродные нанотрубки и другие наноструктуры способны давать высокую (до 1 А/см²) плотность тока эмиссии при низкой (< 5 В/мкм) напряженности поля. При этом такие показатели наблюдаются не только у чисто углеродных наноструктур, но и в случае CN-наноматериалов. В [3] приводятся данные, что CN-нанотрубки диаметром менее 50 нм, полученные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (Hot Filament Plasma enhanced CVD), имели пороговую напряженность поля для возникновения эмиссии ниже 3 В/мкм.

В представленной работе мы получали CN-наноструктуры в газостате и исследовали их эмиссионные свойства.

CN-наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) синтезировали в газостате с использованием в качестве газовой среды азота или смеси азот–аргон при общем давлении в системе 75 МПа. В качестве источника углерода применяли графито-

вый нагреватель. Детальное описание процесса синтеза CN-наноструктур приведено в [4,5]. Полученный осадок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей ПЭМ с использованием установок JEM-20CX, CM20 Philips TEM, VG 601 UX STEM и Hitachi S-4300. Также изучали ИК-спектры наноматериалов на фурье-спектрометре Brucker IFS-113.

Для исследования эмиссионных свойств CN-наноструктур на пластину из натрового стекла наносили слой хрома. Катодную поверхность на основе CN-наноструктур создавали впечатыванием (вдавливанием) последних в слой хрома. Анодом служило стекло, покрытое пленкой из смеси оксидов индия и олова с нанесенным люминофором (зеленый фосфор). Измерения эмиссионных свойств проводили в вакуумной камере при давлении 10^{-9} МПа. В качестве источника постоянного тока использовали установку производства «F.u.G. Electronic». Эмиссионные характеристики CN-наноструктур измеряли при 300 К.

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что исходный CN-наноматериал представляет собой войлокоподобную массу, состоящую из нанотрубок и нановолокон со случайной ориентацией. Диаметр наноструктур находится в пределах 100–150 нм, длина каждого нановолокна (нанотрубки) – более 10 μm (рис. 1). Увеличение парциального давления азота в системе при неизменности величины общего давления приводило к усилению морфологических различий наноструктур в осадке. Это может объясняться усилением конвекции в результате изменения газодинамических параметров газовой среды, что может приводить к увеличению массопереноса и флуктуаций температуры в зоне роста CN-наноструктур.

При изучении CN-наноструктур на просвечивающем электронном микроскопе было установлено, что в полученном материале присутствуют бамбукоподобные нановолокна с равномерно расположенными внутренними перегородками (BL), бусоподобные наноструктуры (BdL), нанотрубки с тонкими внутренними стенками и нановолокна с тонкими, не полностью сформировавшимися стенками (Cor-трубки) (рис. 2). Исследования методом EELS показали, что содержание азота в наноструктурах различно и составляет 3–4% в BL-волокнах, до 8.5% – в BdL-волокнах и до 13% – в Cor-трубках.

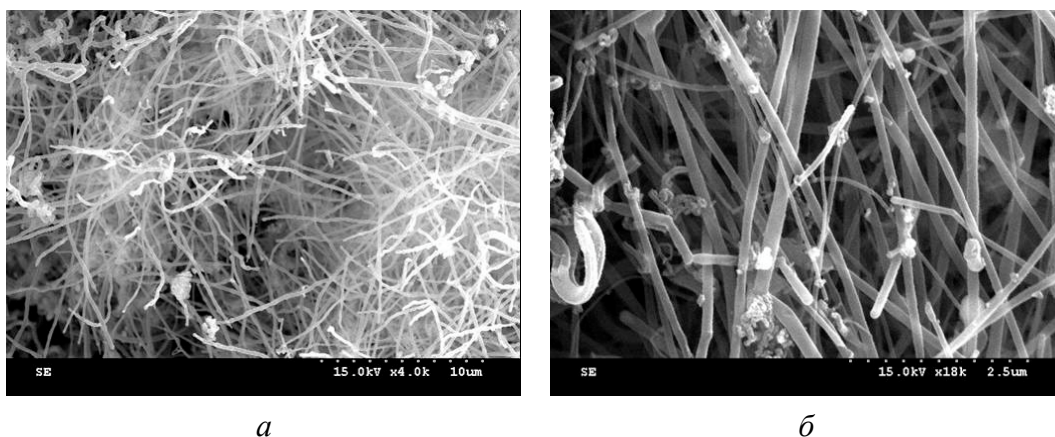


Рис. 1. РЭМ-изображения CN-наноматериала: *a* – $\times 4000$, *б* – $\times 18000$

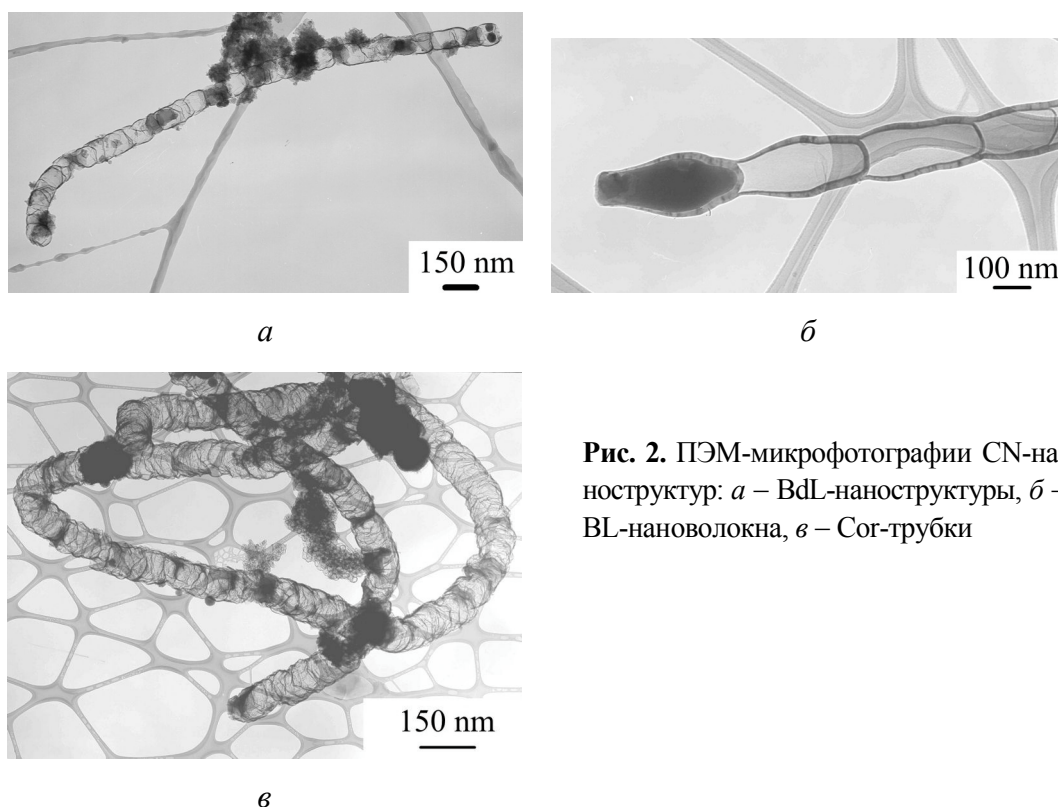


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии CN-наноструктур: *а* – BdL-наноструктуры, *б* – BL-нановолокна, *в* – CoG-трубки

ИК-спектр CN-наноматериала представлен на рис. 3. Видно, что в наноматериале преобладают одиночные C–N-связи. Полоса в области 1100 cm^{-1} обычно относится исследователями к вибрационной составляющей одиночной C–N-связи [6]. Имеются публикации [7], что наличие в материале преобладающего количества одиночных C–N-связей по сравнению с двойными и тройными может быть благоприятно для эмиссионных свойств материала.

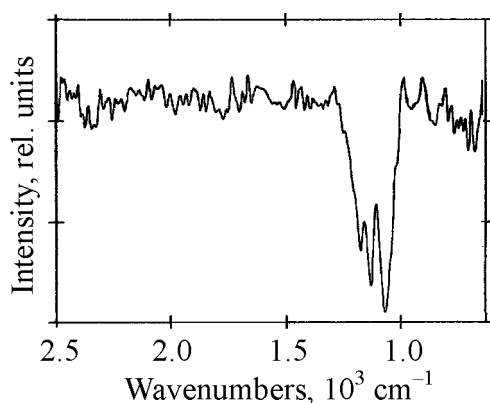


Рис. 3. ИК-спектр CN-наноматериала

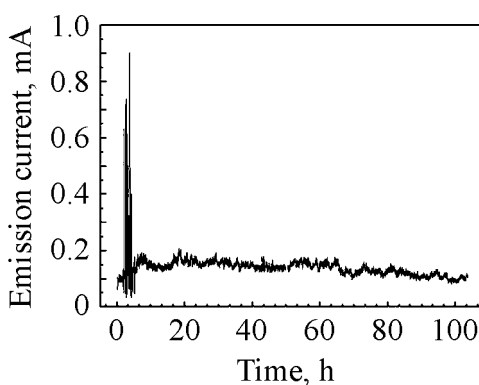


Рис. 4. Долговременная стабильность эмиссионного тока катода из CN-нанотрубок (ускоряющее напряжение 1500 V)

При изучении эмиссионных характеристик CN-наноструктур определяли пороговую напряженность поля для возникновения эмиссии и долговременную стабильность эмиссионного тока для катода с CN-наноструктурами. Пороговая напряженность поля, измеренная при расстоянии катод–анод 300; 500; 700 и 900 μm , составила соответственно 1.56; 1.48; 1.2 и 1.44 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Долговременную стабильность эмиссионного тока CN-наноструктур изучали при давлении 10^{-9} МПа, расстоянии катод–анод 700 μm при постоянной напряженности поля 1.36 $\text{V}/\mu\text{m}$ в течение 103 h (рис. 4). Светоизлучающий элемент с диагональю 2.5 см светился равномерно по всей поверхности при эмиссионном токе 100–200 μA . Флуктуации эмиссионного тока на начальном участке могут быть связаны с влиянием резкого приложения электрического поля. В дальнейшем, как видно из рис. 4, CN-нановолокна показывают хорошую стабильность эмиссионных характеристик, и флуктуации тока эмиссии при 200 μA составляют не более 10% за весь период измерения.

Ранее [8] сообщалось, что пороговая напряженность поля для углеродных нанотрубок, выращенных на натровом стекле, составляет 3.4–3.6 $\text{V}/\mu\text{m}$. Наши результаты показывают, что CN-наноструктуры имеют более высокие эмиссионные характеристики по сравнению с углеродными нанотрубками. Такое различие в величине прикладываемого поля может быть результатом наличия дефектных участков в структуре CN-нанотрубок и нановолокон [9]. В случае углеродных нанотрубок эмиссия электронов обычно происходит с вершины нанотрубки [10]. Однако в случае CN-наноструктур мы полагаем, что, помимо эмиссии электронов с вершин нанотрубок и нановолокон, эмиссия происходит также и с дефектов на боковых стенках CN-наноструктур аналогично [11].

Выводы

Исследованы эмиссионные характеристики CN-нановолокна, синтезированных в газостате. По результатам EELS содержание азота в наноструктурах составляет до 13%. При измерении эмиссионных характеристик CN-наноструктуры показали пороговую напряженность поля 1.4 $\text{V}/\mu\text{m}$, что является одним из лучших результатов для CN-наноструктур. Светоизлучающий элемент с размером диагонали 1 in с использованием катода с CN-наноструктурами при испытании на долговременную стабильность эмиссионных показателей продемонстрировал падение тока эмиссии не более 10% за 100 h тестирования.

1. *S. Iijima*, Nature (London) **354**, 6438, 56 (1991).
2. *M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, H. Yamakawa*, Applied Surface Science **169–170**, 662 (2001).
3. *R. Kurt, J.M. Bonard, A. Karimi*, Thin Solid Films **398–399**, 193 (2001).
4. *V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov, S.G. Zybtsev*, Carbon **38**, 1217 (2000).

5. *V.D. Blank, E.V. Polyakov, D.V. Batov, B.A. Kulnitskiy, U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa, A.J. Harvey, A. Seepujak*, Diamond and Related Materials **12**, 864 (2003).
6. *Z.J. Zhang, S. Fan, C.M. Lieber*, Appl. Phys. Lett. **56**, 2582 (1995).
7. *Y.K. Yap, K. Sida, Y.Wada, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki*, Diamond and Related Materials **9**, 1228 (2000).
8. *Y.D. Lee, D.J. Lee, Y.H. Lee, J.E. Yoo, J.H. Park, B.C. Kim, B.K. Ju*, Proc. IDW'2002, December 4–6, 2002, Hiroshima, Japan, p. 1093.
9. *M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, A.K. Chaatham*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3932 (1999).
10. *N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, Y. Shintani, K. Nishimura, A. Hiraki*, Appl. Phys. Lett. **81**, 526 (2002).
11. *D.Y. Zhong, G.Y. Zhang, S. Liu, T. Sakurai, E.G. Wang*, Appl. Phys. Lett. **80**, 506 (2002).

D.V. Batov, V.D. Blank, E.V. Polyakov, B.A. Kulnitsky, B.K. Ju

CARBON-NITROGEN NANOTUBES FORMED IN GASOSTAT AND THEIR UTILIZATION AS COLD CATHODES

The carbon-nitrogen (CN) nanofibers formed by HIP processes have been investigated. Diameter of nanofibers was 100–150 nm. Nitrogen content of nanostructures determined by the EELS method equals to 13%. The turn-on fields were about 1.4 V/μm, this is the best result for the CN nanostructures fitting well the better values for carbon nanotubes. The time reliability and light emission tests were carried out for above 100 h and the current fluctuation was found to be less than 10%.

Fig. 1. SEM images of CN nanostructures: *a* – ×4000, *б* – ×18000

Fig. 2. TEM images of CN nanostructures: *a* – beads-like nanotubes, *б* – bamboo-like nanofibers, *в* – nanotubes with strongly corrugated walls

Fig. 3. IR-spectrum of CN nanostructures

Fig. 4. Field emission lifetime (*I* vs time) of CN nanofibers tested with applied voltage of 1500 V

PACS: 81.40.-z

С.А. Бужинский

ФАЗОВЫЕ P – T -ДИАГРАММЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$
ПРИ $0 < x < 1$

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

Проведены измерения магнитной восприимчивости сплавов квазибинарной системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ в области концентраций $0.46 < x < 0.70$ в температурном интервале 15–350 К под действием гидростатического давления до 800 МПа в магнитном поле 1.15 Т. По результатам измерений построены фазовые P – T -диаграммы исследованных образцов. Экспериментально доказано, что гидростатическое и химическое давление (легирование) во всем диапазоне концентраций действует аналогичным образом. Обнаружено, что в сплавах при $x = 0.54$ и $x = 0.57$ давление изменяет род фазового перехода порядок–беспорядок соответственно со II на I и с I на II.

Монопниктиды переходных $3d$ -металлов изучаются десятки лет, и интерес к ним не ослабевает. От собственно монопниктидов исследователи перешли к квазибинарным системам на их основе, а в последние годы приоритетными стали эксперименты на пленках монопниктид–полупроводник. Традиционная для монопниктидов тематика также развивается с учетом возможностей экспериментальной техники.

Для интерпретации результатов измерений различными методиками используются термодинамический подход, качественные модели зонной структуры, а с развитием вычислительной техники – и теоретические расчеты плотности состояний.

Необходимо отметить, что монопниктиды являются p – d -системами и в них наблюдаются почти все эффекты, которые обнаружены в манганитах (p – d – f -системах), но без рекордных характеристик. Несмотря на несомненные успехи и уникальные результаты, полученные на манганитах, внимание исследователей вновь возвращается к монопниктидам. Это обусловлено сложностью механизмов химической связи и обменных взаимодействий в изучаемых системах.

Сплавы квазибинарной системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ привлекают внимание исследователей структурными фазовыми переходами $B8_1$ – $B31$, магнитными фазовыми переходами порядок–беспорядок I и II рода, немонотонными кон-

центрационными зависимостями температур переходов, нетривиальными тепловыми, магнитными и гальваномагнитными свойствами [1–3].

Влияние давления на свойства сплавов системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ изучалось в работах [3–5] методами рентгеноструктурного, дифференциально-термического анализа и электросопротивления. Было сделано предположение, что в области концентраций $x \sim 0.5$ характер влияния гидростатического и химического давления (легирования) на температуры магнитных фазовых переходов противоположен. Магнитные свойства под давлением не изучались.

В ДонФТИ был разработан и изготовлен универсальный вибрационный магнитометр для измерений под давлением [6], позволяющий проводить исследования при давлениях до 800 МПа, в температурном интервале 15–350 К, в магнитных полях до 1.15 Т.

Методом порошковой металлургии были изготовлены образцы сплавов системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ в области концентраций $0.46 < x < 0.70$.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры при различных давлениях для одного из образцов приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, давление существенно влияет на температуру фазового перехода. По результатам измерений магнитной восприимчивости были построены фазовые P – T диаграммы, показанные на рис. 2. Учитывая размытость фазовых переходов, точки для фазовых диаграмм определяли по максимуму магнитной восприимчивости, поскольку в этой точке начинается изменение фазового состояния. Фаза $\text{B8}_1\text{ПМ}$ – гексагональная парамагнитная структура, фаза $\text{B8}_1(\text{I})\text{ПМ}$ отличается другой температурной зависимостью парамагнитной восприимчивости, $\text{B8}_1\text{АФ}$ – гексагональная антиферромагнитная фаза с коллинеарным упорядочением, B31ДС – орторомбическая кристаллическая структура с магнитным упорядочением «двойная спираль». Как видно из фазовых диаграмм, давление и легирование влияют на температуры фазовых переходов аналогичным образом во всем диапазоне концентраций. Вместе с тем оказалось, что в сплаве в области концентраций $x = 0.54$ давление изменяет род магнитного фазового

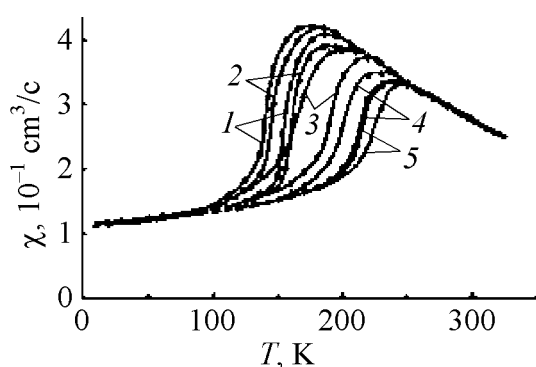


Рис. 1. Влияние давления на температурную зависимость магнитной восприимчивости сплава $\text{CrAs}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}$: 1 – $P = P_{\text{atm}}$; 2 – $P = 0.2$ ГПа; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8

перехода порядок–беспорядок со II на I, а при $x = 0.57$ – с I на II. Это видно по возникновению и исчезновению температурного гистерезиса. Можно ожидать, что дальнейшее повышение давления вновь приведет к смене рода фазового перехода в сплаве при $x = 0.54$. Такого рода эффект не наблюдался ни в пниктидах, ни в халькогенидах переходных $3d$ -металлов. В последнее время появились экспериментальные возможности для проведения исследований при давлениях до 4.5 ГПа [7].

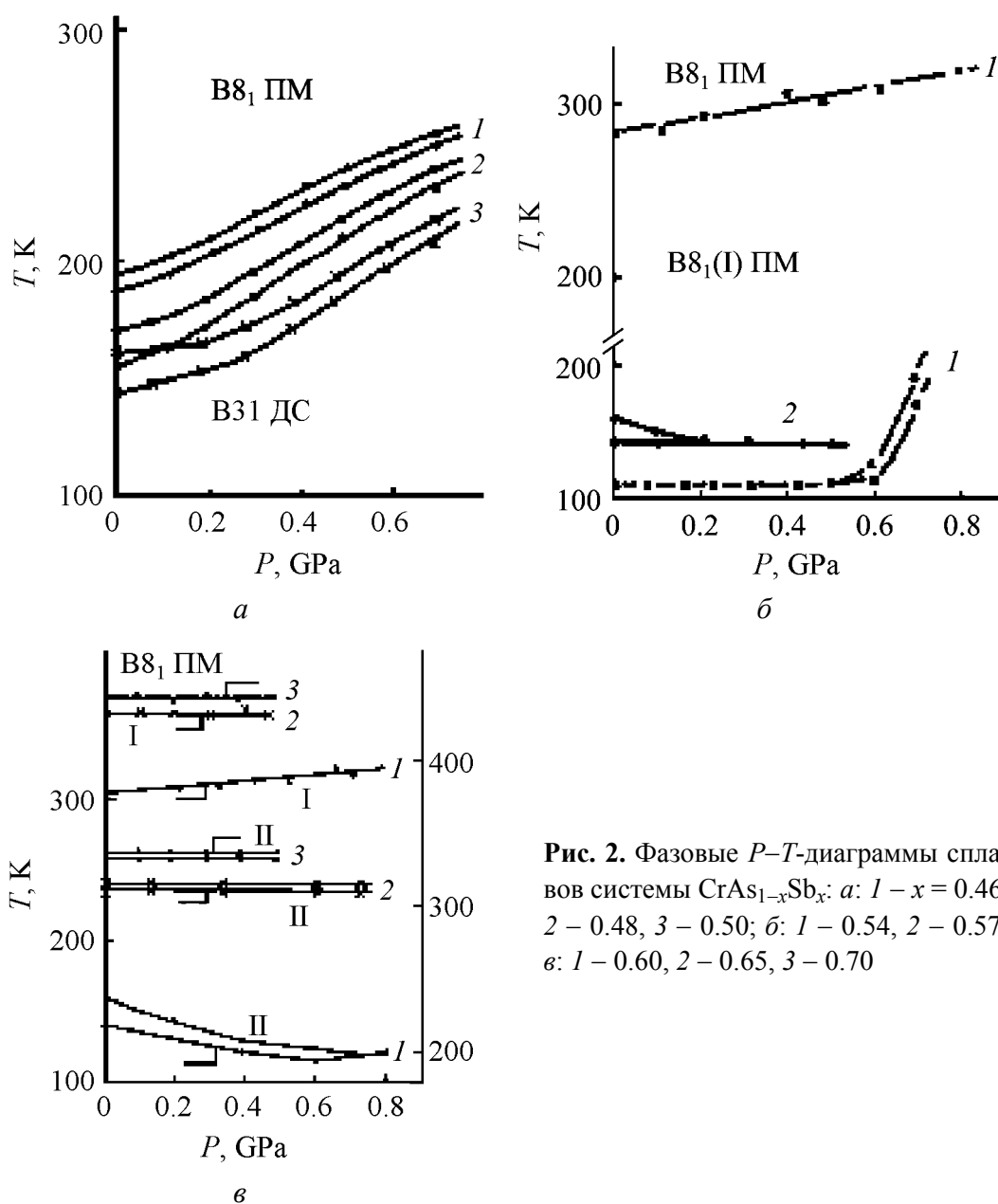


Рис. 2. Фазовые P – T -диаграммы сплавов системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$: а: 1 – $x = 0.46$, 2 – 0.48, 3 – 0.50; б: 1 – 0.54, 2 – 0.57; в: 1 – 0.60, 2 – 0.65, 3 – 0.70

Помимо описанных особенностей, в указанном диапазоне концентраций можно выделить еще две области, в которых температуры магнитных фазовых переходов либо повышаются с ростом давления ($0.46 < x < 0.53$), а не уменьшаются, как считалось ранее [3], либо понижаются ($0.60 < x < 0.70$).

Для интерпретации полученных результатов используются картина химических связей и качественная зонная модель, развитые в [8]. Удастся с единых позиций объяснить весь комплекс экспериментальных результатов во всем диапазоне концентраций системы $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ как при атмосферном, так и при высоких гидростатических давлениях.

Дальнейшие исследования по сплавам квазибинарных систем монопниктидов переходных $3d$ -металлов представляют интерес с различных точек зрения, в том числе и общезначимой проблематики.

1. A. Kallel, H. Boller, E. Bertaut, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 1139 (1974).
2. T. Suzuki, H. Ido, J. Magn. Magn. Mater. **54–57**, 935 (1986).
3. Э.А. Завадский, И.А. Сибарова, С.А. Бужинский, ФТТ **24**, 1009 (1982).
4. T. Kaneko, H. Yoshida, M. Ohashi, S. Abe, Physica **B86–88**, 410 (1977).
5. Э.А. Завадский, И.А. Сибарова, ФТТ **26**, 2079 (1984).
6. С.А. Бужинский, Препринт ДонФТИ-84-17, Донецк (1984).
7. Б.Н. Савенко, И.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец, А. Соменков, Магнитные материалы и их применение. Тез. докл. II Междунар. конф., 2002, Минск.
8. С.А. Бужинский, Препринт ДонФТИ-91-3, Донецк (1991).

S.A. Buzhinsky

PHASE P – T -DIAGRAMS ALLOYS OF SYSTEM $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ AT $0 < x < 1$

Measurements of a magnetic susceptibility of alloys quasibinary systems $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the field of concentration $0.46 < x < 0.70$ in a temperature interval 15–350 K under action of hydrostatic pressure up to 800 MPa in a magnetic field 1.15 T are carried out. Phase P – T -diagrams of investigated samples are constructed by results of measurements. It is experimentally proved, the hydrostatic and chemical pressure (alloying) in all range of concentration operates similarly. We found that pressure changes a sort of phase transition the order–disorder from II to I and from I to II in alloys at $x = 0.54$ and $x = 0.57$, respectively.

Fig. 1. Influence of pressure on temperature dependence of a magnetic susceptibility of alloy $\text{CrAs}_{0.52}\text{Sb}_{0.48}$: 1 – $P = P_{\text{atm}}$; 2 – $P = 0.2$ GPa; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8

Fig. 2. Phase P – T -diagrams alloys of system $\text{CrAs}_{1-x}\text{Sb}_x$: a: 1 – $x = 0.46$, 2 – 0.48, 3 – 0.50; б: 1 – 0.54, 2 – 0.57; в: 1 – 0.60, 2 – 0.65, 3 – 0.70

PACS: 72.20.-i

Р.К. Арсланов¹, М.М. Гаджиалиев¹, М.И. Даунов¹, Е.В. Картунова²,
П.П. Хохлачев¹, П.П. Шванский²

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКИТА ПРИ НОРМАЛЬНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

¹Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: fvd@xtreem.ru

²Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья
г. Александров, Владимирская обл.

