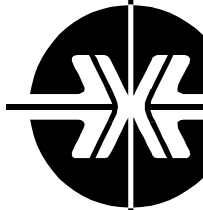


Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 16
2 2006

Содержание

<i>ХАЧАТУРОВ А.И.</i> Влияние давления на спин-зависимое туннелирование в контактах $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$	7
<i>ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). II. Модели микроуровня	15
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Влияние деформации на фазовый переход высокий спин–низкий спин под давлением	28
<i>СПУСКАНЮК В.З., МАТРОСОВ Н.И., ЧИШКО В.В., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., СЕННИКОВА Л.Ф., КАБДИН Н.Н.</i> Влияние равноканального многоугольного прессования в комбинации с гидроэкструзией и отжигом на структуру и свойства сплава 60Т	43
<i>БАБУШКИН А.Н., ТАТУР С.В., ЛЯХ Т.С., МОЛЛАЕВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., САЙПУЛАЕВА Л.А., МАРЕНКИН С.Ф.</i> Электропроводность диарсенида цинка при давлениях 15–50 GPa и температурах 77–400 К	51

<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> О возможности применения псевдокватернионов к описанию кинетических процессов	55
<i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., БЕЛОГОЛОВСКИЙ М.А., МЕДВЕДЕВ Ю.В., МЕЗИН Н.И., ПИГУР А.Е., РЕВЕНКО Ю.Ф., СВИСТУНОВ В.М., СТАРОСТЮК Н.Ю.</i> Туннельная спектроскопия поверхности поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	63
<i>СВИРИДОВ В.В., РАДКЕВИЧ Н.А., ЖИХАРЕВ И.В.</i> Сканирующий эллипсометр на базе гониометра с автоколлимационной трубой	71
<i>КАБДИН Н.Н.</i> Система автоподстройки частоты клистрона радиоспектрометра для изучения ЭПР под давлением	78
<i>СПИРИДОНОВА І.М., БЕРЕЗА О.Ю.</i> Особливості фазового складу квазіевтектик	85
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Условие устойчивого распространения трещины	93
<i>ФЕЛЬДМАН Э.П., ВАСИЛЕНКО Т.А., КАЛУГИНА Н.А.</i> Истечение метана из угля в замкнутый резервуар: роль явлений диффузии и фильтрации	99
<i>КОССЕ А.И., ПРОХОРОВ А.Ю., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., ХОХЛОВ В.А., КАБДИН Н.Н., МИХЕЕНКО П.Н.</i> Намагниченность YBCO-пленок вблизи T_c	115

Contents

<i>KHACHATUROV A.I.</i> Pressure effect on spin-dependent tunneling in Fe–Al ₂ O ₃ –Fe junctions	7
<i>VENGEROV I.R.</i> Thermal physics of deformable solids (Review). II. Microlevel models	15
<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., LEVCHENKO G.G.</i> Influence of deformation on high spin–low spin phase transition under pressure	28
<i>SPUSKANYUK V.Z., MATROSOV N.I., CHISHKO V.V., PAVLOVSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., KABDIN N.N.</i> Effect of the equal-channel multiple-angle pressing combined with hydroextrusion and annealing on structure and properties of alloy 60T	43
<i>BABUSHKIN A.N., TATUR S.V., LYAKH T.S., MOLLAEV A.Yu., ARSLANOV R.K., SAYPULAEVA L.A., MARENKIN S.F.</i> The electrical conductivity of ZnAs ₂ at pressures of 15–50 GPa and temperatures of 77–400 K	51

<i>TEREKHOV S.V.</i> On a possibility of application of pseudoquaternions to the description of kinetic processes	55
<i>NIKOLAENKO Yu.M., BELOGOLOVSKII M.A., MEDVEDEV Yu.V., MEZIN N.I., PIGUR A.Ye., REVENKO Yu.F., SVISTUNOV V.M., STAROSTYUK N.Yu.</i> Tunneling spectroscopy of the polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ surface	63
<i>SVIRIDOV V.V., RADKEVICH N.A., ZHIKHAREV I.V.</i> Scanning ellipsometer on basis of a direction gauge with an autocollimation tube	71
<i>KABDIN N.N.</i> A system of automatic frequency control for radio spectrometer clystron to study the EPR under pressure	78
<i>SPIRIDONOVA I.M., BEREZA E.YU.</i> The peculiarities of the quasi-eutectic phase composition	85
<i>VYSOTSKY E.N.</i> Condition for stable crack propagation	93
<i>FELDMAN E.P., VASILENKO T.A., KALUGINA N.A.</i> Methane emanation from coal to a closed reservoir: the role of diffusion and filtration	99
<i>KOSSE A.I., PROKHOROV A.Yu., LEVCHENKO G.G., KHOKHLOV V.A., KABDIN N.N., MIKHEYENKO P.N.</i> Magnetization of YBCO films near T_c	115

Зміст

<i>ХАЧАТУРОВ О.І.</i> Вплив тиску на спін-залежне тунелювання у контактах Fe–Al ₂ O ₃ –Fe	7
<i>ВЕНГЕРОВ І.Р.</i> Теплофізика твердих тіл, які деформуються (Огляд). II. Моделі мікрорівня	15
<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ О.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Вплив деформації на фазовий перехід високий спін–низький спін під тиском	28
<i>СПУСКАНЮК В.З., МАТРОСОВ М.І., ЧИШКО В.В., ПАВЛОВСЬКА Є.О., СЕННІКОВА Л.Ф., КАБДІН М.М.</i> Вплив рівноканального багатокутового пресування в комбінації з гідроекструзією та відпадом на структуру і властивості сплаву 60Т	43
<i>БАБУШКІН А.Н., ТАТУР С.В., ЛЯХ Т.С., МОЛЛАЄВ А.Ю., АРСЛАНОВ Р.К., САЙПУЛАЄВА Л.А., МАРЕНКІН С.Ф.</i> Електропровідність диарсеніду цинку при тисках 15–50 GPa і температурах 77–400 К	51
<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Про можливість застосування псевдокватерніонів до опису кінетичних процесів	55

<i>НИКОЛАЄНКО Ю.М., БІЛОГОЛОВСЬКИЙ М.О., МЕДВЕДЄВ Ю.В., МЄЗІН М.І., ПІГУР А.Є., РЕВЕНКО Ю.Ф., СВИСТУНОВ В.М., СТАРОСТЮК Н.Ю.</i> Тунельна спектроскопія поверхні полікристалічного зразка $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	63
<i>СВИРИДОВ В.В., РАДКЕВИЧ Н.А., ЖИХАРЄВ І.В.</i> Скануючий еліпсометр на базі гоніометра з автоколімаційною трубою	71
<i>КАБДІН М.М.</i> Система автопідстроювання частоти клістрона радіоспектрометра для вивчення ЕПР під тиском	78
<i>СПИРИДОНОВА І.М., БЕРЕЗА О.Ю.</i> Особливості фазового складу квазіевтектик	85
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Умова стійкого розповсюдження тріщини	93
<i>ФЕЛЬДМАН Е.П., ВАСИЛЕНКО Т.А., КАЛУГІНА Н.А.</i> Стікання метану з вугілля в замкнутий резервуар: роль явищ дифузії та фільтрації	99
<i>КОССЕ О.І., ПРОХОРОВ А.Ю., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., ХОХЛОВ В.О., КАБДІН М.М., МИХЕЄНКО П.Н.</i> Намагніченість YBCO-плівок по- близу T_c	115

PACS: 73.40.Gk, 73.40.Rw, 75.70.-i

А.И. Хачатуров

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СПИН-ЗАВИСИМОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ В КОНТАКТАХ Fe–Al₂O₃–Fe

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

Статья поступила в редакцию 1 марта 2006 года

Установлено, что из-за особенностей электронного спектра железа величина магнитосопротивления туннельных структур Fe–Al₂O₃–Fe под давлением должна убывать, а не возрастать, как этого можно было бы ожидать, принимая во внимание тот факт, что в условиях гидростатического сжатия толщина изолирующего слоя туннельного контакта уменьшается. Показано, что экспериментальное подтверждение этого результата явилось бы убедительным доводом в пользу справедливости использования ВКБ-приближения для решения проблем спин-зависимого туннелирования.

Введение

В течение последнего десятилетия процессы электронного туннелирования в структурах ферромагнитный металл–изолятор–ферромагнитный металл (FM–I–FM) привлекали самое пристальное внимание теоретиков. Благодаря этому к настоящему времени создано немало серьезных теоретических построений, которые в состоянии адекватно описать основные закономерности, наблюдаемые в поведении контактного магнитного сопротивления [1,2]. На этом фоне вызывает удивление почти полное отсутствие простых феноменологических схем, на основе которых можно было бы понять на качественном уровне основные процессы, ответственные за возникновение магнитосопротивления, и причины его изменения при различных внешних воздействиях.

До недавнего времени единственной такой моделью можно было считать механизм, предложенный в пионерской работе Жулиера [3]. Эта модель строилась на предположениях, что проницаемость туннельного барьера постоянна во всем диапазоне энергий и напряжений, а проводимость отдельного канала пропорциональна произведению плотностей состояний соответствующих зон на уровне Ферми. При антипараллельной конфигурации намагниченностей (в отсутствие магнитного поля) имеется два независимых кана-

ла. В одном из них электрон, стартуя из зоны со спином вверх (индекс 1), на противоположной стороне контакта попадает в зону со спином вниз (индекс 2). Его проводимость $\sigma_{12} \propto N_L^{\uparrow}(E_{F_1})N_R^{\downarrow}(E_{F_2})$. Во втором канале электрон, туннелирующий из зоны со спином вниз, попадает в зону со спином вверх $\sigma_{21} \propto N_L^{\downarrow}(E_{F_2})N_R^{\uparrow}(E_{F_1})$. Полная проводимость туннельного контакта $\sigma^{\uparrow\downarrow}$ в этом случае равна сумме проводимостей отдельных каналов σ_{12} и σ_{21} :

$$\sigma^{\uparrow\downarrow} \propto N_L^{\uparrow}(E_{F_1})N_R^{\downarrow}(E_{F_2}) + N_L^{\downarrow}(E_{F_2})N_R^{\uparrow}(E_{F_1}). \quad (1)$$

При параллельной намагниченности (в присутствии магнитного поля) также реализуется два канала: канал $1 \rightarrow 1$ и канал $2 \rightarrow 2$. В канале $1 \rightarrow 1$ электрон из зоны со спином вверх попадает в зону со спином вверх, а в канале $2 \rightarrow 2$ электрон из зоны со спином вниз попадает в зону со спином вниз. Их проводимости равны соответственно $\sigma_{11} \propto N_L^{\uparrow}(E_{F_1})N_R^{\uparrow}(E_{F_1})$ и $\sigma_{22} \propto N_L^{\downarrow}(E_{F_2})N_R^{\downarrow}(E_{F_2})$. Полная проводимость при параллельной конфигурации

$$\sigma^{\uparrow\uparrow} \propto N_L^{\uparrow}(E_{F_1})N_R^{\uparrow}(E_{F_1}) + N_L^{\downarrow}(E_{F_2})N_R^{\downarrow}(E_{F_2}). \quad (2)$$

По определению контактное магнитное сопротивление JMR (Junction Magnetoresistance) равно

$$\text{JMR} = \frac{\sigma^{\uparrow\uparrow} - \sigma^{\uparrow\downarrow}}{\sigma^{\uparrow\uparrow}}. \quad (3)$$

Подставляя в (3) соотношения (1) и (2), получаем [4]:

$$\text{JMR} = \frac{\sigma^{\uparrow\uparrow} - \sigma^{\uparrow\downarrow}}{\sigma^{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_L P_R}{1 + P_L P_R}, \quad (4)$$

где $P_L = N_L^{\uparrow} - N_L^{\downarrow} / N_L^{\uparrow} + N_L^{\downarrow}$ и $P_R = N_R^{\uparrow} - N_R^{\downarrow} / N_R^{\uparrow} + N_R^{\downarrow}$ – намагниченности соответственно правого и левого электродов. Формула (4) прямо указывает на то, что причиной возникновения JMR в модели Жулиера является разница плотностей состояний на уровне Ферми зон с различной ориентацией спинов.

Численные оценки показали, что рассматриваемая модель предсказывает значения контактного магнитного сопротивления, совпадающие по порядку величины с наблюдаемыми в эксперименте. Однако она оказывается не в состоянии объяснить падение магнитосопротивления с ростом напряжения смещения на переходе. Действительно, маловероятно ожидать, что плотность состояний ферромагнетика претерпевает значительные изменения в интервале энергий порядка нескольких сотен милливольт в окрестности уровня Ферми.

Может показаться, что недостатки модели Жулиера легко устранимы. Достаточно лишь отказаться от некоторых предположений (например, перестать считать прозрачность туннельного контакта постоянной величиной), и рассо-

гласование расчетов с экспериментальными данными исчезнет. Однако такой вполне естественный шаг, как использование для расчета туннельной прозрачности $D(E, V)$ ВКБ-приближения, неожиданно сталкивается с принципиальными трудностями. Дело в том, что как было показано У. Харрисоном [5], в ВКБ-приближении выражения для туннельного тока и, следовательно, для дифференциальной туннельной проводимости вообще не содержат плотностей состояний электродов. На первый взгляд, это делает невозможным использование простых формул, предоставляемых квазиклассическим подходом, для изучения магниторезистивных эффектов, поскольку при этом, казалось бы, исчезает сама причина возникновения исследуемой величины.

Выход из создавшегося положения довольно прост. Он состоит в отказе от сугубо одномерной задачи, каковой является модель Жулиера, и переходе к рассмотрению квазитрехмерной задачи. Оказывается, что в трехмерном случае вследствие зеркального характера туннелирования число электронов, способных принять участие в туннелировании при параллельной конфигурации намагниченностей, всегда превышает соответствующее число при антипараллельной конфигурации. Обычно эти электроны не вносят заметного вклада в туннельный ток и туннельную проводимость, поскольку обладают ненулевыми значениями составляющей волнового импульса параллельной плоскости барьера k_{\parallel} и, как следствие, имеют пренебрежимо малую вероятность туннелирования $D(E_z, V)$. Тем не менее, как было показано в [6], в тех случаях, когда энергия Ферми хотя бы одной из зон, принимающих участие в туннелировании, невелика, роль электронов, движущихся под большими углами к плоскости туннельного барьера, многократно возрастает.

В работе [7] на основе расчетов, исходящих из первых принципов, были пересчитаны зонные параметры железа. Оказалось, что зона со спином вниз имеет ширину всего лишь несколько сотен милливольт ($E_{F_2} = 0.35$ eV), которая более чем на полпорядка меньше соответствующего значения зоны со спином вверх ($E_{F_1} = 2.25$ eV). Малая величина энергии Ферми одной из зон позволила достичь значений контактного магнитного сопротивления порядка нескольких десятков процентов при вполне правдоподобных барьерных параметрах [7,8]. Авторами работы [9] на основе новых зонных параметров была предложена феноменологическая модель спин-зависимого туннелирования в контактах FM–I–FM, которая наглядно продемонстрировала причины убывания JMR с ростом напряжения смещения на туннельном переходе. В [10] нами были выявлены причины, по которым экспериментальные значения JMR понижаются с ростом толщины потенциального барьера и повышаются с увеличением его высоты.

В настоящей работе показано, что туннельные эксперименты в условиях гидростатического сжатия в состоянии дать ответ на вопрос: действительно ли в спектре ферромагнитного металла присутствует зона с малым числом носителей?

2. Влияние высокого давления на контактное магнитное напряжение в нуле напряжений

Для того чтобы оценить воздействие высокого гидростатического давления на туннельные характеристики контактов FM–I–FM, достаточно учесть три основных фактора: уменьшение толщины изолирующего слоя, изменение высоты потенциального барьера и, наконец, изменение зонных параметров электродов [11]. В случае туннельных контактов с обычными металлическими электродами наиболее существенное влияние на туннельные характеристики оказывает изменение толщины изолирующего слоя. Поскольку значения давления p , которые предполагается использовать в обсуждаемых экспериментах, не превышают нескольких десятков килобар, модуль упругости диэлектрической прослойки можно считать постоянной величиной. Следовательно, имеются все основания ожидать, что толщина изолирующей прослойки d под действием гидростатического давления уменьшается линейным образом:

$$d = d_0 (1 - \alpha p). \quad (5)$$

Согласно [11] коэффициент пропорциональности α при использовании в качестве изолирующего слоя оксида алюминия можно положить равным $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$. Если бы толщина барьера была единственным изменяющимся под давлением параметром, то, как показывают расчеты, выполненные по формуле [9]:

$$\text{JMR} |_{V=0} = \frac{\int_{E_{F1}}^{E_{F1}-E_{F2}} D(E_z, 0) dE_z}{\int_0^{E_{F1}} D(E_z, 0) dE_z + \int_0^{E_{F2}} D(E_z, 0) dE_z}, \quad (6)$$

давление должно было бы привести к линейному возрастанию контактного магнитосопротивления (рис. 1). Зависимость, приведенная на рис. 1, рассчитана для туннельного контакта Fe–Al₂O₃–Fe. При этом в качестве зонных параметров железных электродов использовались значения из работы [7]: $E_{F1} = 2.25 \text{ eV}$ – для зоны со спином вверх и $E_{F2} = 0.35 \text{ eV}$ – для зоны со спином вниз. Высота потенциального барьера полагалась равной половине запрещенной зоны аморфного алюминия $\phi = 3.85 \text{ eV}$, которая по данным [12] составляет $E_g = 7.7 \text{ eV}$.

Согласно оценке, проведенной в [12], изменение ширины запрещенной зоны $E_g = 7.7 \text{ eV}$ в окисле алюминия составляет всего лишь 1.5 meV , поэтому изменение высоты барьера $\Delta\phi$ при давлениях $p = 15\text{--}20 \text{ kbar}$ должно быть заключено в пределах $12.5\text{--}15 \text{ meV}$. Вообще говоря, наши расчеты показывают, что при уменьшении высоты потенциального барьера значение контактного магнитосопротивления понижается. Однако столь малое уменьшение высоты барьера не в состоянии вызвать существенное изменение JMR, и поэтому этим фактором можно пренебречь.

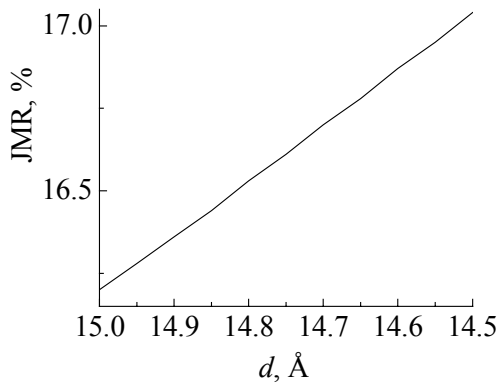


Рис. 1. Зависимость магнитосопротивления туннельного контакта Fe–Al₂O₃–Fe от толщины изолирующего слоя при нулевом напряжении смещения на переходе $V = 0$. Высота потенциального барьера $\phi = 3.85$ eV и энергии Ферми железа $E_{F1} = 2.25$ eV и $E_{F2} = 0.35$ meV являются постоянными параметрами

В случае туннелирования между обычными металлами с одной единственной зоной на уровне Ферми давления порядка $p = 15\text{--}20$ kbar не вызывают значительного изменения зонных параметров. Увеличение энергии Ферми, связанное с уменьшением геометрических размеров элементарной ячейки, невелико по сравнению с самой величиной E_F . Однако в рассматриваемом нами случае мы имеем весьма необычную ситуацию. На уровне Ферми расположены одновременно две зоны, одна из которых значительно меньше другой. Под давлением обе зоны увеличиваются, но прирост большей зоны $\delta E_{F1}^{(1)}$ по абсолютной вели-

чине существенно превышает прирост меньшей $\delta E_{F2}^{(1)}$. Действительно, в модели свободных электронов изменение величины зоны определяется соотношением $\delta E_F \approx E_F (1 + 2p/E)$. Полагая модуль Юнга для железа равным $E = 200$ МПа, при $p = 20$ kbar находим $\delta E_{F1}^{(1)} = 45$ meV и $\delta E_{F2}^{(1)} = 7$ meV. При неизменном молекулярном поле $h = E_{F1} - E_{F2}$ единственной возможностью сохранить заполнение обеих зон на уровне Ферми является переход электронов из большей зоны в меньшую. В результате меньшая зона увеличивается на $\delta E_{F2}^{(2)}$, а большая – уменьшается на $\delta E_{F1}^{(1)}$. При этом суммарные изменения обеих зон $\Delta E_{F1} = \delta E_{F1}^{(1)} - \delta E_{F1}^{(2)}$ и $\Delta E_{F2} = \delta E_{F2}^{(1)} + \delta E_{F2}^{(2)}$ должны быть одинаковыми, т.е.

$$\delta E_{F1}^{(1)} - \delta E_{F1}^{(2)} = \delta E_{F2}^{(1)} + \delta E_{F2}^{(2)}. \quad (7)$$

Вторым уравнением для нахождения неизвестных $\delta E_{F1}^{(2)}$ и $\delta E_{F2}^{(2)}$ служит условие сохранения числа частиц, согласно которому число электронов, ушедших из первой зоны, равно числу частиц, пришедших во вторую:

$$\begin{aligned} & \left[\left(E_{F1} + \delta E_{F1}^{(1)} \right)^{3/2} - \left(E_{F1} + \delta E_{F1}^{(1)} - \delta E_{F1}^{(2)} \right)^{3/2} \right] = \\ & = \left[\left(E_{F2} + \delta E_{F2}^{(1)} + \delta E_{F2}^{(2)} \right)^{3/2} - \left(E_{F2} + \delta E_{F2}^{(1)} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Полагая $\delta E_{F_1}^{(2)} \ll E_{F_1} + \delta E_{F_1}^{(1)}$ и $\delta E_{F_2}^{(2)} \ll E_{F_2} + \delta E_{F_2}^{(1)}$, находим

$$\begin{aligned} \Delta E_{F_1} &= \delta E_{F_1}^{(1)} - \frac{\delta E_{F_1}^{(1)} - \delta E_{F_2}^{(1)}}{1 + \sqrt{\left(E_{F_1} + \delta E_{F_1}^{(1)}\right) / \left(E_{F_2} + \delta E_{F_2}^{(1)}\right)}}, \\ \Delta E_{F_2} &= \delta E_{F_2}^{(1)} + \frac{\delta E_{F_1}^{(1)} - \delta E_{F_2}^{(1)}}{1 + \sqrt{\left(E_{F_2} + \delta E_{F_2}^{(1)}\right) / \left(E_{F_1} + \delta E_{F_1}^{(1)}\right)}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда

$$\Delta E_{F_1} = \Delta E_{F_2} = (\lambda(p) - 1)(E_{F_1} - E_{F_1}E_{F_2} + E_{F_2}),$$

где $\lambda(p) = 1 + 2p/E$.

В результате перехода электронов из большой зоны со спином вверх малая зона со спином вниз увеличивается на ΔE_{F_1} , много большую, чем $\delta E_{F_2}^{(1)}$, которую следовало бы ожидать в случае, если бы она являлась единственной зоной на уровне Ферми. Действительно, при давлении $p = 20$ kbar величина $\Delta E_{F_1} = 35$ meV почти на полпорядка превышает величину $\delta E_{F_2}^{(1)} = 7$ meV. Как показывают наши расчеты, выполненные по формулам [9], указанные изменения зонных параметров приводят к уменьшению магнитосопротивления, которое по величине превосходит соответствующее повышение, вызванное уменьшением толщины изолирующего слоя (рис. 2).

Выводы и заключение

В результате детальных исследований электронного туннелирования в структурах металл–изолятор–металл, проведенных в семидесятых годах прошлого века, было установлено, что основным фактором, приводящим к изменению туннельных характеристик в условиях гидростатического сжатия до 20–30 kbar, является уменьшение толщины изолирующего слоя. Как было показано в работе [10], само по себе это уменьшение должно приводить к

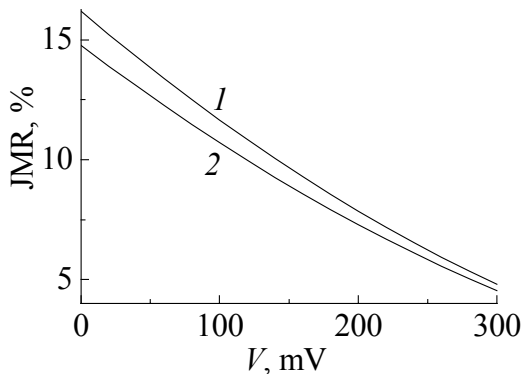


Рис. 2. Зависимости магнитосопротивления туннельного контакта Fe–Al₂O₃–Fe от напряжения смещения на переходе, рассчитанные в предположении, что давление изменяет набор постоянных параметров: кривая 1 – $p = 0$, $\phi = 3.85$ eV, $E_{F_1} = 2.25$ eV, $E_{F_2} = 0.35$ meV; кривая 2 – $p = 20$ kbar, $\phi = 3.85$ eV, $d = 14.28$ Å, $E_{F_1} = 2.285$ meV, $E_{F_2} = 0.385$ meV

повышению магнитосопротивления, поскольку при этом вклад в туннельный ток от электронов с ненулевыми k_{\parallel} увеличивается. Однако ферромагнитные металлы, такие как железо, обладают той особенностью, что на уровне Ферми одновременно находятся две зоны: большая (спин вверх) и малая (спин вниз).

В настоящей работе показано, что в условиях гидростатического сжатия часть электронов из большей зоны переходит в меньшую, в результате чего увеличение последней намного превосходит ожидаемое. Численные расчеты показывают, что указанная перестройка зонной структуры приводит к уменьшению магнитосопротивления в исследуемых структурах. Таким образом, если в эксперименте будет установлено, что давления уменьшают магнитосопротивление, то это можно будет считать весомым аргументом в пользу правильности расчетов, проведенных в [7–10], и справедливости феноменологической модели, развитой в [9].

Автор благодарит М.А. Белоголовского и В.Ю. Таренкова за полезные замечания и обсуждение результатов работы.

1. *T. Schulthess, J.M. MacLaren*, Phys. Rev. **B63**, 054416 (2001).
2. *C. Zhang, X.-G. Zhang, P.S. Krstić, Hai-ping Cheng et al.*, Phys. Rev. **B69**, 134406 (2004).
3. *M. Julliere*, Phys. Lett. **A54**, 225 (1975).
4. *J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon*, Ann. Rev. **29**, 381 (1999).
5. *W.A. Harrison*, Phys. Rev. **123**, 85 (1961).
6. *А.И. Хачатуров*, ФНТ **31**, 109 (2005).
7. *A.H. Davies, J.M. MacLaren*, J. Appl. Phys. **87**, 5224 (2000).
8. *F. Montaigne, M. Hehn, A. Schuhl*, Phys. Rev. **B64**, 14402 (2001).
9. *А.И. Хачатуров*, Письма в ЖЭТФ **82**, 723 (2005).
10. *А.И. Хачатуров*, ЖТФ **76**, 79 (2006).
11. *В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, О.И. Черняк*, УФН **151**, 31 (1987).
12. *M.C. Zet, L. Gunther, B.A. Ratnam, P.M. Tedrow*, J. Appl. Phys. **59**, 191 (1986).

A.I. Khachaturov

PRESSURE EFFECT ON SPIN-DEPENDENT TUNNELING IN Fe–Al₂O₃–Fe JUNCTIONS

It is found that due to the band features of Fe the magnitude of the junction magnetoresistance in Fe–Al₂O₃–Fe junctions should decrease with pressure and not increase as may be expected taking into account that under pressure barrier thickness decreases.

Fig. 1. Junction magnetoresistance versus barrier thickness for a tunnel junction Fe–Al₂O₃–Fe at zero bias $V = 0$. The fixed parameters are: barrier height $\phi = 3.85$ eV and the band Fermi energies $E_{F1} = 2.25$ eV, $E_{F2} = 0.35$ meV

Fig. 2. Junction magnetoresistance versus bias voltage for a tunnel junction Fe–Al₂O₃–Fe under the assumption that pressure changes the set of constant parameters: curves 1 – $p = 0$, $\varphi = 3.85$ eV, $E_{F1} = 2.25$ eV, $E_{F2} = 0.35$ meV; curves 2 – $p = 20$ kbar, $\varphi = 3.85$ eV, $d = 14.28$ Å, $E_{F1} = 2.285$ meV, $E_{F2} = 0.385$ meV

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Обзор)

II. МОДЕЛИ МИКРОУРОВНЯ

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

Статья поступила в редакцию 27 января 2006 года

Статья представляет собой продолжение (вторую часть) обзора «Теплофизика деформируемых твердых тел» (см. ФТВД № 1 за 2006 г.). Рассмотрены типичные модели процессов микроуровня в рамках физической механики, твердотельной диффузии и теплофизики конденсированного состояния.