На объемных монокристаллических образцах n -ZnO, выращенных гидротермальным методом, с концентрацией электронов 10^{13} – 10^{17} см^{-3} измерены электропроводность σ и коэффициент Холла R_H при атмосферном давлении в интервале температур 77–400 К и гидростатическом давлении до $P = 7$ GPa при 300 К. Установлено, что характер кинетических свойств оксида цинка определяется мелким водородоподобным донором, энергия ионизации которого $E_d = (0.052 - 2.76 \cdot 10^{-8} N_d^{1/3} + 0.005P)$ eV.

1. Введение

Наметившийся в последние годы прогресс в росте кристаллов ZnO и их уникальные физические характеристики (высокое значение коэффициента электромеханической связи, большая ширина запрещенной зоны, люминесцентные свойства, радиационная стойкость и др.) [1] делают актуальным исследование электронного спектра и транспорта в этом соединении. Тем не менее данных о кинетических явлениях, полученных на объемных кристаллах, недостаточно. Следует отметить противоречивость приводимых в литературе величин зонных параметров [1–3]. В частности, значение эффективной массы электронов варьирует от $0.06m_0$ до $0.5m_0$, барический коэффициент ширины запрещенной зоны dE_g/dP – от 6 до 20 meV.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В интервале температур 77–400 К на объемных кристаллах n -ZnO с концентрацией примесей 10^{17} – 10^{18} см^{-3} измерены кинетические коэффициенты: электропроводность σ и коэффициент Холла R_H при атмосферном и гид-

ростатическом (до $P = 7$ GPa) давлениях. Методика и техника эксперимента описаны в [4]. Монокристаллы выращены гидротермальным методом [1] в концентрированных растворах щелочей на моноэдрических затравках при температурах кристаллизации 330–350°C, давлении 30–50 МПа и прямом перепаде температур 6–20 градусов между камерами роста и растворения автоклава. Длительность цикла выращивания кристаллов 130–150 d.

Основные характеристики некоторых образцов цинкита приведены в таблице. Результаты эксперимента представлены на рис. 1, 2.

Таблица

**Коэффициент Холла, холловская подвижность
и характеристические параметры образцов *n*-ZnO**

Образцы	$ R_H $, cm^3/C		μ_H , $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		N_d , 10^{-18} cm^{-3}	N_a , 10^{-18} cm^{-3}	E_d , meV
	77.4 K	300 K	77.4 K	300 K			
2.3	42800	350	142	150	0.20	0.164	35.7
2.2	35400	395	155	130	0.27	0.24	30.8
3.1	5994	91	77	105	0.79	0.59	26.4

Известно [1], что характер кинетических свойств оксида цинка определяется мелким водородоподобным донором, уровень энергии которого расположен под дном зоны проводимости на расстоянии $E_d \approx 50$ meV при нормальном давлении [1].

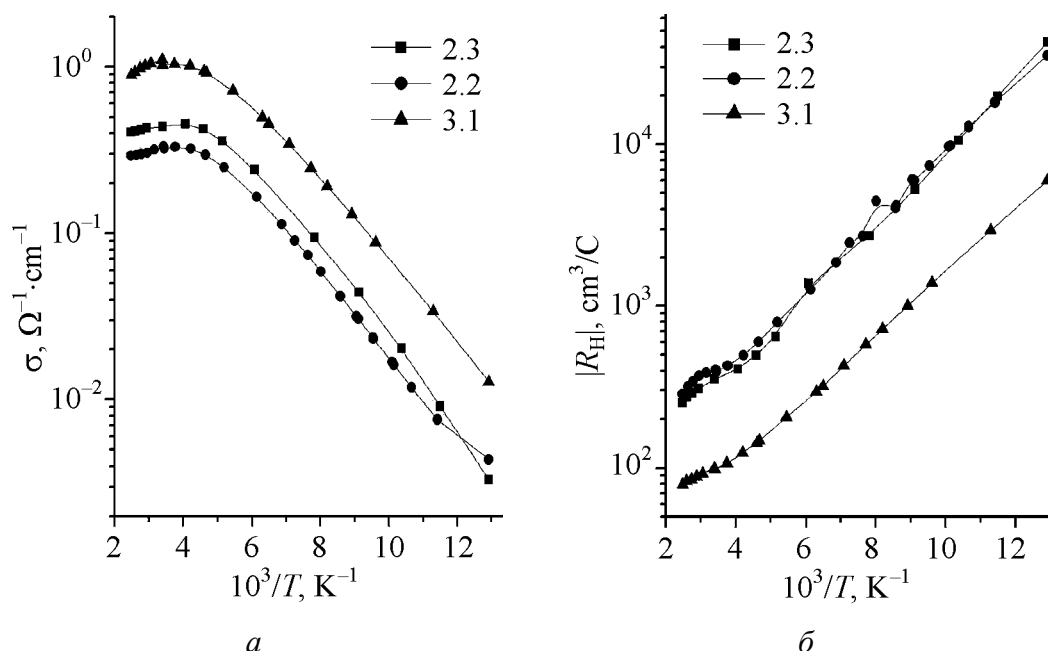


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (а) и коэффициента Холла (б) образцов ZnO при атмосферном давлении

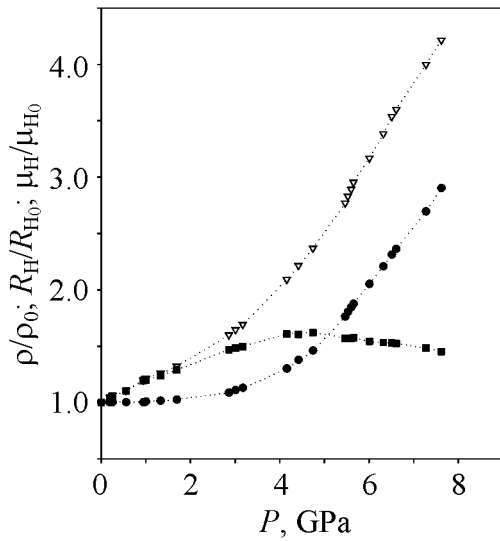


Рис. 2. Зависимости нормализованного удельного сопротивления ρ/ρ_0 (\bullet), коэффициента Холла R_H/R_{H0} (∇) и холловской подвижности μ_H/μ_{H0} (\blacksquare) от давления при $T = 300$ К образца ZnO с $R_H = -25$ см³/C, $\rho = 0.16$ Ом·см и $\mu_H = 156$ см²/V·с

Всестороннее давление вследствие сокращения расстояния между примесными центрами и соответственно возрастания их концентрации N_i – объемно-концентрационный эффект [5] – способствует «металлизации» полупроводников. Однако в полупроводниках значительно сильнее изменяется эффективный борковский радиус. На рис. 2 приведены барические зависимости коэффициента Холла, удельного сопротивления и холловской подвижности монокристаллического n -ZnO с $R_H = -25$ см³/C, $\rho = 0.16$ Ом·см и $\mu_H = 156$ см²/V·с при $T = 300$ К.

По зависимости $R_H(P)$, носящей экспоненциальный характер, выяснено, что этот уровень удаляется от дна зоны проводимости со скоростью $\partial E_d/\partial P = 5$ meV/GPa. Далее по соотношениям (1)–(5) и по известным значениям [3] $E_g(P = 0) = 3.25$ eV, $\partial E_g/\partial P = 0.02$ eV/GPa, $B = 500$ GPa получено $(\partial\chi/\partial P)\chi^{-1} = -0.029$.

$$E_d = (0.052 + 0.005P) \text{ eV/GPa}, \quad (2)$$

$$m = m(P = 0)[1 + \Delta E_g/E_g], \quad (3)$$

$$(\partial E_d/\partial P)E_d^{-1} = -2(\partial\chi/\partial P)\chi^{-1} + (\partial m/\partial P)m^{-1}, \quad (4)$$

$$N_i = N_i(P = 0)(1 + PB^{-1}), \quad (5)$$

здесь P – всестороннее давление, m – эффективная масса электронов, χ – диэлектрическая постоянная, B – объемный модуль.

Температурная зависимость холловской подвижности $\mu_H(T)$ в интервалах температур 77–120 и 250–400 К указывает на то, что в первом интервале доминирует рассеяние электронов на ионах примеси, а во втором – на колебаниях решетки.

По температурной зависимости коэффициента Холла (рис. 1,б) и уравнению электронейтральности

$$n + N_a = N_d[1 + \beta^{-1}\exp(\varepsilon_d + \eta)]^{-1} \quad (1)$$

определены энергия ионизации донорного примесного центра $E_d = (0.052 - 2.76 \cdot 10^{-8} N_d^{1/3})$ eV и концентрации доноров N_d и компенсирующих акцепторов N_a (таблица). Здесь $\varepsilon_d = E_d/k_0T$ и $\eta = E_F/k_0T$ – приведенные энергии донорного центра Ферми, k_0 – постоянная Больцмана.

Таким образом, при возрастании давления от нормального до $P = 1$ ГПа борковский радиус убывает на 6.6%, в то время как среднее расстояние между примесными центрами сокращается менее чем на 0.1% (объемно-концентрационный эффект [5]), т.е. имеет место выраженная тенденция к локализации электронов на мелких донорах с ростом давления.

Данный эффект особенно сильно проявляется в алмазоподобных прямозонных с кейновским законом дисперсии узкозонных полупроводниках n -типа III–V InSb, InAs и II–IV–V₂ CdSnAs₂, CdGeAs₂. В этих полупроводниках с учетом полученной экспериментально барической зависимости диэлектрической проницаемости $\chi(P)$ [6]:

$$a_B = a_{B_0} \left\{ \left[1 + \left(d\varepsilon_g / dP \right) P / \varepsilon_{g_0} \right] \left(1 + \Theta P / \varepsilon_{g_0} \right) \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Здесь $\Theta = 0.025$ eV/GPa, значок «0» соответствует атмосферному давлению. Согласно (6) в n -InSb, например, при увеличении давления до 1 ГПа a_B убывает в 1.9 раза, пороговая величина концентрации доноров $N_i^{(M)}$ перехода металл–диэлектрик (переход Мотта) возрастает в 7 раз, а энергия основного состояния донора – более чем в 2 раза. При определенном уровне легирования и компенсации вследствие эффекта барического «вымораживания» (аналог магнитного «вымораживания») носителей заряда на примесные центры могут наблюдаться фазовый переход металл–диэлектрик и переход от состояния сильного легирования к состоянию слабого легирования.

3. Заключение

Выяснено на примере цинкита, что воздействие всестороннего давления, несмотря на сближение примесных центров, приводит к локализации электронов в прямозонных полупроводниках, т.е. наблюдается специфический эффект барического «вымораживания» электронов (аналог магнитного «вымораживания»). Тенденция к локализации электронов с увеличением давления должна быть существеннее в узкозонных прямозонных с Кейновским законом дисперсии полупроводниках из-за возрастания эффективной массы электронов.

Значительно меньшая величина коэффициента давления донорного уровня ZnO (5 meV/GPa) в сравнении с барическим коэффициентом ширины запрещенной зоны (20 meV/GPa [3]) означает, что этот примесный центр является мелким водородоподобным донором [7,8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17888).

1. И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко, Окись цинка, Наука, Москва (1984).
2. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, Наука, Москва (1979).

3. П.Ю.М. Кардона, Основы физики полупроводников, Физматлит, Москва (2002).
4. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, М.И. Даунов, Л.А. Сайтулаева, ФТВД **13**, № 1, 29 (2003).
5. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова, ФТП **19**, 936 (1985).
6. М.И. Даунов, А.Б. Магомедов, А.Э. Рамазанова, Изв. вузов, Физика **29**, № 8, 98 (1986).
7. М.И. Даунов, И.К. Камиллов, С.Ф. Габибов, ФТП **35**, 59 (2001).
8. M.I. Daunov, I.K. Kamilov, S.F. Gabibov, R.Rh. Akchurin, Phys. Status Solidi **B223**, 529 (2001).

R.K. Arslanov, M.M. Gadjialiev, M.I. Daunov, E.B. Kortunova, P.P. Hohlachev, P.P. Shvansky

ELECTRONIC TRANSPORT MONOCRYSTAL ZnO AT NORMAL AND A HIGH PRESSURE

On bulk crystal samples *n*-ZnO, grown up by a hydrothermal method, with concentration of electron 10^{13} – 10^{17} cm⁻³ are measured conductivity σ and coefficient of Hall R_H at atmospheric pressure an interval of temperatures 77–400 K and hydrostatic pressure up to $P = 7$ GPa under 300 K. It is established, that character of kinetic properties oxide zinc is defined shallow hydrogen-like by the donor energy of ionization that $E_d = (0.052 - 2.76 \cdot 10^{-8} N_d^{1/3} + 0.005P)$ eV.

Fig. 1. The temperature dependence conductivity (σ) and coefficient Hall (R_H) of samples ZnO under atmospheric pressure

Fig. 2. Dependences normalized specific resistance ρ/ρ_0 (●), coefficient Hall R_H/R_{H0} (▽) and hall mobility μ_H/μ_{H0} (■) from pressure at $T = 300$ K of sample ZnO with $R_H = -25$ cm³/C, $\rho = 0.16$ Ω·cm and $\mu_H = 156$ cm²/V·s

На этом завершаем публикацию материалов VIII Международной конференции «Высокие давления – 2004: Фундаментальные и прикладные аспекты».

PACS: 05.70.Ln, 02.70.Ns, 05.20.Jj, 87.14.Gg

А.А. Самолетов^{1,2}, М.А.Ж. Chaplain²

ТЕРМОСТАТ С ДВУХВРЕМЕННОЙ КОНКУРЕНТНОЙ ДИНАМИКОЙ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ

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

²Division of Mathematics, University of Dundee
DD1 4HN Dundee, UK

Статья поступила в редакцию 13 июля 2004 года

С целью исследовать методом математического моделирования неравновесное динамическое поведение макромолекул в реалистичных условиях часто используются детерминированные термостаты. В частности, детерминированная (не стохастическая) Nosé-Hoover (NH) динамика. Понимая такой механизм термостатирования как детерминированную имитацию представительной выборочной реализации траектории динамической системы, взаимодействующей с тепловым резервуаром, мы собираем и исследуем детерминированный термостат с двумя конкурирующими шкалами времени. Эти шкалы в тесной аналогии с парадигмой неравновесной статистической физики относятся к релаксационным процессам в импульсном и конфигурационном пространствах. Доказано теоретически и проверено численным моделированием, что дополнительная шкала времени, связанная с изменениями в конфигурационном пространстве, – эффективный контрольный параметр, который помогает сопоставить результат моделирования с известными особенностями неравновесного динамического поведения. Разумно ожидать, что предложенный термостат подходит для моделирования специфических процессов медленной конформационной динамики протеинов и нуклеиновых кислот. Проанализирована возможность гамильтоновой реформулировки термостатирующей динамики.

Введение

Термостаты вообще (см. [1,2] в качестве обзоров) и NH-термостат в частности [3–5] широко используются в методе молекулярной динамики для моделирования равновесных систем. В последнее время метод широко используется в моделировании неравновесных систем, включая моделирование нелинейной конформационной динамики молекулы ДНК (например, [6–8]), а также других биологических молекул [9]. Формально детерминированный термостат (т.е. не использующий стохастические процессы) – деформация уравнений динамики классической системы, позволяющая моделировать

взаимодействие с окружающей средой. В частности, NH-термостат конструируется из исходной динамической системы добавлением всего лишь одной (или нескольких в цепочечной модификации) новой степени свободы с тем, чтобы просимулировать релаксацию к тепловому равновесию, соответствующему каноническому распределению статистической физики. С теоретической точки зрения этот метод моделирования термостата главным образом привлекателен детерминированным характером уравнений движения, а для практических целей численного моделирования сложных многоатомных систем – тем, что термостат можно моделировать без предельно расточительного использования вычислительных мощностей, что очевидным образом связано с гигантским числом степеней свободы любого реального теплового резервуара. Значительная «экономия ресурсов» достигается ценой требования эргодичности деформированной системы. Численные эксперименты демонстрируют, что это требование выполнимо в удивительно большом числе практических задач, за исключением лишь немногих систем с малым числом степеней свободы [1,2].

Для моделирования равновесного канонического распределения статистической механики в рамках детерминированной динамики необходимы неконсервативные силы с тем, чтобы охладить/нагреть систему и уравновесить динамику. Классическая схема NH-термостата [1–5] характеризуется простейшей формой неконсервативных сил $\mathbf{Q} = -\partial F/\partial \mathbf{p} = -\zeta \mathbf{p}$ и предполагает: а) гауссовы флуктуации единственной дополнительной кинетической переменной ζ в равновесном состоянии, б) гамильтонову формулировку. В дальнейшем полагается, что оба условия должны выполняться и что число степеней свободы термостата является минимально возможным. Классическая NH-динамика интерпретируется как автономная динамическая система

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} - \zeta \mathbf{p}, \quad \dot{\zeta} = g(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad (1)$$

где дополнительная по отношению к исходной динамической системе переменная ζ моделирует термостат таким образом, что сама ζ определена в каждый момент времени внутренним состоянием исходной динамической системы. Явный вид функции состояния g , с точностью до постоянного множителя, фиксируется требованием: распределение канонического типа

$$\rho_{\infty} \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) + \Phi(\zeta) \right] \right\}$$

является частным стационарным решением соответствующего системе (1) уравнения Лиувилля (в данном контексте то, что это будет также и равновесное решение, – не более чем благое пожелание). Используются обозначения: $\beta = (k_B T)^{-1}$, \sum – суммирование по всем частицам системы, Φ – функция переменной ζ , но не состояния (\mathbf{q}, \mathbf{p}) исходной динамической системы. Сформулированным требованиям можно удовлетворить только и если только

$$\Phi = \frac{1}{2} Q_p \zeta^2, \quad g = \frac{1}{Q_p} \left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} - N k_B T \right),$$

где Q_p – параметр, N – число степеней свободы динамической системы, T – абсолютная температура термостата. Следовательно, величина $\dot{\zeta}$ оказывается пропорциональной разности между полной кинетической энергией в данный момент времени и ее равновесным значением $Nk_B T/2$. Таким способом переменная ζ уравнивает динамику системы.

Рассматривая взаимодействие динамической системы с тепловым резервуаром, который моделируется небольшим количеством динамических переменных, мы игнорируем гигантский объем информации. Только и остается, что толковать его статистически. В физике и химии влияние тепловой бани часто моделируется по методу стохастического уравнения (уравнения Ланжевена), который известен как весьма полезный и мощный инструмент в изучении процессов релаксации к равновесию, а также сильно неравновесных процессов [9]. Используются стохастические процессы чаще всего в форме аддитивного белого шума (обобщенный гауссов процесс, связанный с процессом броуновского движения), который характеризуется единственным параметром D – интенсивностью шума. Этот метод уместен, когда случайные возмущения достаточно малы и их характерная шкала времени значительно меньше, чем любое характерное время изменений в системе. Альтернативно такой процесс описывается уравнением Фоккера–Планка. Равновесное состояние системы соответствует стационарному решению этого уравнения, которое является известным. Однако стохастическое дифференциальное уравнение определяет не только плотность распределения вероятности состояний системы в каждый момент времени, но также множество реализаций фазовых траекторий системы (для произвольной реализации белого шума с вероятностью 1 траектория является непрерывной (но не дифференцируемой) функцией времени) и соответствующую меру, что полезно во многих случаях [10], особенно в прикладных задачах. Кроме этого, в физически важных задачах условия эргодических теорем для стохастических процессов [11] удовлетворены. Наша отправная точка зрения состоит в том, что НН-метод имеет дело с детерминированной имитацией некоторой типичной реализации траектории соответствующего вероятностного процесса. Данная интерпретация делает не только законным, но также желательным сравнение с методом стохастического уравнения. В настоящее время, очевидно, нет возможности обосновать уравнения НН-динамики в строгих рамках микротeorии. Однако сам метод детерминированного термостата может быть полезным и по факту таковым является для предварительного моделирования и тестирования динамического поведения сложных систем вдали от равновесия (в слабо неравновесных условиях его эффективность считается установленной). Для этого, по крайней мере, необходимо выявить эффективные управляющие параметры, позволяющие сопоставить численные экс-

перименты с известными особенностями неравновесного динамического поведения.

Цель статьи – исследовать специальную деформацию НН-динамики, явно включающую две шкалы времени для кинетических процессов соответственно в импульсном и конфигурационном пространствах. Таким образом, эта деформация приводит детерминированную динамику термостата к корреляции со стандартным сценарием неравновесной статистической физики (и соответствующего стохастического моделирования) и позволяет имитировать типичную для кинетики системы реализацию фазовой траектории. Для этой цели мы используем в обобщенном контексте предшествующие эксперименты и наблюдения [12] (см. также [13]). Доказано теоретически и подтверждено численным экспериментом, что шкала времени, относящаяся к изменениям в конфигурационном пространстве, – эффективный контрольный параметр, помогающий сопоставить результаты моделирования с известными особенностями неравновесного динамического поведения. Разумно ожидать в дальнейшем, что предложенный метод позволит добиться лучшей настройки в моделировании неравновесных процессов, в частности медленной конформационной динамики макромолекул.

Основные идеи

Общепринятый сценарий достижения равновесия для механической системы, находящейся первоначально в неравновесном состоянии, следующий (напр., [14]). Процесс проходит в две стадии: первая связана с достижением равновесия в пространстве импульсов (распределение Максвелла по скоростям), а вторая (строго говоря, протекающая одновременно с первой) – равновесия в конфигурационном пространстве (распределение Больцмана). Несмотря на то, что оба процесса взаимосвязаны, релаксации к равновесию в импульсном и конфигурационном пространствах существенно отличаются друг от друга. В окрестности некоторой точки конфигурационного пространства распределение по импульсам монотонно и быстро приближается к локально равновесному распределению Максвелла (но вынуждены флуктуировать ввиду кинетических процессов в конфигурационном пространстве), в то время как релаксация к равновесию в конфигурационном пространстве – более медленный и немонотонный процесс.

С целью имплицитировать эту качественную картину в метод НН-динамики напомним теоремы вириала классической механики [15] и статистической физики [16] соответственно:

$$\overline{\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m}} = \sum \mathbf{q} \cdot \overline{\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}} \text{ и } \left\langle \sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} \right\rangle = \left\langle \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \right\rangle, \quad (2)$$

где черта над выражением обозначает усреднение по времени, а угловые скобки – среднее по каноническому ансамблю. Силы на поверхности системы игнорируются (тема для отдельной работы, особенно привлекательная возможно-

стью моделировать кинетические процессы при постоянном давлении как внешнем параметре). В состоянии равновесия все средние значения в (2) равны $Nk_B T$. Именно этот факт использован в (1) с целью «уравновесить» динамику. Однако среднее по формально бесконечному периоду времени выглядит бесполезным с практической точки зрения, поскольку скрывает ответ на основной вопрос: как долго на самом деле длится эта бесконечность? Каков актуальный масштаб «бесконечности». Другими словами, что является мерой времени? Характерные шкалы времени для левых и правых сторон уравнения (2) могут существенно отличаться (они определены временем корреляции усредняемых функций; функция становится случайной на шкале времени, большей соответствующего времени корреляции). То же самое можно повторить относительно кинетических процессов, связанных с (2). Обе теоремы вириала не говорят абсолютно ничего о характерных шкалах времени релаксации к равновесию как в импульсном, так и конфигурационном пространствах. Но эти теоремы привлекательны для нас своей исключительной общностью.

Альтернатива НН-динамике

Термостат

Практически, на достаточно продолжительном масштабе времени мы можем уравновесить НН-динамику другой, отличной от ζ флуктуирующей функцией. Ее вид подсказывает теорема вириала (2). Действительно, кроме мгновенных флуктуаций кинетической энергии есть мгновенные флуктуации механической работы вдоль траектории, и мы можем использовать их, чтобы уравновесить динамику. При условиях (а) и (б) можно постулировать систему уравнений термостатированной динамики следующего вида:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \eta \mathbf{q}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(q)}{\partial \mathbf{q}}, \quad \dot{\eta} = h, \quad h = \frac{1}{Q_q}(Nk_B T) - \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(q)}{\partial \mathbf{q}}. \quad (3)$$

Легко проверить, что распределение

$$\rho_\infty \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 \right] \right\}$$

действительно является частным стационарным решением соответствующего системе (3) уравнения Лиувилля. В системе (3) число уравнений нечетное, и для соответствия какой-либо канонической динамической системе необходимо дополнить ее немой (избыточной) переменной λ_η :

$$\dot{\lambda}_\eta = \eta.$$

В таком случае находим следующий первый интеграл:

$$I_S = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 - Nk_B T \lambda_\eta.$$

Этот первый интеграл проясняет механический контекст системы (3), выявляя на траекториях системы баланс механической работы:

$$dA = \sum -\partial_q V(q) d\mathbf{q} = d\left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) + d\left(\frac{1}{2} Q_q \eta^2\right) - Nk_B T \eta dt, \text{ — так что мы просто}$$

обязаны постулировать $\eta dt = d\lambda_\eta$, чтобы получить уравнение в полных дифференциалах. Поскольку λ_η — некая переменная с неопределенным началом отсчета, то всегда можно положить $I_S = 0$ для произвольной, но фиксированной траектории. Параметр Q_q прежде всего фиксирует некоторую шкалу времени. Действительно, полагая $Q_q = Nk_B T \tau_S^2$, предугадываем, что термостат (3) потенциально полезен для моделирования медленных кинетических процессов в конфигурационном пространстве с характерной шкалой времени τ_S .

Механический подтекст

Помимо статистического смысла предложенная форма (3) модификации НН-динамики имеет механический контекст. Он связан со следующей симметрией в уравнениях движения с неконсервативными силами.

Пусть квадратичная форма

$$F = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{q}}, \hat{\Gamma} \dot{\mathbf{q}})$$

будет функцией рэлеевского типа (положительная определенность формы не требуется) и пусть

$$\Phi = \frac{1}{2}(\mathbf{q}, \hat{\Gamma} \mathbf{q})$$

является ассоциированной с ней формой. Рассмотрим уравнения движения Лагранжа с неконсервативными силами

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial F}{\partial \dot{\mathbf{q}}}, \quad (4)$$

где $L = \sum m \dot{\mathbf{q}}^2 / 2 - V(\mathbf{q})$ — функция Лагранжа (как обычно, $\mathbf{p} = \partial L / \partial \dot{\mathbf{q}}$ — канонические импульсы); $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p} - L$ — соответствующая L -функция Гамильтона (в отсутствии неконсервативных сил $H = E = \text{const}$ — энергия системы). Физический смысл формы F выявляет уравнение $\dot{E} = -2F$. Далее предположим, что матрица $\hat{\Gamma}$ не зависит явно от времени. В этом случае справедливо следующее тождество:

$$\frac{\partial F}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}. \quad (5)$$

Тождество (5) позволяет переписать (4) в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}} \right) = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}}.$$

Определим вспомогательные переменные

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}},$$

отличные от канонических импульсов, также как и от кинематических. Согласно этому определению и введенной ранее форме функции Лагранжа, получаем уравнения движения

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{1}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}},$$

что устанавливает симметрию между двумя формами динамики с неконсервативными силами. Однако после имплементации в НН-динамику эта симметрия оказывается нарушенной.

Гамильтонова структура термостатирующей динамики

Гамильтонова структура динамических законов играет важную роль в статистической физике. Гамильтонова реформулировка детерминистских термостатов приводит к лучшему пониманию механизма термостатирования. Эта проблема решена в несколько последовательных шагов.

Гамильтонова реформулировка НН-динамики

Рассмотрим НН-динамику (1) и временно положим, что $\zeta = \zeta(t)$ – фиксированная функция времени. Перепишем (формально) эту систему уравнений следующим образом:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}}. \quad (6)$$

Чтобы исключить неконсервативные силы, введем вместо физического времени t фиктивное время t^* согласно дифференциальному уравнению [17]:

$$dt = \exp(\lambda(t)) dt^*,$$

где $\lambda(t)$ – некоторая функция времени (подлежит определению в дальнейшем). Эта специфическая форма фиктивного времени предполагает, что оно всегда имеет одинаковое с физическим временем направление. Легко увидеть, что определение канонических импульсов в форме $\mathbf{p}^* = \exp(\lambda)\mathbf{p}$, а также $H^* = \exp(2\lambda)H$ (все переменные со звездочкой относятся к фиктивному времени t^*) приводит (6) к следующей системе уравнений:

$$\dot{\mathbf{q}}^* = \frac{\partial H^*}{\partial \mathbf{p}^*}, \quad \dot{\mathbf{p}}^* = -\frac{\partial H^*}{\partial \mathbf{q}^*} + \exp(\lambda) \left(\dot{\lambda} \mathbf{p}^* - \frac{\partial F^*}{\partial \mathbf{p}^*} \right). \quad (7)$$

Если существует такая функция $\lambda(t)$, что

$$\dot{\lambda} \mathbf{p}^* - \frac{\partial F^*}{\partial \mathbf{p}^*} = 0$$

является тождеством, тогда система (7) принимает вид неавтономной гамильтоновой системы. Система уравнений для единственной неизвестной λ является переопределенной и нетривиально совместна только, если $\partial F^*/\partial \mathbf{p}^* \propto \mathbf{p}^*$. К счастью, это в точности наш случай. Следовательно, мы должны положить

$$\dot{\lambda} = \zeta.$$

В частности, установлено, что уравнивающий член вполне определенного вида $(-\zeta \mathbf{p})$ необходим для гамильтоновой реформулировки уравнений НН-динамики.

Окончательно в терминах физического времени гамильтонова функция неавтономной системы (7) принимает вид (легко, но не настолько поучительно, достигнуть того же самого результата непосредственно подстановкой $\mathbf{u} = \exp(\lambda)\mathbf{p}$ в систему (1)):

$$H = e^{-\lambda} \sum \frac{\mathbf{u}^2}{2m} + e^{\lambda} V(q), \quad (8)$$

где $\mathbf{u} = \exp(\lambda)\mathbf{p}$ – канонический импульс и ζ – фиксированная функция времени ($\dot{\lambda} = \zeta$). Соответствующая неавтономная система уравнений движения суть

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}, \quad \dot{\mathbf{u}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}. \quad (9)$$

Рассмотрим теперь (8) в качестве уравнений Уиттекера (т.е. уравнений, полученных из автономной гамильтоновой системы понижением порядка на уровень некоторого первого интеграла движения [21]) и восстановим (воспользовавшись идеей [18]) соответствующую автономную гамильтонову систему в расширенном фазовом пространстве. В данном пункте мы воспользуемся известным первым интегралом I_{NH} системы (1):

$$I_{\text{NH}} = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 - N k_B T \lambda_\zeta.$$

При счастливом стечении обстоятельств первый интеграл может предложить функцию Гамильтона автономной динамической системы [20]. Положим $I_{\text{NH}} = 0$, а затем умножим I_{NH} на $\exp(\lambda_\zeta)$. Таким образом, мы снова получаем интеграл движения, первые члены которого имеют форму (8). Теперь можем постулировать его как функцию Гамильтона некоторой автономной динамической системы. После определения канонического «импульса» $\psi = \exp(\lambda_\zeta) Q_p \zeta$ (аналогично переменным \mathbf{u}) приходим к следующей функции гамильтониана для НН-динамики (1):

$$H(\mathbf{q}, \lambda_\zeta; \mathbf{u}, \psi) = e^{-\lambda_\zeta} \sum \frac{\mathbf{u}^2}{2m} + e^{\lambda_\zeta} V(\mathbf{q}) + e^{-\lambda_\zeta} \frac{1}{2Q_p} \psi^2 - e^{\lambda_\zeta} N k_B T \lambda_\zeta, \quad (10)$$

где канонические переменные \mathbf{u} и ψ связаны с динамическими переменными \mathbf{p} и ζ отношениями $\mathbf{u} = \exp(\lambda_\zeta)\mathbf{p}$ и $\psi = \exp(\lambda_\zeta)Q_p\zeta$. Легко проверить, что со-

ответствующие (10) гамильтоновы уравнения движения совпадают с (1) на уровне первого интеграла $I_{NH} = 0$.

Гамильтонова реформулировка альтернативной динамики

Применим эту же процедуру к случаю динамики (3). Данный случай даже проще в вычислениях, чем NH-динамика (1). Первым шагом мы приходим к следующему зависящему от времени гамильтониану ($\eta = \eta(t)$ – некоторая функция времени, а переменная λ_η определена уравнением $\dot{\lambda}_\eta = \eta$):

$$H = e^{-\lambda_\eta} \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e^{-\lambda_\eta} V(e^{\lambda_\eta} \mathbf{k}), \quad (11)$$

где $\mathbf{k} = e^{-\lambda_\eta} \mathbf{q}$ – каноническая переменная, сопряженная с \mathbf{p} . Затем рассматриваем соответствующую (11) систему уравнений движения как систему Уиттекера на уровне первого интеграла $I_S = 0$. Умножив I_S на $\exp(-\lambda_\eta)$ и выполнив замену $\mathbf{q} = \exp(\lambda_\eta) \mathbf{k}$, мы снова получаем интеграл движения, первая часть которого имеет вид (11). Окончательно постулируем его как функцию Гамильтона некоторой автономной динамической системы. Вводя сопряженный с λ_η каноническим импульсом $\phi = \exp(-\lambda_\eta) Q_q \eta$, получаем функцию Гамильтона динамической системы (3)

$$H = (\mathbf{k}, \lambda_\eta; \mathbf{p}, \phi) = e^{-\lambda_\eta} \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(e^{\lambda_\eta} \mathbf{k}) \right] + e^{\lambda_\eta} \frac{1}{2Q_q} \phi^2 - e^{-\lambda_\eta} N k_B T \lambda_\eta. \quad (12)$$

Канонические переменные \mathbf{k} и ϕ связаны с динамическими переменными \mathbf{q} и η соотношениями $\mathbf{k} = e^{-\lambda_\eta} \mathbf{q}$ и $\phi = e^{-\lambda_\eta} Q_q \eta$. Непосредственная проверка подтверждает, что гамильтониан (12) генерирует уравнения движения (3) на уровне первого интеграла $I_S = 0$.

Две конкурирующие шкалы времени

Динамика

С целью определить более богатую деталями динамику (см. также [12,13]) комбинируем два ранее рассмотренных термостата в согласии с нашими общими предположениями следующим образом:

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \eta \mathbf{q}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial V(q)}{\partial \mathbf{q}} - \zeta \mathbf{p}, \quad \dot{\eta} = H, \quad \dot{\zeta} = G. \quad (13)$$

В этом случае соответствующее (13) уравнение Лиувилля имеет стационарное решение гиббсовского типа с гауссовыми флуктуациями переменных термостата η и ζ :

$$\rho_\infty \propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 + Q_{pq} \zeta \eta + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 \right] \right\},$$

где $Q_p Q_q - Q_{pq}^2 = \Delta > 0$, $Q_p, Q_q > 0$ в том и только в том случае, если

$$G = \frac{Q_q}{\Delta} (Q_p g - Q_{pq} h), \quad H = \frac{Q_p}{\Delta} (Q_q h - Q_{pq} g);$$

$$g = \frac{1}{Q_p} \left(\sum \frac{\mathbf{p}^2}{m} - N k_B T \right), \quad h = \frac{1}{Q_q} \left(N k_B T - \sum \mathbf{q} \cdot \frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \right). \quad (14)$$

Следовательно, если $Q_{pq} \neq 0$, то уравнивающие флуктуации в импульсном и конфигурационном пространствах взаимосвязаны. С другой стороны, $Q_{pq} = 0$ предполагает, что в равновесии ζ и η – независимые случайные величины. Можно проследить происхождение этого положения, вернувшись назад к динамике коллективных переменных $g(t)$ и $h(t)$, и затем найти, что это – вопрос о характерных шкалах времени изменения и корреляции соответствующих («случайных») процессов. Простое, но важное наблюдение: в НН-динамике уравнивающие флуктуации в конфигурационном и импульсном пространствах должны конкурентно выполнять свою функцию, – полностью пропущено в предшествующей литературе.

Добавление пары избыточных (немых) переменных λ_η и λ_ζ ,

$$\dot{\lambda}_\zeta = \zeta, \quad \dot{\lambda}_\eta = \eta,$$

вместе с системой (7) приводит к следующему первому интегралу:

$$I_{\text{NHS}} = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) + \frac{1}{2} Q_p \zeta^2 + Q_{pq} \zeta \eta + \frac{1}{2} Q_q \eta^2 + N k_B T (\lambda_\zeta - \lambda_\eta),$$

который проявляется в ρ_∞ и может быть рассмотрен как первый шаг к гамильтоновой формулировке динамики. Связь I_{NHS} с балансом механической работы в системе является очевидной.

Параметры $Q_p = N k_B T \tau_p^2$ и $Q_q = N k_B T \tau_q^2$ определяют две различные шкалы времени. Они относятся к процессам соответственно в импульсном и конфигурационном пространствах. Параметры τ_p^2 и τ_q^2 следует выбирать в согласии с характерным временем атомных колебаний и характерным временем конформационных изменений в системе. Для биологических процессов типично $\tau_q^2 \gg \tau_p^2$.

Цепная модификация предложенной схемы термостатирования может быть устроена по той же схеме, как в [5], – в этом нет трудностей. К тому же, это не принципиальный вопрос в контексте данной работы.

Тестирование

С целью проверить, что динамика с двумя шкалами времени действительно позволяет лучше контролировать процесс моделирования конформационных изменений, рассмотрим простой, но физически нетривиальный пример – термостатированная динамика частицы в поле потенциала Морса

$$V(q) = \frac{1}{2}(e^{-2q} - 2e^{-q}) + 0.001 e^{0.1q}$$
 (потенциал Морса часто используется в биофизике для моделирования молекулярного взаимодействия [6–8,19]). Второй член в $V(q)$ гарантирует финитность движения и в то же время обеспечивает достаточно протяженное характерное плато потенциала Морса, которое проявляется в весьма специфических особенностях термостатированной динамики. На них мы и концентрируем внимание.

Зафиксируем глобальные параметры $k_B T = 1$ и $m = 1$ и положим $\tau_p = 1$ ($Q_p = 1$). Для начала симулируем (численная схема Рунге–Кутты четвертого порядка с шагом $dt = 0.01$) нашу «простую» систему по методу NH-термостата ($\eta \equiv 0$) и методом стохастического уравнения Ланжевена ($D = 1$). Эти симулирования дадут основные образцы для сравнения. Затем проведем симулирование с термостатом (6), (7) при различных значениях масштаба времени τ_q . В этих, как и во всех дальнейших случаях, равновесное распределение в импульсном пространстве формируется достаточно быстро, в то время как релаксация к равновесному распределению Больцмана отчетливо различается при различных значениях шкалы времени τ_q . На всех рисунках результаты симулирования показаны на фоне аналитической равновесной плотности (заштрихованная область). Толщина линий в порядке ее возрастания соответствует значениям безразмерного времени $t = 10^3, 10^4, 10^5$ и 10^6 .

Рис. 1 дает базовые образцы для сравнения. Плотности вероятности положения частицы рассчитаны как распределение относительных времен пребывания частицы в различных областях пространства для типичных траекторий, симулированных стандартной NH-динамикой и соответствующими (стохастическими) уравнениями Ланжевена. Кинетические процессы качественно различны: метод NH-динамики с очевидностью пропускает детали динамики, связанные с наличием плато потенциала (по меньшей мере).

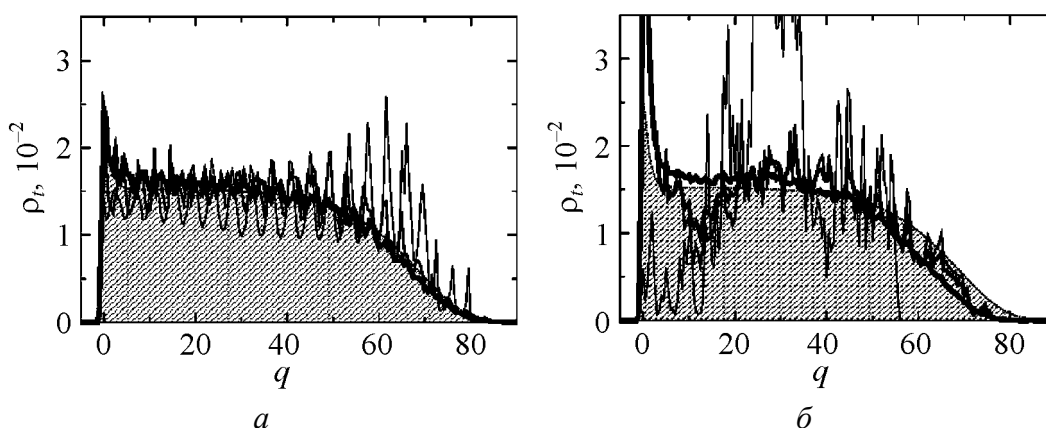


Рис. 1. Эволюция во времени плотности вероятности пространственного положения частицы (вычисленная как распределение относительных времен пребывания частицы в различных областях пространства), симулированная: *a* – по методу NH-термостатированной динамики ($\tau_p = 1$) частицы в поле потенциала Морса $V(q)$; *б* – по методу Ланжевена ($D = 1$)

Рис. 2 (мы положили $Q_{pq} = 0$ для «чистоты» тестирования) демонстрирует изменения, приносимые в модельную кинетику второй временной шкалой τ_q (в зависимости от изменения τ_q в достаточно широком диапазоне значений). При $\tau_q = 1$ (рис. 2,а) релаксация к распределению Больцмана является относительно быстрой и монотонной. При достаточно больших значениях $\tau_q \geq 100$ (рис. 2,з) кинетика процесса релаксации приближается к НН-динамике. При промежуточных значениях τ_q (рис. 2,б и в) наблюдаем поведение, подобное полученному по методу стохастического уравнения. Оно качественно правильно отражает особенности кинетики, связанные с выходом частицы на плато потенциала.

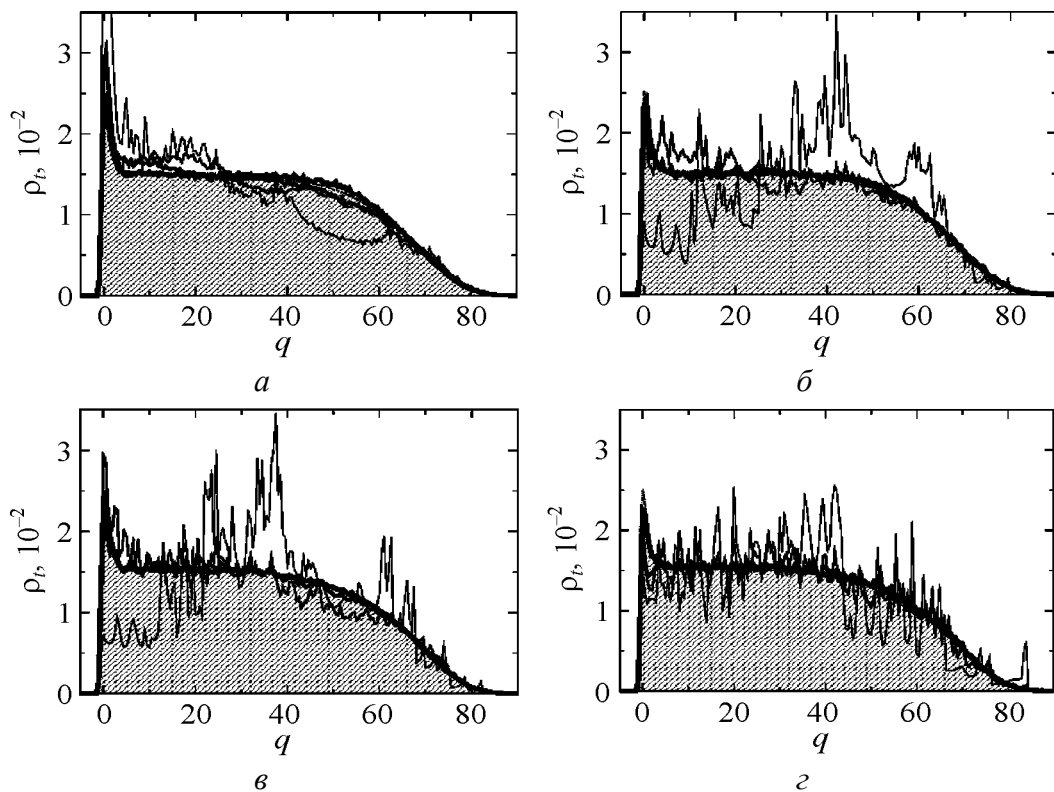


Рис. 2. Особенности кинетического поведения частицы при моделировании с термостатом двух временных масштабов при: а – $\tau_q = 1 \cdot \tau_p = 1$ ($Q_q = 1$); б – $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$ ($Q_q = 10^2$); в – $\tau_q = 20 \cdot \tau_p = 20$ ($Q_q = 4 \cdot 10^2$); з – $\tau_q = 100 \cdot \tau_p = 100$ ($Q_q = 10^4$)

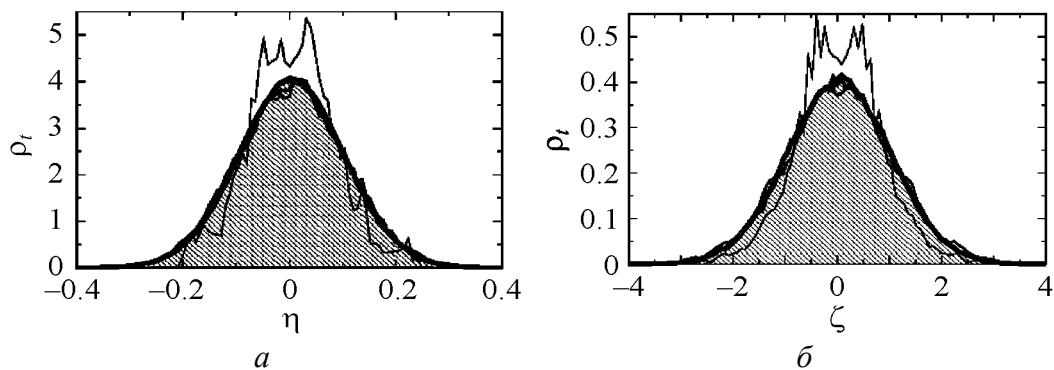


Рис. 3. Динамика распределения уравнивающих переменных

Рис. 3 демонстрирует факт быстрого и монотонного приближения распределений уравнивающих переменных к своим равновесным гауссовым значениям.

В заключение приведем результаты симулирования для случая, когда существует равновесная, а следовательно, и динамическая корреляция между двумя уравнивающими переменными, имитирующими термостат. Дополнительный управляющий параметр, коэффициент корреляции Q_{pq} ,

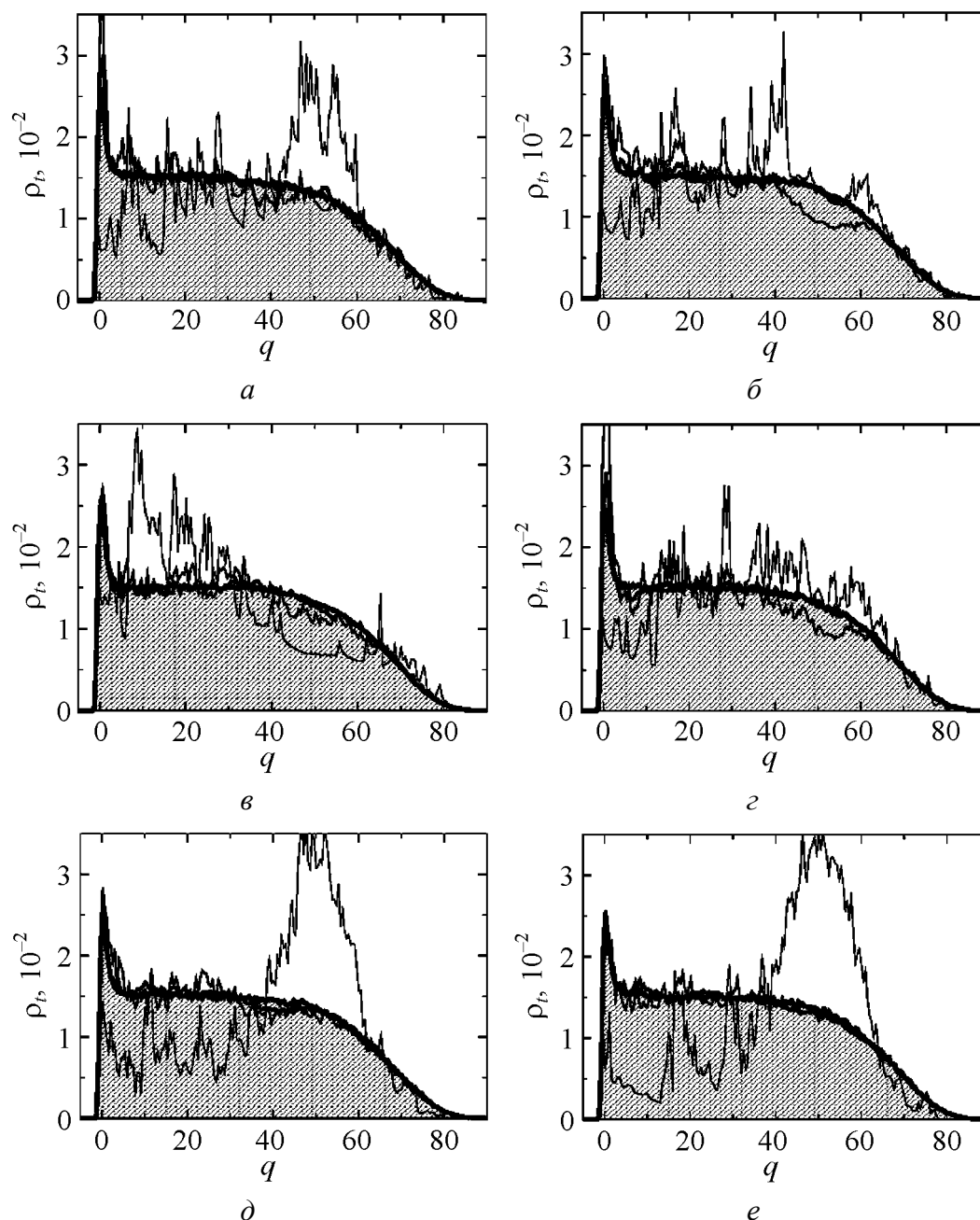


Рис. 4. Варьирование коэффициента корреляции Q_{pq} двух уравнивающих процессов в качестве управляющего кинетического параметра при $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$: $a - Q_{pq} = 1$, $б - -1$, $в - -3$, $г - -5$, $д - -9$, $е - -13$

позволяет добиться более тонкой регулировки деталей динамического поведения термостатированной частицы в поле потенциала Морса. Рис. 4, где Q_{pq} варьируется в широких пределах, демонстрирует соответствующее качественное и количественное изменение характера кинетических процессов.

Заключение

В работе предложена схема детерминистского термостатирования с двумя конкурирующими масштабами времени. Эти масштабы относятся к характерным кинетическим процессам в импульсном и конфигурационном пространствах. Эффективность термостата исследована теоретически и проверена численным моделированием простой, но физически нетривиальной динамики.

Некоторые из затронутых в статье вопросов будут развиваться и тестироваться в дальнейшем.

1. *G.P. Morriss, C.P. Dettmann*, *Chaos* **8**, 321 (1998).
2. *M.E. Tuckerman, G.J. Martyna*, *J. Phys. Chem.* **B104**, 159 (2000).
3. *S. Nosé*, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984); *Prog. Theor. Phys. Supp.* **103**, 1 (1991).
4. *W.G. Hoover*, *Phys. Rev.* **A31**, 1695 (1985).
5. *G.J. Martyna, M.L. Klein, M. Tuckerman*, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).
6. *Th. Dauxois, M. Peyrard, A.R. Bishop*, *Phys. Rev.* **E47**, 684 (1993); *ibid.*, R44.
7. *Th. Dauxois, M. Peyrard*, *Phys. Rev.* **E51**, 4027 (1995).
8. *T. Lipniacki*, *Phys. Rev.* **E64**, 51919 (2001).
9. *C.W. Gardiner*, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer, Berlin (1985).
10. *M. Freidlin, A. Wentzell*, *Random Perturbations of Dynamical Systems*, Springer, New York (1998).
11. *I.I. Gihman, A.V. Skorohod*, *Stochastic Differential Equations*, Springer, Berlin (1972).
12. *I.P. Hamilton*, *Phys. Rev.* **A42**, 7467 (1990); *I. L. Heuroux, I. Hamilton*, *Phys. Rev.* **E47**, 1411 (1993).
13. *A. Bulgac, D. Kusnezov*, *Phys. Rev.* **A42**, 5045 (1990); *D. Kusnezov, A. Bulgac, W. Bauer*, *Ann. Phys.* **204**, 155 (1990).
14. *G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford*, *Lectures in Statistical Mechanics*, AMS, Providence, R.I. (1963).
15. *L.D. Landau, E.M. Lifshitz*, *Mechanics*, Pergamon, London (1976).
16. *L.D. Landau, E.M. Lifshitz*, *Statistical Physics*, Pergamon, London (1976).
17. *P. Caldirola*, *Nuovo Cimento* **BXLV**, 172 (1966).
18. *C.P. Dettmann, G.P. Morriss*, *Phys. Rev.* **E55**, 3693 (1997).
19. *E. Prohofsky*, *Statistical Mechanics and Stability of Macromolecules*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (1995).
20. *L.S. Pontrjagin*, *Ordinary Differential Equations*, Addison-Wesley, Reading, MA (1962).
21. *E.T. Whittaker*, *Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (1937).