1. Физическая механика

1.1. Классическая механика

Для описания движений объектов микроуровня – атомов (молекул) и их групп, имеющих характерные размеры от 1 до 100 Å (0.1–10 nm), часто использование методов классической механики оказывается более эффективным, чем квантовой. Наиболее типичен, видимо, характерный размер $d \sim 30a \sim 30\text{--}75 \text{ Å}$ [115]* (a – постоянная решетки). Кубическая область решетки объемом $V \sim d^3$ содержит $\sim 3 \cdot 10^4$ атомов. Поскольку такое количество динамических уравнений решить (даже применяя современные ЭВМ) затруднительно, используют методы статистической физики [4,5,18]. Прямые динамические методы применяют к системам с числом частиц $10^2\text{--}10^3$ [141–143].

Метод молекулярной динамики [141,142] позволяет решать задачи о движении отдельных атомов – материальных точек с конечной массой в полях сил взаимодействия атомов, инерциальных и внешних сил. Потенциал взаимодействия атомов постулируется и записывается обычно в виде [141]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|), \quad (1)$$

* В данной и последующих частях обзора используется сквозная нумерация литературных источников, формул и таблиц (начало см. в № 1 ФТВД за 2006 г.).

где $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-вектор i -го атома, $\varphi(|\mathbf{r}|)$ – потенциальная функция парного взаимодействия. Используются уравнения ньютоновской механики, для атома в трехмерной решетке имеющие вид [17]:

$$m\ddot{u}_k(n) = -\frac{\partial U}{\partial u_k(n)} = -\sum_{n'} \beta_{kj}(n, n') u_j(n'), \quad (2)$$

где m – масса атома; $u_k(n)$ – k -я компонента вектора смещения n -го атома, точка над символом обозначает производную по времени; $\beta_{kj}(n, n')$ – элементы динамической силовой матрицы (коэффициенты линейной части разложения потенциальной функции U по степеням смещений атомов).

Уравнения типа (2) используются и в более сложных случаях (решетки, содержащие дефекты или (и) примеси, состоящие из атомов с различными массами, и т.д. [17]). Решение уравнений типа (2) осуществляется методом функций Грина [47] или численно. Цель таких расчетов – получение следствий из принятых физических предпосылок, а не выявление каких-либо новых закономерностей [114].

К наиболее характерным задачам этого типа можно отнести: исследование колебаний простой решетки и определение спектра частот; колебания сложных решеток и длинноволновое приближение (переход к теории упругости); определение энергии миграции вакансий; динамику решетки с дефектами или (и) примесными атомами; рассеивание на неоднородностях решетки коротких упругих волн [17,18,47]. Решение таких задач позволяет объяснить механизм процессов на микроуровне, связывая наблюдаемые явления со свойствами и структурой кристаллов, свойствами атомов и межатомных связей.

Кроме объяснения, любая наука решает, с тем или иным успехом, задачи описания протекающих процессов, а также их прогноза. В методе молекулярной динамики две последние задачи решаются лишь на микроуровне, поскольку возможности описания и прогноза поведения макроскопического образца (получение количественных характеристик его деформирования и разрушения) отсутствуют. Нет и способов анализа одновременно протекающих процессов деформирования и тепломассопереноса [10,12,13].

1.2. Квантовая механика

Квантовомеханические модели широко используются в ФТТ, так как для описания процессов на электронно-атомном уровне (микроуровне) они более адекватны, чем модели классической механики [1,5,47]. Многие важные величины (например, энергия взаимодействия пар атомов друг с другом, частоты собственных колебаний атомов и др.) могут быть найдены исключительно квантовыми методами [18]. Ими также решают следующие характерные задачи: определение движения электронов в периодическом поле кристалла, в деформированной решетке и твердом растворе; квантование колебаний кристалла и определение энергии его основного состояния; по-

строение термодинамики слабозбужденного кристалла и вероятностного описания локализованного движения атома в кристалле, описания взаимодействий возбуждений в кристалле и рассеяния квазичастиц локальными неоднородностями; определение структуры энергетического спектра и флуктуационных уровней неупорядоченных систем [3,5,17,18,47].

Все, сказанное в последнем абзаце подразд. 1.1., справедливо и в настоящем случае.

1.3. Компьютерный эксперимент

Этот метод давно и с успехом используется в ФТТ [19,143]. Поскольку моделирование механических процессов базируется на классических и квантовомеханических моделях, совокупность решаемых им задач соответствует перечисленным в подразд. 1.1. и 1.2. Рассмотрим характерные размеры моделируемых систем.

При моделировании дефектов в кристаллах (методом молекулярной динамики) возникает проблема ограничения размеров системы (т.е. обоснования представительного объема кристалла) [141]. Число N атомов в расчетной ячейке не может превышать возможности компьютера. Типичным приемом является разбиение кристаллической решетки на три области [144]: 1) внутреннюю – расчетную ячейку из подвижных атомов, взаимодействующих между собой в соответствии с выбранным потенциалом; 2) пограничную – моделирующую неподвижную часть кристалла, атомы которой, взаимодействуя с атомами области 1, «погружены» в упругую сплошную среду; 3) внешнюю – сплошную упругую среду. Расчетная ячейка 1, состоящая более чем из 250 атомов, считается «большой» [144]. Если считать решетку кубической, то ребро такого куба составят ~ 6 атомов, а длина этого ребра $\sim 12\text{--}15 \text{ \AA}$ ($1.2\text{--}1.5 \text{ nm}$).

Моделирование ядра дислокации – линейного дефекта протяженностью в $10^3\text{--}10^6$ межатомных расстояний [145] – требует исследования расчетной ячейки, содержащей лишь небольшой отрезок дислокации длиной в 1–2 периода идентичности (количества атомных плоскостей, нормальных к линии дислокации, с неповторяющимся расположением атомов). В ОЦК-решетке для краевой дислокации типа $a/2 \langle 111 \rangle$ период идентичности составляет шесть атомных плоскостей, а для винтовой дислокации – три. Таким образом, характерный размер расчетной ячейки составляет $\sim 12\text{--}24 \text{ \AA}$ ($1.2\text{--}2.4 \text{ nm}$). Для радиуса дислокации r_c в [145] дается оценка $r_c \sim 4.5\text{--}5.5 \text{ \AA}$.

Трехмерная модель флуктуаций энергии атомов в кристаллической решетке в [143] включала 864 атома. Ребро соответствующего куба содержит ~ 9 атомов (длина $\sim 18\text{--}22 \text{ \AA}$). Если учесть быстрое совершенствование ЭВМ и их программного обеспечения, то можно считать (с запасом!), что максимально возможный характерный размер расчетной ячейки составляет $\sim 10 \text{ nm}$ (10^{-6} cm). Эту величину можно, видимо, считать «верхней границей» микроуровня, поскольку она согласуется с данными табл. 1 и 2. Следовательно, методами физической механики, включая компьютерный экспери-

мент, прогнозировать механическое поведение макрообразцов невозможно, и сфера ее применения исчерпывается системами микроуровня.

2. Диффузия в твердых телах

2.1. Механизмы диффузионных процессов

В твердых телах существуют многочисленные механизмы диффузии (массопереноса) [2,7,8,15,32,39,41–43,112,114,146,147]. Они определяются типом элементарного скачка атома. К основным из них можно отнести [2]: обмен атомов местами; кольцевой механизм; перемещение атомов по междоузлиям; краудионный; вакансионный и дивакансионный механизмы; релаксационный механизм; диффузию по дислокационным трубкам; диффузию по границам зерен и по поверхности тела.

Анализ диффузионных процессов на микроуровне, т.е. движения (скачков) атомов, позволяет установить связи между характеристиками атомов (частотами скачков, типами кристаллической решетки, энергией активации и т.д.) и макроскопическими характеристиками диффузии (коэффициентами диффузии, потоками массы). Это позволяет экспериментально проверить различные гипотезы относительно диффузионных механизмов.

При наличии в твердом теле точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) скорость диффузии пропорциональна их числу. Частоту скачков атомов Γ для твердого раствора внедрения (простая кубическая решетка, диффузия в объеме кристалла [2]) можно найти по формуле:

$$\Gamma = C_v K v \exp(-\Delta\Phi_m/RT), \quad (3)$$

где C_v – концентрация вакансий, K – число ближайших соседних узлов, v – средняя частота колебаний атомов в выделенном направлении, $\Delta\Phi_m$ – изменение термодинамического потенциала решетки, R – газовая постоянная, T – температура. Концентрация вакансий

$$C_v = \exp(-\Delta\Phi_v/RT), \quad (4)$$

где $\Delta\Phi_v$ – аналог $\Delta\Phi_m$ для вакансий. Вблизи температуры плавления ($T \approx T_{\text{melt}}$) $C_v \sim 10^{-4}$. В частности, в меди при $T = 300$ К $C_v \approx 10^{-19}$, а при $T = 1350$ К $C_v \approx 1.3 \cdot 10^{-4}$ [41].

Рассматривая две смежные атомные плоскости кристалла и разлагая разницу концентраций в них в ряд (по непрерывной пространственной переменной x , проведенной вдоль атомной цепочки), получаем в линейном по градиенту концентрации приближении [2,32,93]:

$$I_m = -\alpha \Gamma a^2 \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (5)$$

где I_m – плотность потока массы, α – геометрический фактор (определяется типом кристаллической решетки), a – расстояние между смежными атомными плоскостями, $D = \alpha \Gamma a^2$ – коэффициент диффузии, C – концентрация

диффузанта. Выражение (5) многократно проверено экспериментально, его называют 1-м законом Фика. Из (3)–(5) следует, что

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель (определяется видом кристаллической решетки), E – энергия активации диффузии. Для D_0 известна [32] зависимость: $D_0 = A \exp(E/B)$, где $E, B = \text{const}$ для данного металла, а E различна для вакансионного и междоузельного коэффициентов диффузии. Для чистых металлов известна эмпирическая формула $E \approx 33T_{\text{melt}}$. Для плотноупакованной решетки $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$, а для кубической объемно-центрированной $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$. Различают три основных вида коэффициентов диффузии: для меченых атомов; самодиффузии; взаимной диффузии. Наиболее важен первый тип, поскольку эти коэффициенты выражаются непосредственно через частоты атомных скачков [2]. Согласно экспериментальным данным [2,7,32] параметры D_0 и E в (6) от температуры не зависят. Зависимость коэффициента диффузии меченых атомов от давления получена методами термодинамики и подтверждена экспериментально [2,41]:

$$D \sim \exp\left(-\frac{\Delta VP}{kT}\right) \Big|_{T=\text{const}}, \quad (7)$$

где P – давление, ΔV – активационный объем, k – константа Больцмана.

Скачки атомов в противоположных направлениях в отсутствие действующих на них сил равновероятны. При этом поток атомов (5) обусловлен градиентом их концентрации. При наличии «движущей силы» энергетические барьеры для скачков «влево» и «вправо» становятся различными, это повышает вероятность скачка в направлении более низкого барьера. «Движущей силой» F является любое воздействие, приводящее к появлению более вероятного направления скачка. Пример: кулоновская сила $F = qE$, где q – заряд иона, а E – напряженность электрического поля. Возможны и другие силы (гравитационные, упругие и др.). При наличии градиента химического потенциала в неидеальных твердых растворах и градиента температуры появляются «эффективные силы». Движущая сила F придает атомам среднюю скорость $\langle \vartheta \rangle_F$ и обуславливает тем самым вклад $\langle \vartheta \rangle_F$ в полный поток атомов $I_{m,\Sigma}$:

$$I_{m,\Sigma} = I_m + \langle \vartheta \rangle_F C = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \langle \vartheta \rangle_F C. \quad (8)$$

Уравнение 1-го закона Фика (5) и его модификация (8) приводят соответственно к уравнениям 2-го закона Фика (уравнениям диффузии):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \langle \vartheta \rangle_F \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (9)$$

В (9) принято, что $D = \text{const}$ (в противном случае уравнения (9) имели бы несколько более сложный вид). Уравнения (9) являются макроскопическими, их микроскопические аналоги легко записать, перейдя от концентрации C к числу атомов N и от дифференциальных операторов – к конечно-разностным.

2.2. Модель случайных блужданий

Диффузия в кристаллах представляет собой простейший вид случайных блужданий – со скачками определенной длины и в определенных направлениях. Известны более сложные модели случайных блужданий [148–151]. Модель случайных блужданий применима непосредственно к механизму междоузельной диффузии, а при некоторой ее коррекции и к другим механизмам [2].

Возможны следующие модификации модели:

1. Концентрации и потоки массы определяются для выделенной атомной плоскости через частоты скачков из смежных плоскостей;

2. Постулируется, что для выделенной атомной плоскости ($x = X$) атомы «вылетают» в момент времени t , а через интервал времени τ они оказываются распределенными вдоль кристалла (одномерный случай) с плотностью вероятности $W(X, \tau)$, явного знания которой не требуется;

3. То же, что в 2, но функция $W(X, \tau)$ вычисляется в явном виде.

Первый подход уже кратко излагался (перед формулой (5)). Для простой кубической решетки (5) принимает вид

$$I_m = -\frac{1}{6}\Gamma a^2 \frac{\partial C}{\partial x}; \quad D = \frac{1}{6}a^2\Gamma. \quad (10)$$

Детализация (9) дает

$$I_{m,\Sigma} = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \left(\frac{DF}{kT} \right) C, \quad \langle \vartheta \rangle_F = \frac{DF}{kT}. \quad (11)$$

В рамках второго подхода коэффициент диффузии выражается через функцию $W(X, \tau)$, которая предполагается не зависящей от x и t . Это есть ограничение однородных систем (D и F в них также не зависят от x и t). Функция $W(X, \tau)$ имеет смысл вероятности того, что атом, находившийся в момент времени t в точке $x = X$, в момент времени $t + \tau$ окажется в точке $X + x$, что формулируется условием

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) W(X, \tau). \quad (12)$$

Разложение в (12) концентраций в ряды дает

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots = \sum_X \left\{ C(x, t) - X \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \dots \right\} W(X, \tau). \quad (13)$$

По определению

$$\sum_X W(X, \tau) = 1, \quad \sum_X X^m W(X, \tau) = \langle X^m \rangle. \quad (14)$$

При малых τ (13) упрощается и принимает, в силу (14), вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (15)$$

Сопоставив (15) со вторым уравнением (9), находим (при малых τ):

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau}, \quad \langle \vartheta \rangle_F = \frac{\langle X \rangle}{\tau}. \quad (16)$$

Соотношения (16) допускают экспериментальную проверку, и моменты первого ($\langle X \rangle$), второго ($\langle X^2 \rangle$) и более высоких порядков могут быть вычислены; в частности, $\langle X \rangle = DF\tau/kT$.

При третьем подходе определяют явный вид $W(X, \tau)$. Рассмотрение последовательности N случайных скачков, приводящих в итоге к перемещению частицы m , дает (при $m \ll N$, $N^{-2} \ll 1$):

$$W(m, N) = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m^2}{2N} \right). \quad (17)$$

Формула (17) получена с использованием формулы Стирлинга. Переходя от дискретных перемещений m , N к непрерывным x , t , из (17) получаем

$$W(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right), \quad (18)$$

что совпадает с выражением для функции Грина одномерной задачи Коши для уравнения диффузии [131]. По (18) легко находятся величины

$$\langle |X| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |x| W(x, t) dx = \left(\frac{4Dt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx = 2Dt.$$

Аналогично рассматриваются и многомерные случайные блуждания [2].

2.3. Квантовая диффузия

В ФТТ это относительно новое направление [7, 17, 112]. Квантовомеханический эффект нулевых колебаний ведет к отказу отождествления узлов кристаллической решетки с атомами, оставляя для последнего лишь случай малости амплитуды нулевых колебаний по сравнению с межатомными расстояниями. Дефекты решетки при низких температурах делокализуются за счет квантового туннелирования. Коэффициент диффузии дефекта при этом определяется газокинетическим выражением $D \sim V_{\text{def}} l$ (V_{def} – скорость дви-

жения дефекта, l – длина свободного пробега). Температурная зависимость коэффициента диффузии

$$D(T) \sim \frac{\hbar V_{\text{def}}}{\Theta_D} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^9, \quad \Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}, \quad (20)$$

где \hbar – постоянная Планка, Θ_D – дебаевская температура. С ростом температуры степень локализации дефекта возрастает, и вероятность его перехода в соседний узел $W = 1/\tau$ ($\tau \sim \hbar/\Delta E$ – «время жизни» дефекта в узле, ΔE – ширина энергетической зоны). Коэффициент диффузии локализованных дефектов

$$D \sim a^2 \Delta E / \hbar. \quad (21)$$

Переход от свободного движения дефектов к их локализации происходит при температуре $T \sim \Theta_D (\Delta E / \Theta_D)^{1/9}$. С повышением температуры вероятность перехода дефекта в соседний узел возрастает, достигая классического значения.

При понижении температуры коэффициент диффузии дефектов убывает экспоненциально в соответствии с закономерностью классической диффузии, но в низкотемпературной области, когда начинается квантовая диффузия, он возрастает. Делокализованный дефект в квантовом кристалле ведет себя как свободная квазичастица – дефектон (А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, 1969 г.). Экспериментальная оценка ΔE (ширины полосы энергии дефекта) для атома He^3 («примесона» в твердом He^4) имеет значение $\sim 10^{-21} - 10^{-20}$ erg, что даже в атомных масштабах является весьма малой величиной. Это ведет к существенным отличиям в динамике во внешних неоднородных полях дефектов и обычных свободных частиц.

При квантовомеханическом описании специфично также движение краудионов: краудионная волна движется сквозь кристалл как свободная частица. Квантовая теория диффузионных скачков атомов при низких температурах приводит [7] к выражению для частоты скачков $\Gamma \sim (T/\Theta_D)^7$.

В целом квантовое описание диффузии, углубляя представление о ее механизмах при низких температурах, малопродуктивно с точки зрения описания взаимодействия процессов деформирования, диффузии и теплопроводности.

3. Теплофизика конденсированного состояния

3.1. Теплопроводность твердых тел

Перенос энергии (тепла) в твердых телах осуществляется частицами (электронами, фотонами) и квазичастицами (фононами, экситонами и т.д.) [3–6, 16, 22, 25, 31, 92]. Кроме того, теплоперенос может осуществляться диффузией (так называемые «перекрестные» эффекты) [16, 25, 93]. Плотность потока тепла q_T определяется законом Фурье:

$$q_T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (22)$$

где λ – коэффициент теплопроводности ($\lambda > 0$), T – температура. В макроскопических моделях (в теории теплопроводности) встречаются случаи: $\lambda = \lambda_0 = \text{const}$; $\lambda = \lambda(x)$ – неоднородная среда; $\lambda = \lambda(t)$ – нестационарная среда; $\lambda = \lambda(x, t)$ – неоднородная и нестационарная среда; $\lambda = \lambda(T)$ – нелинейная среда [11, 25, 28, 29, 31].

Определение аналитического вида этих зависимостей осуществляется на основе моделей микроуровня (как и выражений для различных коэффициентов диффузии), причем чаще всего интересуются зависимостью $\lambda = \lambda(T)$ [22, 92]. Поскольку движение носителей энергии в твердом теле рассматривается как движение газа (электронов – в металлах, фононов – в изоляторах, тех и других – в полупроводниках), используется известная газокинетическая формула [36, 118]:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V \bar{v} l, \quad (23)$$

где C_V – удельная объемная теплоемкость, \bar{v} – средняя скорость носителей, l – длина их свободного пробега. Формулы типа (23) (при записи правой части в виде суммы или интеграла) записываются для различных подсистем твердого тела (электронной, решеточной) с последующим использованием правила аддитивности (Р. Пайерлс) [6, 152]. Методами физической кинетики получено большое количество зависимостей $\lambda = \lambda(T)$, в частности [153]: для бесконечного кристалла при низких температурах $\lambda \sim \exp(\Theta_D/2T)$; для конечного идеального кристалла при низких температурах $\lambda \sim T^3$; для кристалла с точечными примесями $\lambda \sim T^{-1}$; для кристалла с дислокациями $\lambda \sim T^2$. Для большинства твердых тел $\lambda \sim T^{-1}$ [154].

В справочной литературе, где приводятся значения коэффициентов теплопроводности различных твердых тел в широком диапазоне температур и эмпирические формулы для λ [92, 154, 155], отмечается, что известные теории не позволяют вычислять λ с требуемой точностью, и рекомендуется использовать экспериментальные данные и обобщающие их эмпирические формулы [156, 157]. Согласно [23] теплопроводность газов от давления не зависит. Для твердых тел такие данные в литературе отсутствуют. Попробуем оценить характер зависимости $\lambda = \lambda(P)$ по приближенным формулам, выражающим λ через другие физические величины, зависимости которых от давления (будь они аналитические или экспериментальные) известны [5, 88, 92, 118, 154, 158].

Для металлов коэффициент теплопроводности пропорционален коэффициенту электропроводности (закон Видемана–Франца–Лоренца). Последний же для большинства металлов с повышением давления растет (почти линейно) [158]. А.С. Предводителевым [88] для решеточной составляющей λ_l получено $\lambda_l \sim C_l \rho(E/\rho)^{1/2}$, т.е. $\lambda_l \sim P$.

Большое число формул для фононной (решеточной) теплопроводности λ_{ph} приведено в [92]. «Ответственными» за зависимость $\lambda_{ph} = \lambda_{ph}(P)$ в них два

параметра: групповая скорость фононов ϑ_{ph} (которую при оценке считают равной скорости звука ϑ_s) и элементарный объем V_0 , обратно пропорциональный плотности ($V_0 \sim 1/\rho$). Для случая рассеивания фононов на точечных дефектах $\lambda_{ph} \sim \rho \vartheta_s$; при рассеивании их на нуклидах $\lambda_{ph} \sim \rho \vartheta_s^2$; при рассеивании длинноволновых фононов на дислокациях $\lambda_{ph} \sim \rho \vartheta_s^{-1}$; при учете влияния границ кристалла $\lambda_{ph} \sim \vartheta_s^{-2}$; при рассеивании фононов на флуктуациях плотности (ангармоничность тепловых колебаний) $\lambda_{ph} \sim \rho \vartheta_s$. Так как ϑ_s слабо изменяется с ростом P , можно считать, что $\lambda_{ph} \sim P$ в двух первых случаях (поскольку $\rho \sim P$, как следует из уравнения состояния твердого тела Дебая).

Известны также формулы, выражающие λ_{ph} через температуру плавления T_{melt} и плотность ρ [92,154]. Кейес, в частности, получил

$$\lambda_{ph} = C T_{melt}^{3/2} \rho^{2/3} / M^{2/3} T, \quad (24)$$

где $C = \text{const}$, M – молекулярная масса кристалла, T – температура. Аналогичные формулы были предложены Лейбфридом, Шлоеманом, Тавернье и др. Поскольку T_{melt} с ростом P возрастает (как это следует из уравнения Клапейрона–Клаузиуса [118]), из (24) следует возрастание λ_{ph} с увеличением давления.

3.2. Теплоемкость твердых тел

Согласно закону Дюлонга–Пти при средних температурах (выше дебаевской) атомная теплоемкость при постоянном объеме $C_V = 3R \approx 5.96 \text{ cal/}^\circ\text{C}$. Молярная теплоемкость твердых химических соединений аддитивна. Теплоемкости по теориям Эйнштейна и Дебая равны соответственно

$$C_{VE} = 3NkF_E(x_E), \quad C_{VD} = 3NkF_D(x_D), \quad x_E = \hbar\omega_E/kT, \quad x_D = \hbar\omega_D/kT, \quad (25)$$

где F_E, F_D – функции Эйнштейна и Дебая, табулированные с шагом в 0.1 для $x \in [0; 10.9]$ [3]; N – число атомов твердого тела; k – константа Больцмана; \hbar – постоянная Планка; ω_E, ω_D – частоты Эйнштейна и Дебая. Величину x_D часто записывают в виде $x_D = \Theta_D/T$, где $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$ – характеристическая температура Дебая (при $T \approx \Theta_D$ $C_{VD} \approx C_V$). Параметр Θ_D отделяет область низких температур ($T < \Theta_D$) от областей средних ($T > \Theta_D$) и высоких ($T \gg \Theta_D$) температур.

В области $T > \Theta_D$, вплоть до $T \approx 0.8T_{melt}$ теплоемкость, следуя закону Дюлонга–Пти, практически не меняется с ростом температуры [88]. При $T \gtrsim 0.8T_{melt}$ теплоемкость, как показывают эксперименты [88,158,159], возрастает с ростом T . В эксперименте, как правило, измеряется C_P , а C_V определяют, используя известное термодинамическое соотношение [36]:

$$C_P - C_V = K\beta^2 T, \quad \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (26)$$

где C_P, C_V – теплоемкости при постоянных давлении и объеме соответственно; K – модуль всестороннего сжатия; β – коэффициент объемного тем-

пературного расширения. Наряду с (26), известны формулы Нернста–Линдемана [118]:

$$C_P - C_V = AC_P^2 T, \quad A = 0.0214/T_{\text{melt}} \quad (27)$$

и Б.Н. Ощерина [88]:

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{\beta T}{a}. \quad (28)$$

В (28) $a = \text{const}$ ($a = 0.74$ для гранецентрированной решетки). Расчеты Э. Шредингера показали [118], что $\frac{C_P}{C_V} \approx 1$ (в частности, для меди $\frac{C_P}{C_V} = 1.025$, для платины $\frac{C_P}{C_V} = 1.019$). Принято считать, что для твердого тела $C_P \approx C_V$ [36].

Зависимость C_P (и C_V) от температуры и давления можно определить, зная соответствующие зависимости для коэффициента объемного температурного расширения β , поскольку из закона Грюнайзена следует, что $\beta/C_P \approx \text{const}$ [118].

3.3. Влияние температуры и давления на другие параметры

К таковым относим, в соответствии с целью данной работы, плотность твердого тела ρ , модуль всестороннего сжатия K , модуль Юнга E , модуль сдвига G , коэффициент объемного расширения β .

Уравнение состояния твердого тела Дебая может быть представлено [93] в виде, аналогичном уравнению Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что ρ убывает с ростом температуры (при фиксированном давлении) и возрастает с повышением давления (при данной температуре). Поскольку упругие постоянные E и G с ростом давления увеличиваются, а с повышением температуры уменьшаются [158,160–162], с учетом известных взаимосвязей между ρ , ϑ_s , K , E и G [36] заключаем: 1) скорость звука ($\vartheta_s \sim (E/\rho)^{1/2}$) при увеличении температуры или давления меняется слабо; 2) модуль всестороннего сжатия K , как и модуль Юнга E , с ростом температуры уменьшается, а с повышением давления увеличивается; 3) модуль сдвига G ведет себя аналогично E ; 4) коэффициент Пуассона σ слабо чувствителен к изменению температуры и давления.

С ростом температуры коэффициент β (как и C_V) увеличивается [118,159,160]. Это верно приближенно, поскольку «постоянная» Грюнайзена все же зависит от температуры [163]. С ростом давления коэффициент β убывает (в первом порядке по ангармоничности [164]), поскольку $\beta \sim K^{-1}$, а $K \sim P$.

Основные величины теплофизики (температура, плотность, давление) – это коллективные термодинамические переменные, в отличие от переменных индивидуальных (координаты, импульсы, энергии частиц), характеризуют системы с большим числом частиц – макроскопические. При статистическом обосновании термодинамики используется понятие «термодинами-

ческого предела»: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ [165]. Тем не менее классическая термодинамика (строго говоря – термостатика) широко применяется в моделях микроуровня, где вводят энергию, энтропию, теплоемкость и т.д., отнесенные к одной частице, и используют их с методами физической механики (классической и квантовой) и статистической физики [160,164,165].

В моделях мезоуровня использование термодинамики также обосновано (мезосистемы, характерные размеры которых $\sim 10\text{--}10^3$ nm, содержат от $\sim 10^4$ до $\sim 10^{10}$ частиц). Используют в мезомоделях и методы неравновесной (необратимой) термодинамики.

141. Ю.М. Плишкин, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 77–93.
142. В.Я. Антонченко, Физика воды, Наукова думка, Киев (1986).
143. А.И. Слуцкер, ФТТ **47**, 777 (2005).
144. Ю.М. Плишкин, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 100–114.
145. В.С. Бойко, в кн.: Дефекты и их моделирование на ЭВМ, Наука, Ленинград (1980), с. 156–177.
146. И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.И. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах, Наука, Москва (1973).
147. А.А. Смирнов, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
148. А. Эйштейн, М. Смолуховский, Броуновское движение, ОНТИ НК ТП СССР, Москва (1936).
149. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Госинлитиздат, Москва (1947).
150. М. Кац, Несколько вероятностных задач физики и математики, Наука, Москва (1967).
151. И.А. Квасников, Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем, Изд-во МГУ, Москва (1987).
152. А.Ф. Чудновский, в кн.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 199–211.
153. А.В. Лыков, Теплообмен. Справочник, Энергия, Москва (1972).
154. А. Миснар, Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, Мир, Москва (1968).
155. В.Е. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др., Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент. Справочник, Энергоиздат, Москва (1982).
156. Н.В. Березникова, А.Н. Борзяк, Ю.Д. Лепешкин и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 13–22.
157. А.Н. Борзяк, Ю.Д. Лепешкин, И.И. Новиков, Н.В. Цепяева, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 59–80.
158. Р. Вейсс, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968).