A.A. Samoletov, M.A.J. Chaplain

A THERMOSTAT WITH THE TWO-TIME COMPETITIVE THERMOSTATTING DYNAMICS

Determinate thermostats are frequently used to investigate the nonequilibrium dynamic behavior of macromolecules in real conditions by using the mathematical modelling method. In particular, the determinate (nonstochastic) Nosé–Hoover (NH) dynamics. Taking such thermostating mechanism for a determinate imitation of the representative selective realization of trajectory of a dynamic-system interacting with a thermal reservoir, we construct and investigate a determinate thermostat with two competing time scales. The scales, in close analogy with the paradigm of nonequilibrium statistical physics, refer to relaxation processes in pulsed and configurational spaces. It has been proved theoretically and checked by numerical simulation that the additional time scale related with changes in configurational space is an effective control parameter which helps in comparing the simulation result with the known features of nonequilibrium dynamic behavior. It is reasonable to expect that the proposed thermostat is suitable for the modelling of specific processes of slow conformational dynamics of proteins and nucleic acids. A possibility of the Hamiltonian reformulation of thermostating dynamics has been analysed.

Fig. 1. Time evolution of probability density for partial position in space (calculated as the distribution of relative times for particle being at different space regions) simulated by: *a* – the method of NH-thermostated dynamics ($\tau_p = 1$) of a particle in Morse potential field $V(q)$; *b* – the Langevin method ($D = 1$)

Fig. 2. Peculiarities of particle kinetic behavior under the simulation with thermostat of two time scales: *a* – $\tau_q = 1 \cdot \tau_p = 1$ ($Q_q = 1$); *b* – $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$ ($Q_q = 10^2$); *c* – $\tau_q = 20 \cdot \tau_p = 20$ ($Q_q = 4 \cdot 10^2$); *d* – $\tau_q = 100 \cdot \tau_p = 100$ ($Q_q = 10^4$)

Fig. 3. Dynamics of the balancing-variable distribution

Fig. 4. Variation of correlation coefficient Q_{pq} for two balancing processes as a control kinetic parameter for $\tau_q = 10 \cdot \tau_p = 10$: *a* – $Q_{pq} = 1$, *b* – -1 , *c* – 3 , *d* – -3 , *e* – 9 , *f* – -9

PACS: 75.30.Gw, 75.30.Kz

Ю.Д. Заворотнев, Л.И. Медведева

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СКРЫТЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ В CsFeCl_3

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

Статья поступила в редакцию 22 июля 2004 года

На основе микроскопической теории рассмотрен фазовый переход между упорядоченной и частично упорядоченной фазами в гексагональном кристалле CsFeCl_3 . Последняя представляет собой состояние со скрытым парамагнетизмом (СПМ), при котором обменное магнитное поле на одной из подрешеток скомпенсировано. Исследовано влияние на СПМ магнитного поля и температуры. Показано, что частично упорядоченное состояние может объяснить аномальный ход намагниченности в CsFeCl_3 .

Наряду с магнитоупорядоченными структурами в кристаллах существуют также частично упорядоченные магнитные состояния. Последние, в частности, реализуются в кристаллах, в которых магнитоупорядочена только часть из подрешеток, эквивалентных в парамагнитной (ПМ) фазе. Остальные подрешетки и при температурах ниже температуры магнитного упорядочения остаются парамагнитными (скрытый парамагнетизм – СПМ) [1]. Обменное поле на ионах частично упорядоченных подрешеток скомпенсировано, а их средний спиновый момент в СПМ-состоянии обращается в нуль.

Существование СПМ достоверно установлено только в изинговских фрустрированных антиферромагнетиках CsCoCl_3 и CsCoBr_3 , о чем свидетельствуют нейтронографические исследования [2,3]. Эти вещества имеют треугольную структуру, причем взаимодействие ближайших соседей носит антиферромагнитный (АФМ) характер, а вторых – ферромагнитный (ФМ). Конкуренцией указанных взаимодействий [2] и обусловлено то обстоятельство, что в узком интервале температур ниже критической температуры появляется частично упорядоченное состояние. В работе [1] на основе метода целого рационального базиса инвариантов были определены все возможные состояния треугольной решетки. Показано, что СПМ является одним из возможных устойчивых состояний такой решетки и построена фазовая диаграмма для треугольной решетки в пространстве коэффициентов термодинамического потенциала.

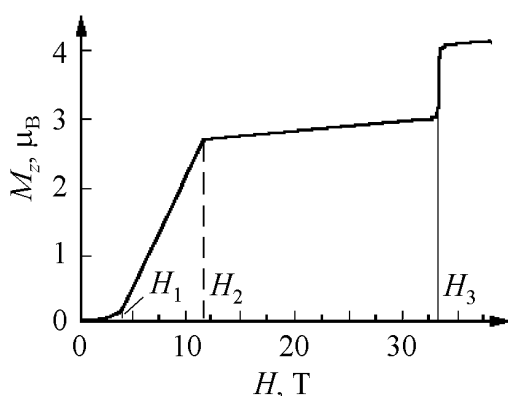


Рис. 1. Экспериментальная кривая зависимости намагниченности M_z от поля H для CsFeCl_3

По структуре к CsCoCl_3 близко соединение CsFeCl_3 (группа симметрии D_{6h}^4 , магнитоактивный ион – двухвалентное железо) с шестиугольной структурой в базисной плоскости [5], в котором также имеют место эффекты фрустрации. Магнитные ионы каждой из подрешеток образуют между собой (первые соседи) ФМ-цепочки в направлении, параллельном оси OZ (ось C). Взаимодействие же между подрешетками (вторые соседи) антиферромагнитно [6]. В связи с тем, что CsFeCl_3 обладает одно-

ионной анизотропией типа «легкая плоскость», величина которой больше внутрицепочного обменного взаимодействия, при $H = 0$ спонтанная намагниченность и упорядочение в базисной плоскости отсутствуют [7].

При наложении вдоль главной оси кристалла CsFeCl_3 магнитного поля кривая намагниченности $M_z(H)$ (рис. 1) демонстрирует два скачка, первый из которых располагается в интервале полей $[H_1, H_2]$ (где $H_1 = 4$ Т, $H_2 = 11$ Т), а второй (крутой) – при $H_3 = 33$ Т [4]. Ход зависимости $M_z(H)$ при $H_1 \leq H \leq H_2$ линейный. В интервале $[H_2, H_3]$ наблюдается насыщение, которое соответствует $8/3\mu_B$ на один ион или $2/3$ от максимально возможной намагниченности. В полях, больших H_3 , намагниченность максимальна $M_{\max} = 4\mu_B$ на ион [4].

Спин-гамильтониан двухвалентного иона железа с учетом количества первых и вторых соседей для CsFeCl_3 в пренебрежении корреляционных слагаемых имеет вид

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

где

$$H_0 = D \sum_l \langle S_{lz} \rangle^2 + g\mu_B H \sum_l S_{lz};$$

$$V = -\alpha J_{\perp} \left\{ (\langle S_{mx} \rangle + \langle S_{nx} \rangle) \sum_l S_{lx} - N (\langle S_{1x} \rangle \langle S_{2x} \rangle + \langle S_{1x} \rangle \langle S_{3x} \rangle + \right.$$

$$\left. + \langle S_{2x} \rangle \langle S_{3x} \rangle) \right\} - \beta J_{\parallel} \left\{ \langle S_{lz} \rangle \sum_l S_{lz} - N \langle S_{1z} \rangle^2 \right\};$$

D – постоянная одноионной анизотропии; J_{\perp} , J_{\parallel} – постоянные АФМ обменного взаимодействия в базисной плоскости и ФМ – вдоль цепочки; l , m , n – номера подрешеток ($l \neq m \neq n$); H – напряженность магнитного поля, направленного перпендикулярно базисной плоскости; S_i – вектор спина иона i -й

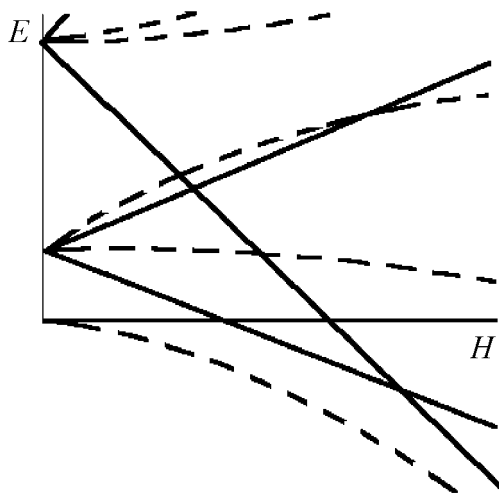


Рис. 2. Энергетические уровни двухвалентного иона железа

подрешетки, причем $|S| = 2$, поскольку ион железа в этом соединении двухвалентен; α и β – коэффициенты, учитывающие количество ближайших соседей; g – фактор Ланде; N – число ионов.

Подобный гамильтониан был исследован в [8]. Показано, что при $D > 0$ его уровни энергии E представляют собой два дублета и один синглет, который при $H = 0$ является основным состоянием. Расстояние от нижнего дублета до синглета в отсутствие поля равно D . Для второго дублета эта величина равна $4D$ (сплошные линии на рис. 2). Если $H \parallel C$, то

поле компенсирует одноионную анизотропию и нижайшие уровни сближаются. С ростом H происходит смена основного состояния (кроссовер), в результате которого нижним уровнем станет компонента дублета с $S_z = -1$ и намагниченность вдоль поля испытает скачок. В этом районе полей проявляется корреляция между цепочками, и магнитная подсистема становится неустойчивой. Тогда в соответствии с магнитным эффектом Яна–Теллера должно происходить снятие вырождения в точке пересечения нижайших энергетических уровней. В результате, как показано в [8], возникает двумерное упорядочение в базисной плоскости, обусловленное АФМ-взаимодействием между цепочками. Данный вывод был экспериментально подтвержден при исследовании CsFeCl_3 методом ЯМР [9]. В этой работе для интервала полей первого кроссовера $H_1 < H < H_2$ построена фазовая диаграмма упорядоченного магнитного состояния при разных углах θ между направлением магнитного поля и осью C . Оказалось, что с увеличением θ область стабильности упорядоченного состояния сужается, т.е. щель между нижайшими энергетическими уровнями с ростом θ увеличивается. При этом появляется достаточно сильная нелинейная зависимость энергетических уровней от поля (штриховые линии на рис. 2) и отсутствует резкое изменение характера основного состояния. Тогда при больших значениях θ скачки намагниченности в поле должны отсутствовать, а величина M_z будет плавной функцией от H (см. рис. 1). В районе поля H_3 (второй кроссовер) при $\theta = 0$ наблюдается второй скачок M_z , который обусловлен очередной сменой основного состояния при пересечении двух дублетных уровней. В результате состояние с $S_z = -2$ становится основным, а намагниченность – максимальной.

Экспериментальное исследование энергетических уровней было проведено методом ЭПР в импульсных полях до 40 Т [10]. Показано, что имеется четыре значения поля, при которых наблюдается резонансное поглощение.

Это свидетельствует о наличии двух точек кроссовера. Однако проведенная теоретическая обработка полученных результатов [10] показала, что возможно только одно пересечение нижайших энергетических уровней. Такой вывод, по-видимому, обусловлен тем, что в использованном гамильтониане не была учтена анизотропия фактора орбитального сокращения и использовалось слишком малое по модулю значение спин-орбитального взаимодействия.

Расчет возможных структур треугольной решетки

Для теоретического описания кристалла CsFeCl_3 упростим задачу, т.е. рассмотрим треугольную структуру в базисной плоскости с сильным ФМ-взаимодействием вдоль цепочек, слабым АФМ-взаимодействием в этой плоскости и одноионной анизотропией типа «легкая плоскость». Такое приближение приемлемо, поскольку гексагональную решетку можно представить в виде комбинации из двух треугольных подрешеток. Спин-гамильтониан такого соединения в приближении молекулярного поля можно записать в виде (1), положив с учетом количества ближайших соседей $\alpha = 3$, а $\beta = 2$.

При температурах, удовлетворяющих условию $kT < D$ (k – постоянная Больцмана), в полях, меньших H_3 , т.е. в районе первого кроссовера (рис. 2), достаточно учитывать только двухуровневую систему, состоящую из синглета ($S_z = 0$) и отрицательной компоненты дублета ($S_z = -1$). Соответствующие им одночастичные энергии имеют вид

$$E_l = \frac{1}{2} (D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{lz} \rangle) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{lz} \rangle)^2 + 54I_{\perp}^2 (\langle S_{mx} \rangle + \langle S_{ns} \rangle)^2}. \quad (2)$$

Свободная энергия записывается следующим образом:

$$G = -kT \ln(z_1 z_2 z_3)^N, \quad (3)$$

где z_i – статистическая сумма i -го иона ($i = 1, 2, 3$). Равновесные состояния определяются из системы уравнений

$$\begin{cases} \partial G / \partial S_{ix} = 0, \\ \partial G / \partial S_{iz} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $i = 1, 2, 3$.

Отсюда имеем

$$\begin{cases} -(\langle S_{2x} \rangle + \langle S_{3x} \rangle) + 18 \text{th}(F_{231} / 2kT) I_{\perp} (\langle S_{1x} \rangle + \langle S_{3x} \rangle) / F_{213} + \\ + 18 \text{th}(F_{312} / 2kT) I_{\perp} (\langle S_{1x} \rangle + \langle S_{2x} \rangle) / F_{312} = 0, \\ -4\langle S_{1z} \rangle + \text{th}(F_{123} / 2kT) (2I_{\parallel} \langle S_{1z} \rangle + D - g\mu_B H) / F_{123} - 1 = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где $F_{ijk} = \sqrt{(D - g\mu_B H + 2I_{\parallel} \langle S_{iz} \rangle)^2 + 54I_{\perp}^2 (\langle S_{jx} \rangle + \langle S_{kx} \rangle)^2}$.

Остальные четыре уравнения системы получаются путем циклической перестановки индексов 1, 2, 3.

Очевидно, что первое уравнение системы (5) обращается в тождество при условии $\langle S_{1x} \rangle = 0$, $\langle S_{2x} \rangle = -\langle S_{3x} \rangle$. Второе уравнение определяет компоненту $\langle S_{1z} \rangle$. Остальные уравнения позволяют найти величины $\langle S_{2z} \rangle$, $\langle S_{3z} \rangle$, $\langle S_{2x} \rangle$, $\langle S_{3x} \rangle$ как функции от температуры и поля. Возможно также решение $\langle S_{1x} \rangle = \langle S_{2x} \rangle = \langle S_{3x} \rangle = 0$; $\langle S_{iz} \rangle \neq 0$ ($i = 1, 2, 3$). Такая конфигурация соответствует ПМ-состоянию всех ионов. Кроме того, в процессе численного анализа было найдено решение $\langle S_{2x} \rangle = \langle S_{3x} \rangle \neq \langle S_{1x} \rangle$. Этими состояниями, по всей вероятности, исчерпываются возможные конфигурации гамильтониана (1). В частности, 120-градусное упорядочение невозможно, поскольку оно возникает только при учете y -составляющей обменного взаимодействия. Заметим, что упорядоченные состояния возникают не во всем интервале полей, а только вблизи пересечения уровней нулевого гамильтониана (1).

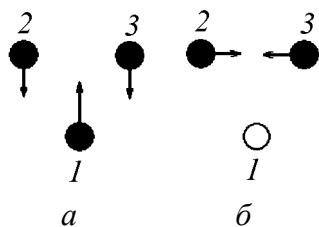


Рис. 3. Возможные типы магнитного упорядочения, соответствующие гамильтониану (1)

В окрестности $T = 0$ и районе пересечения уровней решениями этой системы будут два состояния с $\langle S_{2x} \rangle = \langle S_{3x} \rangle \neq \langle S_{1x} \rangle$ и $\langle S_{1x} \rangle = 0$; $\langle S_{2x} \rangle = -\langle S_{3x} \rangle$. В обоих состояниях в магнитном поле $\langle S_{iz} \rangle \neq 0$ ($i = 1, 2, 3$). В первом из них две подрешетки упорядочены ферромагнитно, а третья – антиферромагнитно по отношению к первым двум (ферримагнитное – ФИМ – состояние) (рис. 3,а). Энергия парафазного состояния выше энергий СПМ- и ФИМ-состояний и поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Для характеристики второго состояния следует учесть наличие в соединении CsFeCl_3 обменных взаимодействий разных знаков: ФМ – между атомами № 2, 3, образующими цепочки, перпендикулярные базисной плоскости, и АФМ – в базисной плоскости. Поскольку при втором решении $\langle S_{1x} \rangle = 0$, эффективное обменное взаимодействие на подрешетке № 1 в базисной плоскости оказывается скомпенсированными (рис. 3,б). Однако вдоль цепочек по-прежнему сохраняется ФМ-взаимодействие, поэтому можно утверждать, что эффективное поле на данной подрешетке скомпенсировано частично – лишь в базисной плоскости. В таком случае кристалл должен представлять собой набор параллельных как между собой, так и главной оси кристалла АФМ-упорядоченных плоскостей, в промежутке между которыми располагаются плоскости, состоящие из ПМ-ионов.

Поскольку решить аналитически систему уравнений (5) не представляется возможным, ее анализ был проведен численно на ЭВМ.

Вычисленная с помощью системы уравнений (5) зависимость намагниченности подрешеток от поля в базисной плоскости при $D = 12 \text{ см}^{-1}$, $J_{\parallel} = 1.83 \text{ см}^{-1}$, $J_{\perp} = -0.2 \text{ см}^{-1}$, $T = \text{const}$ показана на рис. 4. Кривые $\langle S_{2x} \rangle$ и $\langle S_{3x} \rangle$

для СПМ-состояния симметричны относительно оси ординат. В то же время $\langle S_{1x} \rangle = 0$. Графики зависимостей $\langle S_{2x} \rangle$ и $\langle S_{3x} \rangle$ для ФИМ-состояния совпадают и не симметричны с графиком $\langle S_{1x} \rangle$. При этом z -составляющие спинов АФ-упорядоченных ионов состояния со скрытым ПМ линейно зависят от поля (рис. 5). Подобная зависимость при образовании ФИМ-состояния отсутствует.

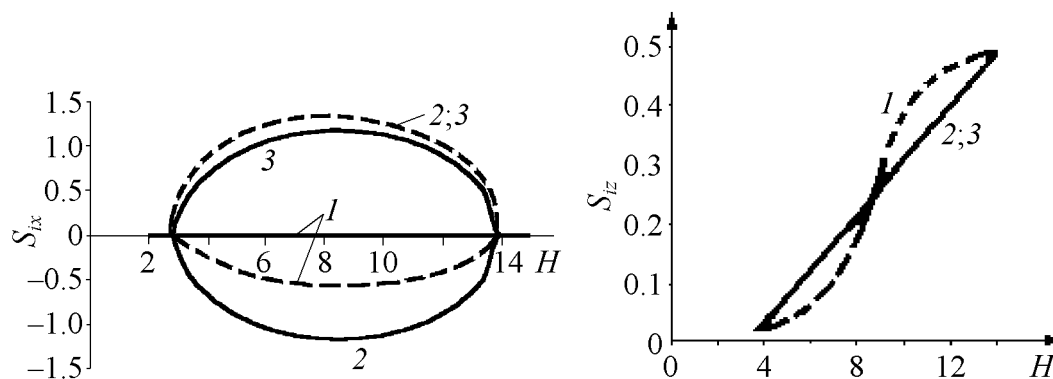


Рис. 4. Зависимости $S_{ix}(H)$ ($i = 1, 2, 3$) при $T = 2$ К для СПМ- (сплошные кривые) и ФИМ- (штриховые кривые) состояний. Номера кривых соответствуют значению i

Рис. 5. Зависимости $S_{iz}(H)$ ($i = 1, 2, 3$) при $T = 2$ К для СПМ-состояния. Номера кривых соответствуют значению i

Оценка энергетической выгодности в кристалле двух возможных состояний была сделана для разных температур при фиксированном значении магнитного поля путем вычисления величины

$$\Delta G = G_S - G, \quad (6)$$

где G_S и G – свободные энергии СПМ-и ФИМ-состояний соответственно. Поскольку ΔG является функцией и от H , и от T , ее график изображает поверхность в трехмерном пространстве. Подставляя в (6) значения (3), для каждого из двух возможных состояний получаем результат, приведенный графически на рис. 6. На этом рисунке показано сечение поверхности плоскостями, параллельными плоскости ΔGOT , откуда можно определить, какое из двух состояний – ФИМ или СПМ – при данных значениях T и H является энергетически более выгодным. Для определения основного состояния при $T = 0$ в интервале (H_1, H_2) на рис. 6 штриховой линией показано сечение поверхности ΔGTH плоскостью ΔGOH . Поскольку на этой линии $\Delta G > 0$, при $T = 0$ энергетически более выгодно ФИМ-состояние. С ростом температуры ΔG уменьшается и становится отрицательной, указывая на энергетическую выгодность СПМ-состояния. При дальнейшем повышении температуры ΔG , пройдя через минимум, вновь становится положительной, т.е. опять стабилизируется ФИМ-состояние. Таким образом, с ростом температуры реализуется последовательность фазовых переходов: ФИМ–СПМ–ФИМ. Варьируемость формы кривых $\Delta G(T)$ в разных полях отражает изменение температурных диапазонов устойчивости ФИМ- и СПМ-состояний.

Расчет намагниченности треугольной решетки

Согласно микроскопической теории g -факторы всех магнитных энергетических уровней одинаковы. Их разная зависимость от поля определяется различными значениями квантованной величины S_z . Поскольку S_z принимает только целые значения, то очевидно, что скачки намагниченности, пропорциональные при $T = 0$ величине $-dE/dH$ (где E – энергия основного состояния), должны быть эквидистантными. Поскольку при H_2 скачок намагниченности в два раза превышает ее изменение при H_3 , зависимость $M_z(H)$, представленная на рис. 1, аномальна и не может быть объяснена в предположении кристаллографической эквивалентности всех магнитных ионов, образующих гексагональную решетку.

Аномальный характер кривой $M(H)$ отмечен и в работе [9], где эта особенность также объяснения не получила.

Обсуждаемая аномалия хорошо укладывается в концепцию частично упорядоченного состояния, на что впервые было указано в работе [11] на основе положений феноменологической теории Ландау. Из этого рассмотрения был сделан вывод, что каждый из 4 магнитоупорядоченных ионов в промежуточных полях имеет намагниченность, равную $2\mu_B$, а два парамагнитных – $4\mu_B$. Тогда средняя намагниченность, приходящаяся на один ион, составляет

$$\bar{M} = \frac{2(2+2+4)}{6} = \frac{8}{3} (\mu_B).$$

Эта величина равна $2/3$ от $M_{\max} = 4\mu_B$, что соответствует экспериментальному значению величины первого скачка намагниченности в поле (рис. 6).

Отличительной особенностью первого скачка намагниченности в поле является линейный ход $M_z(H)$ (рис. 1), который не может быть объяснен ни парафазным, ни ФИМ-состояниями. Подобную зависимость $S_z(H)$ (см. рис. 5)

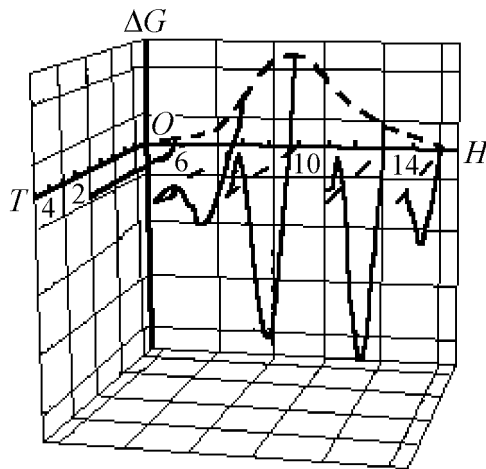


Рис. 6. Зависимости $\Delta G(T, H)$

имеет только пара АФМ-упорядоченных ионов № 2 и 3 (см. рис. 3,б). Однако ПМ-ион № 1 намагничивается нелинейно, что обусловлено наличием пересечения нижайших энергетических уровней. Это пересечение согласно магнитному аналогу теоремы Яна–Теллера, должно быть устранено. Так как среднее значение намагниченности в базисной плоскости для парамагнитного иона равно нулю, единственным способом снятия вырождения может быть появление деформации, приводящей к изменению симметрии

лигандного поля. Расщеплению уровней может способствовать только деформация, которая математически описывается слагаемым гамильтониана, содержащим первую степень S_x . Такие деформации могут иметь различную природу. Для описания всех этих деформаций математически вводим одну, состоящую из фиктивного отклонения октаэдра от положения равновесия. В результате того, что появляется угол φ между главными осями симметрии кристалла и октаэдра, в системе координат, связанной с октаэдром, поле отклоняется под углом φ относительно главной оси октаэдра и, следовательно, появляется x -компонента магнитного поля. В этом случае в гамильтониане (1) слагаемое, описывающее взаимодействие ионов с магнитным полем, будет иметь вид [12]:

$$H^* = g\mu_B H \sum_i (S_{iz} \cos \varphi_i + S_{ix} \sin \varphi_i). \quad (7)$$

Необходимо учесть, что фактически в этой сумме остается только одно слагаемое, соответствующее ПМ-иону. При $\varphi = 0$ ПМ-ион будет иметь пересекающиеся уровни энергии, аналогичные показанным сплошными линиями на рис. 2. Отсутствие возмущения исключает возможность расщепления уровней. При $\varphi \neq 0$ возникает возмущение, и вырождение в точке пересечения снимается (рис. 2). При произвольном значении φ появляются отличные от нуля S_z и S_x , соответствующие намагниченности в системе координат, связанной с октаэдром. Тогда z -составляющая намагниченности кристалла будет линейной комбинацией S_x и S_z . Процесс намагничивания должен происходить так, чтобы M_z в системе координат октаэдра с ростом H менялась линейно.