159. Я.А. Крафтмахер, в кн.: Физика твердого тела и термодинамика, Наука, Новосибирск (1971), с. 68–74.
160. Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
161. Б.А. Гончаренко, А.Г. Денисов, В.С. Михеев и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 42–46.
162. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **12**, № 2, 13 (2002).
163. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **12**, № 3, 7 (2002).
164. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
165. И.П. Базаров, П.Н. Николаев, Теория систем многих частиц, Изд-во МГУ, Москва (1984).

I.R. Vengerov

THERMAL PHYSICS OF DEFORMABLE SOLIDS

(Review)

II. MICROLEVEL MODELS

The paper is a continuation (the second part) of the review «Thermal physics of deformable solids» (see HPPT № 1, 2006). Typical models of microlevel processes are treated within the framework of physical mechanics, solid-state diffusion and thermal physics of a condensed state.

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

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

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 5 мая 2005 года

Влияние давления на переход высокий спин (HS)–низкий спин (LS) (сокращенно – HL), индуцированный температурой в молекулярных соединениях, содержащих октаэдрически координированные комплексы переходных металлов, изучается на основе модели, использующей представление теории кристаллического поля и кооперативного взаимодействия координированных ионов с полносимметричной комплексно-локальной и межкомплексной упругой деформацией [1–4]. Микроскопический подход согласовывается с феноменологическим [4–6]. Проведено качественное сравнение с экспериментом.

Введение

Основной характеристикой HL-переходов является плотность вероятности заселенности высокоспиновых состояний $\rho_H(T, P)$. Ее поведение в зависимости от температуры T для различных металлосодержащих комплексных соединений проявляет похожий, но по степени кривизны различных характер, соответствующий индивидуальным свойствам среды и связанный с особенностями взаимодействия образующих ее структурных элементов [1–15]. Кривая зависимости $\rho(T)$ может быть непрерывной и плавной; в области точки перехода $T_{1/2}$ (где $\rho_H(T_{1/2}) = 0.5$) – пологой, крутой или очень резкой и прерывистой. Резкое увеличение кривизны в переходной области (в окрестности точки перегиба) соответствует усилению кооперативности системы и проявлению доменной структуры [8]. Достаточно резкому поведению кривой в окрестности $T = T_{1/2}$, как правило, сопутствует гистерезис (см. [5–9]).

Поскольку влияние внешнего однородного давления P обуславливает прежде всего уменьшение равновесных расстояний, определяющих средние длины связей в системе, то для большинства случаев давление (в противовес температуре) стабилизирует LS-состояние. При этом в основном с увеличением давления критическая температура перехода растет и сдвигается вправо. В то же время для некоторых соединений наблюдается и обратная зави-

симость: $T_{1/2}(P') < T_{1/2}(P)$ для соответствующих областей изменения $\Delta P = P' - P > 0$ [5,6]. Аномальное поведение ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ в зависимости от приложенного давления также имеет место ($\Delta T_{1/2}(P)$ для разных интервалов ΔP может изменяться линейно, но с разным наклоном $\frac{d(\Delta T_{1/2})}{dP} \gtrless 0$)

(см. [5,6]). Для некоторых соединений наблюдается аналогично и рост $\rho_H(P)$ с увеличением давления P [11–15]. Индуцирование гидростатическим давлением HS-состояний и попадание их в ловушку связано, по-видимому, с кристаллографической фазовой перестройкой или изменением локальной симметрии октаэдрических комплексов. Поэтому применение давления весьма полезно при исследовании HL-переходов в соединениях, содержащих координированные ионы переходных металлов и особенно Fe(II) (см. [1–13]).

В настоящей работе влияние давления на спиновые переходы изучается на основе модели, учитывающей деформационные свойства соединений и кооперативный характер взаимодействия в них [1–4]. Среда представляется как кубическая решетка, построенная из октаэдрических комплексов, например, с двухвалентными ионами железа. Решеточное взаимодействие аппроксимируется континуальным приближением с упругой энергией $H_L = \frac{1}{2} C_1 U_1^2$, где $C_1 = 3BV_0$ (B – объемный модуль упругости среды, который сам может зависеть от давления; V_0 – средний объем, приходящийся на комплекс в отсутствие деформации); $U_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$ – поле смещений, представлено суммой диагональных компонент тензора бесконечно малых деформаций.

Модельные представления

Согласно модельным представлениям [1–3], которые на микроскопическом уровне учитывают локальные деформации комплексов, а в континуальном приближении – упругую деформацию окружающей среды, энергетические состояния с HS и LS могут быть описаны через соответствующие собственные значения приведенного гамильтониана [4], первоначально представленного в виде

$$H = H_0 + H_M + H_{eM} + H_{eL} + H_L,$$

где соответствующие слагаемые определены так:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N [f_0(i) + V_0(i)]$$

– d -электроны иона металла в недеформированной среде ($f_0(i)$ – гамильтониан свободного иона, $V_0(i)$ – взаимодействие с лигандным полем в отсутствие деформации);

$$H_M = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_k \left[\frac{P_{\alpha}^*(\mathbf{k}) P_{\alpha}(\mathbf{k})}{M_{\alpha}} + M_{\alpha} \omega_{\alpha}^2(\mathbf{k}) Q_{\alpha}^*(\mathbf{k}) Q_{\alpha}(\mathbf{k}) \right]$$

– полносимметричные колебания лигандов;

$$H_{eM} = \sum_{i=1}^N [\partial V(i) / \partial Q_i]_0 Q_{li} = \sum_{i=1}^N X_{li} Q_{li}$$

– взаимодействие d -электронов с полносимметричными смещениями лигандов;

$$H_{eL} = \sum_{i=1}^N [\partial V(i) / \partial U_i]_0 U_i$$

– взаимодействие d -электронов с деформационным полем упругой среды.

Согласно модели [1–4] члены гамильтониана ($H_M + H_{eM}$) каноническим преобразованием и при учете соотношения $X_i X_j = \langle X \rangle X_i + \langle X \rangle X_j - \langle X \rangle \langle X \rangle$ (где $\langle X \rangle$ – квантовотермодинамическое среднее) сводятся к гармонической части и к трем слагаемым в расчете на молекулу-комплекс

$$-\frac{1}{2} j_1 X_{li}^2 - K_1 \langle X_1 \rangle X_{li} + \frac{1}{2N} K \langle X_1 \rangle^2,$$

где $j_1 = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{M_1 \omega_1^2(\mathbf{k})}$, $K_1 = \frac{1}{M_1 \omega_1^2(0)} - j_1$.

Собственные значения преобразованного гамильтониана на базисе состояний $|\Psi_L\rangle$ и $|\Psi_H\rangle$ определены как

$$E_L = \frac{1}{2} q_1^2 + b_1 q_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + b u_1, \quad (1)$$

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2} q_1^2 + \lambda_1 b_1 q_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + b \lambda u_1. \quad (2)$$

Здесь

$$E_0 = \Delta \epsilon_0 - \frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1), \quad (3)$$

где

$$\Delta \epsilon_0 = \langle \Psi_H | (f_0(i) + V_0(i)) | \Psi_H \rangle - \langle \Psi_L | (f_0(i) + V_0(i)) | \Psi_L \rangle, \quad (4)$$

$$\omega_0 = \frac{j_1}{K_1} = \frac{K_0}{\langle K \rangle - K_0}. \quad (5)$$

В (5) K_0 , $\langle K \rangle$ – силовые постоянные соответственно в длинноволновом пределе ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) и усредненные по всему \mathbf{k} -пространству (см. [1–4]).

Величину $\Delta\epsilon_0$ в приближении кристаллического поля можно аппроксимировать разностью $(\Delta - \Pi)$, где Δ – величина расщепления кубическим кристаллическим полем d -уровней иона Fe, а Π – так называемая энергия спаривания электронов (энергия Хунда).

Переменные применяемой теории, описывающие полносимметричные искажения комплексов по нормальной координате Q_1 и упругое взаимодействие решетки, соответственно равны:

$$q_1 = -\sqrt{K_1} \langle X_1 \rangle, \quad (6)$$

$$u_1 = \sqrt{C_1} U_1, \quad (7)$$

где $X_1 = \left(\frac{\partial V(i)}{\partial Q_1} \right)_0$ – оператор взаимодействия d -электронов иона металла с

лигандным полем, величина $\langle X_1 \rangle$ определяет квантотермодинамическое среднее. Основными параметрами модели в используемом приближении являются

$$b = \left\langle \psi_L \left| \left(\frac{\partial V(i)}{\partial U_1} \right)_0 \right| \psi_L \right\rangle / \sqrt{C_1}, \quad (8)$$

$$\lambda b = \left\langle \psi_H \left| \left(\frac{\partial V(i)}{\partial U_1} \right)_0 \right| \psi_H \right\rangle / \sqrt{C_1}, \quad (9)$$

$$b_1 = \sqrt{K_1} \langle \psi_L | X_1 | \psi_L \rangle, \quad (10)$$

$$\lambda_1 b_1 = \sqrt{K_1} \langle \psi_H | X_1 | \psi_H \rangle. \quad (11)$$

Наиболее вероятными переменными теории q_1 и u_1 будут величины, удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия $\frac{\partial G}{\partial q_1} = 0$ и $\frac{\partial G}{\partial u_1} = 0$,

где свободная энергия Гиббса представлена в виде

$$G(T, P) = F_1 + F_{\text{vib}} + PV. \quad (12)$$

Здесь F_{vib} – свободная энергия фононной системы, соответствующая ее гармонической части (см. [1–3]), которая в используемом нами приближении игнорируется.

Свободная энергия для N независимых молекулярных комплексов есть величина

$$F_1 = -Nk_B T \ln Z_1. \quad (13)$$

Здесь Z_1 – статистическая сумма «двухуровневой» системы,

$$Z_1 = \sum_{n=1}^2 g_n e^{-E_n/k_B T}, \quad (14)$$

где индексы n нумеруют соответственно низкоспиновое $n = 1 \rightarrow (L)$ и высокоспиновое $n = 2 \rightarrow (H)$ состояния; электронные вырождения соответственно обозначены g_1 и g_2 .

Объем системы в приближении однородной решеточной деформации равен

$$V = NV_0(1 + \sqrt{3}U_1) = NV_0\left(1 + \left(\sqrt{3}/\sqrt{C_1}\right)u_1\right). \quad (15)$$

Используя условие оптимизации, находим

$$u_1 = -p - b(\rho_L + \lambda\rho_H) = -p - b[1 + (\lambda - 1)\rho_H], \quad (16)$$

$$q_1 = -b_1[\rho_L + \lambda_1\rho_H] = -b_1[1 + (\lambda_1 - 1)\rho_H]. \quad (17)$$

Здесь вероятность заселенности одного из спиновых состояний есть величина

$$\rho_n = g_n e^{-E_n/kT} / Z_1, \quad (\rho_2 = \rho_H = \frac{1}{1 + \frac{g_1}{g_2} e^{\Delta E_{HL}/kT}}) \quad (18)$$

при выполнении условия нормировки $\sum_{n=1}^2 \rho_n = \rho_L + \rho_H = 1$. Параметр p представляет собой редуцированное давление $p = \sqrt{3} PV_0 / \sqrt{C_1}$ (для последующих оценок предполагается, что C_1 не зависит от P и $B_0 \sim 80$ kbar).

Отталкиваясь от феноменологического подхода [14,15], базирующегося на теории регулярных растворов, потенциал Гиббса на молекулу-комплекс в зависимости от ρ_H можно записать согласно [5,6] в виде

$$g(\rho_H, T, P) = \Delta f_{HL} \rho_H - TS_{\text{mix}} + g_{\text{int}}(\rho_H, T) + P\Delta V_{HL} \rho_H. \quad (20)$$

Здесь электронная часть разности свободных энергий спиновых состояний $\Delta f_{HL} = \Delta \epsilon_{HL} - T\Delta S_e$, где энтропийная разность $\Delta S_e = -k_B \ln(g_1/g_2)$; энтропия перемешивания состояний $S_{\text{mix}} = -k_B [\rho_H \ln \rho_H + (1 - \rho_H) \ln (1 - \rho_H)]$. Часть свободной энергии Гиббса, обусловленная упругим взаимодействием:

$$g_{\text{int}} = \Delta_{\text{el}} \rho_H - \Gamma \rho_H^2, \quad (21)$$

где Δ_{el} , Γ – некоторые упругие параметры взаимодействия. Отметим, что используемая форма второго слагаемого в g_{int} соответствует приближению Брэгга–Вильямса (решеточный газ). Из условия минимизации $\partial g / \partial \rho_H = 0$ получаем уравнение

$$k_B T \ln \frac{1 - \rho_H}{\rho_H} = \Delta \epsilon_{HL} - T\Delta S_e + \Delta_{\text{el}} - 2\Gamma \rho_H + P\Delta V_{HL}, \quad (22)$$

которое и подвергается в дальнейшем исследованию (см. [5,6]).

Исходя из применяемой в настоящей работе модели [4], используя соотношения (1), (2), (16)–(18), можно записать аналогичное (22) уравнение в виде

$$k_B T \ln \frac{1 - \rho_H}{\rho_H} = -T \Delta S_e + \Delta E_{HL} = -T \Delta S_e + A + B \rho_H, \quad (23)$$

которое может быть получено из $\partial g / \partial \rho_H = 0$, если сама энергия Гиббса имеет вид

$$g(\rho_H, T, P) = -T S_{\text{mix}} - T \Delta S_e \rho_H + A \rho_H + \frac{1}{2} B \rho_H^2. \quad (24)$$

Здесь не учитывается колебательная гармоническая часть взаимодействия. Энтальпия смешанной системы в данном приближении есть величина

$$\Delta H_{HL} = A \rho_H + \frac{1}{2} B \rho_H^2. \quad (25)$$

Сравнивая (20) и (24), находим, что

$$A = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{el} + P \Delta V_{HL}, \quad (26)$$

где $\Delta \epsilon_0 = \Delta \epsilon_{HL}$, $P \Delta V_{HL} = -p b (\lambda - 1)$, $\Delta V_{HL} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{C_1}} V_0 b (\lambda - 1)$, а величины,

связанные с упругой частью взаимодействия, $\Delta_{el}(T, P)$, $\Gamma(T, P)$ соответственно равны

$$\Delta_{el} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - b^2 (\lambda - 1) - b_1^2 (\lambda_1 - 1), \quad (27)$$

$$\Gamma = -\frac{B}{2} = \frac{1}{2} \left[b^2 (\lambda - 1)^2 + b_1^2 (\lambda_1 - 1)^2 \right]. \quad (28)$$

При $\lambda = \lambda_1 = \bar{\lambda}$ имеется очевидная связь параметров:

$$\Delta_{el} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - 2\Gamma / (\bar{\lambda} - 1).$$

Используя уравнение (23) для $\rho_H = 0.5$, находим зависимость критической температуры НЛ-перехода $T_{1/2}(P)$ от приложенного внешнего давления

$$\Delta S_e T_{1/2}(P) = \Delta E_{HL}(T_{1/2}, P) = A(T_{1/2}, P) - \Gamma(T_{1/2}, P). \quad (29)$$

Учитывая только явную зависимость от температуры (в этом приближении $(\partial A / \partial T) - (\partial \Gamma / \partial T) \rho_H = 0$), определим часть теплоемкости исследуемой системы при постоянном давлении

$$C_P = \frac{\partial \Delta H_{HL}}{\partial T} = \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \Delta E_{HL}. \quad (30)$$

Здесь $\Delta E_{HL}(T, P) = A(T, P) - 2\Gamma(T, P) \rho_H$,

$$\frac{d\rho_H}{dT} = \frac{k_B \left(\Delta E / (k_B T)^2 \right) (g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T)}{\left[1 + (g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T) \right]^2 - 2(\Gamma/k_B T) (g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T)}^* \quad (31)$$

Формула (30) в соответствии с (31), без учета второго слагаемого в знаменателе, являющегося в данном случае резонансным, определяет известное выражение теплоемкости для двухкомпонентной системы. Отсюда при $T = T_{1/2}$ приходим к соотношениям

$$C_P(T_{1/2}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_{1/2}} \Delta E(T_{1/2}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_{1/2}} \Delta S_e T_{1/2}(P), \quad (32)$$

$$\Gamma(T_{1/2}, P) = a k_B T_{1/2}(P), \quad (33)$$

где

$$a = 2 \left[1 - (\Delta S_e)^2 / (4 k_B C_P(T_{1/2})) \right]. \quad (34)$$

Пренебрегая малой величиной в (34) (тогда $a \approx 2$) и разлагая $T_{1/2}(P)$ в ряд в окрестности точки P_0 , получаем линейную зависимость параметра $\Gamma(T_{1/2}, P)$ от давления:

$$\Gamma(T_{1/2}, P) = a k_B T_{1/2}(P_0) + a k_B \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \right)_{P_0} (P - P_0) \quad (35)$$

и

$$\frac{\partial \Gamma(T_{1/2}, P)}{\partial P} = a k_B \frac{\partial T_{1/2}(P)}{\partial P}. \quad (36)$$

Дифференцируя (29) по давлению от величин, явно от него зависящих (последнее предполагает наличие связи $(\partial \Delta_{el}/\partial P) - (\partial \Gamma/\partial P) + P(\partial \Delta V/\partial P) = 0$), получаем известное соотношение

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V_{HL}}{\Delta S_e}. \quad (37)$$

Здесь изменение объема $\Delta V_{HL} = \Delta V_{HL}(T_{1/2}, P)$ в используемом приближении обусловлено только линейной частью взаимодействия d -электронов с деформационным полем упругой среды (параметры b и λ) без учета гармонической колебательной части и ангармонизма. Аналогично в знаменателе формулы (37) стоит только та часть изменения энтропии, которая соответствует мультиплетности магнитной подсистемы и не включает в себя изменение энтропии, обусловленной другими эффектами (локальными колебаниями комплексов, движением решетки и конфигурационной частью).

Используя определение (26) и равенства (29), (32), (33), находим упругую часть взаимодействия $\Delta_{el}(T_{1/2}, P)$ через задаваемый параметр ΔE_0 и величины $\Gamma(T_{1/2}, P)$ и $\Delta V_{HL}(T_{1/2}, P)$, которые могут быть оценены экспериментально согласно формулам (33) и (37):

* Здесь и далее опущены некоторые нижние индексы.

$$\Delta_{\text{el}} = \left(\frac{\Delta S_e + ak_B}{ak_B} \right) \Gamma - P\Delta V_{\text{HL}} - \Delta\epsilon_0. \quad (38)$$

Заметим, если переписать (38) в виде

$$\Delta_{\text{el}} = \Gamma + \Delta S_e \left[T_{1/2}(P) - \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \right) P \right] - \Delta\epsilon_0 \quad (39)$$

и учесть, что $\partial T_{1/2}/\partial P = \text{const}$, то $\frac{\partial \Delta_{\text{el}}}{\partial P} = \frac{\partial \Gamma}{\partial P}$ вдоль кривой равновесия. В этом приближении $\partial \Delta V_{\text{HL}}/\partial P = 0$. В ΔS_e положили $g_1 = 1$, $g_2 = 15$ (в результате $\Delta S_e \approx 1.882 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

С учетом соотношений (18)–(39) проведено согласование теории и эксперимента для соединения $[\text{Fe}(\text{hyptr}_3)\text{A}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. [6,16]). Заметим, что, полагая $g_2 = 15$ вместо обычного $g_2 = 5$ для $\text{Fe}(\text{II})$ ($g_2 = 2S + 1$ при $S = 2$), условно (опосредованно) вводим другие не учитываемые непосредственно степени свободы (например, фононы и т.п.). На основе экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от T для $P = 0, 4.1, 5 \text{ kbar}$ [16] на рис. 1 показаны зависимости переходной температуры $T_{1/2}$ и ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ от давления [6].

Используемая теоретическая модель оперирует шестью внутренними параметрами ($\Delta\epsilon_0$, ω_0 , b , b_1 , λ , λ_1) и двумя внешними (T, P), что делает весьма проблематичной подгонку без надлежащего физического обоснования и выяснения реальных пределов изменения внутренних параметров. Ограничения на параметры следуют, во-первых, из основного неравенства $\Delta V_{\text{HL}} > 0$, что приводит к $b(\lambda - 1) < 0$, а, во-вторых, из трех систем неравенств (каждое из которых определяет дополнительные условия), возникающих из возможного существования трех вариантов: 1) $V_L < V_0$, $V_H < V_0$; 2) $V_L < V_0$, $V_H > V_0$; 3) $V_L > V_0$, $V_H > V_0$. Здесь V_H , V_L – объемы, приходящиеся на высоко- и низкоспиновые комплексы соответственно, которые получаются делением выражения (15)

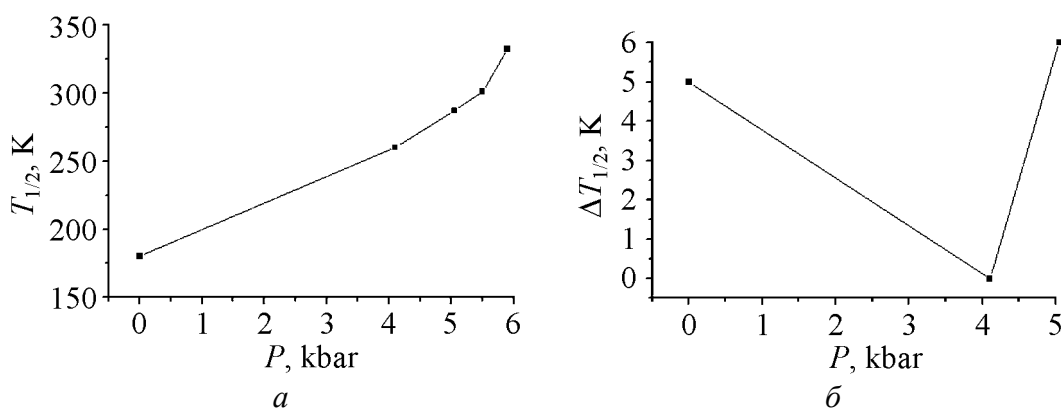


Рис. 1. Зависимость температуры перехода $T_{1/2}$ (а) и ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ (б) от давления

на N и заменой $u_1 \Rightarrow u_H = -b\lambda$; $u_L = -b$ (при $p = 0$). Причем последние равенства легко получить из условий $\partial E_H/\partial u_1 = 0$ и $\partial E_L/\partial u_1 = 0$ или из (16) при соответствующем условии $\rho_H \rightarrow 1$ или $\rho_H \rightarrow 0$ (без нарушения общности объема, приходящийся на комплекс в отсутствие деформации ($u_1 = 0, p = 0$), положили $V_0 \sim 10^3 \text{ \AA}^3$).

В случае реализации 1-го варианта имеем соотношения $b > 0$; $0 < \lambda < 1$; для 2-го варианта получаем $b > 0$; $\lambda < 0$ (причем считается, что реализуются более строгие неравенства, накладываемые на λ : $-1 < \lambda < 0$, см. [1–4]); для 3-го варианта находим, что $b < 0$; $\lambda > 1$ (или более строго: $1 < \lambda < 3$, см. [1–4]). Согласно различным теоретико-экспериментальным данным для соединений, содержащих октаэдрически координированные ионы двухвалентного железа [1–13], вполне разумно считать $0 \leq \Delta\epsilon_0 \leq 4000 \text{ см}^{-1}$, а для других параметров, исходя из [1–13], следует, что $|\omega_0| \in [1–10]$ (примем $(\omega_0 \geq 0)$, $|b|, |b_1| \in [0–50] \text{ см}^{-1/2}$). Не нарушая общности, полагаем $b_1 < 0$ и $1 < \lambda_1 < 3$, причем $|b_1| > |b|$ и $\lambda_1 > \lambda$. Теория апробировалась посредством сравнения рассчитываемых кривых $\rho_H(T, P)$ с аналогичными, экспериментально определенными на основе зависимости $\chi \cdot T$ от температуры при различных давлениях P [16]. Мы использовали экспериментальные зависимости $\rho_H(T, P)$ для $P = \{0, 4.1, 5\} \text{ kbar}$.

Для разумного сравнения теории с экспериментом выбор параметров согласовывали с экспериментальной линейной зависимостью $T_{1/2}$ от P , когда $P \in [0–4.1] \text{ kbar}$ и $P \in [4.1–5] \text{ kbar}$ (рис. 1, а). Излом прямой $T_{1/2}(P)$ в точке $P = 4.1 \text{ kbar}$ с исчезновением в ней гистерезиса (рис. 1) вносит определенные коррективы в процедуру подгонки, поскольку $\left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1-0} \neq \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1+0}$, а

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \sim \Delta V_{\text{HL}} \sim b(\lambda - 1). \text{ Значит, в окрестности точки } P = 4.1 \text{ kbar происходит}$$

изменение общих характеристик системы (ΔV_{HL}). Согласно модели это отвечает изменению параметров $b, \lambda, b_1, \lambda_1, \omega_0$, поскольку они должны удовлетворять разнотой линейной зависимости $T_{1/2}(P)$ на участках $P \in [0–4.1] \text{ kbar}$ и $P \in [4.1–5] \text{ kbar}$.

Экспериментальные зависимости $\rho_H(T, P)$, $T_{1/2}(P)$, $C_P(T)$ позволяют, например, оценить такие величины, как $\partial \rho_H/\partial T$, $\partial T_{1/2}/\partial P$, $C_P(T_{1/2})$ и т.д. Для изучаемого соединения согласно [16] (рис. 1, а) для интервалов $P \in [0–4.1] \text{ kbar}$ и $P \in [4.1–5] \text{ kbar}$ имеем соответственно средние значения

$$\left(T_{1/2} = \frac{T_{1/2\uparrow} + T_{1/2\downarrow}}{2}\right) \quad T_{1/2}(0) = 180.5 \text{ K}, \quad T_{1/2}(4.1) = 260 \text{ K}, \quad T_{1/2}(5) = 287 \text{ K} \text{ и}$$

$$\frac{\partial T_{1/2}(0)}{\partial P} = \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \bigg|_{P \rightarrow 4.1-0} \approx 3.85 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{K}, \quad \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \bigg|_{P \rightarrow 4.1+0} = \frac{\partial T_{1/2}(5)}{\partial P} \bigg|_{P \rightarrow 5-0} \approx 5.96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{K}.$$

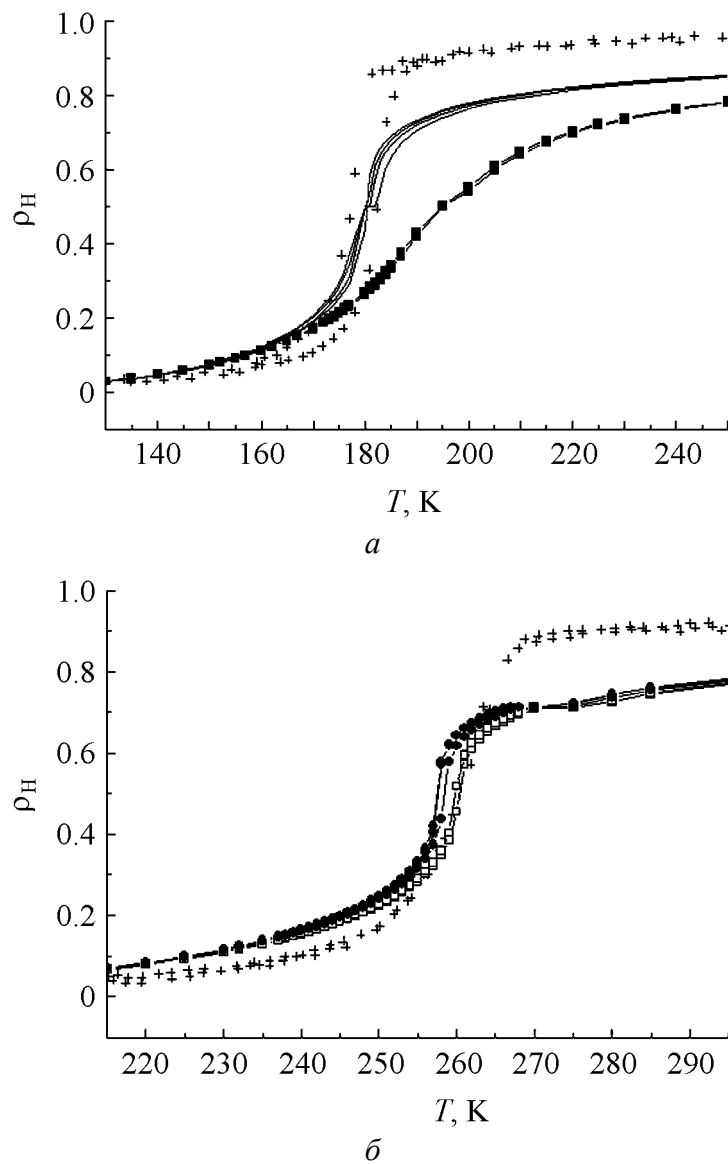
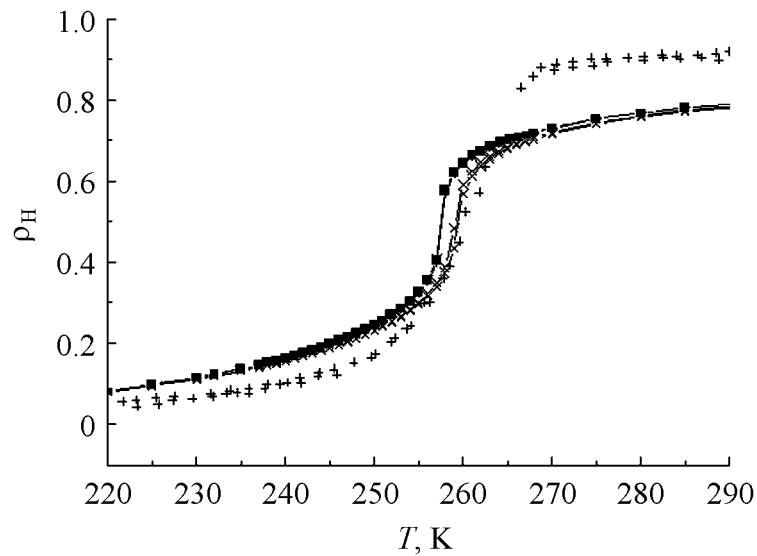


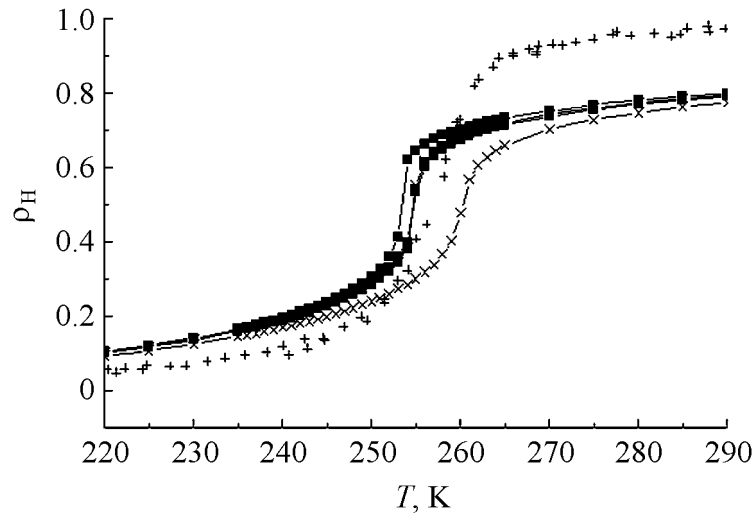
Рис. 2. Зависимость ρ_H от T для:

$a - p = 0$ kbar: $+$ – эксперимент, — – семейство кривых для вариантов 1, 2, \blacksquare – семейство кривых для варианта 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\Delta\epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ (на всех графиках), $\omega_0 = \{-1.29, -1.08, -0.73, -0.02, 0.69\}$; 2-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.33, -1.12, -0.77, -0.06, 0.65\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.5, -1.25, -0.84, -0.02, 0.8\}$;

$б - p = 4.1 - 0$ kbar: $+$ – эксперимент, \square – семейство кривых для варианта 1, \bullet – семейство кривых для вариантов 2, 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.23, -1.06, -0.79, -0.24, 0.303\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.09, -0.82, -0.27, 0.27\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.3, -1.14, -0.82, -0.28, 0.29\}$;



6



2

$p = 4.1 + 0$ kbar: + – эксперимент, × – семейство кривых для вариантов 1, 3, ■ – семейство кривых для варианта 2; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.09, -0.92, -0.64, -0.07, 0.05\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.17, -1, -0.71, -0.15, 0.43\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.3$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.28, -1.1, -0.8, -0.21, 0.39\}$;

$p = 5 - 0$ kbar: + – эксперимент, × – семейство кривых для варианта 1, ■ – семейство кривых для вариантов 2, 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.08, -0.93, -0.66, -0.14, 0.39\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.16, -1, -0.73, -0.21, 0.32\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.37$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.1, -0.82, -0.26, 0.29\}$

Это позволило оценить макроскопические параметры $\Gamma(T_{1/2}, P)$ и $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P)$ согласно формулам (33) и (37) и связать их с микроскопическими переменными (ΔV_{HL} определяется через параметры b , λ , а Γ задается параметрами b , λ , b_1 , λ_1). Согласовывая определения Δ_{el} по (39) и (27), можно при заданном $\Delta\epsilon_0$ определить Δ_{el} и связать параметры ω_0 , b , b_1 , λ , λ_1 . В результате оценок для $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P)$ получаем: $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, 0) = \Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 4.1 - 0) \approx 7.3 \text{ \AA}^3$; $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 4.1 + 0) = \Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 5 - 0) \approx 11.22 \text{ \AA}^3$.

Оценивая в (33) коэффициент пропорциональности $a \approx 1.97$ (что отвечает согласно [16] приближенному значению $C_P(T_{1/2}) \sim 1030 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ для $P = 0$) для параметра $\Gamma(T_{1/2}, P)$ находим соответствующие значения $\Gamma(T_{1/2}, 0) \approx 247.2 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma(T_{1/2}, 4.1 - 0) = \Gamma(T_{1/2}, 4.1 + 0) \approx 356.1 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma(T_{1/2}, 5 - 0) \approx 393.1 \text{ cm}^{-1}$. Согласно (38) и (39) для заданных $\Delta\epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ получаем соответствующие значения $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, P)$ для разных давлений: $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 0) \approx \{485, 335, -85.3, -415, -915\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 4.1 - 0) \approx \{595, 445, 195, -305, -805\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 4.1 + 0) \approx \{514, 364, 114, -386, -886\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 5 - 0) \approx \{551, 401, 150, -349, -849\} \text{ cm}^{-1}$. В соответствии с полученными оценками Δ_{el} и Γ выбирали в дальнейшем и набор микроскопических параметров. Определенные таким образом микроскопические параметры для разных $\Delta\epsilon_0$ использовали для сравнения экспериментальной кривой $\rho_{\text{H}}(T, P)$ и расчетной для трех давлений $P = [0, 4.1, 5] \text{ kbar}$ (для трех вышеобозначенных вариантов (но для фиксированных неравенств $b_1 < 0$; $\lambda_1 > 1$)) (рис. 2).

Заключение

Согласование теории с экспериментом, проведенное в рамках используемых приближений, показало, что макропараметры Δ_{el} и Γ имеют по абсолютной величине вполне приемлемые значения. Однако в общем случае, во-первых, их нельзя считать постоянными и независимыми от T , P ; во-вторых, их нельзя трактовать как независимые друг от друга (данные макровеличины выражаются соответствующим образом через одни и те же микроскопические параметры); в-третьих, параметр Δ_{el} , в принципе, может изменять и знак в зависимости от температуры и внешнего давления, поскольку он определенным образом связан с задаваемыми микропараметрами (см. (27)), а значит, непосредственно связан с начальными условиями структурой среды локально и в целом. В используемом приближении $\Gamma > 0$, тогда как в силу недостатка информации однозначно определить знак Δ_{el} для исследуемого соединения не представляется возможным. Как видно из рис. 2, в рамках используемых приближений одному и тому же значению Δ_{el} и Γ может соответствовать некоторое множество микропараметров, что говорит о неоднозначности решения и косвенно указывает на возможность «потенциального» гистерезиса.

Качественное сравнение теории с опытными данными для соединения $[\text{Fe}(\text{hyptz})_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ показывает, что основные тенденции зависимости спиновых состояний от температуры и гидростатического давления выражены достаточно явно. В то же время изломы на кривой зависимости $T_{1/2}(P)$ (см. рис. 1,а) (предположительно они могут быть связаны с изменением локальной структуры соединения) и наличие узких гистерезисов (рис. 1,б), отражающих, скорее всего, кооперативный характер системы, отражены в модели неудовлетворительно. По-видимому, необходимо дополнительное исследование на базе усовершенствованных модельных представлений.

Очевидно, основными величинами, влияющими на переходы $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$, являются прежде всего величина расщепления $\Delta\epsilon_0$ и параметры, обуславливающие деформационные свойства как самих комплексов, так и окружающей их упругой среды. Используемые модельные представления согласуются с установившимся положением, неоднократно подтвержденным экспериментом, о существенном изменении объема системы в связи со спин-спиновыми фазовыми переходами типа HL и о роли внешнего давления в этих процессах. Зависимость заселенности спиновых состояний ρ_{H} от давления проявлена в модели явно через среднестатистические переменные u_1 и неявно — например, через параметры ω_0 , b и λ , b_1 и λ_1 , которые в принципе тоже могут быть связаны с давлением через модуль упругости B .

Используемые модельные представления являются лишь нулевым приближением с позиций как микро- так и макротехории, поскольку, во-первых, не учитывается явным образом зависимость ΔV_{HL} от таких параметров, как b_1 , λ_1 , а также от гармонической вибронной части свободной энергии; во-вторых, нет зависимости от перекрестных членов $\sim q_i u_i$, ангармонизма и неточности близкодействия и, в-третьих, не берутся во внимание деформации, отличные от полносимметричных. При этом, очевидно, в первую очередь необходимо уточнить определение локального объема системы в рамках исходных положений; использовать деформации более низкой симметрии; учесть зависимость макропараметров от температуры и внешнего давления, а также дополнительные слагаемые в изменении энтропии.

В заключение отметим, что, несмотря на недостаточность нулевого приближения используемой модели, дальнейшее исследование HL -переходов в соединениях, содержащих октаэдрически координированные комплексы ионов переходных металлов, в расширенных рамках данной теории вполне перспективно и целесообразно.

1. *T.J. Kambara*, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1806 (1980); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981); J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
2. *N. Sasaki, T. Kambara*, J. Chem. Phys. **74**, 3472 (1981); J. Phys. **C15**, 1035 (1982); J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1571 (1982).

3. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K.I. Gondaira, J. Phys. C **16**, 1391 (1983).
4. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **11**, № 4, 145 (2001).
5. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
6. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
7. O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers Inc., New York (1993).
8. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
9. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
10. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
11. J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl et al., J. Phys. B **100**, 523 (1996).
12. J. Jeftic, H. Romstedt, A.J. Houser, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1743 (1996).
13. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. B **104**, 5045 (2000).
14. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **54**, 4825 (1971).
15. C.B. Barger, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **55**, 3471 (1971).
16. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).

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

INFLUENCE OF DEFORMATION ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION UNDER PRESSURE

Pressure effect on the temperature-induced high spin (HS)–low spin (LS) (abbreviated – HL) transition in molecular compounds containing the octahedrally coordinated complexes of transition metals is studied within the model using the representation of crystal-line-field theory and cooperative interaction between coordinated ions and full-symmetric complex-local and intercomplex elastic deformation [1–4]. The microscopic approach agrees with the phenomenological one [4–6]. A qualitative comparison with the experiment has been done.

Fig. 1. Dependence of transition temperature $T_{1/2}$ (a) and hysteresis width $\Delta T_{1/2}$ (b) on pressure

Fig. 2. Dependence of ρ_H on T for:

$a - p = 0$ kbar: + – experiment, — – family of curves for versions 1, 2, ■ – family of curves for version 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\Delta\epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ (on all the plots), $\omega_0 = \{-1.29, -1.08, -0.73, -0.02, 0.69\}$; 2 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.33, -1.12, -0.77, -0.06, 0.65\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.5, -1.25, -0.84, -0.02, 0.8\}$;

$b - p = 4.1 - 0$ kbar: + – experiment, □ – family of curves for version 1, ● – family of curves for versions 2, 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.23, -1.06, -0.79, -0.24, 0.303\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$,

$b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.09, -0.82, -0.27, 0.27\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.3, -1.14, -0.82, -0.28, 0.29\}$;

$\epsilon - p = 4.1 + 0 \text{ kbar}$: + – experiment, \times – family of curves for versions 1, 3, \blacksquare – family of curves for version 2; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.09, -0.92, -0.64, -0.07, 0.05\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.17, -1, -0.71, -0.15, 0.43\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.3$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.28, -1.1, -0.8, -0.21, 0.39\}$;

$\epsilon - p = 5 - 0 \text{ kbar}$: + – experiment, \times – family of curves for version 1, \blacksquare – family of curves for versions 2, 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.08, -0.93, -0.66, -0.14, 0.39\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.16, -1, -0.73, -0.21, 0.32\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.37$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.1, -0.82, -0.26, 0.29\}$

PACS: 81.40.Ef, 61.72.Mm

В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская,
Л.Ф. Сенникова, Н.Н. Кабдин

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО МНОГОУГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ В КОМБИНАЦИИ С ГИДРОЭКСТРУЗИЕЙ И ОТЖИГОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА 60Т

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

Статья поступила в редакцию 19 января 2006 года

Исследованы закономерности влияния комбинированной обработки, основанной на применении немонотонной деформации равноканальным многоугловым прессованием (РКМУП) и монотонного формоизменения гидроэкструзией (ГЭ), а также отжига на структуру, фазовый состав и свойства сплава 60Т. Установлено, что термостабильность структуры, сформированной при комбинированной обработке РКМУП и ГЭ, ниже. Термомеханическая обработка приводит к дополнительному росту микротвердости за счет образования вторичных фаз матричного распада.

Введение

Теоретически показано, что высокая критическая плотность тока у жестких сверхпроводников второго рода, к которым относятся ниобий-титановые сплавы, наблюдается при наличии в них структурных неоднородностей [1]. Такая плотность тока достигается после холодной деформации в сочетании с промежуточными и окончательными отжигами, при этом режимы пластической деформации и термообработки имеют определяющее значение [2]. При рациональных режимах формируется благоприятное структурно-фазовое состояние с увеличенной плотностью выделений вторичных фаз за счет распада матричного β -твердого раствора.

Настоящая работа посвящена изучению поведения сплава NbTi, изменений его структурно-фазового состояния и свойств под влиянием комбинированной пластической деформации методами РКМУП и ГЭ с добавлением операции термообработки. Такое влияние исследуется впервые.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных заготовок в экспериментах использовали горяче-прессованные биметаллические прутки сплава 60Т (Nb–60 at.% Ti) в медной

(МОБ) оболочке диаметром 15 mm. Прутки подвергали РКМУП без изменения поперечного сечения заготовки по трехугольной схеме деформации с углами пересечения сегментов канала $\theta_1 = \theta_3 = 80^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$ и единичной за цикл степенью деформации $e = 0.82$ [3,4]. Накопление деформации осуществляли повторением циклов прессования в интервале 4–8–12 с суммарной степенью деформации e соответственно 3.28–6.56–9.84. Величина последующей деформации методом ГЭ составляла $e = 2.2$ (маршрут формоизменения с диаметра 15 mm на диаметр 5.0 mm). Для сравнения исследовали также образцы, полученные методами горячего прессования и ГЭ (без предварительной обработки РКМУП).

Термостабильность структуры, сформированной в сплаве РКМУП и ГЭ, изучали при температурном воздействии в диапазоне температур 300–450°C. Нагрев деформированных образцов с выдержкой длительностью от 1 до 24 h проводили в вакууме 10^{-5} mm Hg.

Особенности структуры и упрочнения сплава после различных схем термомеханической обработки изучали методами оптической микроскопии («Neophot»), рентгеноструктурного анализа (ДРОН-УМ1) и микроиндентирования (ПМТ-3).

Результаты и их обсуждение

Отличие микроструктур образцов, подвергнутых ГЭ и прошедших обработку методами РКМУП и ГЭ, состоит в степени их совершенства (рис. 1). Структура на уровне субзерен после обработки по схеме РКМУП + ГЭ является равноосной и равновесной, что подтверждается низким уровнем микронапряжений кристаллической решетки материала, а также размытой текстурой деформации. В работах [5,6] низкий уровень микронапряжений, имеющий место при смене знака или схемы деформирования, рассматривается как следствие процессов трансформации субграниц, которые приводят к уменьшению накопленной плотности дислокаций, т.е. к их аннигиляции. Как будет показано ниже, в сравниваемых образцах различна степень активности процессов полигонизации и перестройки дислокационной структуры, а также механизмов, ответственных за циклический возврат [7], при нагреве до 400°C (аннигиляция дислокаций, укрупнение субзерен и т.д.). Это проявляется в различной скорости травления сплава 60Т в деформированном и отожженном состояниях, абсолютных значениях уровня микронапряжений и размера областей когерентного рассеивания (ОКР).

В процессе изучения влияния степени предварительной деформации методом РКМУП при комбинированной обработке РКМУП + ГЭ на тонкую структуру, фазовый состав и свойства сплава выявлены следующие закономерности.

Размер ОКР при повышении степени деформации РКМУП от 0 до 9.84 практически остается без изменений (~ 150 nm), уровень микронапряжений II рода ($\Delta a/a$) имеет очень низкие значения с тенденцией уменьшения от $0.8 \cdot 10^{-3}$ до $0.6 \cdot 10^{-3}$.

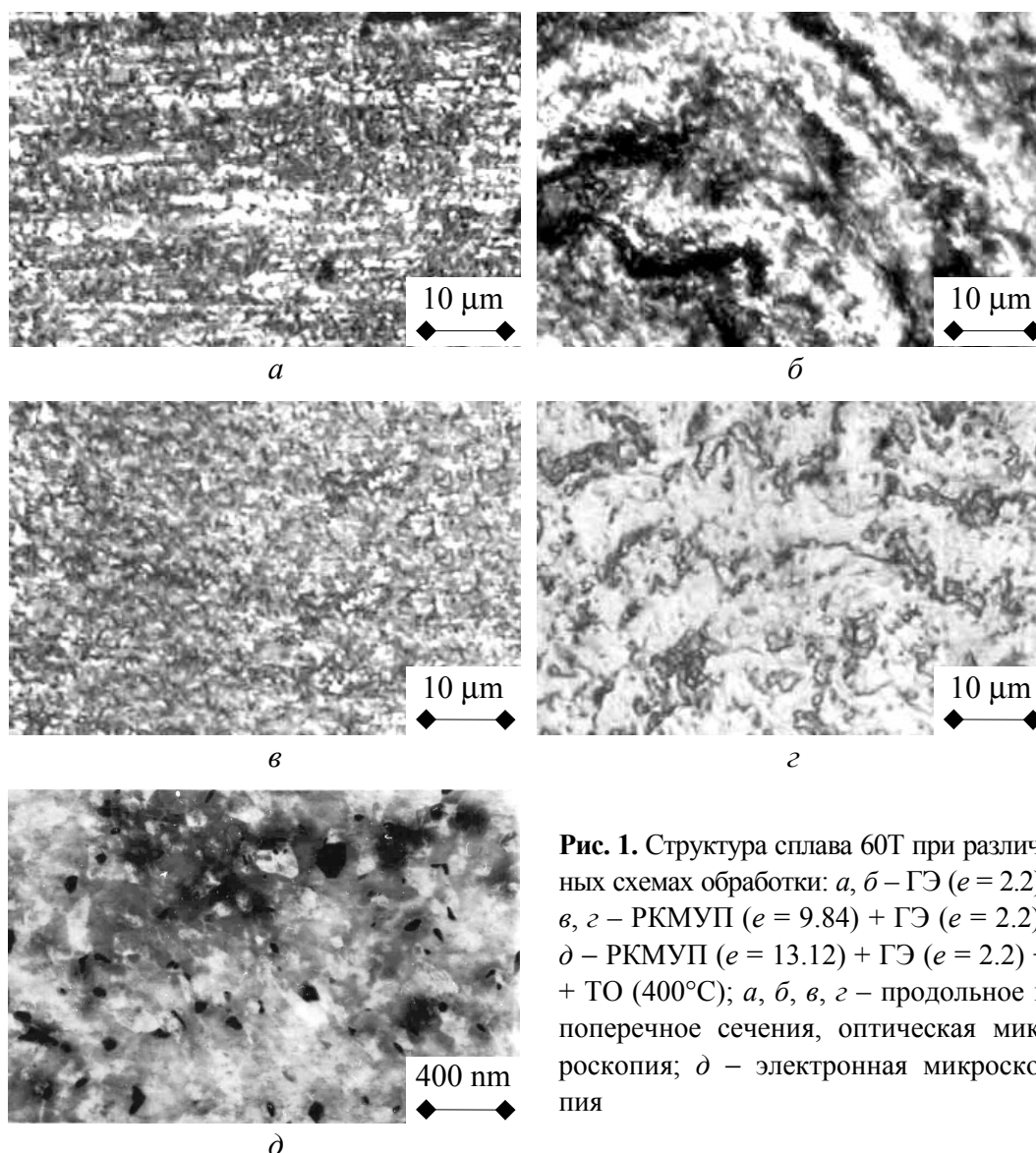


Рис. 1. Структура сплава 60Т при различных схемах обработки: *а, б* – ГЭ ($e = 2.2$); *в, г* – РКМУП ($e = 9.84$) + ГЭ ($e = 2.2$); *д* – РКМУП ($e = 13.12$) + ГЭ ($e = 2.2$) + ТО (400°C); *а, б, в, г* – продольное и поперечное сечения, оптическая микроскопия; *д* – электронная микроскопия

Содержание α -фазы с увеличением количества циклов РКМУП изменяется мало и находится на уровне 3%. Фактор давления, сопровождающий деформацию в процессе гидроэкструзии (барический механизм фазовых превращений), также не может существенно повлиять на интенсивность происходящего в сплаве полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

С повышением величины предварительной деформации РКМУП от 0 до 9.84 микротвердость при комбинированной обработке увеличивается от значений 1470 до 1803 МПа.

Изучение стабильности структуры, сформированной при комбинированной обработке РКМУП + ГЭ ($e = 2.2$), при нагреве в диапазоне $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ с выдержкой в течение 1–24 h показало ее чувствительность к температуре.

Нагрев до $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ приводит к значительному изменению параметров тонкой структуры (рис. 2, *а*). С повышением температуры активизируются процессы полигонизации, вследствие чего совершенствуются и укрупняются

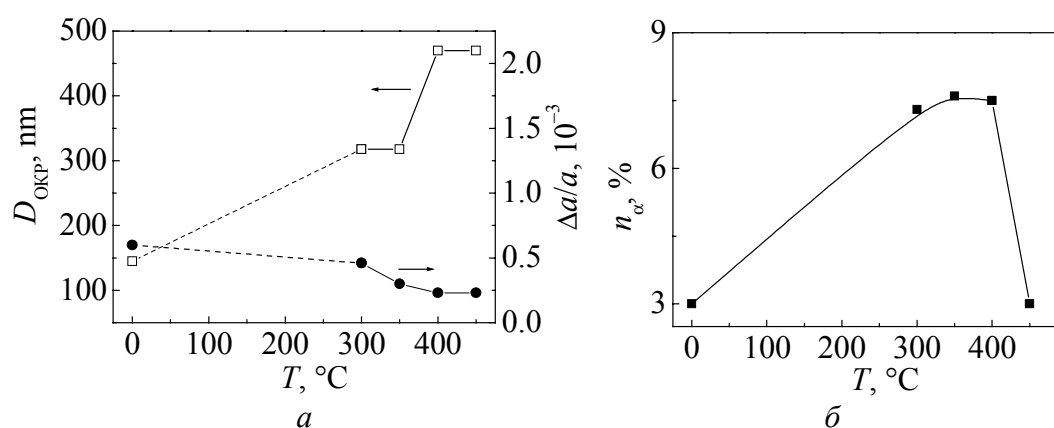


Рис. 2. Зависимость параметров тонкой структуры сплава 60Т (а) и содержания α -фазы (б) от температуры отжига

ячейки, наблюдается снижение уровня микронапряжений II рода. В частности, размер ОКР увеличивается при 300°C от 145 до 318 nm, а при 400°C – до 470 nm; уровень микроискажений кристаллической решетки снижается от $0.6 \cdot 10^{-3}$ соответственно до $0.46 \cdot 10^{-3}$ и $0.23 \cdot 10^{-3}$.

Термообработка образцов, предварительно прошедших РКМУП + ГЭ, в двухфазной области диаграммы состояния сплава способствует выделению α -фазы по диффузионному механизму фазовых превращений. Максимальное содержание α -фазы наблюдается при температурах 350–400°C и соответствует 7.5% (рис. 2,б). Изменения микротвердости коррелируют с поведением объемного содержания α -фазы в диапазоне оптимальных температур отжига. При термообработке присутствует конкуренция механизмов упрочнения, связанных с изотропностью структуры и выделением дисперсных вторичных фаз, и механизмов, ответственных за возврат и разупрочнение.

На рис. 3 показано влияние на параметры тонкой структуры сплава предварительной деформации РКМУП при комбинированной обработке с добавлением операции ГЭ ($e = 2.2$) и термообработки (400°C, 1 h). Результаты исследований свидетельствуют о снижении термостабильности указанных параметров (повышение чувствительности к температуре) с увеличением предварительной деформации РКМУП.

На рис. 4 приведены результаты изучения влияния предварительной деформации РКМУП в сочетании с ГЭ ($e = 2.2$) и термообработкой (400°C, 1 h) на величину микротвердости. В области величины деформации РКМУП $e = 9.84$ термомеханическая обработка приводит к дополнительному росту микротвердости с выходом на насыщение. У образцов, деформированных РКМУП ($e = 9.84$) в комбинации с ГЭ ($e = 2.2$) и термообработкой, наблюдается более интенсивный рост микротвердости, и уровень ее соответствует 2050 МПа.

Из исследований параметров тонкой структуры, фазового состава образцов, формируемых РКМУП в сочетании с ГЭ и термообработкой, предположительно следует, что основной вклад в упрочнение сплава вносят дисперсные выделения вторичной α -фазы в объеме реорганизованной ГЭ изотропной структуры, предварительно созданной РКМУП.

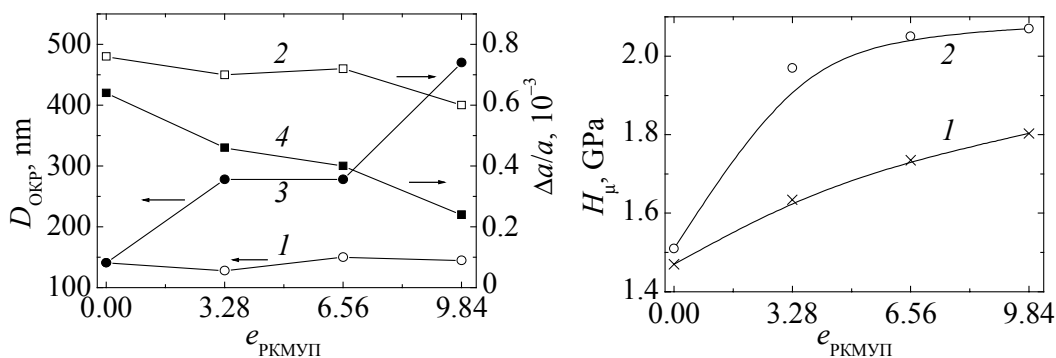


Рис. 3. Влияние предварительной деформации РКМУП на параметры тонкой структуры сплава 60Т при комбинированной обработке с добавлением операции ГЭ и термообработки: 1, 2 – РКМУП + ГЭ; 3, 4 – РКМУП + ГЭ + ТО (400°С)

Рис. 4. Влияние предварительной деформации РКМУП на величину микротвердости при обработке сплава 60Т: 1 – РКМУП + ГЭ; 2 – РКМУП + ГЭ + ТО (400°С)

Представляет интерес изучить временные режимы термообработки, так как длительность нагрева при температуре двухфазной области диаграммы состояния сплава может оказать решающее воздействие на его структурно-фазовое состояние и свойства.

На рис. 5–7 показаны характер влияния длительности термообработки (400°С) образцов сплава 60Т после их обработки ГЭ ($e = 2.2$) либо РКМУП ($e = 9.84$) в сочетании с ГЭ ($e = 2.2$) соответственно на параметры тонкой структуры, объемное содержание α -фазы и микротвердость.