Численное моделирование этого процесса дало зависимость угла поворота φ от поля (рис. 7). Видно, что на начальном участке происходит быстрый рост угла φ с увеличением поля. Данный эффект объясняется тем, что при достаточно большом расстоянии между уровнями и kT , меньшим расстояния между нижайшими уровнями, величина $-dE/dH \approx 0$. При этом M_z может воз-

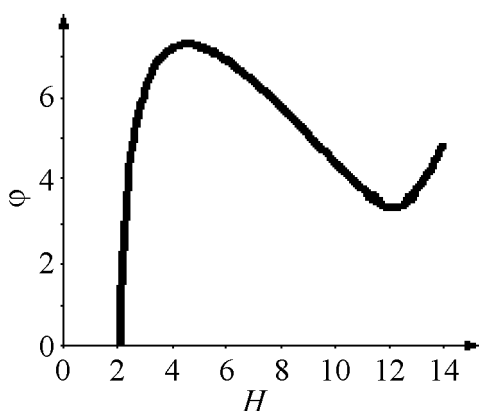


Рис. 7. Поведение зависимости $\varphi(H)$ при $T = 2$ К

никнуть только в результате появления x -составляющей спинового момента при отклонении октаэдра от положения равновесия. В этом случае $M_z(H)$ будет являться линейной комбинацией S_z и S_x в системе координат октаэдра, причем величины S_z и S_x будут иметь нелинейную зависимость от поля. В районе наибольшего сближения синглетного и дублетного уровней происходит достаточно резкое нелинейное изменение основного состояния, приводящее к росту величины dE/dH . Сделанные

расчеты показали, что этот вклад с ростом поля непрерывно увеличивается и для поддержания линейной зависимости $M_z(H)$ необходимо уменьшение угла $\varphi(H)$. При дальнейшем росте поля изменение основного состояния вновь приближается к линейному, и вклад его в величину $M_z(H)$ падает, что вновь влечет за собой необходимость роста $\varphi(H)$ для поддержания линейной зависимости $M_z(H)$.

Таким образом, показано, что при компенсации магнитным полем одноионной анизотропии типа «легкая плоскость» в районе смены характера основного состояния (пересечение энергетических уровней $S_z = 0$, $S_z = -1$) в кристалле появляется смешанное магнитное состояние, при котором обменное взаимодействие в базисной плоскости компенсируется на ионах одной из подрешеток (скрытый парамагнетизм). При этом в перпендикулярном направлении в магнитном поле появляется ФМ-упорядочение. СПМ-состояние можно было бы идентифицировать при помощи нейтронографии либо при измерении изменения температуры образца, находящегося изначально при $T = 4.2$ К, в процессе адиабатического намагничивания. Поскольку при изменении H расстояние между уровнями меняется, при выполнении условия адиабатичности температура магнитной подсистемы также меняется. При этом следует учитывать, что ПМ-подсистема имеет плавный ход $T(H)$ [12], тогда как АФ – два излома в точках, последовательно соответствующих появлению и исчезновению упорядочения в базисной плоскости [7]. Между двумя этими точками температура остается постоянной. Таким образом, обнаружение на кривой $T(H)$ двух точек со скачком первой производной и нелинейной зависимости температуры в промежуточных полях явилось бы свидетельством наличия в кристалле скрытого парамагнетизма.

1. Ю.М. Гуфан, Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, А.М. Прохоров, Е.Г. Рудашевский, Письма в ЖЭТФ **46**, 228 (1987).
2. M. Mekata, J. Phys. Soc. Japan **42**, 76 (1977).
3. M. Mekata, K. Adachi, J. Phys. Soc. Japan **44**, 806 (1978).
4. N. Suzuki, Y. Tagawa, Physica **B155**, 375 (1989).
5. H. Yoshizawa, W. Kazukue, K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Japan **49**, 144 (1980).
6. M. Steinez, K. Kakurai, W. Knop, B. Dorner, R. Pynn, U. Happek, P. Day, G. McLeen, Solid State Commun. **38**, 1179 (1981).
7. H. Fujiwara, Physica **B119**, 142 (1983).
8. T. Tsuneto, T. Murao, Physica **51**, 186 (1971).
9. M. Chiba, S. Ueda, T. Yanagimoto, M. Toda, T. Goto, Physica **B284–288**, 1529 (2000).
10. M. Chiba, S. Aripin, K. Kitai, S. Mitsudo, T. Idehara, S. Ueda, M. Toda, Physica **B294–295**, 64 (2001).
11. Ю.Д. Заворотнев, ФТТ **41**, 645 (1999).
12. F. Varret, J. Phys. Chem. Sol. **37**, 257 (1976).

Yu.D. Zavorotnev, L.I. Medvedeva

EFFECT OF EXTERNAL ACTION ON LATENT PARAMAGNETISM IN TRIGONAL COMPOUNDS

Phase transition between ordered and partially ordered phases in hexagonal CsFeCl_3 crystal has been considered within the microscopic theory. The latter phase is a state with «latent paramagnetism» (LPM) with the exchange magnetic field compensated at one of sublattices. Magnetic field and temperature effects on LPM have been investigated. It is shown that the partially ordered state can explain the anomalous run of magnetization in CsFeCl_3 .

Fig. 1. Experimental curve for magnetization M_z dependence on field H for CsFeCl_3

Fig. 2. Energy levels of two-valent ion of iron

Fig. 3. Possible types of magnetic ordering corresponding to Hamiltonian (1)

Fig. 4. $S_{ix}(H)$ dependences ($i = 1, 2, 3$) for $T = 2$ K for LPM- (solid curves) and FIM- (dash lines) states. Curve numbers correspond to i value

Fig. 5. $S_{iz}(H)$ dependence ($i = 1, 2, 3$), $T = 2$ K, for LPM-state. Curve numbers correspond to i value

Fig. 6. $\Delta G(T, H)$ dependences

Fig. 7. Behavior of $\varphi(H)$ dependence for $T = 2$ K

PACS: 52.50.Lp

В.В. Соболев¹, С.М. Ушеренко²

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛАЗМЫ В УДАРНО-ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССАХ

¹Национальный горный университет

пр. Карла Маркса, 19, г. Днепропетровск, 49027, Украина

²Институт повышения квалификации и переподготовки кадров по новым направлениям техники, технологии и экономики, Беларусский национальный технический университет

Партизанский пр., 77, г. Минск, 220107, Беларусь

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2004 года

Исследован механизм возникновения плазмы на примерах двух гидродинамических эффектов, наблюдаемых экспериментально при сжатии газа в закрытых конических полостях и в процессе сверхглубокого проникания (СГП) микрочастиц в металлические мишени. Установлено, что в случае ударно-волнового сжатия в полостях возникновение плотной плазмы обусловлено перераспределением энергии среды при ее движении. Расчетное время жизни плазмы ограничено 1 мкс. В случае СГП микрочастиц время жизни плазмы достигает 200 мкс, при этом основными факторами ее возникновения являются электрические и тепловые эффекты на границе частица–мишень.

Кумулятивные гидродинамические эффекты, происходящие в плазме, достаточно давно обсуждаются в литературе, однако сообщения об их реализации в экспериментах встречаются редко. Такие эффекты проявляются при концентрации высокой плотности энергии, например в кумулятивных струях, сходящихся ударных волнах, а также при других методах использования гидродинамических течений для получения сверхвысоких температур. Большой интерес вызывают случаи, когда кумуляция происходит не за счет неограниченного роста внешнего воздействия, а путем перераспределения энергии среды при ее движении, т.е. уплотнения собственной энергии течения. К такому классу гидродинамических течений относятся известные эффекты образования высокоэнергетических плазменных струй в генераторах А.Е. Войтенко [1], закрытых конических полостях [2,3] и в процессе СГП твердых микрочастиц в металлические мишени [4].

Интерес, который вызывают перечисленные явления, связан с возможностью создания плазмы с начальной температурой около 1 эВ и выше до значений, необходимых для инициирования термоядерного синтеза, с поиском новых источников энергии, с изучением особенностей механизмов локаль-

ного разрушения химических связей в металлах и последующих физико-химических процессов.

На рис. 1 показана схема конического генератора высокоэнергетических плазменных струй, в котором распространение ударной волны осуществляется по среде со степенной зависимостью плотности ρ_0 от координаты x ($\rho_0 \sim x^n$, $n = \text{const}$). Когда координата фронта $x \rightarrow 0$, течение сопровождается ростом температуры среды [5,6], и, таким образом, эффект при $x \rightarrow 0$ перестает зависеть от внешнего воздействия. В результате взрыва заряда взрывчатых веществ (ВВ) образующиеся продукты детонации разгоняют пластину-ударник до скорости более чем 0.5 скорости детонации заряда ВВ. Удар пластины вызывает в материале пробки ударную волну, фронт которой перемещается в сторону конической выемки. В зависимости от параметров динамического воздействия (типа ВВ, материала пластины-ударника и пробки, геометрических параметров элементов устройства, скорости соударения и скорости фронта ударной волны, входящей в коническую выемку, и состава газа, заполняющего выемку) температура газа в выемке возрастает до 0.6–2.5 эВ (рис. 2).

Фронт ударной волны, входящей в выемку, опережает движущуюся поверхность пробки. При косом соударении фронта ударной волны с поверхностью выемки возникает первая головная ударная волна (маховская волна), разогревающая вещество за фронтом до температуры 2.8–4.5 эВ. Высокотемпературный поток вещества за фронтом первой головной волны неизбежно

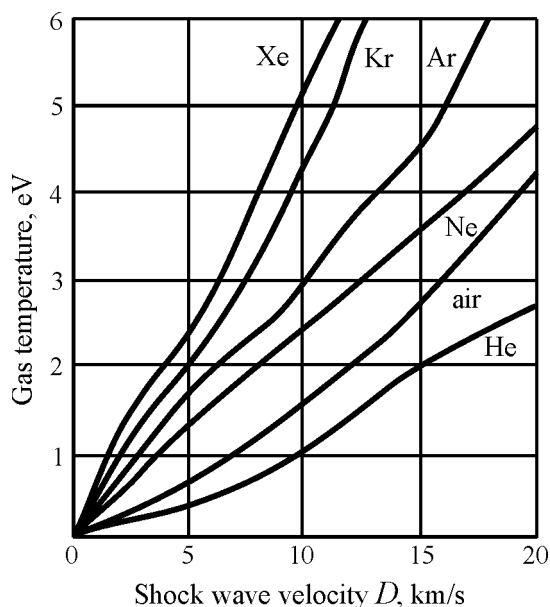
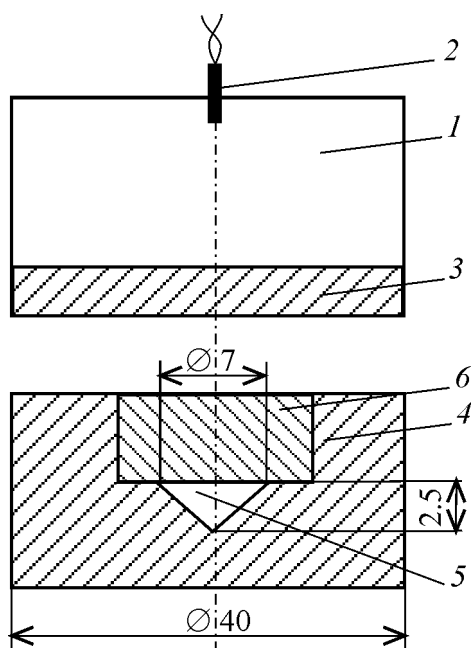


Рис. 1. Схема взрывного генератора плазменных струй: 1 — электродетонатор, 2 — ВВ, 3 — пластина-ударник, 4 — металлическая пробка, 5 — коническая выемка, 6 — стальная матрица

Рис. 2. Зависимость температуры газа от скорости ударной волны (по данным [10,20 и др.])

«захватывает» часть металла с поверхности конуса, при этом плотность потока резко увеличивается, приближаясь к плотности металла. Впереди фронта маховой волны образуется мощный поток ионизирующего излучения [5], который аккумулируется у оси выемки, вызывая разветвленную цепь реакций в газе. Окончательной стадией в этом сценарии является процесс последующего столкновения маховых волн у оси в районе вершины конуса с возникновением фронта второй очень сильной головной волны. При столкновении потоков вещества, «стекающих» с поверхности конуса, образуется симметричная струя плазмы плотностью до $10\text{--}12\text{ г/см}^3$ [7], имеющая температуру более 0.1 кэВ [8,9]. После формирования симметричной струи затекающий в выемку металл пробки продолжает некоторое время сжимать плазму.

Максимальное давление струи, проникающей в металлическую преграду со скоростью более $4 \cdot 10^4\text{ м/с}$, вычисленное по методике расчета параметров сверхскоростной кумуляции [10], составляет порядка 20 ТПа . При этом температура струи увеличивается до 1 кэВ . Общее время формирования струй и воздействия их на преграды не превышает 10^{-6} с . На рис. 3 показана форма полостей, образовавшихся в чугунной пробке и стальной матрице в результате действия струи горячей плазмы. Особенностью эксперимента по сжатию плазмы, с учетом оценки значения температуры плазменных струй, является доказательство принципиальной возможности использования бризантных ВВ для поджигания $D\text{--}T$ -смеси.

Металлофизические исследования микроструктуры поверхности полостей свидетельствуют, в частности, о формировании зон, удаленных от поверхности в среднем на $3 \cdot 10^{-5}\text{ м}$, с необычно высокой (более 25%) концентрацией марганца (в исходной структуре стали его среднее содержание составляло

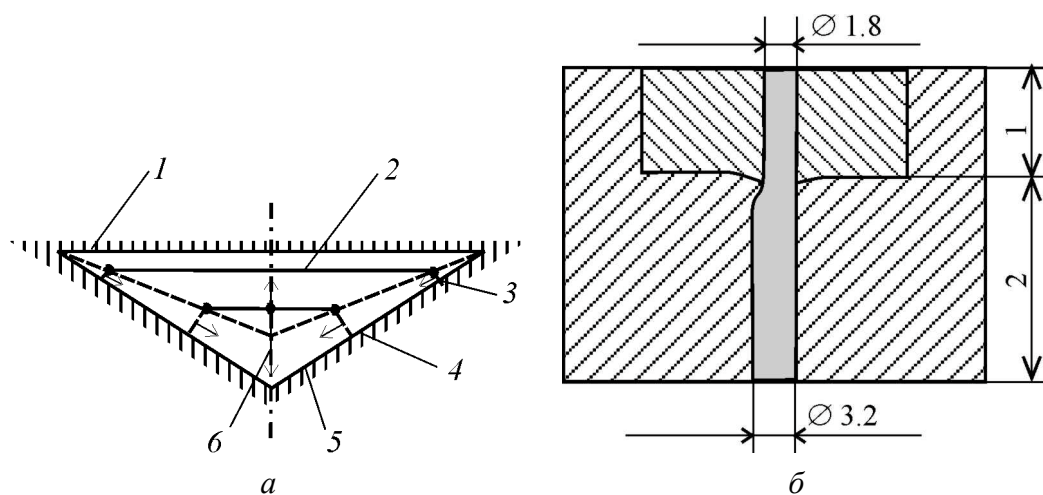


Рис. 3. Схема возможных гидродинамических течений в выемке (а): 1 – движущаяся поверхность металлической пробки, 2 – ударная волна в газе, 3 – первая головная волна, 4 – струя плазмы, направленная в сторону пробки, 5 – вторая головная волна, 6 – направление движения основного плазменного потока; б – картина типичных разрушений в структуре материала пробки и матрицы

0.15%, в чугуне – 0.4%) [3]. Массоперенос и концентрацию такого количества марганца за время действия струи на металл, не превышающее 10^{-6} s, трудно объяснить с точки зрения механизма динамического массопереноса.

В случае реализации явления СГП микрочастицы со средним размером в поперечнике $8 \cdot 10^{-5}$ m проникают в металлические мишени на глубины 0.2 m и более [11]. Однако и здесь ни одна из известных физических моделей и новых, предложенных в работах [12–15 и др.], не дает убедительного механизма, объясняющего процесс проникания частицы на расстояние, которое превышает ее поперечный размер в 10^2 – 10^4 раз.

На рис. 4 показаны схема устройства для метания сгустка микрочастиц и некоторые типичные структурные эффекты в металлах. Скорость частиц-ударников в экспериментах составляла 500–3000 m/s, размер ударников от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-4}$ m. Время ударно-волнового нагружения мишени в результате удара потока микрочастиц с заданной скоростью определяется длиной сформированного сгустка. Поэтому в экспериментах время реализации явления СГП может изменяться в пределах 10^{-6} – 10^{-3} s.

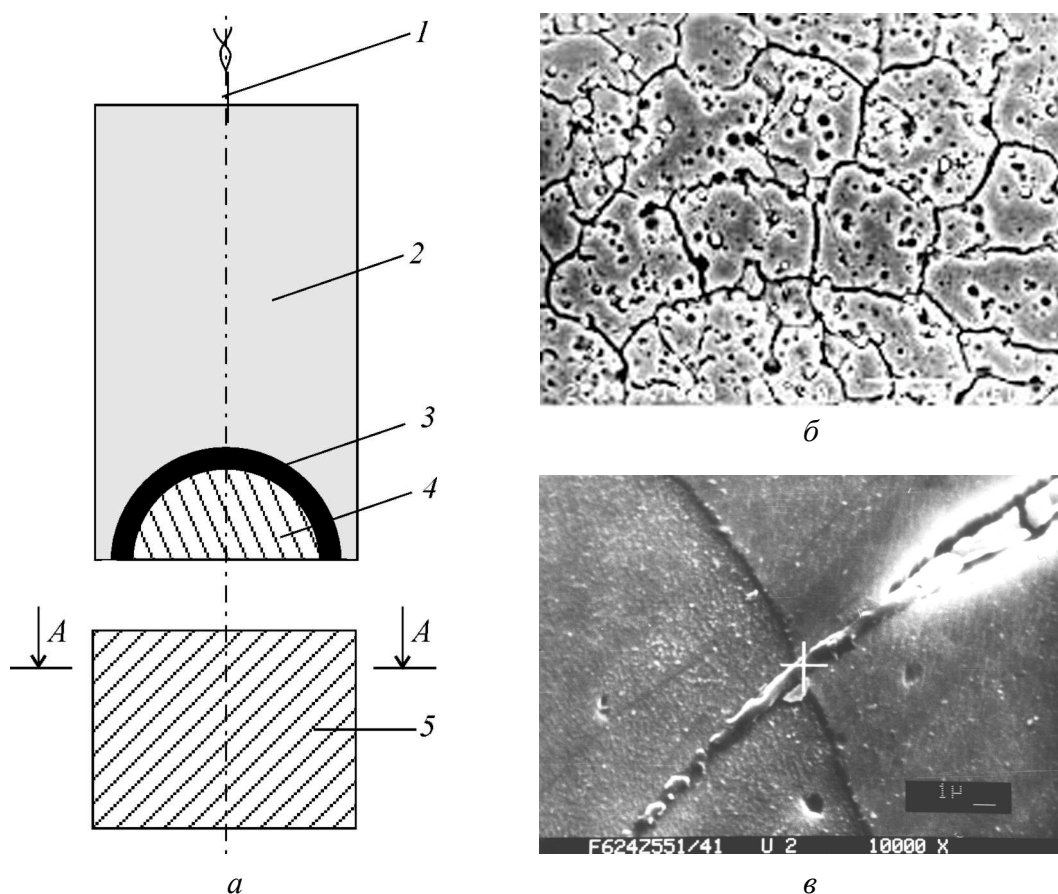


Рис. 4. Схема метания микрочастиц порошка кумулятивным зарядом (а): 1 – электродетонатор, 2 – ВВ, 3 – кумулятивная оболочка, 4 – метаемый порошок, 5 – металлическая мишень; б – структура мишени в разрезе А–А, $\times 1000$; в – микроструктура мишени с образованным каналом (разрез в плоскости, параллельной оси), $\times 10000$

Процесс образования каналов с относительными глубинами 10^2 – 10^4 попечного размера частиц сопровождается целым рядом любопытных физических эффектов, например интенсивным излучением, кристаллизацией вещества за движущейся частицей (закрытие канала), дискретным характером сброса массы проникающей частицей, образованием высокоэнергетических струй на тыльной поверхности мишени в случае выхода из нее проникающей частицы. При исходном содержании марганца в мишени до 0.2% увеличение его концентрации в канальной зоне зафиксировано в пределах 40%, алюминия – 14%, свинца – 18% [11]. Увеличение времени действия динамической нагрузки на мишень приводит к устойчивым проявлениям вышеперечисленных эффектов.

Наблюдаемое в экспериментах СГП принципиально не должно было бы проявляться, поскольку простой анализ и оценочные расчеты свидетельствуют о нарушении закона сохранения энергии. Так, сопоставление вводимой энергии ($5 \cdot 10^4$ Дж) и затрачиваемой на кратерообразование, осадку мишени, образование каналов (разрушение химических связей в материале мишени), закрытие каналов (образование новых химических связей), изменение размеров зерен металла и двойникование показывает превышение потребляемой энергии над затраченной почти на порядок. В связи с этим предполагается существование неучтенного источника дополнительной энергии, который возникает только в режиме СГП и является независимым от внешних воздействий. Таким источником энергии может быть плотная плазма [16], которая образуется в границах раздела частица–мишень (рис. 5).

Главным условием реализации эффекта СГП является коллективное перемещение частиц в сгустке, что обеспечивает интенсивное механическое взаимодействие их поверхностей, при ограниченных размерах и скоростях соударения с металлическими мишенями. Если разгонять отдельные частицы, то в результате их удара на поверхности мишеней образуются лишь классические формы кратеров [17].

При коллективном движении на поверхностях интенсивно трущихся частиц возникают электростатические заряды. На первом этапе соударения поверхностные заряды бомбардирующих частиц сближаются с химическими связями вещества мишени на расстояния порядка межатомных. Степень воздействия поверхностных зарядов (знак заряда значения не имеет) на химическую связь атомов определяется действием электрической силы. Поэтому, чем больше заряд (плотность зарядов) на поверхности частицы-ударника, тем выше вероятность того, что энергия будет передана химической связи – электронам [18]. Благодаря этому в пределах границы раздела частица–мишень в качестве первичных продуктов образуются ионизированные атомы и электроны. Однако известно, что в металлах возбуждение электронов и ионизация почти не ведут к каким-либо непрерывным постоянным эффектам. В решетке металлов связь электронов с атомами такова, что искажение движения электронов быстро затухает. В случае нарушения локального упорядоченного окружения атомов, как это происходит, например,

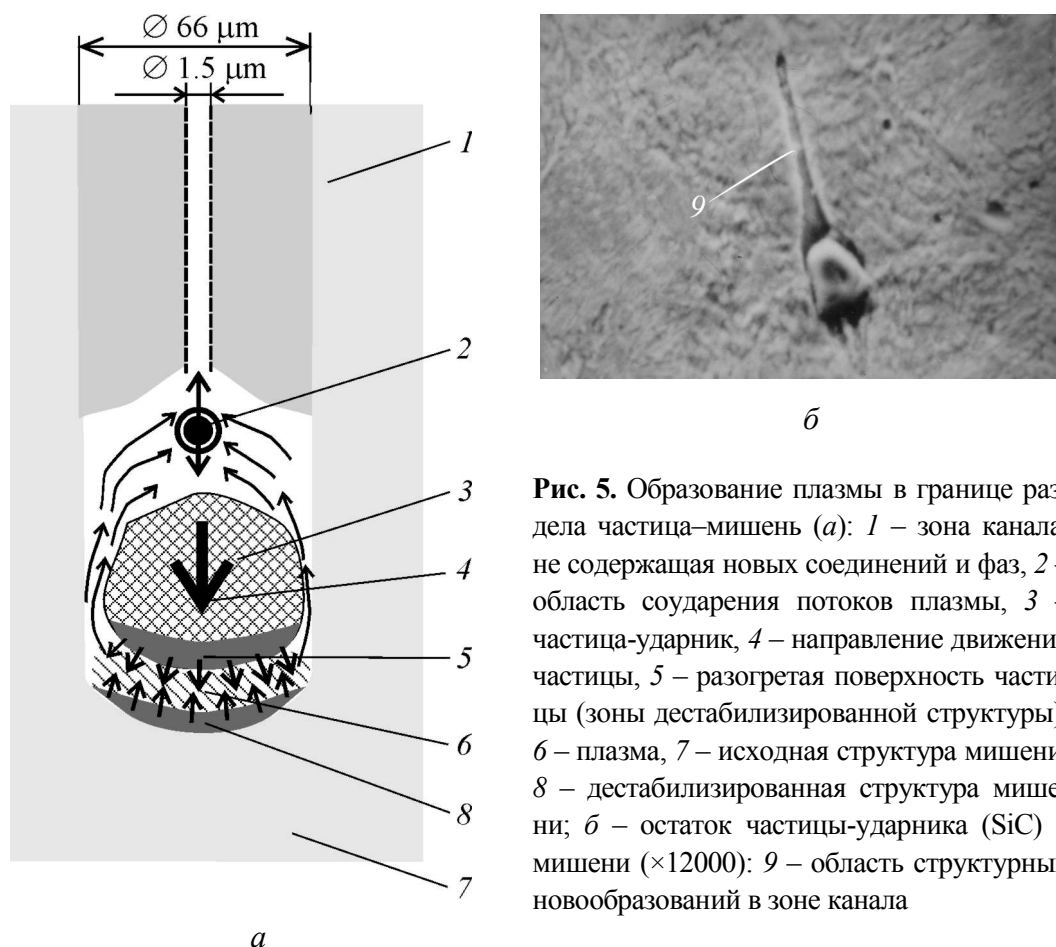


Рис. 5. Образование плазмы в границе раздела частица–мишень (*а*): 1 – зона канала, не содержащая новых соединений и фаз, 2 – область соударения потоков плазмы, 3 – частица-ударник, 4 – направление движения частицы, 5 – разогретая поверхность частицы (зоны дестабилизированной структуры), 6 – плазма, 7 – исходная структура мишени, 8 – дестабилизированная структура мишени; *б* – остаток частицы-ударника (SiC) в мишени ($\times 12000$): 9 – область структурных новообразований в зоне канала

в результате удара частицы, такого рода эффекты могут иметь место. Следовательно, с одной стороны, смещения атомов в результате соударения приводят к возбуждению связей, а с другой – сильное кулоновское влияние поверхностных зарядов частицы вызывает разрушение этих связей. Кроме того, ударно-волновые процессы в мишени увеличивают амплитуду колебания атомов в узлах решетки, дестабилизируя состояние ее микроструктуры. В этом случае разрыв химических связей в материале мишени оказывается более предпочтительным и протекает более интенсивно, чем разрыв связей в материале проникающей частицы.

По аналогии с электромагнитным излучением можно предположить, что и в случае эффекта СГП энергетические потери на единицу расстояния, проходимого частицей-ударником, будут прямо пропорциональны квадрату заряда и обратно пропорциональны квадрату скорости. Очевидно также, что, чем больше масса проникающей частицы, тем короче ее путь. Здесь следует учитывать плазменные диссипативные потери и негидродинамический перенос энергии. Но поскольку наблюдаемое экспериментально пройденное частицей расстояние во много раз превышает ее размер, можно предположить, что потери энергии компенсируются непрерывным поступлением плазмы в зону, образованную поверхностями проникающей частицы и ми-

шени. Обновление плазмы осуществляется за счет диссоциации связей каждого последующего атомного слоя мишени и частично – связей материала частицы-ударника. По мере продвижения скорость частицы уменьшается, однако периодический сброс частиц собственной массы вещества [19], вероятно, также способствует уменьшению ее торможения в материале мишени.