Зависимость объемного содержания α -фазы от увеличения длительности выдержки при температуре 400°С является немонотонной с наличием двух участков возрастания количества α -фазы, разделенных заметным минимумом в промежутке 3–5 h. Характер зависимости количества α -фазы отражает процессы зародышеобразования, выделения, растворения и роста α -фазы согласно

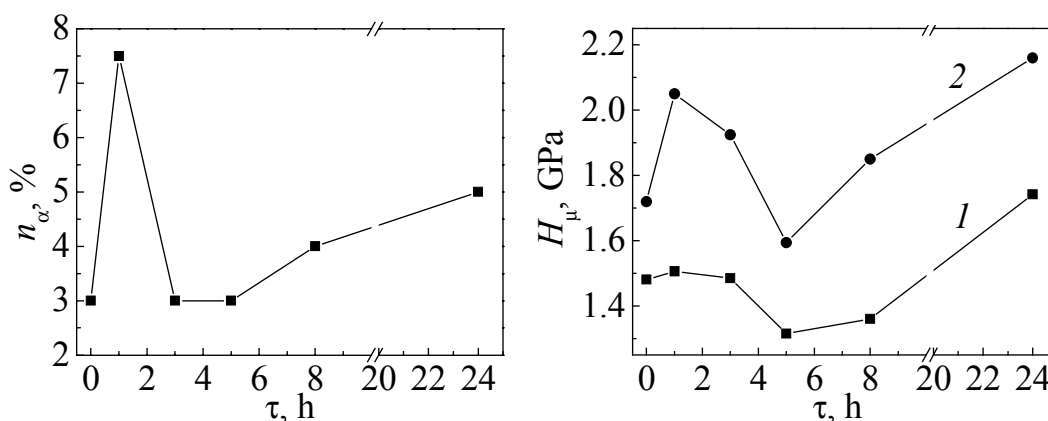


Рис. 5. Зависимость содержания α -фазы в сплаве от длительности термообработки (РКМУП + ГЭ + ТО (400°С))

Рис. 6. Зависимость микротвердости сплава 60Т от длительности отжига: 1 – ГЭ + ТО (400°С); 2 – РКМУП + ГЭ + ТО (400°С)

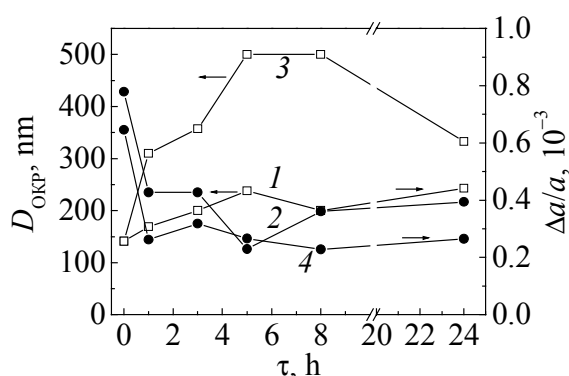


Рис. 7. Зависимость параметров тонкой структуры сплава от длительности термообработки: 1, 2 – ГЭ + ТО (400°C); 3, 4 – РКМУП + ГЭ + ТО (400°C)

диффузионной природе фазовых превращений $\beta \rightarrow \alpha$. После проведения длительной (24 h) термообработки образца, деформированного РКМУП ($e = 9.84$) и ГЭ ($e = 2.2$), объемное содержание α -фазы увеличивается от 3 до 5%. Термообработка с выдержкой 1 h обеспечивает изменение содержания α -фазы от 3 до 7.5%. Отсюда следует, что целесообразность длительных термообработок и рациональная их продолжительность могут быть установлены на основании результатов измерений критического тока – основной характеристики функциональных свойств сверхпроводника.

Изменения микротвердости с увеличением длительности отжига в значительной мере коррелируют с поведением объемного содержания α -фазы. При этом абсолютное значение микротвердости после отжига с выдержкой 24 h (2160 МПа) превышает величину микротвердости, достигаемую при одночасовом отжиге (2050 МПа). Причиной этому может быть образование иных, помимо α -фазы, метастабильных и стабильных вторичных фаз матричного распада, обнаружение которых методически возможно только при осуществлении низкотемпературных рентгеноструктурных исследований.

Параметры тонкой структуры после длительного (24 h) отжига существенно отличаются. В случае комбинированной деформации размер ОКР увеличивается от 141 до 333 nm, уровень микронапряжений снижается от $0.65 \cdot 10^{-3}$ до $0.265 \cdot 10^{-3}$. Во всем диапазоне выдержки проявляется термостабильность, пониженная по сравнению с образцами, полученными без предварительной деформации РКМУП: размер ОКР по абсолютным значениям выше, а уровень микронапряжений ниже. В частности, для образцов, гидроэкструдированных с аналогичной степенью деформации без обработки РКМУП, после 24-часового отжига параметры тонкой структуры $D_{окр}$, $\Delta a/a$ изменяются соответственно от 145 до 243 nm и от $0.8 \cdot 10^{-3}$ до $0.394 \cdot 10^{-3}$.

Выводы

1. Комбинированная обработка сплава со сменой схемы деформирования (РКМУП + ГЭ) в сочетании с последующим отжигом (400°C) приводит к формированию структуры с увеличением объемного содержания α -фазы от 3 до 7.5%.
2. При комбинированной деформации с добавлением операции термообработки, в том числе длительной, интенсивность упрочнения сплава

выше, чем в случае деформации только ГЭ. Параметры тонкой структуры, сформированные при комбинированной обработке (РКМУП + ГЭ), более чувствительны к температуре, термостабильность структуры ниже. Во всем диапазоне выдержки (до 24 h) размер ОКР выше, а уровень микронапряжений ниже.

3. Основной вклад в упрочнение сплава вносят дисперсные выделения вторичной α -фазы в объеме реорганизованной ГЭ изотропной структуры, предварительно созданной РКМУП.

1. *P.W. Anderson, J.B. Kim*, Rev. Mod. Phys. **36**, 39 (1964).
2. *J. Willbrand*, Metall **29**, 677 (1975).
3. *Н.И. Матросов, В.В. Чишко, В.Ю. Дмитренко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, В.В. Чабаненко, С.В. Васильев, Э.А. Медведская, Б.А. Шевченко*, ФТВД **15**, № 1, 95 (2005).
4. *В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко*, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
5. *В.И. Трефилов, В.Ф. Моисеев, Э.П. Печковский*, Докл. АН УССР № 11, 81 (1985).
6. *И.А. Вакуленко, В.Г. Раздобреев*, Металлы № 3, 86 (2004).
7. *А.Ю. Виноградов, С. Хасимото*, Металлы № 1, 51 (2004).

V.Z. Spuskanyuk, N.I. Matrosov, V.V. Chishko, E.A. Pavlovskaya, L.F. Sennikova, N.N. Kabdin

EFFECT OF THE EQUAL-CHANNEL MULTIPLE-ANGLE PRESSING COMBINED WITH HYDROEXTRUSION AND ANNEALING ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALLOY 60T

Regularities of the effect of combined treatment using nonmonotonic deformation by the equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) and monotonic shape changing by hydroextrusion (HE) as well as the effect of annealing on structure, phase composition and properties of alloy 60T have been investigated. Thermal stability of structure formed under combined ECMAP and HE treatment has been determined to be lower. Thermomechanical treatment results in the additional growth of microhardness due to the formation of secondary phases of matrix disintegration.

Fig. 1. Structure of alloy 60T for different schemes of treatment: *a, б* – HE ($e = 2.2$); *в, г* – ECMAP ($e = 9.84$) + HE ($e = 2.2$); *д* – ECMAP ($e = 13.12$) + HE ($e = 2.2$) + TT (400°C); *a, б, в, г* – longitudinal and cross sections, optical spectroscopy; *д* – electron microscopy

Fig. 2. Dependence of parameters of alloy 60T fine structure (*a*) and α -phase content (*б*) on annealing temperature

Fig. 3. Influence of preliminary deformation by the ECMAP on parameters of alloy 60T fine structure under combined treatment with the HE operation and thermal treatment: *1, 2* – ECMAP + HE; *3, 4* – ECMAP + HE + TT (400°C)

Fig. 4. Effect of preliminary deformation by ECMAP on microhardness value during the treatment of alloy 60T: 1 – ECMAP + HE; 2 – ECMAP + HE + TT (400°C)

Fig. 5. Dependence of α -phase content in the alloy on duration of thermal treatment (ECMAP + HE + TT (400°C))

Fig. 6. Dependence of alloy 60T microhardness on annealing duration: 1 – HE + TT (400°C); 2 – ECMAP + HE + TT (400°C)

Fig. 7. Dependence of parameters of the alloy fine structure on duration of thermal treatment: 1, 2 – HE + TT (400°C); 3, 4 – ECMAP + HE + TT (400°C)

PACS: 61.50.Ks

А.Н. Бабушкин¹, С.В. Татур¹, Т.С. Лях¹, А.Ю. Моллаев², Р.К. Арсланов²,
Л.А. Сайпулаева², С.Ф. Маренкин³

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИАРСЕНИДА ЦИНКА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 15–50 GPa И ТЕМПЕРАТУРАХ 77–400 К

¹Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: fvd@xtreem.ru

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

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2004 года

При высоких давлениях до 50 GPa измерена электропроводность диарсенида цинка ZnAs_2 при подъеме и сбросе давления, сделан вывод о существовании при $P \approx 40$ GPa структурного фазового перехода. По температурным зависимостям электросопротивления показано, что в интервале температур 250–400 К проводимость определяется активационными механизмами, причем энергии активации изменяются с изменением температуры и давления. Рассчитаны барические зависимости энергии активации и коэффициента R_0 .

Введение

Диарсенид цинка относится к полупроводниковым соединениям группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ и является материалом, анизотропия свойств которого обусловлена наличием связей как Zn–As, так и As–As. Ранее [1] было выявлено, что при гидростатических давлениях до 9 GPa электрические характеристики ZnAs_2 не имеют особенностей. В то же время известно [2,3], что в близком по структуре соединении CdAs_2 под действием давления возникают фазовые превращения. Поэтому представляет интерес изучение электропроводности ZnAs_2 при более высоких давлениях на тех же образцах, что и в [1].

Ранее [4] нами показано, что при обработке давлением в диарсениде цинка происходят необратимые изменения. Барические зависимости электрического сопротивления ZnAs_2 при первом нагружении существенно отличаются от зависимостей, наблюдаемых при повторных нагружениях. Это указывает на возникновение ранее неизвестной фазы высокого давления, остаю-

щейся стабильной после снятия нагрузки. Задача нашего исследования – изучение температурных зависимостей сопротивления фаз низкого и высокого давления ZnAs_2 с учетом барической предыстории образца.

Методика эксперимента

Давления от 15 до 50 GPa создавали с помощью камеры высокого давления с наковальнями типа закругленный конус–плоскость [4], изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов типа «карбонадо». Такие наковальни хорошо проводят электрический ток, что позволяет измерять барические и температурные зависимости сопротивления образца, помещенного между наковальнями, используемыми в качестве контактов. Данная методика дает возможность циклически изменять давление, приложенное к образцу. Это позволяет не только изучать изменения проводимости при изменении давления, но и анализировать возможные изменения в структуре образца по необратимым изменениям электрических свойств (предыстории образца). Измерения проводили в интервале температур 77–400 K. Детально методика измерений описана в [5].

Результаты и их обсуждение

Как было показано в [3], поведение сопротивления ZnAs_2 зависит от барической предыстории образца (рис. 1). Это позволило сделать предположение о возникновении в ZnAs_2 новой фазы при высоком давлении.

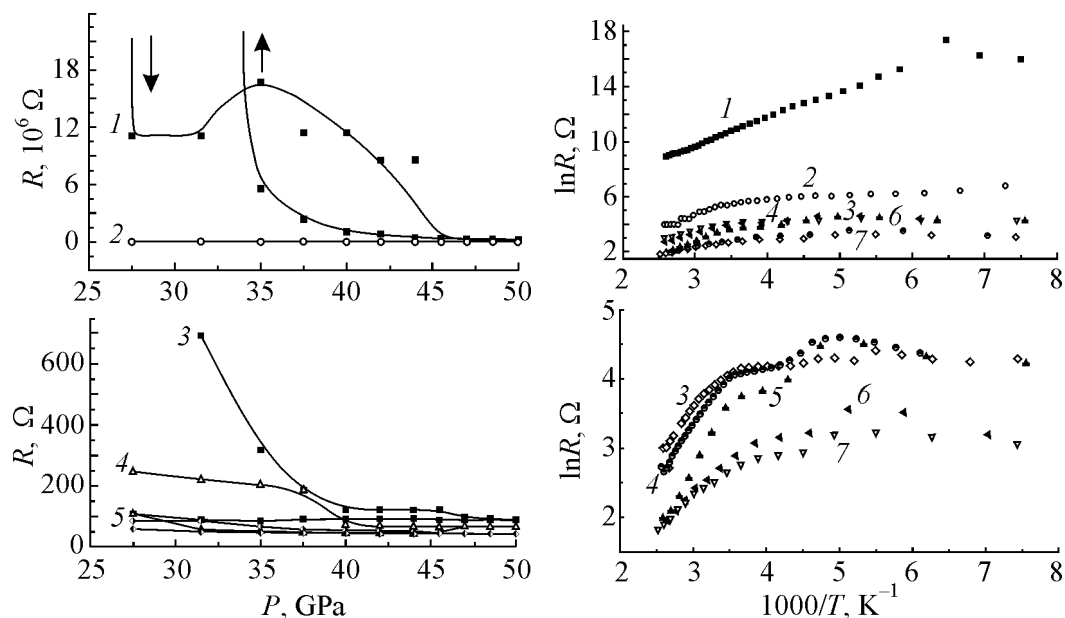


Рис. 1. Зависимости электросопротивления от давления: 1 – первый ввод и снятие давления, 2 – последующие, детально показанные на нижнем графике: 3 – второй ввод и снятие давления, 4 – третий, 5 – четвертый

Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления ZnAs_2 (не подвергнутого обработке давлением в исходном состоянии) при воздействии последующего давления, GPa: 1 – 22; 2 – 27.5; 3 – 31.5; 4 – 35; 5 – 40; 6 – 44; 7 – 45.5

Так как начальная фаза и фаза высокого давления имеют разные электрофизические характеристики, нами изучены температурные зависимости сопротивления ZnAs_2 при первичном и последующем нагружении.

Зависимости, соответствующие образцу, не подвергнутому обработке давлением, показаны на рис. 2. В области 250–400 К сопротивление имеет активационный характер, существуют переходная и низкотемпературная области, где сопротивление практически не зависит от температуры.

Температурные зависимости сопротивления образца, подвергнутого обработке давлением, подобны описанным выше (рис. 3), однако диапазон изменения сопротивления существенно меньше. При низких температурах сопротивление от температуры не зависит.

На основе этих данных по формуле (1) рассчитаны энергия активации и коэффициент R_0 , характеризующий подвижность, концентрацию и эффективную массу носителей зарядов в зависимости от давления (рис. 4):

$$R = R_0 e^{E_a / kT}. \quad (1)$$

Кривые 1 и 4 на рис. 4 соответствуют энергии активации проводимости и коэффициенту R_0 для образца, не подвергнутого обработке давлением. Видно, что при давлениях ~ 40 ГПа наблюдается максимум энергии активации, коэффициент R_0 не характеризуется никакими особенностями. Повторная обработка давлением (кривые 2 и 3) ведет к значительному снижению максимума энергии активации и появлению особенности на графике R_0 .

Заключение

Изучение влияния высоких давлений до 50 ГПа на электрические характеристики ZnAs_2 показали, что под влиянием таких давлений в образце

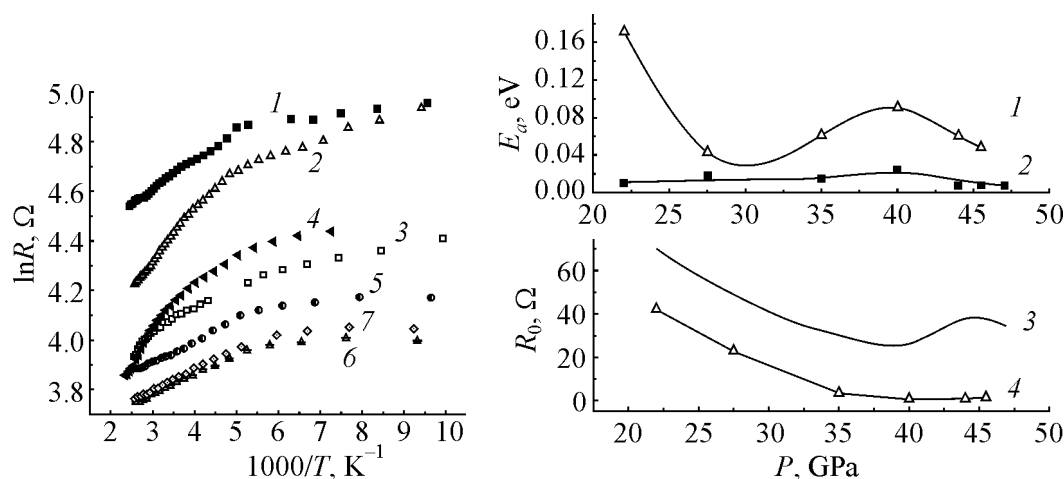


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления ZnAs_2 (подвергнутого обработке давлением в исходном состоянии) при воздействии последующего давления, ГПа: 1 – 22; 2 – 27.5; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 44; 6 – 45.5; 7 – 47

Рис. 4. Барические зависимости энергии активации (а) и коэффициента R_0 (б)

происходят необратимые изменения электрофизических характеристик. Полученные результаты свидетельствуют о возможности существования в ZnAs_2 структурного перехода при давлениях 35–40 ГПа.

1. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габиров, С.Ф. Маренкин, А.Ю. Вольфович, Неорган. материалы **38**, 263 (2002).
2. A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin, High Pressure Research **22**, 181 (2002).
3. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин, Неорган. материалы **37**, 405 (2001).
4. А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, А.Н. Бабушкин, Т.С. Лях, С.В. Татур, С.Ф. Маренкин, А.Ю. Вольфович, Тез. докл. III Межд. конф. «Фазовые превращения при высоких давлениях», Черногловка (2004), Р-37.
5. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
6. A. Babushkin, High Pressure Research **6**, 349 (1992).

A.N. Babushkin, S.V. Tatur, T.S. Lyakh, A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, L.A. Saypulaeva, S.F. Marenkin

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ZnAs_2 AT PRESSURES OF 15–50 GPa AND TEMPERATURES OF 77–400 K

The electrical conductivity has been measured with rise and release of pressure at high pressure up to 50 GPa in ZnAs_2 , a conclusion of the presence of the structural phase transition at $P \approx 40$ GPa has been drawn. According to temperature dependence of the electrical resistance, it was shown that electrical conductivity is defined by activation mechanisms in the temperature range 250–400 K, the activation energy changing with temperature and pressure change. Baric dependences for the activation energy and the coefficient R_0 have been calculated.

Fig. 1. Dependences of electrical resistance on pressure: 1 – the first application and release of pressure, 2 – the following shown in lower graph: 3 – second application and release of pressure, 4 – third, 5 – the fourth one

Fig. 2. Temperature dependences for electrical resistance of ZnAs_2 (without pressure effect in the original state) processed by pressure, GPa: 1 – 22; 2 – 27.5; 3 – 31.5; 4 – 35, 5 – 40; 6 – 44; 7 – 45.5

Fig. 3. Temperature dependences for electrical resistance of ZnAs_2 (pretreated by pressure in the original state) processed by pressure, GPa: 1 – 22, 2 – 27.5; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 44; 6 – 45.5; 7 – 47

Fig. 4. Baric dependences of activation energy (α) and coefficient R_0 (β)

PACS: 02.10.De, 66.30.Ny

С.В. Терехов

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПСЕВДОКВАТЕРНИОНОВ К ОПИСАНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

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

Статья поступила в редакцию 16 января 2006 года

Проведено исследование применения псевдофункций пространственных комплексных переменных (псевдокватернионов) к проблеме описания кинетических процессов. Показано, что гипераналитичность псевдокватернионов приводит к уравнениям, которые аналогичны уравнениям неразрывности или дифференциальным уравнениям сохранения той или иной физической величины. Псевдокватернионная трактовка «работы» термодинамических сил требует введения новых кинетических функций, которые в линейной теории обращаются в нуль за счет соотношений, налагаемых на кинетические коэффициенты. Продемонстрировано существование двух термодинамических функций, отличающихся скалярными частями, которые могут быть использованы в качестве функций, описывающих возможные состояния неравновесной системы.

1. Введение

В середине XIX в. (1843 г.) Гамильтоном была предложена новая алгебра с некоммутативным произведением ее элементов. Произведения мнимых единиц i, j и k этой алгебры имеют вид:

$$i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1; \quad ij = -ji = k; \quad jk = -kj = i; \quad ki = -ik = j.$$

Алгебру Гамильтона попытался применить Максвелл для записи уравнений электромагнетизма, но полученные уравнения не были подтверждены экспериментом. Неудача Максвелла, который использовал кватернионы, а не псевдокватернионы (как это было сделано в работе [1]), на целое столетие отодвинуло использование гиперкомплексного исчисления в физике. Начиная со второй половины XX в. оно вновь появляется в физических журналах и книгах (см., напр., [2–8]), что подчеркивает актуальность данной тематики. В связи с этим возникает необходимость исследовать возможность применения кватернионных (псевдокватернионных) функций для описания кинетических процессов. Одинаковый математический вид уравнения неразрывности для жидкости, уравнений диффузии и теплопроводности указывает на

универсальный характер математического описания, который был выяснен при изучении вопроса о гипераналитичности псевдокватернионных функций [1], что подчеркивает несомненную научную значимость такого исследования.

2. Кватернионы и псевдокватернионы

Кватернион (гиперкомплексное число) получают из комплексного числа путем использования принципа удвоения комплексных единиц. Если дано комплексное число $z = x + iy$, то, полагая $x = x_0 + jx_2$ и $y = x_1 + jx_3$, получим кватернион [9]:

$$q = x_0 + ix_1 + jx_2 + kx_3, \quad (1)$$

где x_0 – числовая (скалярная, действительная), а $ix_1 + jx_2 + kx_3$ – векторная (мнимая, комплексная) части кватерниона. Над кватернионами можно выполнять все арифметические действия. Особый интерес представляет произведение мнимых частей двух разных кватернионов:

$$\begin{aligned} \text{Im } q_1 \text{Im } q_2 = & -(x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3) + (x_2y_3 - x_3y_2)i + \\ & +(x_3y_1 - x_1y_3)j + (x_1y_2 - x_2y_1)k. \end{aligned} \quad (2)$$

Числовая часть этого выражения представляет собой скалярное произведение векторов $\mathbf{X} = (x_1; x_2; x_3)$ и $\mathbf{Y} = (y_1; y_2; y_3)$, т.е. $\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} = x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3$, взятое со знаком минус. Мнимая часть кватерниона (2) представляет собой векторное произведение этих векторов $\mathbf{X} \times \mathbf{Y}$, причем ее модуль $|\mathbf{X} \times \mathbf{Y}| = |\mathbf{X}| |\mathbf{Y}| \sin \varphi$, где φ – угол между данными векторами. Отсюда вытекает иная форма записи кватерниона:

$$q = q_0 + \beta \mathbf{q} \quad (3)$$

(β – мнимая единица, $\beta^2 = -1$; такая форма записи кватерниона называется алгебраической), причем перемножение мнимых частей приведенной гиперкомплексной структуры будет осуществляться с учетом (2) по правилу

$$\beta \mathbf{q}_1 \beta \mathbf{q}_2 = -\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 + \beta [\mathbf{q}_1 \times \mathbf{q}_2]. \quad (4)$$

Если ввести новую комплексную единицу α ($\alpha^2 = -1$), которая коммутирует с комплексной единицей β ($\alpha\beta = \beta\alpha$), и рассмотреть структуры вида

$$q = \alpha q_0 + \beta \mathbf{q}, \quad (5)$$

то получим многообразие псевдокватернионов. Псевдокватернионы отличаются от гиперкомплексных чисел возможностью комплексного сопряжения по двум комплексным единицам α и β . Как было показано в работе [1], физически значимыми являются псевдокватернионы, причем комплексное сопряжение надо проводить по мнимой единице α . Поскольку псевдокватернионы порождают псевдоевклидово пространство, рассмотрим условия гипераналитичности псевдокватернионных функций.

3. Гипераналитичность псевдокватернионных функций

Комплексная функция $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ (функции $u(x, y)$, $v(x, y) \in R(x, y)$, т.е. вещественны) будет аналитической [10,11] (регулярной, голоморфной [12]) в области D , если она удовлетворяет условиям Коши–Римана:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \quad (6)$$

Поддействуем инфинитезимальным комплексным оператором $\diamond = \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}$ («тетра») на комплексную функцию $f(z)$, получим

$$\diamond f(z) = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} + i \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right). \quad (7)$$

В силу условий (6) функция $f(z)$ удовлетворяет уравнению $\diamond f(z) = 0$, следовательно, она аналитическая.

Так как кинетические процессы протекают в реальном евклидовом пространстве-времени, получим условия для псевдокватернионной функции $f(\tau, \mathbf{r}) = \alpha \phi(\tau, \mathbf{r}) + \beta \Psi(\tau, \mathbf{r})$ (t – время, \mathbf{r} – радиус-вектор местоположения, величина $\tau = Ct$, C – скорость света) в некоторой области Γ , аналогичные соотношениям Коши–Римана.

Поддействуем оператором $\diamond = \alpha \frac{\partial}{\partial \tau} + \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ на данную функцию и воспользуемся уравнением $\diamond f = 0$. Тогда получим

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \Psi = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} + \text{grad} \phi = 0, \quad (9)$$

$$\text{rot} \Psi = 0 \quad (10)$$

(операции дивергенции (div), градиента (grad) и ротора (rot) стандартно определены в векторной алгебре [13]). Отметим, что условия регулярности не изменятся, если провести замены $\phi \rightarrow \phi + \frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau}$ и $\Psi \rightarrow \Psi + \text{grad} g(\mathbf{r})$, причем

функции $q(\tau)$ и $g(\mathbf{r})$ должны удовлетворять уравнениям $\frac{\partial^2 q(\tau)}{\partial \tau^2} = 0$ и $\Delta g(\mathbf{r}) = 0$.

Эти уравнения определяют калибровочную инвариантность псевдогиперфункций. Из уравнения (10) следует, что функция $\Psi = \text{grad} \sigma$. Вводя обозначение $\chi = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \phi$ и подставляя функцию $\phi = \chi - \frac{\partial \sigma}{\partial \tau}$ в уравнение (8), получа-

ем $\frac{\partial \chi}{\partial \tau} - \sigma = 0$ (здесь $\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \Delta$ – оператор Даламбера), при этом $\chi(\mathbf{r}, \tau)$ удовлетворяет уравнению $\text{grad} \chi = 0$. Если вещественная функция $\sigma(\mathbf{r}, \tau)$ удовлетворяет уравнению Даламбера $\sigma = 0$, то регулярная гиперфункция определяется однозначно.

4. Псевдогиперфункции и физические законы

Преобразуем (8) к виду

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \left(\phi \frac{\mathbf{V}}{c} \right) = \text{div} \left(\phi \frac{\mathbf{V}}{c} - \boldsymbol{\Psi} \right) \quad (11)$$

или

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{J}_\phi = \sigma_\phi, \quad (12)$$

где введены обозначения: $\mathbf{J}_\phi = \phi \frac{\mathbf{V}}{c}$ – поток величины $\phi(\tau, \mathbf{r})$; $\sigma_\phi = \text{div}(\mathbf{J}_\phi - \boldsymbol{\Psi})$ – производство величины ϕ в области Γ за счет наличия «стоков» и «источников» (см., напр., [14, с. 20]). Если $\sigma_\phi = 0$ и среда несжимаема ($\text{div} \mathbf{V} = 0$), то величина ϕ сохраняется. Таким образом, в общем случае уравнение (12) определяет уравнение баланса величины ϕ , а в частном ($\sigma_\phi = 0$) – дифференциальный закон сохранения скалярной составляющей псевдогиперфункции.

Следующее условие гипераналитичности (9) путем преобразования

$$\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial \tau} + \left(\frac{\mathbf{V}}{c} \text{grad} \right) \boldsymbol{\Psi} = \left(\frac{\mathbf{V}}{c} \text{grad} \right) \boldsymbol{\Psi} - \text{grad} \phi \quad (13)$$

сводится к виду

$$\frac{d \boldsymbol{\Psi}}{d \tau} = \left(\frac{\mathbf{V}}{c} \text{grad} \right) \boldsymbol{\Psi} - \text{grad} \phi. \quad (14)$$

Формула (14) определяет закон изменения векторной функции $\boldsymbol{\Psi}(\tau, \mathbf{r})$, т.е. закон движения величины, описываемой этой функцией. В частности, уравнение (14) в механике соответствует уравнению Ньютона [1]. Из формулы (10) следует, что векторное поле $\boldsymbol{\Psi}$ является потенциальным (безвихревым) [13, с. 172], т.е. $\boldsymbol{\Psi}(\tau, \mathbf{r}) = \text{grad} \xi(\tau, \mathbf{r})$, где $\xi(\tau, \mathbf{r})$ – потенциал векторного поля $\boldsymbol{\Psi}$.

Полученные условия регулярности псевдогиперфункций (8)–(10) применим для исследования кинетических процессов. Законы Фика для диффузии и Фурье для теплопроводности выполняются, если отсутствуют источники, т.е. согласно уравнению (12) векторная часть псевдокватернионной функции $\boldsymbol{\Psi} = \mathbf{J}_\phi$ (\mathbf{J}_ϕ – поток величины ϕ), а согласно уравнению (13) термодинамическая сила, вызывающая поток величины ϕ , $\mathbf{X} = \frac{\partial \mathbf{J}_\phi}{\partial \tau} = -\nabla \phi$. Тогда согласно линейной теории Онсагера $\mathbf{J}_\phi = k \mathbf{X} = -k \nabla \phi$, где k – коэффициент пропорциональности. Если коэффициент k постоянен, то уравнение (10) выполняется

автоматически, а (8) переходит в уравнение типа уравнения теплопроводности или диффузии в зависимости от физического наполнения скалярной части псевдокватерниона. Кроме того, из формул (8) и (9) следует, что скалярная часть псевдокватерниона ϕ удовлетворяет уравнению Даламбера

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau^2} - \Delta \phi = 0, \quad (15)$$

что указывает на возможность появления волн величины ϕ в неравновесных условиях. Следовательно, кинетические процессы могут быть описаны в рамках псевдокватернионного подхода.

5. Диссипативные системы Онсагера и Казимира

Преобразуем общее выражение для внутренней энергии многокомпонентной системы к виду

$$-\frac{U}{\theta} = \frac{PV_x}{\theta} \frac{V}{V_x} - \frac{ST_x}{\theta} \frac{T}{T_x} - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{\theta} N_i \quad (16)$$

(V_x и T_x – соответственно характерные объем и температура системы), который позволяет ввести безразмерные обобщенные скалярные силы ($x_1 = \frac{PV_x}{\theta}$, $x_2 = \frac{T_x}{T}$ и $x_{3i} = -\frac{\mu_i}{\theta}$) и координаты ($q_1 = \frac{V}{V_x}$, $q_2 = -\frac{ST_x}{T_x}$ и $q_{3i} = N_i$). Обобщенные координаты и силы термодинамической системы являются проекциями вектора состояния и вектора сил. Тогда формула (16), переписанная в виде

$$-\frac{U}{\theta} = x_1 q_1 + x_2 q_2 + \sum_{i=1}^m x_{3i} q_{3i}, \quad (17)$$

определяет «работу» термодинамических сил при статическом положении системы в термодинамическом пространстве.

Динамическое положение системы в термодинамическом гиперпространстве найдем следующим образом. Введем в рассмотрение псевдокватернион обобщенных координат $N_i(\tau, \mathbf{r}) = \alpha q_i(\tau, \mathbf{r}) + \beta \mathbf{J}_i(\tau, \mathbf{r})$ (здесь $q_i(\tau, \mathbf{r})$ – обобщенные термодинамические координаты, $\mathbf{J}_i(\tau, \mathbf{r})$ – поток величины $q_i(\tau, \mathbf{r})$), а силы определим псевдогиперфункцией $Q_i(\tau, \mathbf{r}) = \alpha x_i(\tau, \mathbf{r}) + \beta \mathbf{X}_i(\tau, \mathbf{r})$ (здесь $x_i(\tau, \mathbf{r})$ – скалярные составляющие силы, а $\mathbf{X}_i(\tau, \mathbf{r})$ – обобщенные векторные термодинамические силы). Тогда динамическое состояние системы может быть определено либо функцией $F_1 = \sum_i Q_i N_i^{+\alpha}$, либо $F_2 = \sum_i Q_i N_i$, которые задают положение в термодинамическом гиперпространстве двух различных диссипативных систем:

а) *диссипативная система Онсагера*. В этом случае функция состояния неравновесной системы имеет вид

$$F_1 = \sum_i Q_i N_i^{+\alpha} = \sum_i (x_i q_i - \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i + \alpha \beta (x_i \mathbf{J}_i - q_i \mathbf{X}_i) + \beta [\mathbf{X}_i \times \mathbf{J}_i]) = \\ = -\frac{U}{\theta} - \Phi + \alpha \beta \mathbf{W} + \beta \mathbf{M}, \quad (18)$$

здесь $\frac{U}{\theta} = -\sum_i x_i q_i$ – функция состояния; $\Phi = \sum_i \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ – диссипативная функция, определяющая производство энтропии [15]; $\mathbf{W} = \sum_i (x_i \mathbf{J}_i - q_i \mathbf{X}_i)$ – векторная функция движения; $\mathbf{M} = \sum_i [\mathbf{X}_i \times \mathbf{J}_i]$ – векторная функция перемешивания. В линейном приближении обобщенные силы и потоки обобщенных координат связаны с соответствующими величинами соотношениями

$$q_i = \sum_j L_{ij} x_j \quad \text{и} \quad \mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (19)$$

Данные равенства определяют линейную теорию Онсагера и приводят к тому, что в случае коллинеарности термодинамических сил векторная функция перемешивания обращается в нуль, а векторная функция движения приводится к виду

$$\mathbf{W} = \sum_{i,j} (L_{ij} - L_{ji}) x_i \mathbf{X}_j. \quad (20)$$

При выполнении условий симметричности кинетических коэффициентов $L_{ij} = L_{ji}$ (соотношения взаимности Онсагера) функция \mathbf{W} обращается в нуль. Таким образом, при указанных ограничениях динамическое состояние термодинамической системы описывается скалярной функцией $F_1 = -\frac{U}{\theta} - \Phi$ или термодинамической функцией $F = U + \Phi\theta$, которую назовем функцией состояния Онсагера;

б) *диссипативная система Казимира*. Если состояние системы задается функцией

$$F_2 = \sum_i Q_i N_i = \sum_i (-x_i q_i - \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i + \alpha \beta (x_i \mathbf{J}_i + q_i \mathbf{X}_i) + \beta [\mathbf{X}_i \times \mathbf{J}_i]) = \\ = \frac{U}{\theta} - \Phi + \alpha \beta \mathbf{W} + \beta \mathbf{M}, \quad (21)$$

то в линейном приближении (19) состояние системы будет описываться скалярной функцией $F_2 = \frac{U}{\theta} - \Phi$ или термодинамической функцией $F = U - \Phi\theta$ (назовем функцией состояния Казимира) при выполнении условий Казимира $L_{ij} = -L_{ji}$.

Объединяя два случая, можно утверждать, что динамическое состояние диссипативной системы можно описывать неравновесной термодинамической функцией $F = U \pm \Phi\theta$ (знак «+» соответствует системам Онсагера, а знак «-» – системам Казимира). Отметим также, что для изотропной системы потоки определяются только силами их природы согласно теореме Кюри (см., напр., [15, с. 131]), т.е. выполняется равенство $L_{ij} = L_j \delta_{ij}$. Анизотропная система будет описываться той же функцией F , если векторные функции движения \mathbf{W} и перемешивания \mathbf{M} равны нулю. Отсюда следует, что изотропная и анизотропная диссипативные системы могут находиться в одном и том же состоянии, если $\mathbf{W} = 0$ и $\mathbf{M} = 0$. Следовательно, необратимые процессы в системе Онсагера повышают энергию системы за счет диссипативной составляющей $\Phi\theta$. В связи с этим протекающие эволюционные процессы стремятся понизить энергию термодинамической системы до внутренней энергии за счет производства энтропии, в результате чего диссипативная функция стремится к нулю. Рассеивание энергии в системе Казимира понижает энергию системы. Таким образом, возможно возникновение таких устойчивых структур, когда функция рассеивания энергии $\Phi\theta$ совпадает с внутренней энергией системы.

6. Выводы

Продемонстрирована возможность применения теории кватернионов к исследованию кинетических процессов. Регулярность псевдогиперфункций с векторной частью вида $\Psi = \int \frac{\mathbf{J}_\phi}{k} dt$ приводит к кинетическим уравнениям, описывающим диффузию по Фику и теплопроводность по Фурье. В случае линейной связи между обобщенными термодинамическими координатами и силами можно классифицировать два вида диссипативных систем (Онсагера и Казимира), которые отличаются условиями симметрии кинетических коэффициентов и возникновением в случае систем Казимира необратимых структур, обладающих энергией меньшей, чем в исходном состоянии.

1. С.В. Терехов, Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки № 2, 287 (2002).
2. Е.А. Ермолаев, ДАН БССР **23**, 804 (1979).
3. J. Souček, J. Phys. **A14**, 1629 (1981).
4. Д.А. Лейтес, Теоретическая и математическая физика **58**, 229 (1984).
5. F.H.J. Cornish, J. Phys. **A18**, 2191 (1984).
6. I. Abonyi, J.F. Bito, J.K. Tar, J. Phys. **A24**, 3245 (1991).
7. J.D. Morgan, J. Phys. **A35**, 3317 (2002).
8. С.Н. Кирпичников, В.С. Новоселов, Математические аспекты кинематики твердого тела, ЛГУ, Ленинград (1986).
9. И.Л. Кантор, А.С. Солодовников, Гиперкомплексные числа, Наука, Москва (1973).

10. *И.Г. Араманович, Г.Л. Луиц, Л.Э. Эльсгольц*, Функции комплексного переменного. Операционное исчисление. Теория устойчивости, Наука, Москва (1968).
11. *Е. Титчмари*, Теория функций, Наука, Москва (1980).
12. *В.И. Смирнов*, Курс высшей математики, Т. 3, ч. 2, Наука, Москва (1974).
13. *А.И. Борисенко, И.Е. Тарапов*, Векторный анализ и начала тензорного исчисления, Вища школа, Харьков (1986).
14. *К.П. Гуров*, Феноменологическая термодинамика необратимых процессов, Наука, Москва (1978).
15. *И. Дьярмати*, Неравновесная термодинамика, Мир, Москва (1974).

S.V. Terekhov

ON A POSSIBILITY OF APPLICATION OF PSEUDOQUATERNIONS TO THE DESCRIPTION OF KINETIC PROCESSES

Research of the application of pseudofunctions of spatial complex variables (pseudoquaternions) to the problem of description of kinetic processes has been conducted. It is shown that the hyperanalytical quality of pseudoquaternions results in equations similar to the continuity equations or differential conservation for one or another physical quantity. The pseudoquaternion interpretation of the «work» of thermodynamic forces requires the introduction of new kinetic functions. In the linear theory these functions go to zero due to the correlations imposed on kinetic coefficients. The existence of two thermodynamic functions differing in scalar parts, which can be used as the functions of the state of the nonequilibrium system, is shown.

PACS: 74.50.+r, 85.30.Hi, 75.47.Lx

Ю.М. Николаенко¹, М.А. Белоголовский¹, Ю.В. Медведев¹, Н.И. Мезин¹,
А.Е. Пигур¹, Ю.Ф. Ревенко¹, В.М. Свистунов², Н.Ю. Старостюк¹

ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
e-mail: nik@kinetic.ac.donetsk.ua

²Харьковский национальный технический университет
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 10 марта 2006 года

Изучена эволюция туннельных характеристик точечных контактов, образованных стальной иглой с поверхностью поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), в зависимости от степени механической деформации материала в области контакта. Установлено наличие тонкого диэлектрического слоя на поверхности манганита. Зависимость проводимости контакта σ от силы F прижима иглы в режиме упругой деформации поверхностного слоя толщиной d описывается показательной функцией вида $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$. Диапазон наблюдаемых изменений $\sigma(V)$ превышает шесть порядков. Вид зависимости симметричной части дифференциальной проводимости от напряжения смещения имеет степенной вид $\sigma(V) - \sigma(0) \sim V^k$, причем показатель степени резко меняется с ростом F при переходе от упругой деформации к разрушению диэлектрического слоя. Характеристики более глубокого приповерхностного слоя LSMO, обусловленного наличием мелкомасштабной сепарации ферромагнитной и неферромагнитной фаз, соответствуют значению $k = 4/3$, которое возникает при туннелировании через потенциальный барьер с промежуточным состоянием (модель Глазмана–Матвеева). При этом низкое удельное сопротивление $\rho < 10 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ достигается только в объеме образца.

До настоящего времени для создания изолятора в туннельных структурах типа металл–диэлектрик–металл обычно используется алюминий, обладающий высокой электропроводностью и образующий на своей поверхности тонкий слой диэлектрического окисла Al_2O_3 . Нами обнаружено, что контакт металлической иглы с поверхностью поликристаллического образца LSMO также проявляет типичные туннельные свойства. Это, в частности, означает, что на поверхности LSMO присутствует некий диэлектрический слой, природа которого может быть связана не с процессом окисления исходного материала, а, скорее, с дефицитом кислорода в этой области [1–3]. Выяснение

данного обстоятельства представляет значительный научный интерес, поскольку затрагивает как основной механизм электропроводности твердых растворов на основе манганита, так и многочисленные следствия, вытекающие из модели двойного обменного электронного взаимодействия.

Возможность образования тонкого слоя изолятора на поверхности твердых растворов на основе манганита была обоснована теоретически в работе [4] как следствие геометрического фактора. Авторы [4] заметили, что для атомов поверхностного слоя двойной обмен $\text{Mn}^{+3}-\text{O}-\text{Mn}^{+4}$ оказывается по крайней мере в два раза ослабленным из-за отсутствия соседних атомов Mn за поверхностью. При ослаблении обменного взаимодействия возникает слой окиси марганца с неферромагнитным и диэлектрическим состояниями, в то время как в объеме кристалла реализуется ферромагнитное состояние, характеризующееся высокой электропроводностью. Вторая особенность двойного обмена – это его локальность и возможность реализации взаимодействия по одному из нескольких кристаллографических направлений, причем отсутствие атома кислорода на соответствующей позиции делает такое взаимодействие невозможным [5,6].

Отметим в этой связи работу [3], в которой была изучена зависимость удельного сопротивления манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от кислородного индекса. Оказалось, что удельное сопротивление увеличивается на 5–7 порядков при изменении δ от 0 до 0.15. Обратим внимание также на то, что величина удельного сопротивления макроскопического образца зависит не только от среднего значения индекса δ , но и от локального распределения кислорода. В работах [2,7] описано явление долговременной релаксации электрического сопротивления, вызванное локальной диффузией анионов кислорода внутри образца под действием неоднородных механических напряжений. В ряде публикаций отмечалось нарушение кислородной стехиометрии на поверхности материала, которое проявлялось в виде АФМ-фазы. В работе [1] было обнаружено явление ухода атомов кислорода с части поверхности твердого раствора манганита, имеющей контакт с металлической пленкой. Поэтому изучение электрических свойств поверхности и прилегающих к ней слоев представляет фундаментальный интерес и имеет прикладное значение в плане развития методов диагностики электрических свойств поверхности.

В настоящей работе метод контактной спектроскопии дополнен исследованием влияния силы прижима F металлической иглы на туннельные характеристики гетероструктуры. Помимо обычных измерений проводимости на постоянном и переменном токе как функции постоянного напряжения смещения, мы впервые количественно контролировали величину усилия F , что позволило нам установить неоднородную структуру приповерхностной области образца.

Методика приготовления и характеристика образца

Порошок для изготовления манганитовых образцов был получен по нитратной технологии. Стехиометрическое количество окислов La_2O_3 , SrO и

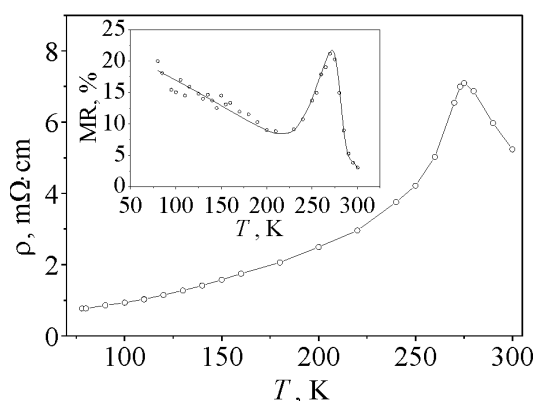


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллического образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и (на вставке) отрицательного магнетосопротивления $\text{MR} = (R(0) - R(H))/R(0)$ при $H = 10 \text{ kOe}$

пик с максимумом при температуре $T_c = 275 \text{ K}$. Это точка так называемого фазового перехода металл–диэлектрик. Отметим, что образец обладает довольно высокой электропроводностью и его удельная проводимость во всем диапазоне температур превышает пороговое значение $\sigma_{\min} = 100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, которое отвечает моттовскому критерию металла [8]. Максимальная величина обычного магниторезистивного эффекта немного превышает 20%. Примерно такой же величины достигает и низкополевая составляющая MR при $T = 80 \text{ K}$. Наличие низкополевого MR может свидетельствовать о существовании внутренней структуры кристаллитов с масштабом 50–100 nm [9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты исследований точечных контактов между стальной иглой и поверхностью поликристаллического образца LSMO в зависимости от силы прижима. Отношение V/I имеет размерность электрического сопротивления и характеризует величину постоянного тока,

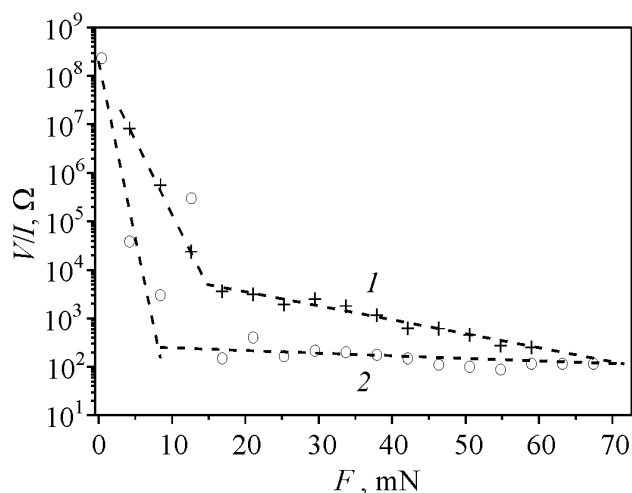


Рис. 2. Зависимость величины V/I при $V = 0.5 \text{ V}$ от силы прижима металлической иглы к поверхности образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

MnO растворяли в азотной кислоте и подвергали выпариванию и высушиванию, после чего продукт выпаривания прокаливали при температуре 900°C в течение часа и перемалывали. Образец цилиндрической формы высотой 3.4 mm и диаметром 10.15 mm получали путем предварительного компактирования порошка под давлением и последующего отжига на воздухе в течение 10 h при температуре 1100°C , а затем 10 h – при температуре 1200°C .

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления LSMO (рис. 1) имеет характерный

протекающего через туннельный контакт при заданном постоянном напряжении на контакте $V_0 = 0.5$ В. Как видно из рис. 2, диапазон изменения V/I составляет много порядков, примерно от 100Ω до сотен мегаом. Отметим, что зависимость $V/I(F)$ не всегда оказывается монотонной, тем не менее имеет место общая тенденция – полученные кривые, перестроенные в логарифмическом масштабе, представляют собой два линейных участка с разным наклоном (рис. 2, кривая 1).

Типичные зависимости дифференциальной проводимости на переменном токе $\sigma_{ac} = dI/dV$ от постоянного напряжения на контакте представлены на

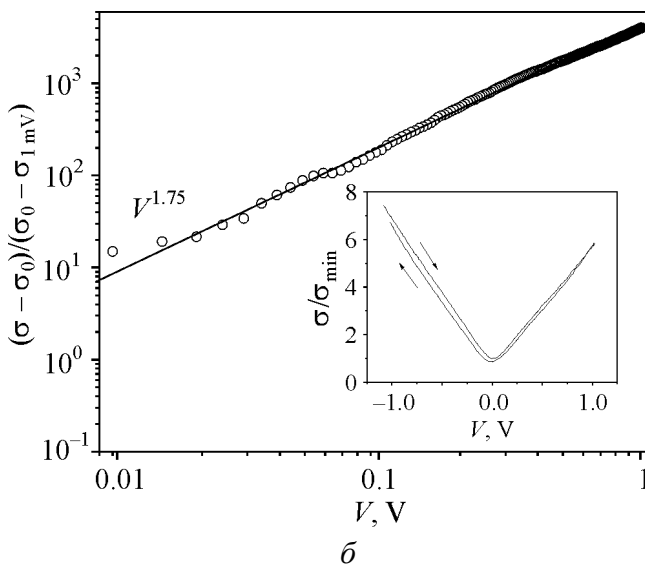
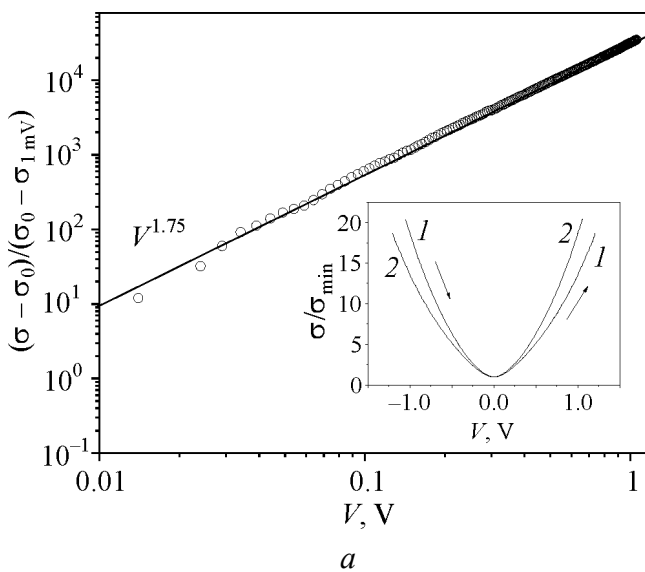


Рис. 3. Зависимость нормированной дифференциальной проводимости на переменном токе от постоянного напряжения смещения для двух реализаций точечных туннельных структур металл– $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

вставках рис. 3,а и б для двух реализаций точечного контакта. Измерения выполнены в режиме заданного напряжения, которое модулировалось сигналом постоянной амплитуды и частоты $f = 1$ kHz. Для зависимостей σ_{ac} сила прижима иглы была выбрана такой, чтобы величина V/I соответствовала примерно середине первого (рис. 3,а) и второго (рис. 3,б) линейных участков $V/I(F)$ на рис. 2. Зависимости $\sigma_{ac}(V)$ практически не имели гистерезиса при сканировании напряжения от $(-V)$ до $(+V)$, и наоборот. В то же время зависимость на рис. 3,а не является симметричной по отношению к изменению знака V . Эту асимметрию демонстрирует кривая 2 на вставке рис. 3,а.

Согласно общепринятым представлениям о свойствах туннельных структур [10] зависимость четного по напряжению вклада $\sigma_+(V) = [\sigma(V) + \sigma(-V)]/2$ в дифференциальную проводимость $\sigma(V) = dI(V)/dV$ оп-

ределяется барьерными характеристиками и процессами неупругого рассеяния туннелирующего электрона на возбуждениях в барьере и вблизи него.

Выяснить характер туннелирования в данной системе можно, сравнивая наблюдаемую кривую $\sigma_+(V)$ с теоретическими зависимостями вида $\sigma_+(V) \sim V^k$, где показатель степени k несет важную информацию об электронном транспорте через барьер. Для анализа экспериментальных результатов удобно использовать зависимость $\sigma(V) - \sigma(0)$, построенную в двойном логарифмическом масштабе. Степенная зависимость при этом становится линейной, а наклон наглядно демонстрирует величину k .

Такой масштаб использован для зависимостей, приведенных в основном поле рис. 3, а и б. Они хорошо описываются степенным законом, а показатель степени k ступенчато изменяется от 1.75 до 1.33 при переходе от первого линейного участка зависимости на рис. 2 ко второму, т.е. от режима «слабого» прижима к «сильному». Величина $k = 1.75$ является наиболее близкой к $k = 2$, которую дает модель туннелирования в структуре металл–диэлектрик–металл через высокий прямоугольный барьер. Интересно, что сравнительные измерения $\sigma_+(V)$ на контакте, образованном нашей стальной иглой и образцом из электролитического алюминия (рис. 4), дали то же значение $k = 1.75$. Сходство полученных зависимостей свидетельствует о том, что на поверхности поликристаллического образца LSMO имеется потенциальный барьер, образованный диэлектриком. Если барьер связан не с диэлектриком, а обусловлен перетеканием зарядов, как при образовании p – n –перехода в легированных полупроводниках или барьера Шоттки, то его высота должна зависеть от напряжения смещения. При этом I – V –характеристика должна быть существенно асимметрична для положительной и отрицательной ветвей. Наблюдаемая асимметрия зависимости на вставке рис. 3, а для

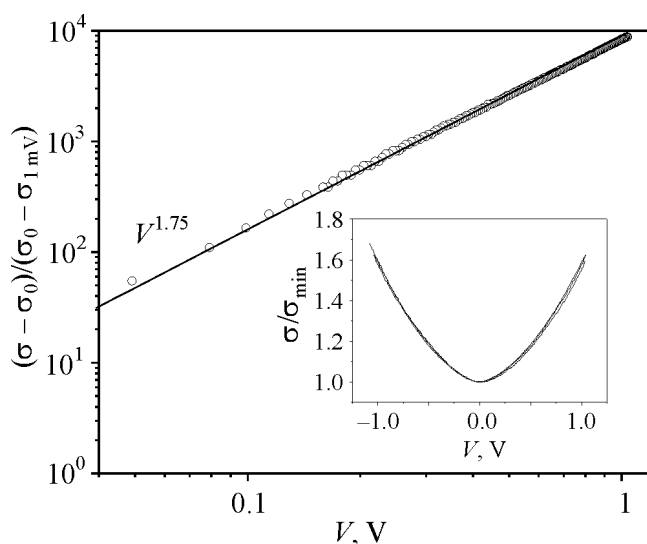


Рис. 4. Нормированная дифференциальная проводимость, измеренная на переменном токе, для контакта стальной иглы с алюминиевым образцом

относительно малой силы прижима иглы к поверхности $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ может быть связана с конечными размерами электронных зон и спецификой туннелирования в магнитные материалы [11,12]. С другой стороны, этот факт может быть просто следствием асимметрии туннельного барьера. Зависимость $\sigma_+(V)$ для туннельного контакта иглы с алюминиевым образцом, как и положено, полностью симметрична (вставка на рис. 4). На за-

висимости $V/I(F)$, приведенной на рис. 2, сила прижима соответствует примерно середине первого линейного участка, который, видимо, является следствием чисто упругой деформации диэлектрического слоя. При этом наблюдаемая зависимость должна определяться изменениями проводимости от толщины диэлектрического слоя $d = d(F)$: $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$, где $\alpha = \text{const}$ [10].

Окончание первого участка с ростом силы прижима обусловлено, по нашему мнению, началом неупругой деформации и разрушением диэлектрического слоя. Наличие второго линейного участка на рис. 2 свидетельствует об особенностях более глубокого приповерхностного слоя образца LSMO. Основанием для такого заключения являются результаты дополнительных экспериментов по исследованию зависимости $V/I(F)$ на образцах из металлического алюминия и марганца. В случае Al разрушение диэлектрического слоя Al_2O_3 возникает при силе прижима около 30 mN. Если использовать значение нагрузки, соответствующее пределу прочности сапфира $P = 3 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ [13], то можно очень грубо оценить площадь контакта нашей иглы с образцом. Она имеет разумную величину $S = 1 \text{ } \mu\text{m}^2$. В случае металлического Mn разрушение диэлектрического слоя происходит при величине $F = 10\text{--}30 \text{ mN}$. При больших нагрузках игольчатый зонд образует омический контакт как с поверхностью металлического Mn, так и Al. Поэтому не удивительно, что туннельные характеристики в случае большой силы прижима к поверхности LSMO меняются. Однако в отличие от предыдущих материалов контакт остается неомическим. Такое поведение можно объяснить особенностью электронного транспорта в приповерхностном слое манганита. Дело в том, что показатель степени $k = 4/3$ на рис. 4 соответствует теоретической модели Глазмана и Матвеева [14] для гетероструктур металл–диэлектрик–металл, в которых транспорт электронов осуществляется путем упругого подбарьерного туннелирования через локализованные металлические состояния внутри барьера. Кроме того, что контакт остается туннельным, величина его проводимости оказывается намного меньше, чем следовало бы ожидать, исходя из большого значения σ в объеме образца. По нашему мнению, это отражает факт кислородного дефицита в приповерхностном слое LSMO и, как следствие, наличие мелкомасштабной сепарации ферромагнитной и неферромагнитной фаз с преобладанием последней. Данное обстоятельство, в свою очередь, естественным образом объясняет наличие асимметрии потенциального барьера на поверхности LSMO, которая проявляется в асимметрии зависимости $\sigma_+(V)$ на рис. 3,а.