Движущаяся частица создает дополнительное давление в плазме. Поскольку линейный размер зоны плазмы превышает диссипативный масштаб, связанный с негидродинамическим переносом энергии, справедливо плазму считать идеальной и рассматривать в гидродинамическом одножидкостном приближении. Плазма (как и жидкость) при перепаде давлений не может сохранять равновесие и будет двигаться таким образом, чтобы выровнять разность давлений. Из-за квазинейтральности электроны не могут оторваться от медленно движущихся ионов, поэтому плазма, стремясь расшириться как целое, будет обтекать частицу-ударник (рис. 5,а). Вслед за частицей ввиду непрерывного соударения плазменных потоков образуется постоянно действующее течение высокотемпературной струи. Кроме гидродинамических эффектов в локальных областях плазмы под действием давления возникают сильные электрические поля, которые, впрочем, немедленно ликвидируют резкое нарушение электронейтральности. Расчетное время жизни плазмы в данных экспериментах составляет ~ 200 мкс.

Исследования ударно-волновых явлений в конических полостях были ориентированы на работы, не связанные с плазмой, однако произведенные оценки параметров течений [1,8,9] и анализ полученных результатов подтверждают экспериментальную возможность генерации горячей плазмы с помощью кумуляции ударных волн. Достоинства обсуждаемого метода заключаются в использовании обычных бризантных ВВ в качестве первичного источника энергии вначале для создания течения плазмы с температурой до ~ 2 эВ, а в дальнейшем – для повышения значения температуры до термоядерной плазмы. К сожалению, нет экспериментального подтверждения, которое однозначно свидетельствовало бы о достижении температур порядка 1 кеВ и более. Таким подтверждением мог бы стать, например, зарегистрированный выход термоядерных нейтронов.

Развитие исследований в данном направлении перспективно, поскольку метод обладает достаточно большим физическим потенциалом, связанным с возможностью получения близкого к расчетному значения температуры первоначального течения плазмы путем выбора материалов мишени и пробки, геометрических параметров выемки, состава газа и начальных его параметров, схемы и способа генерации ударной волны.

Явление СГП твердых микрочастиц в металлические мишени, вызванное разрушением ее структуры перед проникающей частицей, обусловлено возникновением плазмы как дополнительного внутреннего источника энергии в границах раздела частица–матрица. Рассматриваемые варианты кумулятивных течений только на первый взгляд кажутся качественно отличными друг

от друга. В первом варианте, процесс которого ограничен временем 10^{-6} s, по-видимому, наблюдается лишь начальная стадия запуска процесса СГП с образованием плазменной струи. Косвенным подтверждением этой аналогии служит появление в обоих случаях аномально высокой концентрации марганца в районе центральной зоны канала. Попытка объяснить столь высокую концентрацию марганца с позиции его перераспределения из материала мишени в канальную зону за счет динамического переноса ударными волнами наталкивается на две проблемы: необходимы дополнительные и весьма значительные затраты энергии на массоперенос частиц, а также требуется достаточно продолжительное время для осуществления этого процесса.

За счет значительно большего времени протекания процесса СГП появилась возможность зафиксировать электромагнитное излучение. На основании трековых картин пленочных детекторов энергия элементарных носителей излучения по различным оценкам специалистов составляла от десятков до сотен мегаэлектрон-вольт. Источник этого излучения, по-видимому, находится в точке 2 (рис. 5). Вышеназванные физические эффекты являются дополнительными аргументами в пользу гипотезы о протекании в случаях кумулятивного плазменного процесса реакций термоядерного синтеза.

Привлекательность явления СГП как рабочего инструмента исследований, по нашему мнению, обусловлена тем, что система частица–матрица, включающая поверхности раздела и межграничное пространство, при достижении области критических параметров переходит к спонтанной самоорганизации СГП. Явление это возникает всегда, если соблюдаются начальные параметры (например, материал частиц и мишени, размеры частиц, условия формирования сгустка, скорость соударения), вписывающиеся в условия инициирования возможного масштаба событий. Следует полагать, что СГП обусловлено не внешними причинами, а отражает внутренние закономерности данного процесса.

С использованием явления СГП разработаны новые методы легирования металлов, получения композиционных металлических материалов. В частности, из легированной конструкционной стали были изготовлены режущие вставки для резцов угольных комбайнов. Испытания, проведенные на сланцевых шахтах Эстонии, угольных шахтах Украины и России, выявили следующие преимущества нового инструмента по сравнению с серийными РКС-1. Удельный расход стали резцов уменьшился на 35%, вольфрама – в 32 раза. Пожаро- и взрывобезопасность нового инструмента, по данным МакНИИ, в 50 раз оказалась выше, чем у серийного, содержащего режущие вставки из ВК8.

1. А.Е. Войтенко, ДАН СССР **158**, 1278 (1964).
2. В.А. Белокоп, А.И. Петрухин, В.А. Проскуряков, ЖЭТФ **48**, 50 (1965).
3. В.В. Соболев, А.Г. Тесленко, Р.П. Дидык, В.Я. Слободской, ФТВД вып. 25, 21 (1987).

4. В.Г. Горобцов, С.М. Ушеренко, В.Я. Фурс, Порошковая металлургия № 3, 8 (1979).
5. Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических давлений, Наука, Москва (1966).
6. Дж. Уизем, Линейные и нелинейные волны, Мир, Москва (1977).
7. Г.С. Романов, В.В. Урбан, ИФЖ **37**, 859 (1979).
8. В.В. Соболев, В.Я. Слободской, С.И. Губенко, Ударно-волновое сжатие газа в закрытых полостях, Деп в УкрНИИТИ 13.08.91, № 1164, Днепропетровск (1991).
9. А.Е. Войтенко, Сборник научных трудов Национального горного университета **3**, № 11, 5 (2001).
10. В.Ф. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович и др., Физика взрыва, Наука, Москва (1975).
11. С.М. Ушеренко, А.И. Белоус, А. С.Калиниченко и др., Сборник научных трудов Национального горного университета № 18, 65 (2003).
12. Г.Г. Черный, ДАН СССР **292**, 1324 (1987).
13. С.С. Григорян, ДАН СССР **292**, 1319 (1987).
14. А.Э. Рахимов, Вестник Московского университета. Математика. Механика № 5, 72 (1994).
15. В.И. Зельдович, И.В. Хомская, Н.Ю. Фролова, ФММ **93**, № 5, 71 (2002).
16. В.В. Соболев, С.М. Ушеренко, С.И. Губенко, Наук. вісн. НГА України № 3, 62 (1998).
17. Высокоскоростные ударные явления, Мир, Москва (1973).
18. В.В. Соболев, Г.О. Ярковой, А.В. Чернай, Минерал. журн. № 5/6, 23 (1994).
19. С.М. Ушеренко, Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов, НИИ ИП с ОП, Минск (1998).
20. М.А. Цикулин, Е.Г. Попов, Излучательные свойства ударных волн в газах, Наука, Москва (1977).

V.V. Sobolev, S.M. Usherenko

PLASMA FORMATION DURING SHOCK-WAVE PROCESSES

The investigation of plasma formation mechanism is the aim of this article. The mechanism is shown on two hydrodynamic effects, which have been observed in closed conic hollows during compression of gas and in the process of microparticles superdeep penetration (SDP) in metal targets. It is established that formation of dense plasma is conditioned by redistribution of medium energy during plasma motion in the case of shock-wave compression. The calculated lifetime of plasma is limited by 1 μ s. In the case of microparticles SDP the plasma lifetime reaches 200 μ s. The main factors of plasma formation are electric and thermal effects in the particle–target interface.

Fig. 1. The scheme of blasting generator of plasma jets: 1 – electric detonator, 2 – explosive, 3 – plate-striker, 4 – metal plug, 5 – conic hollow, 6 – steel mould

Fig. 2. Gas temperature as a function of shock wave velocity [10,20 etc.]

Fig. 3. The scheme of possible hydrodynamic flow in hollow (a): 1 – moving surface of metal plug, 2 – shock wave in gas, 3 – first leading wave, 4 – plasma jet directed to the

plug, 5 – second leading wave, 6 – movement direction of dominant plasma flow; δ – picture of typical destructions in structure of plug and mould

Fig. 4. The scheme of throwing powder microparticles by hollow charge (*a*): 1 – electric detonator, 2 – explosive, 3 – cumulative cover, 4 – thrown powder, 5 – metal target; δ – sectional view (*A–A*) of target structure, $\times 1000$; ε – microstructure of target with formed channel (section in plane parallel to the axis), $\times 10000$

Fig. 5. Plasma formation in the particle-target interface (*a*): 1 – channel zone, having no new compounds and phases, 2 – area of collision of plasma flows, 3 – particle-striker, 4 – direction of particle movement, 5 – warmed up surface of particle (zone of destabilized structure), 6 – plasma, 7 – initial structure of target, 8 – unstable structure of target; δ – residue of particle-striker (SiC) in target, $\times 12000$; 9 – area of new structure formations in channel zone

PACS: 64.60.Mu, 81.30.Hd

А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец

СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИТИПОВ ЛЕГКИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Днепродзержинский государственный технический университет
ул. Днепростроевская, 2, г. Днепродзержинск, 51918, Украина

Статья поступила в редакцию 17 января 2005 года

Исследована кристаллическая структура легких лантаноидов La, Ce, Pr, полученных закалкой из жидкого состояния со скоростями охлаждения $6 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^6$ K/s. Установлено, что при достижении некоторой критической скорости заковки в структуре металлов наряду с ГЦК-модификациями фиксируется новая метастабильная структурная форма, имеющая семислойную гексагональную решетку с чередованием плотноупакованных атомных слоев ABCABAC.... Формирование метастабильного поли типа исследуемых редкоземельных элементов объяснено накоплением периодически расположенных дефектов упаковки внедрения в решетке ГЦК-фазы, кристаллизующейся в сильнопереохлажденном расплаве.

1. Введение

Интенсивные внешние воздействия, такие как высокие давления [1] и сверхбыстрое охлаждение расплавов [2], приводят к изменениям структуры и, следовательно, свойств металлов и сплавов. При этом, как было показано в ряде работ (напр., [3,4]), в некоторых системах при закалке из жидкого состояния формируются метастабильные состояния, изоструктурные фазам высокого давления. Однако имеющиеся в настоящее время в литературе данные весьма ограничены и не позволяют идентифицировать кинетические и термодинамические факторы, определяющие формирование одних и тех же неравновесных фаз в существенно различных экспериментальных условиях.

Для анализа закономерностей образования метастабильных состояний наиболее удобными объектами исследования являются чистые металлы, обладающие полиморфизмом, поскольку позволяют провести сравнительную оценку конкурентной способности относительно простых кристаллических структур. В частности, как было недавно установлено на примере Mn и La [5], в условиях сверхбыстрого охлаждения жидкой фазы максимальными скоростями кристаллизации обладают наиболее плотноупакованные модификации этих элементов. Кроме того, в быстроохлажденных пленках ланта-

на зафиксирована новая метастабильная фаза, структура которой не была идентифицирована.

Для более подробного анализа особенностей структурообразования при закалке из расплава металлов, имеющих несколько полиморфных модификаций, в настоящей работе были проведены исследования структуры редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой группы La, Ce и Pr, закаленных из жидкого состояния с различными скоростями охлаждения.

Все три изученных металла в условиях, близких к равновесным, кристаллизуются в фазы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. Через сравнительно небольшие температурные интервалы (59, 72 и 140 К для La, Ce и Pr соответственно) эти фазы превращаются в фазы с плотнейшей атомной упаковкой: в La и Ce с гранецентрированной кубической (ГЦК), а в Pr – с двойной гексагональной компактной (ДГК) структурами [4,6]. В церии и празеодиме продукты превращения ОЦК-фазы устойчивы до комнатной температуры, а в лантане при температурах ниже 583 К равновесной является модификация с ДГК-структурой. Аналогичный переход (ГЦК → ДГК) происходит и в церии, но при более низкой (250 К) температуре. Согласно [7] все рассматриваемые элементы при повышенных давлениях и комнатной температуре приобретают ГЦК-структуры, а в празеодиме эта решетка фиксируется также закалкой из жидкого состояния [4].

Анализ структуры плотноупакованных модификаций легких РЗМ показал, что они являются политипами [8], т.е. их кристаллические решетки имеют одинаковые параметры в двух направлениях и различные – в третьем направлении. Элементарные ячейки политипных структур отличаются друг от друга лишь количеством и порядком чередования плотнейших атомных слоев, в частности ГЦК-ячейка характеризуется трехслойной (ABC), а ДГК – четырехслойной (ABAC) упаковкой [8]. Соответственно политипные структуры имеют одинаковую плотность упаковки и очень близкие уровни свободной энергии, чем объясняются низкая скорость протекания политипных превращений и возможность сосуществования разных политипов в структуре металлов.

Отмеченные особенности плотноупакованных фаз послужили дополнительным стимулом для анализа структурных изменений La, Ce и Pr в условиях закалки из жидкого состояния.

2. Методика экспериментов

Исследуемые образцы готовили методом эжектирования сжатым аргоном небольших (~ 50–100 mg) порций чистых ($\geq 99.5\%$) жидких металлов, перегретых на 100 К выше температур плавления, на внутреннюю поверхность быстровращающегося (3000–8000 rpm) бронзового цилиндра. Варьируя параметры работы закалочной установки (скорость цилиндра и давление эжекции), получали быстроохлажденные фольги толщиной l от 100 до 20 μm , а также отдельные чешуйки, толщина которых не превышала 10 μm .

Скорость охлаждения v продуктов быстрой закалки определяли по их толщине с помощью методики [9], основанной на согласовании результатов численного решения задачи о передаче тепла между тонким слоем расплава и металлическим теплоприемником с массивом соответствующих экспериментальных данных. Согласно выполненным оценкам для приведенных выше значений толщины быстрозакаленных образцов скорости охлаждения лежали в пределах от $6 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^6$ K/s.

Структурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в монокроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с длиной волны $\lambda = 0.154178$ nm. Фазовый состав исследуемых образцов определяли сравнением результатов дифрактометрического анализа с данными картотеки ASTM, а также с теоретически рассчитанными рентгенограммами равновесных и предполагаемых метастабильных фаз.

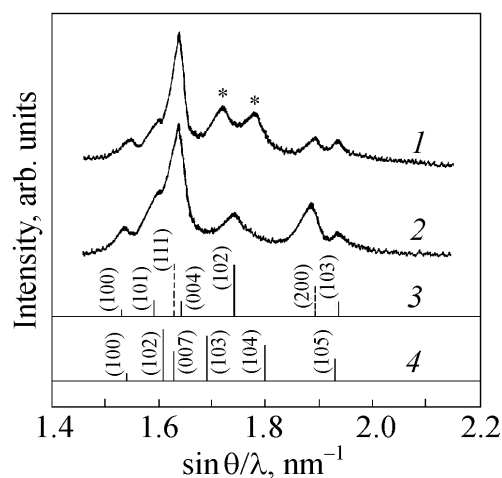
3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, а, б, в (кривые 1) показаны дифрактограммы образцов соответственно La, Ce и Pr, полученных при скоростях охлаждения $\geq 10^6$ K/s (фольги и чешуйки толщиной ≤ 35 μm). Видно, что, несмотря на различия температурных диапазонов существования различных структурных модификаций исследуемых редкоземельных элементов, дифракционные спектры быстроохлажденных фольг всех трех металлов качественно подобны. Анализ представленных картин рассеяния показывает, что, кроме отражений от ГЦК-модификаций РЗМ, они содержат интерференционные линии, которые не принадлежат ни одной из равновесных структурных форм металлов.

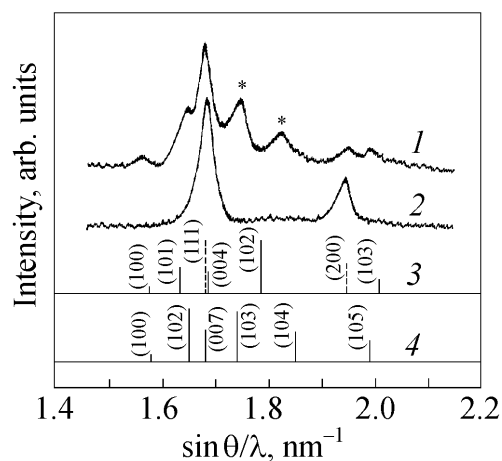
Характерно, что угловые положения (θ – угол отражения) и относительные интенсивности большинства линий, не принадлежащих фазам с ГЦК-решетками, удовлетворительно коррелируют со штрихрентгенограммами ДГК-модификаций исследуемых металлов, показанных на рис. 1 (штрихдиаграммы 3). Однако вместо ключевой линии (102) ДГК-структуры на дифрактограммах появляется пара линий средней интенсивности (на рис. 1 они отмечены звездочками), которые не могут быть отнесены к известным модификациям исследуемых РЗМ.

Рентгенографические исследования тонких фольг, подвергнутых вакуумному отжигу в температурных диапазонах существования равновесных при комнатной температуре фаз, показали, что линии, отмеченные звездочками, исчезают (рис. 1, кривые 2). Как видно из результатов расшифровки дифрактограмм отожженных фольг (рис. 1, штрихдиаграммы 3), образцы La и Pr имеют двухфазную (ДГК + ГЦК)-структуру, т.е. $(\alpha + \beta)$ -La и $(\alpha + \gamma)$ -Pr соответственно, в то время как Ce имеет равновесную структуру ГЦК γ -модификации.

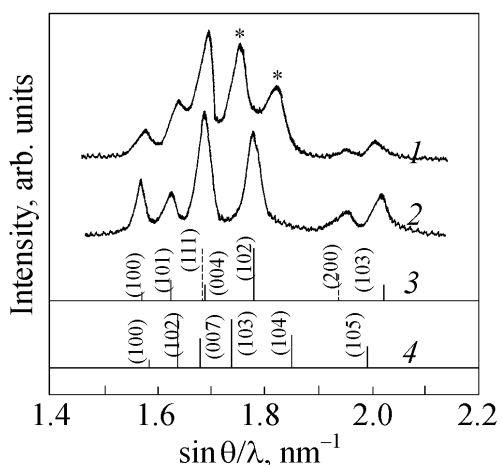
Дополнительными исследованиями также установлено, что снижение скорости охлаждения при закалке приводит к уменьшению относительной интенсивности линий, отмеченных звездочками на рис. 1, и фазовый состав фольг La, Ce и Pr толщиной более 65, 50 и 45 μm соответственно практически совпадает с фазовым составом отожженных образцов.



а



б



в

Рис. 1. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3, 4) дифрактограммы лантана (а), церия (б) и празеодима (в):

а – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 2 \cdot 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 673 K (2); 3 – ДГК α -La (сплошные линии), ГЦК β -La (штриховые линии); 4 – 7R μ' -La, $a = 0.3751$ nm, $c = 2.1441$ nm;

б – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 573 K (2); 3 – ДГК β -Ce (сплошные линии), ГЦК γ -Ce (штриховые линии); 4 – 7R μ' -Ce, $a = 0.3650$ nm, $c = 2.0860$ nm;

в – фольги, закаленные из жидкого состояния со скоростью $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s, до (1) и после отжига 1 h при 823 K (2); 3 – ДГК α -Pr (сплошные линии), ГЦК γ -Pr, $a = 0.5151$ nm (штриховые линии); 4 – 7R μ' -Pr, $a = 0.3642$ nm, $c = 2.0811$ nm

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют, что при закалке из жидкого состояния со скоростями охлаждения, превышающими некоторые критические значения v_{cr} (таблица), в структуре лантана, церия и празеодима наряду с ГЦК-модификациями формируются новые неравновесные фазы, обозначенные в настоящей работе как μ' -фазы. Подобие структуры быстроохлажденных фольг всех исследуемых металлов наводит на мысль, что образование метастабильной структурной разновидности обусловлено действием единого механизма, который проявляется в условиях быстрого охлаждения расплавов. С нашей точки зрения, сущность подобного механизма может состоять в следующем.

Таблица

Условия получения и фазовый состав быстрозакаленных РЗМ

Металл	Критические параметры		Исследуемые образцы		Фазовый состав
	$l_{cr}, \mu m$	$v_{cr}, 10^{-5} K/s$	$l, \mu m$	$v, 10^{-5} K/s$	
La	65	2	30 80	20 0.9	$\beta(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$ $\beta(\text{ГЦК}) + \alpha(\text{ДГК})$
Ce	50	4	35 77	10 1	$\gamma(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$ $\gamma(\text{ГЦК})$
Pr	45	5	25 90	30 0.6	$\gamma(\text{ГЦК}) + \mu'(7R)$ $\gamma(\text{ГЦК}) + \alpha(\text{ДГК})$

Как известно, в условиях быстрого охлаждения процессы кристаллизации металлических расплавов начинаются при переохлаждениях, достигающих нескольких сотен градусов [2]. Учитывая это обстоятельство, а также незначительную протяженность интервалов устойчивости высокотемпературных ОЦК-модификаций исследованных РЗМ, можно предположить, что первыми в переохлажденном расплаве образуются кристаллы плотноупакованных ГЦК-модификаций. Высокая скорость зарождения кристаллов с ГЦК-упаковкой обусловлена не только термодинамическими, но и кинетическими факторами [5], поскольку эта модификация является наиболее симметричной. В условиях, далеких от равновесия, зародившиеся кристаллы растут с высокой скоростью, что приводит к появлению в их структуре дефектов упаковки (ДУ). Дополнительным фактором, способствующим образованию неравновесных дефектных структур, является наличие температурного градиента по сечению затвердевающей пленки [9]. О высокой вероятности осуществления этих процессов при кристаллизации легких лантаноидов свидетельствуют наиболее низкие значения энергии ДУ по сравнению с другими ГЦК-металлами [10].

По мере роста кристаллитов количество ДУ в них возрастает, и происходит их упорядочение, вызывающее снижение свободной энергии кристаллической фазы. При достижении некоторого критического уровня концентрации ДУ происходит качественное изменение атомной упаковки кристаллитов, т.е. возникает новый тип кристаллической решетки.

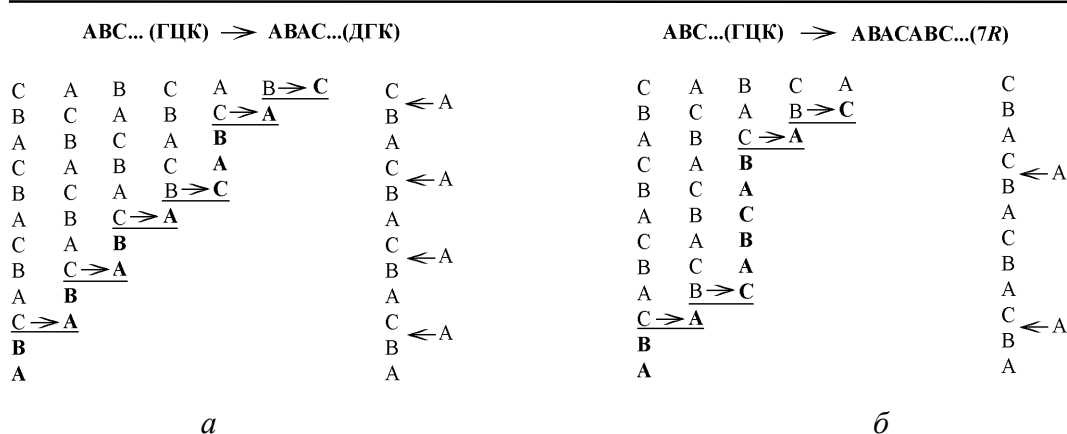


Рис. 2. Схемы перестройки кристаллической решетки в процессе превращений ГЦК-модификаций РЗМ (β -La, γ -Ce, γ -Pr) в многослойные политипы со структурой: *a* – ДГК (α -La, β -Ce, α -Pr); *б* – 7R (μ' -La, Ce, Pr)

В рамках описанного механизма из ГЦК-фазы можно получить различные типы плотноупакованных структур. К примеру, на рис. 2,*a* приведена кристаллогеометрическая схема перестройки трехслойной ГЦК-решетки в четырехслойную решетку ДГК, которая характерна для низкотемпературных равновесных модификаций α -La, β -Ce и α -Pr.

В левом столбце схемы показана исходная последовательность укладки плоскостей (111) в ГЦК-решетке, а горизонтальными отрезками отмечены места их относительных сдвигов. Стрелки связывают координаты атомов смещающегося слоя до и после сдвига. Жирным шрифтом выделена конечная конфигурация плотноупакованных слоев.

Как видно, превращение ГЦК \rightarrow ДГК осуществляется путем последовательных смещений частей кристалла в двух смежных атомных плоскостях ГЦК-решетки. Результатом подобных смещений на расстояния, не превышающие межатомные, является возникновение дефектов упаковки внедрения (DU^+). Образование этих дефектов равносильно внедрению в базовую решетку дополнительных атомных слоев, как показано в правой части схемы. Из рис. 2,*a* также следует, что для полного преобразования структуры дефекты упаковки внедрения должны располагаться строго упорядоченно через каждые три атомных слоя ГЦК-решетки. Такой характер периодичности соответствует плотности дефектов упаковки $C_{DU^+} = 1/4$.

Аналогичным способом, т.е. путем введения в ГЦК-решетку периодически расположенных дефектов упаковки, могут быть построены также другие разновидности многослойных плотноупакованных структур, к числу которых предположительно относится и структура метастабильных μ' -фаз, обнаруженных в тонких быстроохлажденных фольгах La, Ce и Pr.

Поиск вероятной структурной модели μ' -модификации осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм, приведенных на рис. 1 (кривые 1), с дифракционными картинками, рассчитанными для решеток, состоящих из разных количеств различным образом чередующихся плотней-

ших атомных слоев. Рассматривали модели с числом слоев N от 5 до 12, которым присваивали условные обозначения NR . Периоды элементарных ячеек a^{NR} и c^{NR} многослойных структур определяли, исходя из предположения, что в процессе превращения ГЦК $\rightarrow NR$ плотность упаковки атомов и кратчайшие межатомные расстояния не изменяются [8]. В этом случае справедливы соотношения:

$$c^{NR} = Na^{\text{ГЦК}}/\sqrt{3} = Nd_{(111)\text{ГЦК}}, \quad (1)$$

$$a^{NR} = 2a^{\text{ГЦК}}/\sqrt{8} = 2d_{(220)\text{ГЦК}}. \quad (2)$$

Расчеты по специально разработанной программе показали, что индексы плоскостей с отличными от нуля структурными факторами, угловое положение и относительные интенсивности рефлексов на дифрактограммах определяются количеством слоев решетки и существенно зависят от N . Проведенный таким образом анализ позволил установить, что наилучшее согласие расчетных и экспериментальных дифрактограмм достигается в предположении, что элементарная ячейка метастабильной μ' -модификации легких РЗМ состоит из семи плотноупакованных слоев ($7R$), чередующихся в последовательности $ABCABAC\dots$. Расчетные дифракционные картины семислойных структур La, Ce и Pr показаны на рис. 1 (штрихдиаграммы 4) соответственно, а значения постоянных решетки приведены в подрисуночных подписях.

Как показано на рис. 2,б, семислойная кристаллическая структура может быть получена из трехслойной ГЦК путем насыщения последней дефектами упаковки внедрения, которые закономерно повторяются через каждые шесть атомных слоев. Отметим, что плотность ДУ внедрения, необходимая для превращения всего объема материнской ГЦК-фазы в решетку $7R$, составляет $1/7$, т.е. существенно меньше аналогичной величины ($C_{\text{ДУ}+} = 1/4$), вызывающей превращение ГЦК \rightarrow ДГК. Это обстоятельство, по-видимому, является основной причиной, облегчающей образование μ' -фазы взамен равновесных ДГК-модификаций в условиях быстрой закалки.

Если в реальных условиях закалки из расплава не достигается критическая плотность дефектов упаковки внедрения $C_{\text{ДУ}+} = 1/7$ или же они располагаются не строго периодически, то превращение ГЦК $\rightarrow 7R$ испытывает лишь некоторая часть объема базовой фазы. В результате в структуре быстрозакаленных фольг фиксируется двухфазное (ГЦК + $7R$) состояние.

Следует отметить, что семислойные структуры встречаются в равновесных металлических сплавах (например, $\text{Ti}(\text{Pt}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_3$ [8]), однако в чистых РЗМ, для которых характерны только четырех- и девятислойные упаковки [4,6], структура $7R$ получена впервые. Этот экспериментально установленный факт, природа которого, по-видимому, связана со сложным электронным строением элементов группы лантаноидов, расширяет спектр возможных структурных состояний РЗМ.

4. Выводы

1. Закалкой из жидкого состояния со скоростями охлаждения, превышающими критическую величину $\sim (2-5) \cdot 10^5$ K/s, получена новая метастабильная структурная форма лантана, церия и празеодима, которая фиксируется в быстроохлажденных фольгах совместно с ГЦК-модификациями металлов.

2. Структура политипных μ' -модификаций РЗМ удовлетворительно описывается моделью семислойной гексагональной решетки, сложенной из плотноупакованных атомных слоев с последовательностью укладки *ABCABAC*....

3. Вероятный механизм возникновения метастабильной модификации заключается в накоплении и упорядочении дефектов упаковки в решетке ГЦК-фаз, ведущих кристаллизацию в условиях интенсивного охлаждения расплава.

1. Е.Ю. Тонков, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
2. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. В.Ф. Башев, ФТВД **8**, № 1, 93 (1998).
4. C.J. Altstetter, Met. Trans. **4**, 2723 (1973).
5. А.А. Якунин, А.Б. Лысенко, Е.А. Якунин, Вестник Днепропетровского университета: Физика. Радиоэлектроника вып. 8, 119 (2002).
6. Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова, Металловедение редкоземельных металлов, Наука, Москва (1975).
7. G.J. Piermarini, C.E. Weir, Science **144**, 3, 69 (1964).
8. Б.И. Николин, Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах, Наукова думка, Киев (1984).
9. А.Б. Лысенко Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, ФТВД **14**, № 1, 44 (2004).
10. Я.Д. Вишняков, Дефекты упаковки в кристаллической структуре, Металлургия, Москва (1970).

A.B. Lysenko, G.V. Borisova, O.L. Kravets

STRUCTURE AND FORMATION MECHANISM OF METASTABLE POLYTYPES IN EARLY RARE EARTH ELEMENTS

The crystal structure of early lanthanides La, Ce, Pr obtained by quenching from the liquid state with cooling rates of $6 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^6$ K/s has been investigated. It has been established that along with FCC-modification the new metastable structure form which has heptalayer hexagonal lattice with alternation of atomic layers *ABCABAC*... is formed upon achievement of the certain critical cooling rate. Formation of the metastable polytypes in the rare earth metals investigated is explained by accumulation of the periodically located interstitial packing defects in FCC-phase which crystallizes in strongly undercooled melts.

Fig. 1. Experimental (1, 2) and calculated (3, 4) XRD patterns of lanthanum (*a*), cerium (*б*) and praseodymium (*в*):

a – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 2 \cdot 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 673 K (2); 3 – DHC α -La (solid lines), FCC β -La (dashed lines); 4 – $7R$ μ' -La, $a = 0.3751$ nm, $c = 2.1441$ nm

б – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 573 K (2); 3 – DHC β -Ce (solid lines), FCC γ -Ce (dashed lines); 4 – $7R$ μ' -Ce, $a = 0.3650$ nm, $c = 2.0860$ nm

в – the foils quenched from liquid state with cooling rate $\sim 3 \cdot 10^6$ K/s before (1) and after annealing for 1 h at 823 K (2); 3 – DHC α -Pr (solid lines), FCC γ -Pr, $a = 0.5151$ nm (dashed lines); 4 – $7R$ μ' -Pr, $a = 0.3642$ nm, $c = 2.0811$ nm

Fig. 2. Scheme of the crystal lattice rearrangements during transformation of the FCC-modification of the rare earth metals (β -La, γ -Ce, γ -Pr) to the multilayer polytypes with DHC (α -La, β -Ce, α -Pr) (*a*) and $7R$ (μ' -La, Ce, Pr) (*б*) structure

PACS: 66.20.+d, 61.25.Mv, 64.70.Ja, 75.50.Kj

В.В. Маслов¹, А.Г. Ильинский¹, В.К. Носенко¹, В.А. Машира¹,
А.Л. Бельтюков², В.И. Ладьянов², А.И. Шишмарин²

О СТРУКТУРЕ РАСПЛАВА, ЕЕ НАСЛЕДОВАНИИ ПРИ АМОРФИЗАЦИИ
И ВЛИЯНИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 36, ГСП, г. Киев-142, 03680, Украина

²Физико-технический институт УрО РАН
ул. Кирова, 132, г. Ижевск, 426000, Россия

Статья поступила в редакцию 20 августа 2004 года

Проведены рентгенодифракционные исследования структуры: расплава (до 1550°C) и температурной зависимости его кинематической вязкости (до 1650°C) в режимах нагрева и охлаждения, а также аморфных сплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, полученных закалкой расплава от разных температур. Взаимодополняющие прямые и косвенные экспериментальные данные подтверждают существование «критических» температур T_{cr} (1420 °C для $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$), разделяющих низко- и высокотемпературное структурные состояния расплава. Высокотемпературное характеризуется большими временами релаксации при $T < T_{cr}$ и наследуется при аморфизации расплава, что подтверждено качественно сходным характером температурных зависимостей структурных параметров расплава и аморфных сплавов, полученных после разных перегревов расплава перед закалкой. Перегрев расплава до температур выше T_{cr} улучшает магнитные свойства исследованного аморфного сплава.

1. Введение

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе базовой системы Fe–Si–B сегодня успешно заменяют многие традиционные кристаллические магнитомягкие материалы (ферриты, пермаллои, трансформаторные стали) при изготовлении магнитопроводов, используемых в разнообразных изделиях и приборах электроники, электро- и радиотехники [1–3].

Дальнейший прогресс в этой перспективной области материаловедения прецизионных сплавов нового поколения связан с поиском дополнительных резервов повышения уровня и эксплуатационной стабильности их магнитных характеристик по пути как оптимизации химического состава, так и совершенствования технологии их получения. Одним из подобных резервов могло бы стать воздействие на структуру расплава.

О том, что в жидких сплавах на основе железа, алюминия и других металлов при нагреве могут происходить структурные перестройки, свидетельствуют результаты исследований температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплавов, таких как вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, плотность и др. На структурные изменения в расплавах при нагреве указывают, пусть и косвенно, аномалии на соответствующих политермах в виде перегибов либо гистерезиса свойств в циклах нагрев–охлаждение, наблюдаемые в определенных температурных интервалах. Уже известно, что эти изменения могут оказать заметное влияние на служебные характеристики сплавов после их затвердевания (см., напр., [4–8]). Вместе с тем прямых экспериментальных данных (в частности, дифракционных), которые подтвердили бы непосредственно наличие структурных изменений при таких температурах, в литературе практически нет. Это же относится и к вопросам наследования структуры расплава при его аморфизации.

Перечисленные обстоятельства определили постановку задачи настоящей работы, первый этап которой заключался в изучении температурной зависимости кинематической вязкости ν с параллельным проведением рентгенодифракционных исследований структуры аморфизирующегося расплава состава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$. С учетом полученных данных на следующем этапе проведены рентгенодифракционные исследования структурного состояния аморфных лент этого же сплава, изготовленных закалкой из расплава, подвергнутого различной предварительной температурной обработке, а также измерения их начальной магнитной проницаемости.

2. Методика эксперимента

Исходные сплавы готовили в индукционной печи в инертной атмосфере He или Ar сплавлением чистых (не хуже 99.5 mass%) компонентов.

Аморфные ленты получены спиннингованием расплава по методу литья плоской струи на закалочной установке открытого типа. Эжектирование расплава осуществляли сквозь узкое (0.35–0.6 mm) сопло шириной 5–25 mm с расстояния 0.15–0.3 mm, которое поддерживали постоянным на протяжении каждого цикла разливки. Величину избыточного давления (10–35 kPa, гелий) определяли геометрией сопла, линейной скоростью вращения (10–40 m/s) диска-охладителя (\varnothing 620 mm) из хромистой бронзы, а также температурой перегрева расплава.

Измерение температуры в процессе разливки позволяла осуществлять созданная система цифровой компьютерной регистрации на базе скоростного пирометра «ИМРАС» (2–4 измерения в секунду). Температура ликвидуса сплава, установленная пирометрически, а также по данным ДТА, составляла 1172°C.

Химический состав сплавов, а также приготовленных аморфных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Кинематическую вязкость измеряли с помощью метода затухающих крутильных колебаний в варианте Швидковского [9]. Измерения проводили в защитной атмосфере очищенного гелия после вакуумирования рабочего объема установки до $\sim 10^{-3}$ Па в режиме нагрева и дальнейшего охлаждения от температуры ликвидуса T_L до 1650°C с шагом 15–30°C после изотермических выдержек в течение 20 min. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 с внутренним диаметром 16 mm и высотой 40 mm. Температуру определяли термопарой ВР-5/20 с точностью $\pm 10^\circ C$ и поддерживали на заданном уровне в пределах $\pm 0.5^\circ C$ при помощи высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью лазера и прецизионного фотодатчика. Расчет вязкости проводили по методике, описанной в [10]. При ошибке единичного измерения не более 2% общая среднеквадратичная ошибка измерения ν не превышала 3%.

Дифрактограммы от жидких образцов получены на высокотемпературном Θ – Θ дифрактометре. Съемку дифрактограмм проводили в атмосфере гелия с использованием K_α -излучения молибдена. Диапазон значений вектора дифракции составил от 1 до 12.5 \AA^{-1} , что отвечает диапазону углов рассеяния по 2Θ от 5 до 90° . Шаг сканирования составлял: 0.2° – в области главного максимума, 0.5° – в диапазонах 5 – 16° и 23 – 45° , на других углах рассеяния – 1° . Время экспозиции одной точки подбирали таким образом, чтобы статистическая ошибка счета на больших углах рассеяния (область минимальной интенсивности) не превышала 1%. Монохроматизацию излучения осуществляли с помощью монокристалла графита, расположенного на дифрагированном пучке. Для приготовления образцов использовали чистые (99.95) Fe, Si и В. Образцы тщательно очищали от окислов и помещали в тигель из окиси алюминия, который устанавливали в камеру высокотемпературного дифрактометра. Камеру вакуумировали ($\sim 10^{-3}$ Па), промывали гелием, вторично вакуумировали и заполняли гелием до давления $\sim 10^5$ Па. Благодаря такой процедуре удалось практически полностью избавиться от видимых окислов на поверхности для всех составов.

Жидкие сплавы $Fe_{80}Si_6B_{14}$ исследовали при нагреве последовательно при температурах 1350, 1450, 1500 и $1550^\circ C$, а затем – при охлаждении при 1450, 1350 и $1300^\circ C$. Все дифрактограммы получены в процессе непрерывной съемки. При выходе на заданную температуру образец выдерживали 30 min, затем проводили съемку дифрактограммы. Время съемки одной дифрактограммы порядка 90 min.

При исследованиях аморфных лент (Мо K_α -излучение, монокроматор – монокристалл LiF на первичном пучке) шаг сканирования составлял 0.1° в области главного максимума и 0.5° – на других углах рассеяния.

Из данных рентгенодифракционных экспериментов с учетом необходимых поправок [11] по разработанным компьютерным программам рассчитывали структурные факторы (СФ) $i(s)$ и функции радиального распределения

атомов (ФРРА). Погрешности в определении структурных характеристик составляли: положения первого максимума интенсивности и СФ $s_1 - \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, высоты первого максимума СФ $i(s_1) - \pm 0.05$, площади под первым максимумом ФРРА (выделение по минимуму) $A_m - \pm 0.8$.

Для изучения магнитных свойств тороидальных сердечников из аморфных лент, подвергнутых предварительной термообработке, использовали стандартный индукционно-непрерывный метод измерения. Измерительная система одновременно с осциллографированием динамической петли перемагничивания позволяла измерять показатели напряженности магнитного поля и магнитной индукции с точностью соответственно $\pm 0.002 \text{ A/m}$ и $\pm 0.01 \text{ T}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведены температурные зависимости вязкости расплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, полученные в режимах нагрева и охлаждения в интервале $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$. Как видим, в режиме нагрева на политерме вязкости расплавов происходит anomальное уменьшение ν вблизи 1420°C . После нагрева расплава до 1600°C и последующего охлаждения ниже 1420°C наблюдается гистерезис вязкости (значения ν , полученные в режиме охлаждения, ниже, чем при нагреве), который сохраняется вплоть до затвердевания образца.

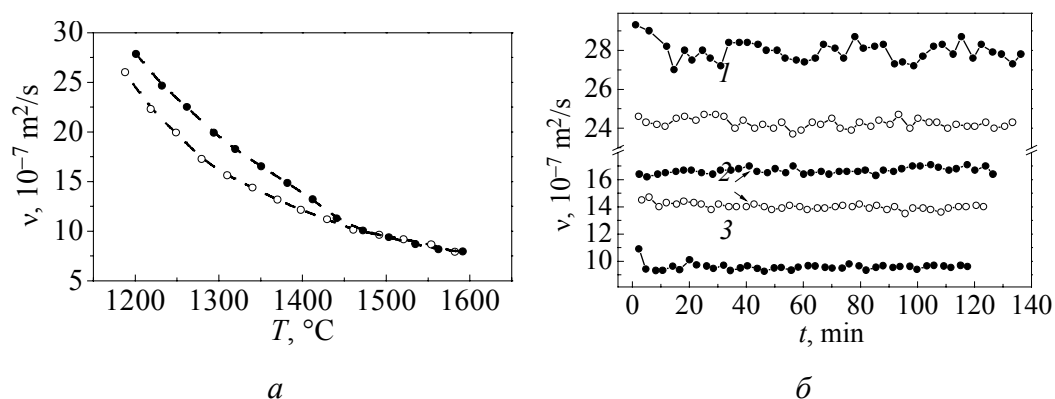


Рис. 1. Температурная (а) и температурно-временные (б) зависимости кинематической вязкости ν расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ при нагреве (●) и охлаждении (○), $^\circ\text{C}$: 1 – 1200, 2 – 1350, 3 – 1500

Отмеченная аномалия на температурной зависимости вязкости обусловлена, надо полагать, структурными превращениями в жидком состоянии при некоторой критической температуре T_{cr} , составляющей для сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ 1420°C . При этом можно выделить низко- (от T_L до T_{cr}) и высокотемпературное (от T_{cr} до 1600°C) структурные состояния расплава. Как видно из рис. 1,а, в режиме охлаждения высокотемпературное состояние расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ может сохраняться вплоть до его кристаллизации. Отсюда же следует, что для него можно выделить два характерных температурных интервала: $1200\text{--}1420^\circ\text{C}$ (участок с гистерезисом вязкости, т.е. с низкотем-

пературным состоянием в режиме нагрева и высокотемпературным – при охлаждении) и 1420-1600°C (высокотемпературное состояние расплава при нагреве и охлаждении). С учетом данного обстоятельства дальнейшие исследования временной зависимости вязкости в изотермических условиях после нагрева и охлаждения со скоростью 100 K/min для обоих сплавов проводили при температурах 1200, 1350 и 1500°C.

Эти исследования показали, что после нагрева до 1200 и 1350°C с течением времени значения вязкости расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ не изменяются (рис. 1, б). После нагрева до 1500°C и дальнейшей изотермической выдержки низкотемпературное состояние расплава сохраняется в течение 5 min, после чего оно переходит в высокотемпературное. Это структурное состояние остается характерным для расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ при охлаждении от 1500 до 1350°C, а затем и до 1200°C (на что указывают, в частности, относительно низкие значения ν), причем на протяжении весьма продолжительного (120 min) времени.

Для получения прямых экспериментальных данных об особенностях структурного состояния расплавов при разных температурах далее проводили их рентгенографирование в режимах нагрева (1350, 1450, 1500 и 1550°C) и последующего охлаждения (соответственно 1450, 1350 и 1300°C).

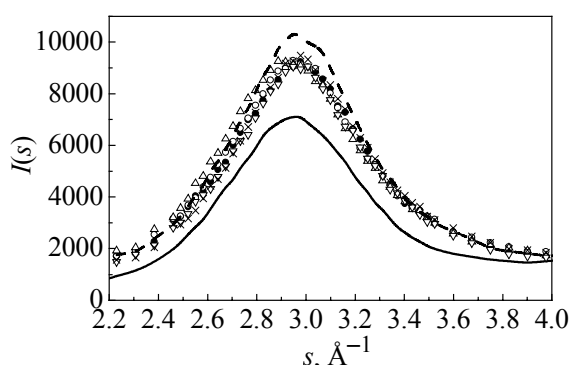


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм (главный максимум) расплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, снятых в режимах нагрева при: — — 1350°C, ● — 1450, ○ — 1500, Δ — 1550 и последующего охлаждения: ▽ — 1450°C, × — 1350, --- — 1300

Исследования показали, что все рентгенограммы, за исключением снятой при первом нагреве до 1350°C, практически совпадают. Первая же дифрактограмма заметно отличается от остальных, снятых как в режиме нагрева, так и охлаждения, причем отличия намного превышают ошибку эксперимента. Из рис. 2, на котором для большей наглядности приведены фрагменты рентгенограмм в области главного максимума интенсивности, видно, что его высота при первой съемке заметно меньше по сравнению с высотой

аналогичных максимумов на остальных кривых, полученных как при повышении температуры до 1550°C, так и при последующем охлаждении.

Более наглядно характер структурных изменений, происходящих при нагреве и охлаждении расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, представлен на рис. 3, а, на котором показана температурная зависимость высоты первого максимума интенсивности рассеяния. Как видим, при нагреве расплава от 1350 до 1550°C его структурное состояние существенно меняется, причем эти изменения происходят при температуре $T_{\text{ст}} \leq 1450^\circ\text{C}$ (согласно приведенным выше данным по измерению вязкости эта температура составляет 1420°C). Дальнейшее

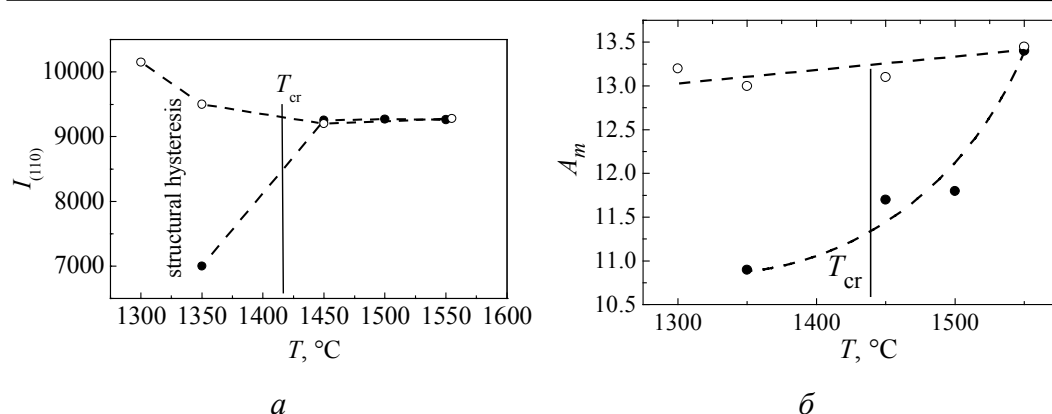


Рис. 3. Изменения структурных характеристик расплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ в процессе нагрева (●) и охлаждения (○): *а* – высота главного (110) максимума кривых интенсивности; *б* – площадь A_m под первым максимумом ФРРА при его выделении по минимуму (координационное число)

увеличение температуры уже не изменяет установившегося при T_{cr} «высокотемпературного» структурного состояния расплава – в интервале температур 1450–1550 $^{\circ}\text{C}$ дифрактограммы остаются практически неизменными. Следует подчеркнуть, что как по результатам измерений $v(t)$, так и из рентгенодифракционных экспериментов следует, что это структурное состояние не только остается стабильным при нагреве до 1550 $^{\circ}\text{C}$, но и сохраняется при последующем охлаждении вплоть до температур 1350 и 1300 $^{\circ}\text{C}$, кривые интенсивности для которых очень близки к «высокотемпературным» (1450 $^{\circ}\text{C}$ и выше) кривым.

Рассчитанные по экспериментальным рентгенограммам для всех исследованных температур (нагрев–охлаждение) значения площадей A_m под первым максимумом ФРРА (координационные числа) приведены на рис. 3,б. Видно, что по мере повышения температуры нагрева значения A_m возрастают, тогда как в процессе охлаждения до 1300 $^{\circ}\text{C}$ они практически остаются такими же, что и при максимальной температуре эксперимента (1550 $^{\circ}\text{C}$). Сам по себе этот результат сегодня не совсем понятен, однако он является непосредственным подтверждением структурных изменений в расплаве и наличия «структурного гистерезиса» при его нагреве выше T_{cr} и последующем охлаждении. Приведенные здесь аномальные, но закономерные изменения структурных характеристик расплава при нагреве подтверждают наличие высоко- и низкотемпературного состояний структуры жидкости, разделенных критической температурой перегрева, однако установление природы этих нетривиальных эффектов требует дополнительных исследований.

В принципе, повышение интенсивности максимумов $I(s_1)$ при увеличении температуры должно свидетельствовать о росте плотности упаковки атомов в расплаве. Авторы допускают, что наблюдаемые эффекты могут быть связаны с изменением либо типа упаковки атомов в кластерах вследствие изменения температуры, либо (если речь идет о борсодержащих кластерах) их компо-

нентного состава без изменения типа упаковки атомов. В первом случае изменяется тип структуры, а во втором – структура кластеров остается той же, а изменяется лишь рассеивающая способность кластеров, что возможно при понижении в них концентрации атомов с меньшим порядковым номером.

Что касается наблюдаемого на рис. 3,а увеличения $I(s_1)$ при 1300°C (охлаждение), то оно, по-видимому, связано с некоторым увеличением плотности упаковки атомов, обусловленным достаточно низкой температурой эксперимента.

Рентгенодифракционные исследования структуры аморфных лент $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ сопоставимой толщины, полученных при трех различных (ниже и выше T_{cr}) перегревах расплава перед закалкой (1350, 1450 и 1550°C), показали качественное сходство полученных рентгенограмм с рентгенограммами расплавов, исследовавшихся при разных температурах в процессе нагрева.

Как видно из рис. 4, на котором представлены структурные факторы аморфных лент $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, для них также с увеличением температуры наблюдается рост высоты первого максимума СФ, которая при указанных перегревах расплава перед закалкой составляет соответственно 3.68, 3.91 и 4.0 arb. units. Более наглядно этот результат характеризуется данными рис. 5, на котором приведены изменения высоты первого максимума структурного фактора $i(s_1)$ аморфных лент, полученных из расплава, подвергнутого перед закалкой разным режимам температурно-временной обработки. Характерным для этих экспериментов является то, что при всех задававшихся временах выдержки расплава перед закалкой (от 2 до 20 min) повышение температуры от 1350 до 1650°C сопровождается возрастанием $i(s_1)$.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что структура расплава наследуется при аморфизации, причем с теми структурными особенностями, которые вызываются предварительными температурными воздействиями на расплав.

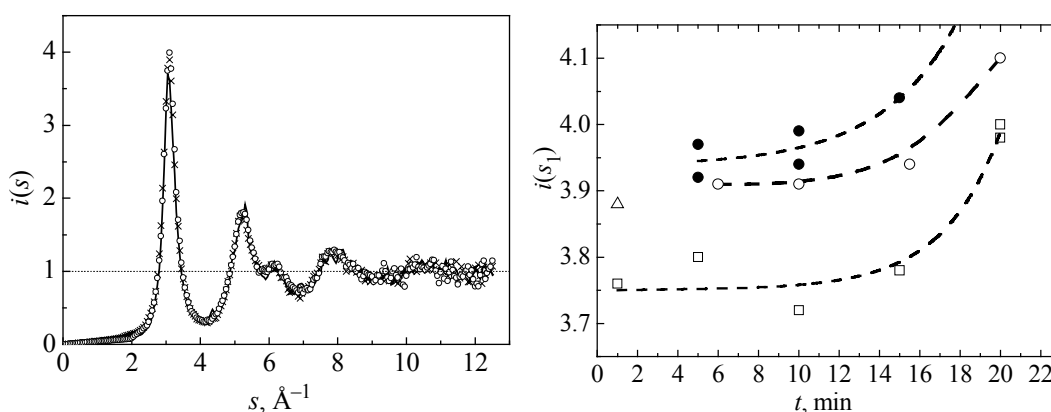


Рис. 4. Структурные факторы аморфных сплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, полученных закалкой расплава, нагретого до разных температур, °C: — – 1350, × – 1450, ○ – 1550

Рис. 5. Зависимость высоты первого максимума СФ аморфных сплавов $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ от времени выдержки расплава перед закалкой при температурах, °C: □ – 1350, ○ – 1450, ● – 1550, △ – 1650

Обычно для интерпретации экспериментальных данных по структуре жидкостей и стекол привлекаются различные модели нанонеоднородного строения жидкостей и аморфных сплавов (стекол), среди которых достаточно широкое распространение получили кластерные модели [12].