Выводы

Экспериментально обнаружена электрически неоднородная структура приповерхностной области поликристаллического образца LSMO. Выявлено присутствие тонкого диэлектрического слоя непосредственно на поверхности материала. В более глубоких, прилегающих к поверхности слоях наблюдается мелкомасштабная сепарация ферромагнитной и неферромагнитной фаз с пре-

обладанием последней. Высокая электропроводность, соответствующая ферромагнитной фазе, достигается только в объемных слоях кристаллитов.

1. A. Plecenik, K. Frohlich, J.P. Espinos, J.P. Holgado, A. Halabica, M. Pribco, A. Gilabert, Appl. Phys. Lett. **81**, 859861 (2002).
2. Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur, N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova, Phys. Status Solidi **C1**, 3614 (2004).
3. Ю.М. Байков, Е.И. Нукулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
4. J.W. Freeland, K.E. Gray, L. Ozyuzer, P. Berhuis, E. Badica, J. Kavich, H. Zheng, J.F. Mitchell, Nature Materials **4**, 62 (2005).
5. Е.Л. Нагаев, УФН **116**, 833 (1996).
6. В.М. Loktev, Yu.G. Pogorelov, ФНТ **26**, 231 (2000).
7. Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, Yu.M. Nikolaenko, A.E. Pigur, N.V. Shishkova, V.M. Ishchuk, I.N. Chukanova, Acta Phys. Pol. **106**, 853 (2004).
8. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Р. Шимчак, С.И. Левандовский, ЖЭТФ **128**, 150 (2005).
9. A. Gupta, I.Z. Sun, JMMM **200**, 24 (1999).
10. Э.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1987).
11. А.И. Хачатуров, Письма в ЖЭТФ **82**, 728 (2005).
12. А.И. Хачатуров, ФНТ **31**, 109 (2005).
13. Е.Р. Добровинская, Л.А. Литвинов, В.В. Пищик, Монокристаллы корунда, Наукова думка, Киев (1994).
14. Л.И. Глазман, К.А. Матвеев, ЖЭТФ **94**, 332 (1988).

Yu.M. Nikolaenko, M.A. Belogolovskii, Yu.V. Medvedev, N.I. Mezin, A.Ye. Pigur, Yu.F. Revenko, V.M. Svistunov, N.Yu. Starostyuk

TUNNELING SPECTROSCOPY OF THE POLYCRYSTALLINE La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ SURFACE

An influence of mechanical deformation of material on the tunneling characteristics of point contacts that were formed by a steel needle and surface of the polycrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) sample is studied. The presence of a thin dielectric layer on the manganite surface is revealed. The dependence of contact conductance versus the pressing force F in the elastic deformation regime of the surface layer with a thickness d is described by the exponent $\sigma \sim \exp(-\alpha d)$. The range of the observed variations of $\sigma(V)$ exceeds six orders of the magnitude. The dependence of the symmetrical part of the differential conductance on the voltage is a power function $\sigma(V) - \sigma(0) \sim V^k$. The power index sharply changes with increasing F within a crossover from the elastic deformation to the destruction of the dielectric layer. Properties of the deeper layer of LSMO surface due to the presence of a small-scale separation of ferromagnetic and antiferromagnetic phases correspond to the value of $k = 4/3$, that appears in tunneling across the potential barrier with an intermediate state (the Glazman–Matveev model). A small specific resistance $\rho < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ is approached only in the sample bulk.

Fig. 1. Temperature dependences of the specific resistance of the polycrystalline sample of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (the insert) of the negative magnetoresistance $\text{MR} = (R(0) - R(H))/R(0)$ at $H = 10$ kOe

Fig. 2. The dependence of the ratio V/I at $V = 0.5$ V on the force of the pressing of the metallic needle to the surface of the sample of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Fig. 3. The dependence of the normalized ac differential conductance on the contact voltage for two point-contact structures metal- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Fig. 4. Normalized ac differential conductance for the steel-needle contact with aluminum sample

PACS: 78.68.+m

В.В. Свиридов^{1,2}, Н.А. Радкевич^{1,2}, И.В. Жихарев^{1,2}

СКАНИРУЮЩИЙ ЭЛЛИПСОМЕТР НА БАЗЕ ГОНИОМЕТРА С АВТОКОЛЛИМАЦИОННОЙ ТРУБОЙ

¹Луганский национальный педагогический университет им. Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

²Филиал Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины
при Луганском национальном педагогическом университете имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2005 года

Скомпонован сканирующий эллипсометр на базе гониометра с автоколлимационной трубой. Эллипсометр апробирован при измерениях оптических параметров стандартного образца из кварца КУ-1. Получено удовлетворительное соответствие результатов эксперимента по брестеровскому отражению с результатами эллипсометрических измерений и с установленными стандартами по показателям преломления и поглощения для объемного образца. Установлено, что при прочих равных условиях примененное аппаратное решение дает возможность осуществлять измерения оптических параметров поверхности образца с точностью до двух-трех единиц четвертого знака. Показана возможность проведения исследований приповерхностных слоев образцов со сложными поверхностями.

Существует большое количество экспериментальных методик для исследования характеристик приповерхностных слоев различных объектов, которые формируются искусственно или вследствие воздействия окружающей среды [1–8]. Прежде всего это методы сканирующей эллипсометрии и сканирующей оптической ближнепольной микроскопии [9]. Источники погрешностей эллипсометрических измерений хорошо изучены [1,10]. В данной статье предлагается способ минимизации ошибок, вызванных неточным заданием угла падения. Введение в конструкцию эллипсометра третьего плеча, которым является штатная автоколлимационная труба гониометра, решает эту задачу.

Конструкция эллипсометра и ее особенности

Оптическая схема сканирующего эллипсометра, собранного нами [11] по схеме PSCA, представлена на рис. 1.

Блок образца (рис. 2) снабжен прецизионными подвижками, которые имеют необходимые направления. Эти подвижки используются для коррекции

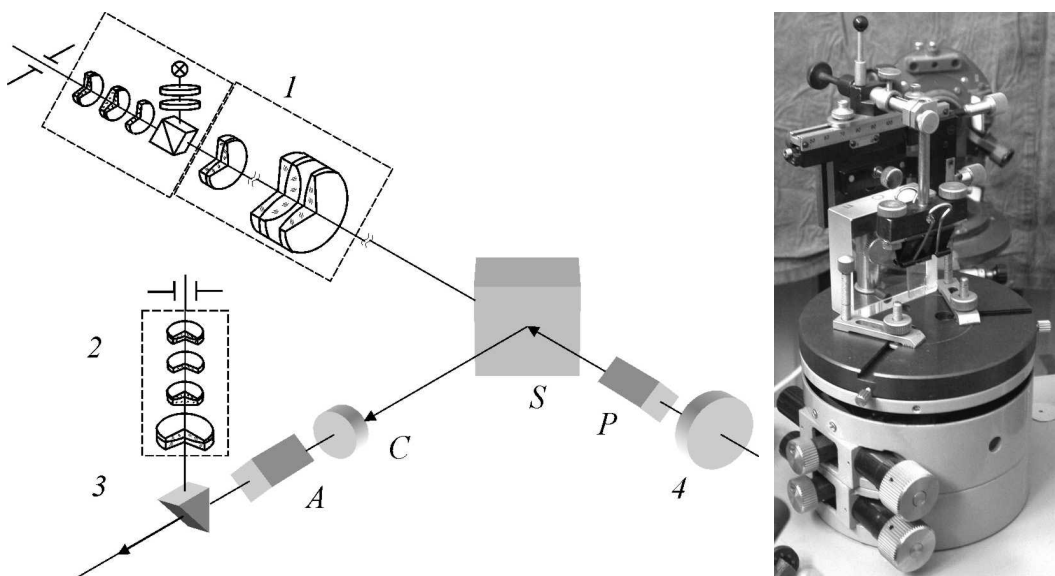


Рис. 1. Оптическая схема сканирующего эллипсометра: 1 – автоколлимационная труба с окуляр-кубом; 2 – вспомогательная труба с измерительным окуляром Гюйгенса; 3 – призма полного внутреннего отражения; 4 – выходное зеркало лазера; А – анализатор; С – компенсатор; S – поверхность образца; P – поляризатор

Рис. 2. Функциональный блок

отражающей плоскости образца относительно зондирующего луча после очередного акта сканирования. Узел сканирования представляет собой стандартный двухкоординатный препаратоводитель с ценой деления нониуса $1 \cdot 10^{-4}$ м. Он обеспечивает сканирование по исследуемому участку образца вдоль соответствующей координаты.

Плеcho поляризатора состоит из двух независимых блоков. Первый блок – это поляризатор, который представляет собой одинарную поляризационную призму Франка–Риттера квадратной апертуры (сторона $7 \cdot 10^{-3}$ м). Данная призма имеет симметричное поле поляризации около $4.8869 \cdot 10^{-1}$ rad. Поляризатор вмонтирован в угломерное устройство с ценой деления нониуса $1.4544 \cdot 10^{-4}$ rad. Второй блок – это источник зондирующего излучения. В качестве такого источника применен гелий-неоновый лазер с полуконфокальным резонатором (TEM₀₀, длина волны излучения $6.328 \cdot 10^{-7}$ м, номинальная мощность $1 \cdot 10^{-3}$ W, расхожимость луча $1.85 \cdot 10^{-3}$ rad). Длина плеча поляризатора такова, что диаметр пучка на образце не более $8 \cdot 10^{-4}$ м. Все элементы плеча поляризатора имеют прецизионные подвижки.

Плеcho анализатора состоит из четырех блоков, жестко закрепленных в своих оправках на единой плите. Первый блок – компенсатор, представляющий собой стандартную конструкцию, которая имеет поворотную кальцитовую пластину. Последняя, как известно, применяется тогда, когда разность хода необходимо согласовывать с длиной волны зондирующего света. Цена деления нониуса компенсатора составляет 1.7453 rad. Компенсатор вмонти-

рован в угломерное устройство с ценой деления нониуса $1.4544 \cdot 10^{-4}$ rad. Второй блок – анализатор, который представляет собой одинарную призму Франка–Риттера с теми же характеристиками, что и поляризатор. Третий блок – вспомогательная труба, снабженная измерительным окуляром Гюйгенса. Ее призма полного внутреннего отражения после очередного наведения выводится из оптического канала собственной подвижкой. Вспомогательная труба обеспечивает визуальную коррекцию оптической оси плеча анализатора относительно отраженного луча. Четвертый блок – блок детектора (на рис. 1 не показан), в качестве которого применен кремниевый фотодиод с диаметром чувствительной области $1.94 \cdot 10^{-2}$ m и интегральной чувствительностью $4.7 \cdot 10^{-4}$ A/lm.

Особенности юстировки эллипсометра

На этапе измерений после каждого акта сканирования всегда требуется промежуточная юстировка. Это необходимо ввиду неизбежного нарушения положения образца относительно зондирующего луча. Нарушение возникает из-за погрешностей изготовления и сборки деталей направляющих узла сканирования.

В [10] подробно описаны методы юстировки лабораторных эллипсометров. Этап механической юстировки, который заключается в правильной установке источника света, соосности плеч поляризатора и анализатора, а также отражающей поверхности образца, выполняется с помощью двух разнесенных коаксиально установленных ирисовых диафрагм с переменной апертурой. Параллельность пучка света оптических осей плеч поляризатора и анализатора определяют по гашению пучка, который прошел через уменьшаемые отверстия диафрагм. В отдельных случаях используют окуляр Гаусса. Так же поступают, если необходима юстировка промышленного эллипсометра.

По нашему мнению, методика юстировки с помощью диафрагм является трудоемкой и неоднозначной. Особенно это проявляется, когда для каждой точки исследуемой поверхности образца применяется многоугольная методика решения обратной задачи эллипсометрии.

Известно, что автоколлимационная труба с окуляр-кубом предназначена для точных угловых измерений, для выверки параллельности оптических деталей, контроля параллельности перемещений и т.д. Ее применение является удобным, эффективным и динамичным. При этом достигается предельная точность. Авторы настоящей статьи опробовали автоколлимационный метод юстировки сканирующего эллипсометра на всех этапах его работы. Тем самым решена задача контроля угла и плоскости падения настолько, насколько это позволяют технические данные примененного гониометра с автоколлимационной трубой. Например, гониометр Г5М имеет предел допускаемой погрешности при измерении угла одним приемом $\pm 2.4241 \cdot 10^{-5}$ rad при цене деления нониуса $4.8481 \cdot 10^{-6}$ rad.

Особенностью юстировки предложенной конструкции эллипсометра является эффективное использование автоколлимационной трубы гониометра и вспомогательной трубы.

Юстировка сводится к поочередному совмещению изображения окулярной сетки с проекционной сеткой окуляр-куба после ее отражения от оптических граней поляризатора и выходного зеркала лазера. В результате однозначно достигается параллельность оптических осей развернутых плеч поляризатора и автоколлимационной трубы. Показания, которые при этом фиксирует отсчетное устройство гониометра, принимаются за начальный отсчет для угла падения.

После этого проводится юстировка плеча анализатора. Она выполняется в два этапа. На первом используется плоскопараллельная пластина, которой комплектуется гониометр. Пластина устанавливается на предметный столик гониометра так, что угол падения составляет $7.854 \cdot 10^{-1}$ rad. Второй этап заключается в совмещении оптической оси плеча анализатора с отраженным лучом. Производится это соответствующими механическими подвижками. Факт совмещения фиксируется измерительным окуляром Гюйгенса вспомогательной трубы. Совмещение удается настолько точно, насколько это позволяют технические данные примененного измерительного окуляра. Например, окуляр ИО-8 имеет цену деления $1 \cdot 10^{-4}$ m.

Выбор схемы эллипсометра

В литературе приведено сравнение классических схем эллипсометров – PCSA и PSCA. Авторы [1] отмечают, что схема PSCA обладает преимуществом перед схемой PCSA, «... т.к. обеспечивает компенсацию влияния диагонального элемента (2.2) в матрице Джонса для несовершенств поляризатора». При прочих равных условиях «... обе схемы одинаково чувствительны к различным несовершенствам элементов оптических схем эллипсометра и ошибкам измерения азимутальных углов поляризатора, компенсатора и анализатора». К тому же нами выбрана эта схема, поскольку при замене плеча анализатора блоком детектора можно проводить исследования поверхности образца методом сканирующей ближнепольной микроскопии.

Численный анализ

Были проведены два эксперимента – изучение зависимостей: 1) интенсивности отраженного света от угла падения (закон Брюстера) (рис. 3) и 2) эллипсометрических углов от угла падения (обратная задача эллипсометрии) (рис. 4).

В качестве объекта исследования выбрана пластина из плавленого кварца марки КУ-1, обработанная не хуже 14-го класса и с отклонением 2 интерференционных кольца от плоскости. Отражающая поверхность очищена смесью эфира и спирта.

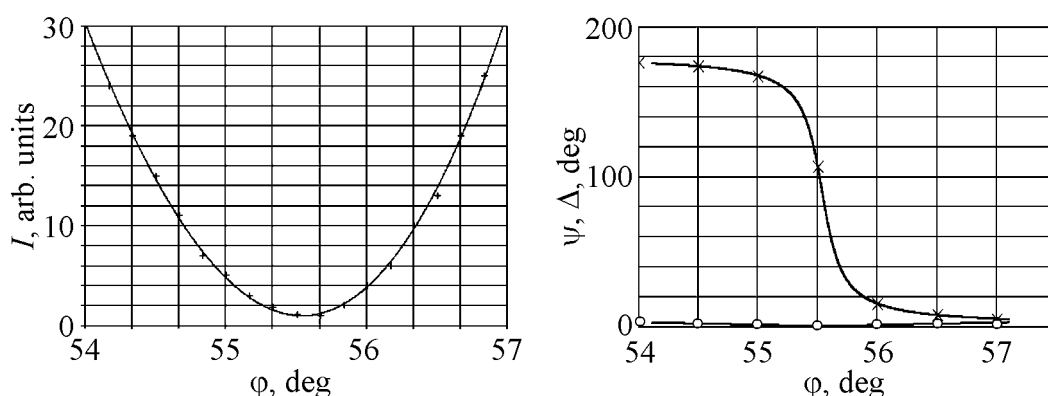


Рис. 3. Экспериментальная зависимость интенсивности отраженного света I от угла падения ϕ . Зондирующий пучок поляризован по кругу; + – эксперимент, — – результат нелинейной регрессии общего вида

Рис. 4. Экспериментальная зависимость эллипсометрических углов ψ (—o—) и Δ (—x—) от угла падения ϕ ; — – результат нелинейной регрессии общего вида

В эксперименте по брюстеровскому отражению определен угол полной поляризации (угол Брюстера) и вычислен показатель преломления материала образца как тангенс этого угла, т.е. $\text{tg}\phi_B = n$. Брюстеровская кривая построена в диапазоне по углу падения от $9.4248 \cdot 10^{-1}$ до $1.0036 \cdot 10^{-0}$ rad с шагом $2.9089 \cdot 10^{-3}$ rad для одной произвольно выбранной точки поверхности образца (рис. 3). Значения угла Брюстера и показателя преломления сведены в таблицу.

Эллипсометрические измерения проведены по многоугловой методике в диапазоне по углу падения от $9.4248 \cdot 10^{-1}$ до $9.9484 \cdot 10^{-1}$ rad с шагом $8.7267 \cdot 10^{-3}$ rad для той же точки поверхности образца, что и в первом эксперименте (рис. 4). Значения главного угла, показателя преломления и показателя поглощения сведены в таблицу.

Таблица

Методы измерения ($\lambda = 6.328 \cdot 10^{-7}$ m)	Угол полной поляризации (угол Брюстера), deg	Главный угол, deg	Показатель преломления	Показатель поглощения
Эксперимент по брюстеровскому отражению	55.5398	—	1.45717	—
Эллипсометрические измерения	—	55.5433	1.45737	0.0067
Установленные стандарты для объемного образца	—	—	1.45702	0.001

На рис. 5 показан фрагмент зависимости эллипсометрического угла ψ от угла падения вблизи главного угла.

Результаты эксперимента по брюстеровскому отражению были сопоставлены с результатами эллипсометрических измерений. Получено удовлетво-

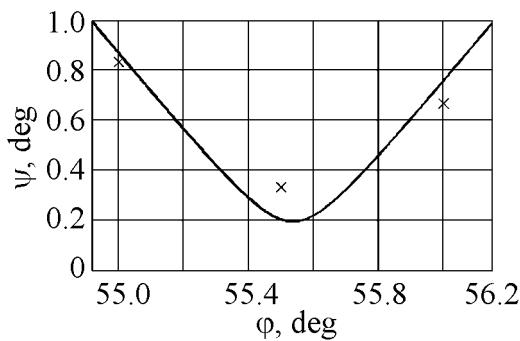


Рис. 5. Экспериментальная зависимость эллипсометрического угла ψ вблизи главного угла от угла падения ϕ

рительное согласие. Угол Брюстера и главный угол различаются на три единицы в третьем знаке, а значения показателя преломления – на две единицы в четвертом знаке. Результаты хорошо согласуются с установленными стандартами по показателям преломления и поглощения для объемного образца [12,13].

Заключение

Таким образом, введение гониометра с автоколлимационной трубкой в схему сканирующего эллипсометра значительно упрощает юстировку прибора и делает операцию наведения однозначной. При использовании многоугловой методики динамичный контроль оптической схемы позволяет устранить основной недостаток сканирующих эллипсометров, который связан с неточным заданием угла и плоскости падения.

Примененное аппаратное решение при прочих равных условиях позволяет осуществлять измерения оптических параметров поверхности образца с точностью до двух-трех единиц четвертого знака.

Описанный действующий сканирующий эллипсометр дает возможность проводить исследования приповерхностных слоев образцов со сложными поверхностями.

1. *R.M.A. Azzam, N.M. Bashara*, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, New York, Oxford (1977).
2. *V. Mitin, V. Kochelap, M. Strasio*, Quantum Heterostructures. Microelectronics and Optoelectronics, University Press, Cambridge (1998).
3. *J. Davies*, The Physics of Low-dimensional Semiconductors, University Press, Cambridge (1998).
4. *H.G. Craighead, A.M. Glass*, Opt. Lett. **6**, 248 (1981).
5. *М.М. Горшков*, Эллипсометрия, Сов. радио, Москва (1974).
6. *А.Л. Звездин, В.А. Котов*, Магнитооптика тонких пленок, Наука, Москва (1988).
7. *S. Garoff, D.A. Weits, T.J. Gramila, C.D. Hanson*, Opt. Lett. **6**, 245 (1981).
8. *A.M. Glass, P.F. Liao, J.G. Bergman, D.H. Olson*, Opt. Lett. **5**, 368 (1980).
9. *О.Н. Гадомский, А.С. Кадочкин*, Оптика и спектроскопия **96**, 646 (2004).
10. *А.В. Ржанов, К.К. Свитаев, А.И. Семенов и др.*, Основы эллипсометрии, Наука, Новосибирск (1979).

11. В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич, И.В. Жихарев, в сб.: Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Науковий потенціал світу 2004», Дніпропетровськ (2004), с. 42–43.
12. Справочник конструктора оптико-механических приборов, В.А. Панов (ред.), Машиностроение, Ленинград (1980).
13. Физические величины. Справочник, И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.), Энергоатомиздат, Москва (1991).

V.V. Sviridov, N.A. Radkevich, I.V. Zhikharev

SCANNING ELLIPSOMETER ON BASIS OF A DIRECTION GAUGE WITH AN AUTOCOLLIMATION TUBE

The scanning ellipsometer is composed on the basis of a direction gauge with an autocollimation tube. The ellipsometer has been tested by measuring optical parameters of a standard sample from quartz KY-1. A satisfactory correspondence of the outcomes of the experiment on Bruster reflection to the results of ellipsometric measurements and to established standards on reflection index and index of absorption for a volumetric sample has been obtained. It has been proved that in other equal conditions the applied hardware solution enables to conduct measurements of optical parameters of a sample surface with the precision of 2–3 units of the fourth character. The possibility of research of near-surface layers of complex samples is demonstrated.

Fig. 1. Optical scheme of scanning ellipsometer: 1 – autocollimation tube with eyepiece-cube; 2 – supplementary tube with the gaging Huygens eyepiece; 3 – reflecting prism; 4 – exit mirror; A – analyzer; C – compensator; S – optical surface; P – polarizer

Fig. 2. Function unit

Fig. 3. Experimental dependence of reflected intensity I on angle of incidence φ . The probing beam polarized on circle; + – experiment, — – result of general non-linear regression

Fig. 4. Experimental dependence of ellipsometrical angles ψ (—○—) and Δ (—×—) on angle of incidence φ ; — – result of general non-linear regression

Fig. 5. Experimental dependence of ellipsometrical angle ψ close to principal angle on angle of incidence φ

PACS: 76.30.v

Н.Н. Кабдин

СИСТЕМА АВТОПОДСТРОЙКИ ЧАСТОТЫ КЛИСТРОНА РАДИОСПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭПР ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2006 года

Приведены описание и схема электрическая принципиальная источника питания отражателя клистрона К-54 с системой автоподстройки частоты (АПЧ). Источник входит в состав супергетеродинного радиоспектрометра для проведения экспериментальных исследований методом ЭПР под давлением. Выходное напряжение источника отрицательное и плавно регулируется в пределах от 40 до 500 В. Коэффициент стабилизации частоты по постоянному току составляет 10^7 . Коэффициент подавления помехи частоты 50 Гц системой АПЧ не менее 1000. Быстродействие системы АПЧ составляет 50 мкс.

Основное назначение системы АПЧ в радиоспектрометре ЭПР заключается в автоматической подстройке частоты клистрона в процессе регистрации спектра ЭПР и подавлении амплитудных шумов и искажений формы сигнала поглощения, которые возможны при расстройке генератора СВЧ-излучения относительно собственной частоты рабочего резонатора [1]. В тех случаях, когда по условиям эксперимента допустима небольшая по глубине частотная модуляция (ЧМ), целесообразно применение систем АПЧ с частотной модуляцией излучения стабилизируемого генератора, поскольку такие системы АПЧ обеспечивают достаточную стабильность частоты генератора СВЧ-излучения, имеют высокую надежность, просты в изготовлении и эксплуатации [2,3].

Разработана схема электрическая принципиальная источника питания отражателя клистрона типа К-54, которая органически синтезирована с системой АПЧ. Источник используется в составе радиоспектрометра 3-сантиметрового диапазона для изучения ЭПР под давлением [4]. Блок питания клистрона состоит из высокостабильных, с малым уровнем пульсаций источника питания накала и стабилизатора питания резонатора клистрона. В состав стабилизатора питания отражателя входит быстродействующая система АПЧ, что позволило существенно снизить требования к амплитуде пульсаций и стабильности источника.

В радиоспектрометре ЭПР очень важно получить малые флуктуации частоты. На величину флуктуаций оказывают влияние всевозможные помехи и шумы, а также амплитуда ВЧ-модуляции, которая необходима для работы самой системы АПЧ. В общем случае к системе АПЧ чувствительного радиоспектрометра ЭПР предъявляются следующие требования. Поскольку основные помехи, влияющие на стабильность генераторов СВЧ-излучения, сосредоточены в области постоянного тока и низких частот (механические вибрации элементов волноводного тракта и стенок резонатора, медленные дрейфы питающих напряжений, температурные дрейфы микросхем и транзисторов и т.п.), то основное усиление системы АПЧ должно быть в области низких частот и постоянного тока [5,6]. С этой точки зрения построение астатической системы АПЧ, в состав которой в тракте усиления сигнала согласования входит интегратор, является наиболее целесообразным [7]. Кроме того, такая система обеспечивает достаточно высокий коэффициент стабилизации (теоретически бесконечно большой) на постоянном токе при изменении мощности СВЧ-излучения до 50 dB, поскольку в большинстве экспериментов необходим широкий диапазон регулирования мощности СВЧ-излучения, подаваемой в рабочий резонатор радиоспектрометра. Система АПЧ должна быть оптимизирована по минимуму дисперсии частоты, для чего необходимо оптимизировать полосу пропускания ω системы АПЧ и амплитуду модуляции частоты Δf_m [8].

В работе [9] проведен анализ влияния шума в системе АПЧ с частотной модуляцией и оценено влияние преобразования флуктуации частоты на работу системы АПЧ и на чувствительность радиоспектрометра ЭПР. В работе [9] показан малый вклад высокочастотных флуктуаций в дисперсию частоты генераторов СВЧ-излучения сантиметрового диапазона. В разработанной системе АПЧ расчет флуктуаций проводился методами теории авторегулирования [10]. При этом учитывались только те шумы и помехи, вклад которых в конечный результат имел определяющее значение [8]:

- помехи типа ΔF , которые вызывают периодическое отклонение частоты. Им соответствует спектральная плотность $S(\omega)$, зависящая от частоты;

- периодические помехи типа $\Delta f = \sum_{i=1}^n \Delta f_i e^{-j\omega_i t}$, вызывающие периодическое отклонение частоты;

собственный шум детектора и предусилителя, ЭДС которых равна U_n , а спектральная плотность не зависит от частоты (на частоте работы системы АПЧ);

- дополнительный шум, возникающий из-за преобразования высокочастотных флуктуаций частоты на нелинейности частотной характеристики, в соответствующий амплитудный шум. ЭДС дополнительных шумов равна $U_{n.add}$.