Так, согласно [12] поликластерная структура образована регулярными некристаллическими кластерами, разделенными межкластерными границами. Структурные изменения в расплаве при «критических» температурах связывают [13] с измельчением поликластерной структуры на более элементарные кластеры – такая «упрощенная» гомогенизированная структура сохраняется в течение времени, на порядки превышающего характерные времена диффузии; наследуясь при аморфизации, она и определяет свойства аморфных сплавов.

В работе [14] развивается теория длинноволновых флуктуаций плотности в стеклообразующих расплавах (кластер Фишера, [15]) со временем установления в сотни секунд. Согласно [15] размер таких длинноволновых корреляций достигает 300 nm, причем они включают в себя коротковолновые области размером ~ 2 nm (заметим, что именно такой величиной оценивается обычно размер областей ближнего топологического и композиционного порядка в расплавах и аморфных фазах). С этих позиций установленные в работе закономерности температурно-временных изменений вязкости можно объяснить тем, что при перегреве выше «критической» температуры длинноволновые корреляции разрушаются и в расплаве реализуется более однородная коротковолновая «субструктура». Из-за больших релаксационных времен длинноволновые корреляции при охлаждении сформироваться не успевают, что и приводит к гистерезису структурно-чувствительных свойств расплава (в нашем случае – вязкости). По этой же причине наблюдается и сходство высокотемпературных рентгенограмм расплавов с рентгенограммами, снятыми при температурах ниже $T_{\text{ср}}$.

Разумеется, при качественно подобном топологическом и химическом ближнем порядке структурных составляющих расплава и аморфного сплава следует ожидать, что в процессе аморфизации происходит все-таки некоторая трансформация структурного состояния, которое характерно для температуры эжектирования расплава. Такая трансформация вызвана стремлением расплава «подстроиться» к изменяющимся внешним условиям (температуре) в процессе охлаждения. Особенности такой «подстройки» должны определяться конкретными температурно-временными условиями процесса закалки, и происходит она, очевидно, лишь до момента достижения расплавом уровня вязкости, который достаточен для его замораживания. Характерное для этого температурного рубежа структурное состояние сильно переохлажденного расплава уже мало изменится при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры, т.е. именно оно и будет представлять структуру АМС при комнатной температуре. Возможные изменения ближнего химического и топологического порядка в нанокластерной структуре расплава, ко-

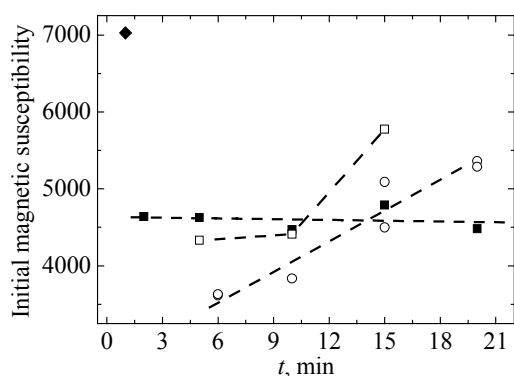


Рис. 6. Влияние времени выдержки расплава при температурах 1350 (■), 1450 (○), 1550 (□) и 1650°C (◆) на начальную магнитную восприимчивость (в поле 0.2 А/м) аморфных лент сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, отожженных в течение 1 h при 390°C

плава перед закалкой. Как видно из приведенных на рис. 6 данных, наблюдается хорошо выраженная тенденция, согласно которой увеличение перегрева расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ перед закалкой (как и времени выдержки при заданном перегреве) способствует улучшению магнитных свойств этого аморфного сплава. Отсюда следует также, что особенности структурного состояния расплава, обусловленные его температурно-временной обработкой и наследуемые при аморфизации, сохраняются и после термообработки аморфного сплава в докристаллизационной области.

4. Заключение

В результате проведенных исследований получены взаимодополняющие прямые рентгенодифракционные и косвенные (температурные зависимости вязкости) данные относительно существования «критических» температур, при которых в расплавах при нагреве происходят существенные качественные изменения в их атомном строении и которые разделяют низко- и высокотемпературные структурные состояния расплава.

Высокотемпературное состояние, устанавливающееся при $T > T_{\text{cr}}$, при обратном охлаждении расплава характеризуется значительным временем релаксации, в течение которого может возобновиться низкотемпературное структурное состояние, характерное для $T < T_{\text{cr}}$. Именно это обстоятельство обуславливает наличие наблюдаемых на политермах структурно-чувствительных свойств расплавов гистерезисных эффектов.

Показано, что температурные зависимости структурных параметров аморфных сплавов, полученных после разных перегревов расплавов перед закалкой, имеют качественно сходный характер, что свидетельствует о наследовании структуры расплава при его аморфизации.

личества и распределения по размерам нанокластеров различного типа, которые можно реализовать путем температурно-временных воздействий на расплав, определяют структурное состояние и, соответственно, свойства аморфного сплава.

Рассматриваемый подход подтверждается в целом проведенными в работе измерениями начальной магнитной проницаемости подвергнутых докристаллизационной термообработке аморфных тороидальных сердечников, которые были изготовлены из аморфных лент, полученных после различных температурно-временных обработок расплава.

Установлено, что увеличение температуры перегрева расплава до $T > T_{cr}$ улучшает магнитные свойства аморфного сплава $Fe_{80}Si_6B_{14}$.

В целом же полученные результаты обосновывают возможность направленно корректировать технологические режимы сверхбыстрой закалки расплавов и влиять тем самым на структурное состояние (соответственно и свойства) аморфных и нанокристаллических быстрозакаленных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технологического центра Украины (проект № 2047), ФЦП «Интеграция» (проект Б0086) и РФФИ (грант № 01-02-96455 p2001урал).

1. *F.E. Luborsky*, J. Magn. Magn. Mater. **7**, 143 (1978).
2. *R. Hasegawa*, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 90 (2004).
3. *Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi*, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
4. *Б.А. Баум*, Металлические жидкости, Наука, Москва (1979).
5. *E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, D.V. Egorov et al.*, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 887 (1997).
6. *В.В. Молоканов, М.И. Петржик, Т.Н. Михайлова и др.*, Расплавы № 4, 40 (2000).
7. *Ю.П. Стародубцев, Л.Д. Сон, В.С. Цепелев, Г.В. Тягунов, А.П. Тишкин, О.Б. Коробка*, Расплавы № 4, 76 (1992).
8. *В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, С.В. Логунов*, Расплавы № 1, 93 (1996).
9. *Е.Г. Швидковский*, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, Гостехиздат, Москва (1955).
10. *П. Бескачко, Г.П. Вяткин, Е.А. Уткин, А.И. Щека*, Расплавы № 2, 57 (1990).
11. *А.В. Романова, А.Г. Ильинский*, в кн.: Аморфные металлические сплавы, Наукова думка, Киев (1987), с. 7.
12. *A.S. Bakai*, Glassy Metals III, H. Beck, H.-J. Huntherodt (eds.), **72**, 209 (1994).
13. *P.S. Popel, V.E. Sidorov*, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 237 (1997).
14. *A.S. Bakai*, J. Non-Cryst. Solids **307–310**, 623 (2002).
15. *E.W. Fischer, G. Meier, T. Rabenau, A. Patkowski, W. Steffen, W. Thonnes*, J. Non-Cryst. Solids **131–133**, 134 (1991).

V.V. Maslov, A.G. Illinsky, V.K. Nosenko, V.A. Mashira, A.L. Bel'tukov, V.I. Lad'yanov, A.I. Shishmarin

ON THE MELT STRUCTURE, ITS HERITANCE DURING AMORPHIZATION AND INFLUENCE ON MAGNETIC PROPERTIES OF $Fe_{80}Si_6B_{14}$ AMORPHOUS ALLOY

The X-ray diffraction investigations of the melt structure (up to 1550°C) and the temperature dependence of its kinematic viscosity (up to 1650°C) under heating and cooling mode as well as the X-ray diffraction investigations of the amorphous $Fe_{80}Si_6B_{14}$ alloy structure obtained by rapid quenching of the melt from various temperatures were carried out. The complementary direct and indirect data confirm existence of the «critical» tem-

peratures T_{cr} (1420°C for $Fe_{80}Si_6B_{14}$) separating the low- and high-temperature alloy structure state. The high-temperature state is characterized by large relaxation times at $T < T_{cr}$ and it is inherited during melt amorphization; this was confirmed by the qualitatively similar behaviour of the temperature dependences of structure parameters of the melt and the amorphous alloys obtained at various melt overheating prior to quenching. The melt overheating above T_{cr} improves magnetic properties of the investigated amorphous alloy.

Fig. 1. Temperature (a) and temperature-time (b) dependences of kinematic viscosity ν of $Fe_{80}Si_6B_{14}$ melt during heating (\bullet) and cooling (\circ), °C: 1 – 1200, 2 – 1350, 3 – 1500

Fig. 2. Fragments of X-ray patterns (the main maximum) of $Fe_{80}Si_6B_{14}$ melts exposed during heating at: — – 1350°C, \bullet – 1450, \circ – 1500, Δ – 1550 and subsequent cooling at: ∇ – 1450°C, \times – 1350, --- – 1300

Fig. 3. Changes of structure characteristics of $Fe_{80}Si_6B_{14}$ melts during heating (\bullet) and cooling (\circ): a – height of the main (110) intensity curve maximum; b – area A_m under the first RDF maximum at its separation by minimum (coordination number)

Fig. 4. Structure factors of $Fe_{80}Si_6B_{14}$ amorphous alloys obtained by quenching of the melt heated to various temperatures, °C: — – 1350, \times – 1450, \circ – 1550

Fig. 5. Dependence of the first SF maximum height of amorphous $Fe_{80}Si_6B_{14}$ alloys on heating temperature of the melt before quenching, °C: \square – 1350, \circ – 1450, \bullet – 1550, Δ – 1650

Fig. 6. Influence of temperature-time melt treatment at temperatures 1350 (\blacksquare), 1450 (\circ), 1550 (\square) and 1650°C (\blacklozenge) on the initial magnetic susceptibility (at applied field of 0.2 A/m) of the amorphous $Fe_{80}Si_6B_{14}$ ribbons annealed for 1 h at 390°C

УДК 539.89:539.893

В.Д. Грицук, В.Т. Сенють, С.А. Ковалева, С.В. Гладких

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПОЛОСТИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АВД «НАКОВАЛЬНЯ С УГЛУБЛЕНИЕМ» ДЛЯ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ НАНОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

Институт механики и надежности машин НАН Беларуси
ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Статья поступила в редакцию 10 марта 2004 года

Рассматривается оптимизация геометрических параметров углубления матрицы аппарата высокого давления (АВД), предназначенной для спекания композиционных материалов на основе порошков сверхтвердых материалов. Методика расчета геометрии основана на принципе «золотого сечения». В результате оптимизации значительно снижена разница давлений в центре и на периферии полости матрицы, а также по поверхности лунки. Это позволило улучшить структуру компактов на основе порошков нанодисперсных алмазов и за счет этого повысить их микротвердость по сравнению с образцами, спеченными на стандартной аппаратуре при одних и тех же режимах. Можно утверждать, что свойства компактов на основе наноалмазов наряду с режимами спекания определяются условиями холодного нагружения, зависящими от конфигурации матрицы АВД.

Геометрическая форма углубления матрицы АВД оказывает существенное влияние на распределение давления в полости ячейки, на характер деформации контейнера, формирование запирающего заусенца и, как следствие, на стойкость АВД.

На рис. 1 показаны эпюры распределения давлений, полученные по результатам тензометрических напряжений. Как видим, полости имеют форму конуса, сопряженного со сферой [1] в плоскости разъема блок-матриц (эпюра 1). Характер распределения давления достаточно неоднороден. Наиболее низкое значение зафиксировано по оси полости. По мере удаления от оси давление растет и достигает максимума вблизи острых кромок (на расстоянии 1–2.5 mm от кромки в зависимости от объема камеры). Разница в значениях величины давления в центре и на периферии достигает 1.5 kbar. Аналогичный характер имеет распределение давления и по поверхности лунки. Для процесса спекания композиционных материалов неоднородность распределения давления в объеме реакционной ячейки (на рис. 1 d – диаметр ячейки) – крайне негативное явление с точки зрения качества производимого изделия. Разница между значениями давления в центре реакционного

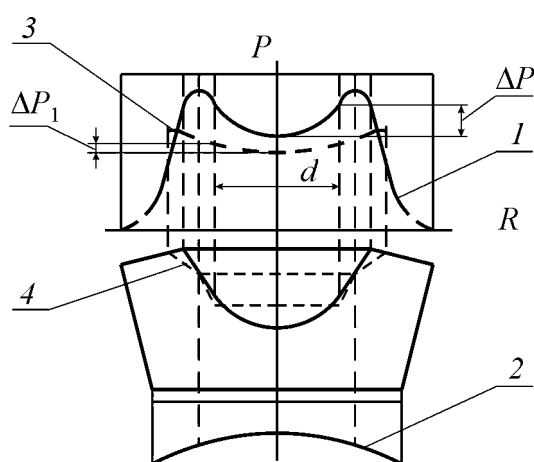


Рис. 1. Распределение давления в полости и по опорному торцу матрицы АД

объема и на его периферии определяет значения градиента давления ΔP . Для процесса спекания сверхтвердых режущих пластин идеально использование безградиентной аппаратуры, что на практике является весьма сложной задачей. Поэтому одним из возможных решений проблемы есть оптимизация геометрических параметров углубления матрицы с целью обеспечения более равномерного распределения давления в реакционном объеме камеры.

Теоретически максимум давления должен находиться на границе рабочего объема и запирающего заусенца, т.е. по острым кромкам. Однако фактически он несколько сдвинут внутрь рабочего объема. Данный факт, по-видимому, можно объяснить характером поведения материала контейнера в процессе нагружения. В момент возникновения нагружающего усилия происходит разрушение и измельчение материала по острым кромкам и прилегающей к ним небольшой области пространства. Это приводит к смещению максимума давления внутрь полости камеры.

Квазигидростатический характер поведения материала контейнера под высоким давлением, нагрев реакционного объема и фазовые превращения в литографском камне усиливают градиент давления в полости высокого давления.

Перечисленные выше явления оказывают негативное влияние на процесс формирования структуры и связанные с ней механические свойства композиционных материалов, получаемых спеканием порошков на основе алмаза и кубического нитрида бора (КНБ) в условиях высоких давлений и температур. Наличие концентраторов напряжений приводит к пластической деформации острых кромок матрицы, возникновению трещин на ее рабочей поверхности и, как следствие, к преждевременному разрушению. Кроме того, матрица подвержена значительному кольцевому изгибу. Эпюра 2 характеризует распределение контактных давлений по опорной поверхности матрицы (в плоскости контакта матрицы с опорной плитой). Максимум давления на опорном торце приходится на границу основания матрицы, вследствие чего она испытывает одновременно неравномерное сжатие по боковой поверхности и кольцевой изгиб. Градиент давления по поверхности углубления еще более усиливает изгибающие напряжения. Разница между максимальными значениями давлений по опорному торцу и рабочей поверхности матрицы в конечном счете определяет величину данного изгиба. Чем меньше это значение, тем выше стойкость аппаратуры. Снижение уровня кольцевого изгиба возможно за счет уменьшения концентрации напряжений в окрестности острых кромок рабочей поверхности матрицы, что достигается оптимизацией геометрии углубления.

Разупрочнение материала в области острых кромок приводит к тому, что при разгрузке АД в этой области давление уменьшается быстрее, чем в рабочем объеме. В результате значительно возрастает вероятность разгерметизации камеры с последующим выбросом материалов контейнера и продуктов синтеза, на поверхности матрицы появляются механические дефекты.

Таким образом, возникает необходимость оптимизации геометрических параметров углубления матрицы с целью возможного снижения всего комплекса неблагоприятных факторов. В качестве базовой была принята конструкция камеры, углубление которой выполнено в виде двух сопряженных конических поверхностей (сечение углубления обозначено линией 4 на рис. 1) с последовательно уменьшающимся от периферии к центру углом конусности [2]. Обычно при выборе геометрических параметров углубления матрицы АД используют эмпирические зависимости между диаметром и глубиной лунки, а объем камеры рассчитывают, исходя из максимального усилия пресса. Предлагаемая методика расчета геометрии лунки основывается на принципе так называемого «золотого сечения». Как известно, «золотое сечение» – это пропорциональное деление отрезка на части, при котором длина меньшего отрезка так относится к длине большего, как длина большего ко всему отрезку. В основе расчетов геометрических фигур «золотого» прямоугольника и «золотого» треугольника лежат коэффициенты числовой последовательности Фибоначчи.

На рис. 2 форма сечения углубления матрицы АД представлена как сочетание прямоугольника C и двух одинаковых треугольников A и B . В «золотом» прямоугольнике отношение сторон определяется как:

$$d : h = 1.618.$$

«Золотой» треугольник – это равнобедренный треугольник с отношением длины боковой стороны к длине основания, равным также 1.618, и углом при вершине 36° . Таким образом, задавшись значением какого-либо одного параметра лунки, например глубины, можно легко просчитать все остальные размеры.

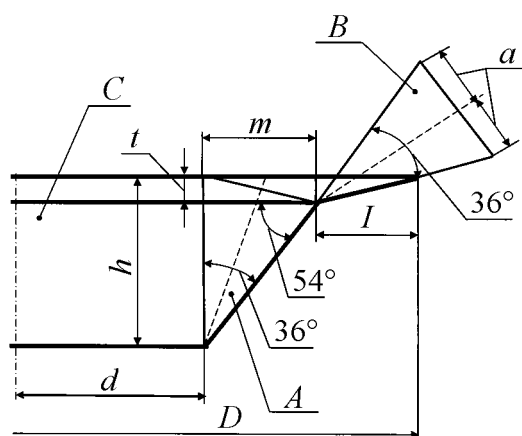


Рис. 2. Форма сечения углубления матрицы АД

Эпюра 3 на рис. 1 характеризует распределение давления в оптимизированной камере, при этом градиент давления по сечению реакционного объема $\Delta P_1 \ll \Delta P$. Дополнительно оценку эксплуатационных характеристик камеры производили путем сравнения структуры и физико-механических свойств компактов на основе порошков нанодисперсных алмазов, спеченных при одинаковых режимах с использованием стандартной и разработанной на основе приведенных расчетов камер высокого давления.

Известно, что уменьшение зернистости исходной шихты при прочих одинаковых условиях снижает коэффициент изостатичности (отношение бокового давления к осевому) в ячейке высокого давления. Это снижение особенно значительно при использовании субмикронных порошков сверхтвердых материалов. Например, схема нагружения, близкая к изостатичной, при спекании микропорошков КНБ реализуется только на этапе изотермического высокотемпературного спекания [3]. С другой стороны, известно, что уплотнение под высоким давлением и формирование структуры и свойств компактов на основе нанодисперсных порошков алмаза особенно интенсивно протекают на начальном этапе спекания при наличии экстремума плотности компактов между 5-й и 15-й секундами спекания [4]. Поэтому создание оптимальных условий на стадии холодного нагружения является актуальной задачей при спекании нанодисперсных порошков алмаза.

Для спекания использовали нанопорошки алмазов детонационного синтеза производства НПО «Синта» (г. Минск), очищенные от неалмазного углерода и примесей. Порошки характеризуются размером кристаллитов 4–6 nm, удельная площадь поверхности составляет 300 m²/g, количество несгораемых примесей не превышает 1 mass%. Сам порошок находится в виде слабосвязанных агрегатов, размеры которых могут достигать нескольких микрон. Из порошка без использования пластификатора прессовали цилиндрические заготовки диаметром 6 mm и высотой 5 mm. Плотность исходных прессовок не превышала 1.4 g/cm³, что соответствует пористости порядка 60%.

Спекание образцов проводили по стандартной методике на прессовой установке ДО-138 при давлении 4.2 GPa в стандартной камере типа «тороид» и по изложенной выше методике расчетов. Температура спекания составила 1500°C, время спекания – 15 s. На полученных образцах проводили измерения плотности методом гидростатического взвешивания в CCl₄ и микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор Виккерса 100 g. Структуру поверхности образцов исследовали в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе (АСМ) НАНОТОП-206 (производства ОДО «МикроТестМашины» г. Гомель). Использовали треугольные кантилеверы NSC11 фирмы MikroMasch. На рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 осуществляли рентгеноструктурный анализ в Cu K_α-излучении.

Было установлено, что структура и микротвердость образцов, спеченных в разных камерах при одинаковых режимах спекания, различаются весьма значительно. На рис. 3 приведены АСМ-изображения поверхности компактов.

Поверхность образца № 1 (рис. 3,а) имеет преимущественно мелкокристаллическую структуру размером частиц до 300 nm, содержит отдельные крупные частицы и поры с размером до 1100 nm. Структура поверхности образца № 2 (рис. 3,б) крупнозернистая, размер частиц колеблется от 1200 до 2500 nm. По данным рентгеноструктурного анализа, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов в обоих случаях составляет 5 nm, количество графита не превышает 5%.

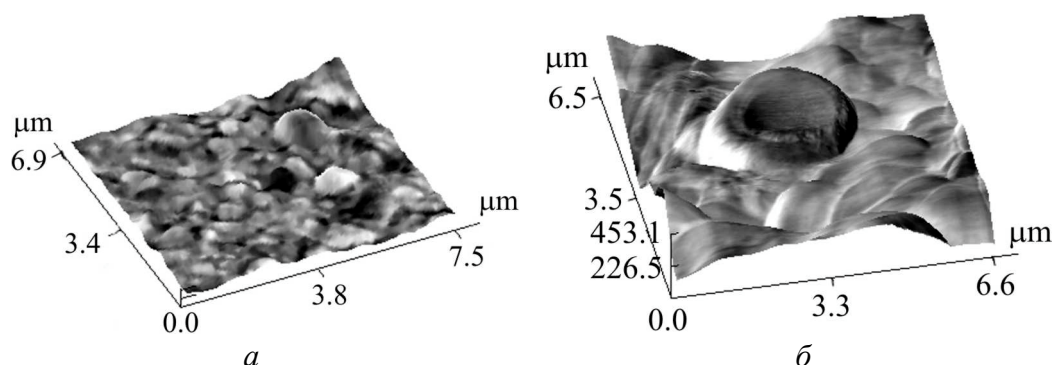


Рис. 3. Структуры поверхности компактов: *а* – образец № 1: $A = 23.4$ nm, $Ra = 2.0$, $Rq = 2.8$; *б* – образец № 2: $A = 453.1$ nm, $Ra = 53.2$, $Rq = 65.2$

В результате измерения плотности и микротвердости установлено, что образцы обладают одинаковой плотностью на уровне 2.6 g/cm^3 . При этом микротвердость образца № 1 составляет 10 GPa, образца № 2 – 30 GPa. Различие микротвердости, на наш взгляд, обусловлено различием в структуре компактов, которая формируется на этапе холодного нагружения и в начальный период спекания, поскольку при длительной изотермической выдержке структура и свойства компактов на основе нанодисперсных алмазов практически не меняются [5].

Таким образом, рассчитанная геометрия углубления матрицы АД позволяет добиться снижения градиента давления в ячейке, улучшить гидростатичность на начальном этапе нагружения и спекания. Это, в свою очередь, позволяет при спекании порошков нанодисперсных алмазов получать компакты с более совершенной структурой.

Количественной оценкой совершенства структуры может являться микротвердость компактов. При одинаковой плотности микротвердость повышается с 10 до 30 GPa с увеличением размеров частиц, составляющих компакт, с $0.2\text{--}0.5$ до $1.5\text{--}2.5 \text{ μm}$. Размеры ОКР при содержании графита в компактах зависят от давления и температуры спекания и не зависят от вида используемой аппаратуры. Это обстоятельство также говорит о том, что на свойства компактов на основе нанодисперсных алмазов наряду с другими факторами влияет их структура, которая закладывается на этапе холодного нагружения материала.

1. *А.И. Прихна, Ю.С. Масленко, Е.П. Мясников*, Синтетические алмазы **6**, 5, (1975).
2. *Устройство для прессования сверхвысоким давлением*, А.с. СССР № 674276.
3. *Н.П. Беженарь, С.А. Божко*, в сб.: Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов, ИСМ НАН Украины, Киев (2000), с. 112.
4. *В.Б. Шипило, Е.В. Звонарев, И.М. Старченко, В.Т. Сенють*, в сб.: Воздействие высоких давлений на вещество, ИПМ НАН Украины, Киев (1995), с. 38.
5. *В.В. Даниленко*, Синтез и спекание алмазов взрывом, Энергоатомиздат, Москва (2003).

V.D. Gritsuk, V.T. Senyut, S.A. Kovaleva, S.V. Gladkikh

OPTIMIZATION OF GEOMETRICAL SHAPE OF THE HIGH-PRESSURE CAVITY AT HIGH-PRESSURE APPARATUS OF THE HOLLOW ANVIL-TYPE FOR THE SINTERING OF NANODISPERSE DIAMOND POWDERS

The optimization of geometrical parameters of the hollow of the die of high-pressure apparatus (HPA) for the sintering of composite materials based on superhard materials powders has been developed. Calculations are based on the golden-section principle. As a result, the difference in pressures in the center and at the periphery of the hollow is considerably reduced and a more uniform distribution of pressure on the hollow's surface has been reached. Thus it is possible to improve the structure of the compacts based on nanodiamond and to increase their microhardness in comparison with the compacts obtained at the same pressure and temperature on the standard HPA. One can state that properties of the compacts based on nanodiamond alongside with the high-pressure sintering parameters are determined by initial loading conditions, which considerably depend of hollow's profile.

Fig. 1. Distribution of pressure in the hollow and on the back of the die of HPA

Fig. 2. Cross-section of the cave of the die of HPA

Fig. 3. Structures of the compact's surface: *a* – sample № 1: $A = 23.4$ nm, $Ra = 2.0$, $Rq = 2.8$; *б* – sample № 2: $A = 453.1$ nm, $Ra = 53.2$, $Rq = 65.2$

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2005 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

**Правила оформления для авторов журнала
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А-4.

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 либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные надписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «ехр», 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 $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{2}$ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском и английском языках (на отдельных страницах).

6. 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).

7. Подписуточные подписи так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

8. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуточных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2005 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц | на 3 месяца – 20 |
| | на 6 месяцев – 40 |
| | на 12 месяцев – 80 |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40 |
| | на 6 месяцев – 80 |
| | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

Адрес редакции журнала:

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (0622) 55–42–02.

Индекс 74528

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

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»
83000, г. Донецк, б. Пушкина, 23

Подп. в печать 23.06.2005 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 8.01
Уч.-изд. л. 9.12. Тираж 100 экз.