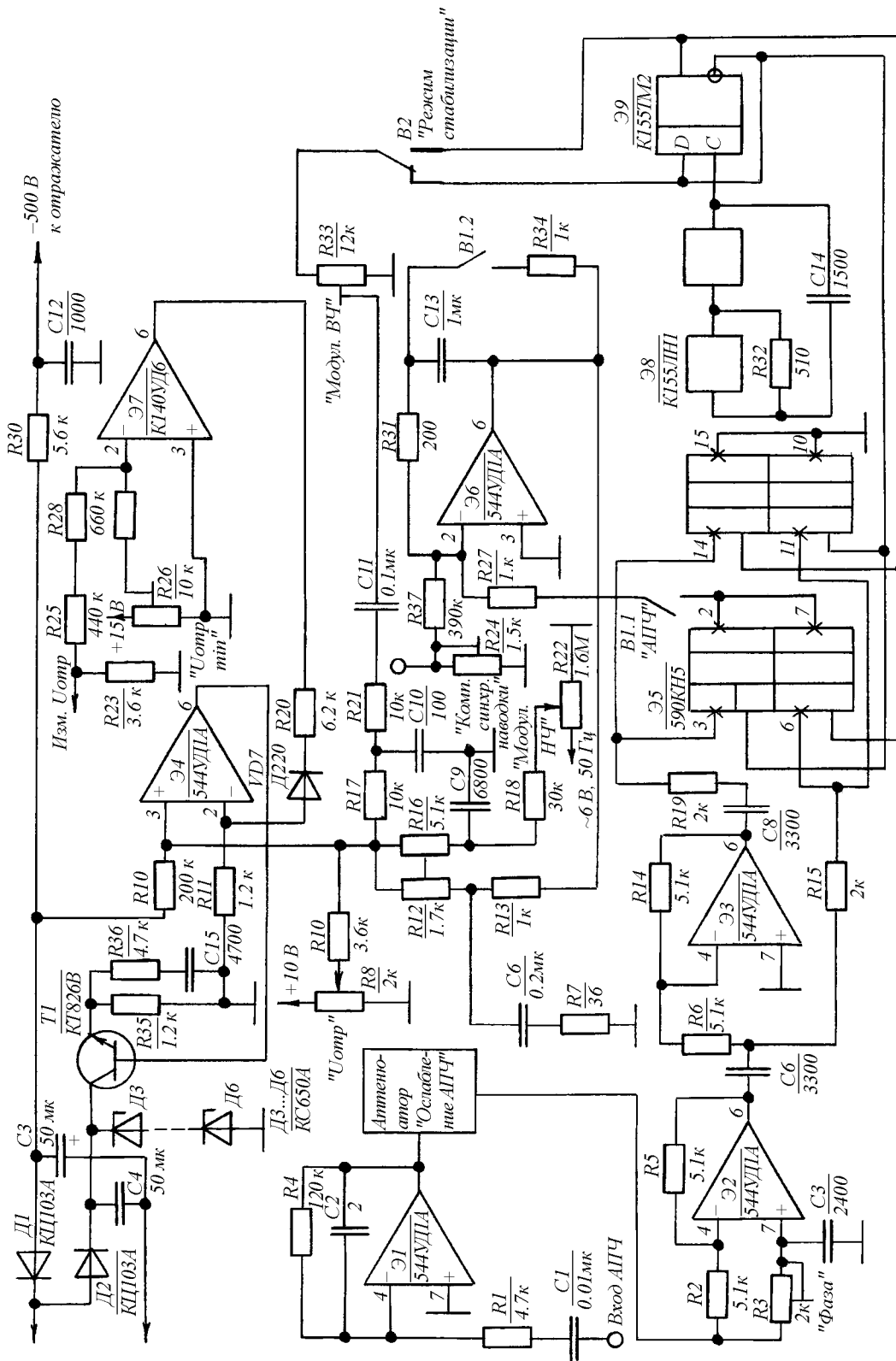
С учетом перечисленных выше требований и была разработана система АПЧ. Функциональная схема системы АПЧ уже была приведена в [1].

Клистрон включен по схеме с заземленным катодом, что позволило существенно упростить схему и конструкцию источника питания отражателя и систему АПЧ. Так как напряжение катод–резонатор клистрона К-54 имеет максимальное значение 305 В, применение широко распространенной схемы включения низковольтных отражательных клистронов (ОК) с заземленным резонатором приводит к необходимости размещения источников питания накала и отражателя под высоким потенциалом. При включении же ОК по схеме с заземленным катодом под высоким потенциалом находится волноводный выход. Изоляция волноводного тракта осуществляется изоляционной секцией со слюдяной прокладкой. Переходное затухание изоляционной секции не превышает 1 дБ.

Источник питания отражателя имеет вход управления для АПЧ. Полоса пропускания стабилизатора для канала АПЧ составляет 500 кГц при емкости нагрузки 30 пФ. Частота ВЧ-модуляции была выбрана равной 250 кГц. Высокий коэффициент стабилизации системы АПЧ позволил до минимума уменьшить величину фильтрующей емкости и расширить полосу пропускания стабилизатора. Схема электрическая принципиальная источника приведена на рисунке. Источник питания отражателя представляет собой регулируемый стабилизатор напряжения компенсационного типа с последовательным включением регулирующего элемента, выполненного на высоковольтном транзисторе Т1 типа КТ826 с параллельной отрицательной обратной связью по напряжению на нагрузке. Такая схема выполнения стабилизатора позволяет подавать сигнал АПЧ непосредственно на его вход, находящийся под нулевым потенциалом. Кроме того, это дает возможность подавать на его суммирующий вход переменное напряжение с частотой 50 Гц для просмотра зоны генерации, напряжение ВЧ-модуляции и регулируемое напряжение источника опорного напряжения.

В коллекторной цепи транзистора Т1 включен изолированный от общего провода нерегулируемый выпрямитель, выполненный по схеме удвоения напряжения на элементах Д1, Д2, С4, С5. Запитан выпрямитель от вторичной обмотки силового трансформатора блока (на схеме не показан). К отрицательному выводу выпрямителя через резистор R30 подключен отражатель клистрона. Управление транзистором Т1 осуществляется усилителем постоянного тока, выполненным на операционном усилителе Э4 типа 544УД1. Стабилизатор охвачен цепью отрицательной обратной связи по напряжению через резистор R10. Формирование амплитудно-частотной характеристики стабилизатора осуществляется элементами коррекции R35, С15.

Система АПЧ представляет собой экстремальный регулятор. Задающим генератором является мультивибратор, выполненный на логических элементах, входящих в состав микросхем Э8, резистора R32 и конденсатора С14. Выход мультивибратора подключен на вход триггера Э9, который формирует на своих выходах противофазные прямоугольные импульсы, необходимые для работы двухтактного фазового детектора системы АПЧ. Кроме того, прямоугольные импульсы с выхода триггера Э9 через переключатель В2



поступают на резистор R33. Фильтром R17, R21, C10 из прямоугольного напряжения выделяется первая гармоника частотой 250 kHz, напряжение которой поступает на суммирующий вход стабилизатора напряжения отражателя Э4. Таким образом осуществляется ВЧ-модуляция напряжения отражателя клистрона. Это существенно отличает способ ВЧ-модуляции мощности генератора СВЧ от предложенного в работе [11], где ВЧ-модуляция подается в высоковольтную цепь питания замедляющей системы ЛОВ через разделительный трансформатор. Амплитуда модуляции регулируется резистором R33. Максимальное значение напряжения модуляции составляет 150 mV.

Сигнал рассогласования системы АПЧ с выхода усилителя предварительного через разделительный конденсатор C1 поступает на входной усилитель, выполненный на операционном усилителе Э1 типа 544УД2А. Усилитель охвачен отрицательной обратной связью по напряжению через резистор R4 и конденсатор C2. Нагружен усилитель Э1 на дискретный аттенюатор «Ослабление АПЧ». Аттенюатор выполнен в виде скомпенсированного (на частоте 250 kHz) резистивно-емкостного делителя. Максимальное ослабление сигнала составляет -60 dB. С выхода аттенюатора сигнал рассогласования АПЧ поступает на фазосдвигающую цепь R3, C3, включенную на высокоомный вход повторителя, выполненного на операционном усилителе Э2, который охвачен цепью отрицательной обратной связи по напряжению через резистор R5.

Изменением величины сопротивления резистора R3 можно скомпенсировать дополнительный фазовый сдвиг, возникающий в тракте усиления сигнала рассогласования на частоте 250 kHz из-за ограниченной полосы пропускания тракта усиления сигнала. Далее сигнал рассогласования через резистор R15 подается на первый вход, а через инвертор, выполненный на операционном усилителе Э3 типа 544УД2, на второй вход двухтактного фазового детектора. Последний выполнен на полевых ключах, входящих в состав микросхемы Э5 типа 590КН5. Постоянная составляющая напряжения фазового детектора выделяется низкочастотным фильтром, представляющим интегратор, выполненный на операционном усилителе Э6 типа 544УД1 с интегрирующей емкостью C13 в цепи отрицательной обратной связи.

С выхода интегратора напряжение, пропорциональное сигналу рассогласования, через пассивный фильтр R13, C7, R7, R12 высоких частот, подавляющий коммутационные помехи ФД и наводки синхронной частоты ВЧ-модуляции, поступает на широкополосный управляемый стабилизатор Э4. С его выхода усиленное напряжение, пропорциональное сигналу рассогласования, подается на отражатель клистрона, в результате чего происходит электронная подстройка частоты последнего.

Включение системы АПЧ осуществляется тумблером В1 «АПЧ». При его включении выход фазового детектора Э5 отключается от входа интегратора Э6. Кроме того, второй группой контактов В1.2 осуществляется закорачивание интегрирующей емкости C13 через ограничивающий резистор R34. Компенсация синхронной наводки в канале АПЧ осуществляется подачей

смещения на суммирующий вход усилителя Э6 через резистор R37. Регулирование напряжения смещения осуществляется резистором R24.

Для настройки тракта СВЧ-радиоспектрометра предусмотрена низкочастотная модуляция напряжения отражателя клистрона синусоидальным напряжением частотой 50 Hz, которое снимается со вторичной обмотки силового трансформатора блока. Это напряжение через фильтр, выполненный на элементах R18, C9, R16, подается на суммирующий вход источника питания отражателя клистрона Э4. Амплитуда низкочастотной модуляции напряжения отражателя может плавно регулироваться в пределах от 0 до 70 V. В процессе работы не рекомендовано снижать (по абсолютному значению) напряжение на отражателе клистрона ниже 10 V при наличии остальных питающих напряжений. Для ограничения этого напряжения на уровне 10 V предусмотрен узел защиты Э7. Для измерения выходного напряжения отражателя на выходе включен резистивный делитель, выполненный на резисторах R25, R23. На выходе стабилизатора включен RC-фильтр, выполненный на резисторе R30 и конденсаторе C12. С целью повышения помехозащищенности системы АПЧ при воздействии возможных импульсных помех по цепям питания введен «Узел памяти АПЧ», который представляет собой компаратор и включается тумблером В2. При его включении происходит автоматическое восстановление исходного напряжения управляемого стабилизатора при срыве режима стабилизации системы АПЧ.

Поскольку система АПЧ содержит интегратор, амплитудно-частотная характеристика тракта формируется таким образом, что она имеет постоянный наклон минус 20 dB/decade. Частота среза ω системы составляет 60 kHz. Выходное напряжение источника питания отражателя отрицательное и регулируется в пределах от 10 до 500 V при токе нагрузки 2 mA.

Разработанная система при добротности рабочего (опорного) резонатора 1000 имеет коэффициент стабилизации частоты на постоянном токе и на частоте 50 Hz, равный 10^7 и 1200 соответственно. Быстродействие системы АПЧ составляет 50 μ s. Предложенная система АПЧ позволяет осуществлять регистрацию спектров ЭПР и ФМР с шириной линии от 1 до 1000 Ое.

В заключение автор выражает благодарность В.Н. Соленому и В.Е. Черкесову за помощь, оказанную ими при проектировании и отладке системы.

1. В.А. Ацаркин, М.Е. Жаботинский, А.В. Францессон, Радиотехника и электроника **7**, 886 (1962).
2. Ч. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, Мир, Москва (1970).
3. В.П. Афанасенко, Н.Л. Городишенин, А.Н. Каминский, С.С. Катушонок, С.Н. Кудлаев, Б.Е. Куликовских, В.П. Лапицкий, М.Г. Ливищ, В.И. Мороз, Г.И. Ромбак, С.С. Шушкевич, В.П. Яновский, ПТЭ № 6, 219 (1986).
4. Н.Н. Кабдин, ФТВД **10**, № 3, 88 (2000).

5. *Н.Н. Кабдин, Л.Г. Оранский, В.Н. Соленый*, Тез. докл. II Всесоюзного симпозиума по миллиметровым и субмиллиметровым волнам, Харьков (1978), т. 1, с. 220–221.
6. *В.И. Гершун, Ю.А. Герман, А.И. Румянцев и др.*, Тез. докл. II Всесоюзного симпозиума по миллиметровым и субмиллиметровым волнам, Харьков (1978), т. 1, с. 117–118.
7. *Д. Берри, А. Бентон*, Приборы для научных исследований № 7, 79 (1965).
8. *Л.Г. Оранский*, Методы повышения чувствительности и разрешающей способности и разработка радиоспектрометра ЭПР 2-миллиметрового диапазона, Дисс. ... к.т.н., Минск (1983).
9. *С.А. Ахманов, В.Н. Ештокин, В.Ф. Марченко*, Радиотехника и электроника **7**, 2025 (1962).
10. *В.А. Бессекерски, Е.П. Попов*, Теория систем автоматического регулирования, Наука, Москва (1966).
11. *М.В. Москиенко, В.В. Шмидт, С.Ф. Дюбко, Б.И. Макаренко*, ПТЭ № 5, 131 (1970).

N.N. Kabdin

A SYSTEM OF AUTOMATIC FREQUENCY CONTROL FOR RADIO SPECTROMETER CLYSTRON TO STUDY THE EPR UNDER PRESSURE

Schematic circuit diagram of clystron reflector K-54 power source with the automatic frequency control (AFC) is described. The source is a component of superheterodyne radio spectrometer used in experimental EPR-investigations under pressure. In the source, the output voltage is negative, it is smoothly controlled from 40 to 500 V. Factor of frequency stabilization by direct current is equal to 10^7 . Factor of 50 Hz frequency interference suppression by the AFC system is not less than 1000. Speed of the AFC system response makes 50 μ s.

PACS: 536.421

І.М. Спиридонова¹, О.Ю. Береза²

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ КВАЗІЄВТЕКТИК

¹Дніпропетровський національний університет
пров. Науковий, 13, м. Дніпропетровськ, 49050, Україна

²Дніпропетровський державний аграрний університет
вул. Ворошилова, 25, м. Дніпропетровськ, 49027, Україна

Стаття надійшла до редакції 27 грудня 2005 року

Досліджено особливості фазового складу квазієвтекติก при кристалізації рідини й аморфного стану. Розглянуто термодинамічні параметри систем і показано, що при квазієвтектичній кристалізації рідини фазовий склад квазієвтектики залежить від розчинності компонентів системи і ступеня переохолодження. При квазієвтектичній кристалізації аморфного стану фазовий склад відповідає стабільному згідно з діаграмою фазової рівноваги. В обох випадках квазієвтектичної кристалізації суттєво змінюються властивості сплавів.

Прискорене охолодження сплавів призводить до виникнення ефектів, які суттєво впливають на фазовий склад, структуру і властивості матеріалів [1], тому всебічне дослідження цих ефектів має не тільки наукове, а й велике прикладне значення. Одним з недостатньо досліджених ефектів затвердіння сплавів в нерівноважних умовах є формування квазієвтектичних структур [2]. Зміна характеру фазових перетворень при квазієвтектичній кристалізації значно впливає на багато-які параметри сплавів, тому встановлення її особливостей і механізмів та вміння керувати нею дасть можливість розширити клас природних композиційних матеріалів – евтектик.

В даній роботі при дослідженні квазієвтектичного перетворення аналізували термодинамічні параметри відповідних діаграм стану, проводили мікроскопічний та фазовий аналіз сплавів й вимірювали мікротвердість.

З металознавської точки зору характерною особливістю процесу квазієвтектичної кристалізації є подавлення виділення первинних кристалів фаз в сплавах неевтектичного складу. Якщо ж звернутися до сутності фазових переходів, то можна відзначити наступне. При відхиленні складу сплаву від евтектичної точки процес фазових перетворень складається з двох послідовно здійснюваних переходів. Спочатку в рідині неевтектичного складу виникають первинні кристали відповідної твердої фази, кількість

яких визначається діаграмою фазової рівноваги, в той час як залишкова рідина поступово змінює свій склад, наближаючись до евтектичного. Це відбувається в інтервалі температур нижче лінії ліквідус і до лінії трифазної рівноваги: $L_x \rightarrow L_e + \Phi_1$, де x – склад вихідної рідини. Другою стадією є саме евтектична кристалізація: $L_e \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_e$.

При формуванні квазіевтектики відбувається тільки одне фазове перетворення: $L \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$. Таким чином, перше фазове перетворення подавляється.

В той же час слід відзначити, що в евтектичних системах за умов, близьких до рівноважних, процес кристалізації також може відбуватися в одну стадію, однак це відповідає сплаву, склад якого описується евтектичною точкою.

При утворенні квазіевтектичної структури під час кристалізаційного процесу особливу зацікавленість викликає склад квазіевтектичних партнерів. В цьому випадку відмінність складу рідини від евтектичної точки на рівноважній діаграмі стану може призводити до двох імовірних ефектів: по-перше, до зміни співвідношення між фазами, що беруть участь у перетворенні, і, по-друге, до зміни складу й співвідношення між фазами.

Якщо звернутися до першого варіанту, то він реалізується за умов відсутності розчинності елементів подвійної евтектичної системи.

На рис. 1 надано зміну термодинамічних потенціалів рідкої фази G_L і твердих компонентів A (G_A) і B (G_B) при зниженні температури від T_1 до T_2 (а, б) й відповідна діаграма стану (в). При температурі T_1 (рис. 1,а), значно вищій за температуру ліквідусу, мінімум вільної енергії відповідає рідкому стану, який є стійким за даних умов при будь-якій концентрації. Подальше зниження температури до T_2 призводить до того, що криві термодинамічних потенціалів всіх фаз мають загальну дотичну й можливою є тільки трифазна рівновага – саме за цієї температури і відбувається евтектична кристалізація за реакцією: $P_e \rightarrow A + B$. При цьому евтектична точка діаграми стану (рис. 1,в) відображає склад рідини, а співвідношення між компонентами A і B в евтектиці показують відрізки eb і ae . Нижче температури T_2 стійкою є тільки тверда евтектична структура.

При відхиленні складу рідини від евтектичного кристалізаційні процеси відбуваються в два етапи. Спочатку виникають надлишкові первинні кристали відповідних фаз – в доевтектичних сплавах кристали компонента A і в заевтектичних сплавах кристали компонента B – і лише потім, коли рідина набуде евтектичного складу, відбувається евтектична кристалізація рідини. Таким чином, при утворенні структури сплавів евтектичних систем співвідношення фаз завжди відповідає лінії евтектичної фазової реакції.

В разі квазіевтектичного перетворення картина змінюється (рис. 2). В сплаві доевтектичного складу при температурі T_1 , значно вищій температурі ліквідусу системи, як і в попередньому випадку, стійкою є рідка фаза через мінімальне значення термодинамічного потенціалу (рис. 2,а). Але картина

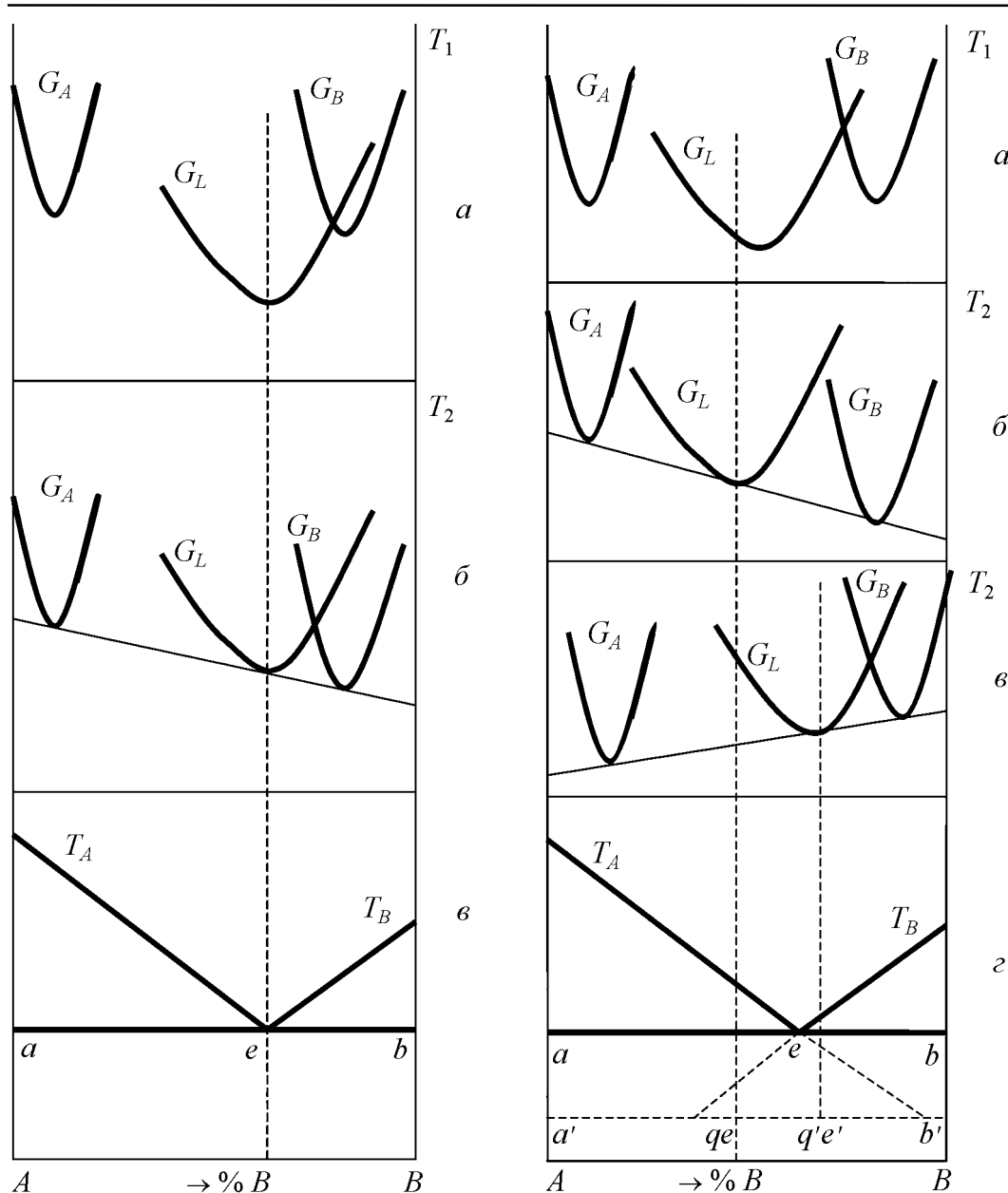


Рис. 1. Термодинамічні потенціали фаз (а, б) і відповідна евтектична діаграма стану (в) при відсутності розчинності в твердому стані

Рис. 2. Термодинамічні потенціали квазіевтектичних фаз (а, б, в) і відповідна діаграма стану (г)

стає зовсім іншою при переохолодженні до T_2 . На відміну від попереднього випадку виділення надлишкових первинних кристалів компонента A не відбувається. Наявність загальної дотичної (рис. 2,б) свідчить про те, що в даному випадку єдиною є трифазна рівновага, а, як наслідок, відбувається розпад рідкої фази за фазовою реакцією: $P_{qe} \rightarrow A + B$. Таким чином, в доевтектичному сплаві відбувається квазіевтектична кристалізація. Співвідношення фаз в квазіевтектиці не відповідає евтектичній точці діаграми стану через відхилення

складу вихідної рідини, і цю інформацію дає точка qe . При цьому кількість компонента A показує відрізок $b'qe$, а кількість компонента B – відрізок $a'qe$ (рис. 2,з). Аналогічна ситуація відбувається і в сплавах заевтектичного складу (рис. 2,в) з тією лише відмінністю, що кількісне співвідношення між компонентами A і B в квазіевтектиці змінюється на користь компонента B у відповідності до зміни складу рідкої фази (її склад відповідає точці $q'e'$): кількість компонента A показує відрізок $b'q'e'$, а кількість компонента B – відрізок $a'q'e'$ (рис. 2,з).

Таким чином, при відсутності розчинності компонентів евтектичної системи при квазіевтектичній кристалізації, на відміну від евтектичної, може змінюватись кількісне співвідношення між компонентами системи.

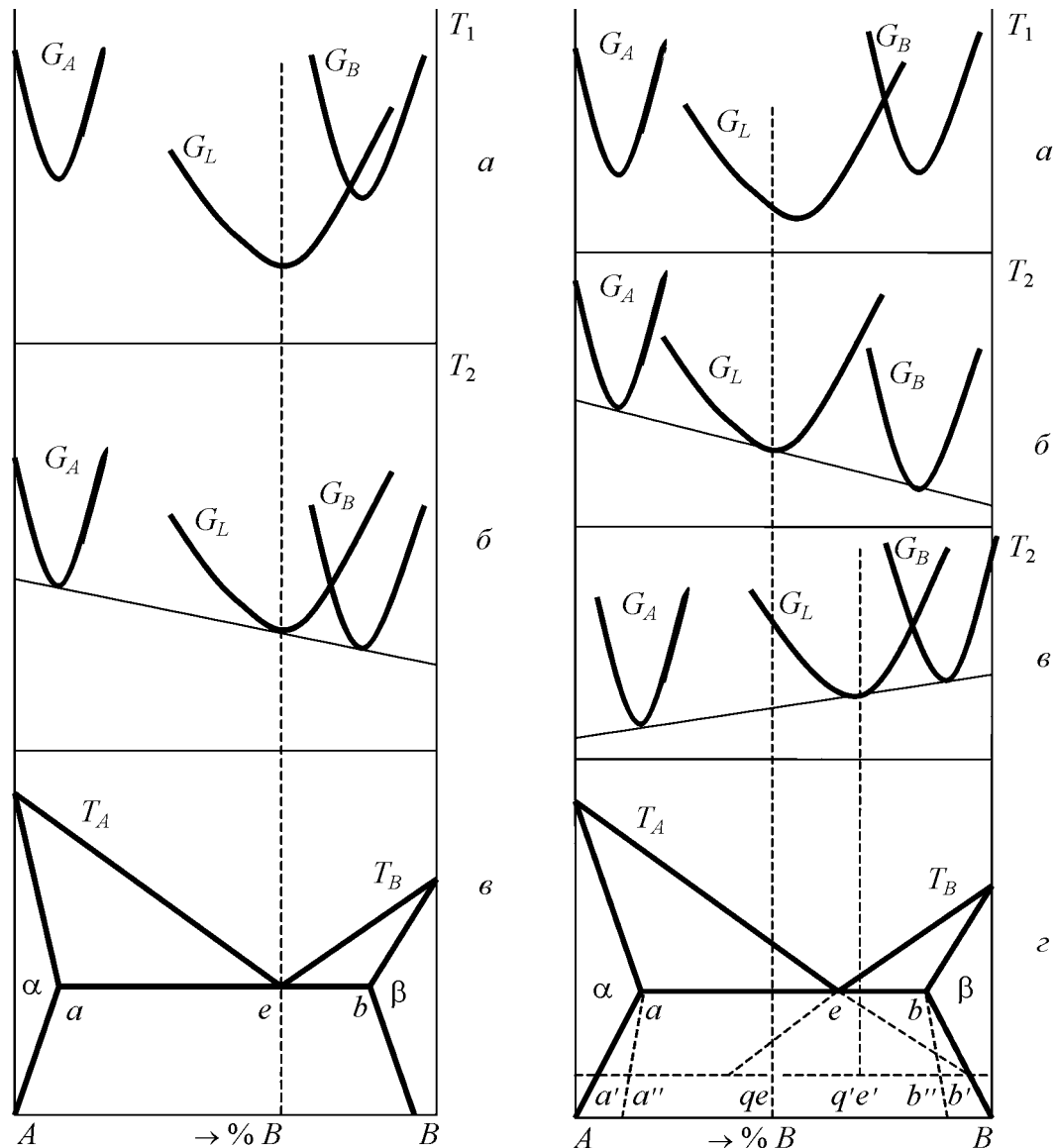


Рис. 3. Термодинамічні потенціали евтектичних фаз (a , b) та відповідна діаграма стану (e) при наявності розчинності в твердому стані

Рис. 4. Термодинамічні потенціали квазіевтектичних фаз (a , b , e) і відповідна діаграма стану (z) при наявності розчинності в твердому стані

В тому випадку, коли евтектичними партнерами є тверді розчини α і β (відповідно до діаграми стану, наведеної на рис. 3,б), за звичайних умов охолодження евтектична кристалізація рідини складу точки e відбувається за фазовою реакцією $P_e \rightarrow \alpha + \beta$. Як і при розгляді рис. 1, в цьому випадку евтектична лінія діаграми стану показує співвідношення між твердими розчи-

нами α і β в структурі евтектики. Відхилення складу рідини від евтектичного також призводить до двостадійності кристалізаційного процесу, характер якого аналогічний до розглянутого вище у відповідності до рис. 1, але компонентами виступають тверді розчини α і β .

Аналіз фазового складу квазіевтектик в сплавах подвійної системи евтектичного типу з наявністю розчинності в твердому стані (рис. 4) показує, що при певних переохолодженнях в сплавах цієї системи так само, як і у випадку, розглянутому на рис. 2, можна чекати формування квазіевтектик широкого діапазону складів. Відмінність становить склад твердих розчинів, що утворюють квазіевтектику. З врахуванням можливості виникнення пересичених твердих розчинів при прискоренні швидкості охолодження й певних переохолодженнях і відповідно зміні положення ліній розчинності (рис. 4,з) можна прогнозувати різний хімічний склад твердих розчинів. Відповідно до рис. 4,з ступінь пересичення твердого розчину α коливається в межах відрізка $a'a''$, а твердого розчину β – відповідно відрізка $b'b''$.

Таким чином, наявність розчинності компонентів евтектичних діаграм в твердому стані значно розширює варіантність фазового складу квазіевтектик, що утворюються: можливою стає не тільки зміна співвідношення квазіевтектичних партнерів, а і зміна складу кожного з них.

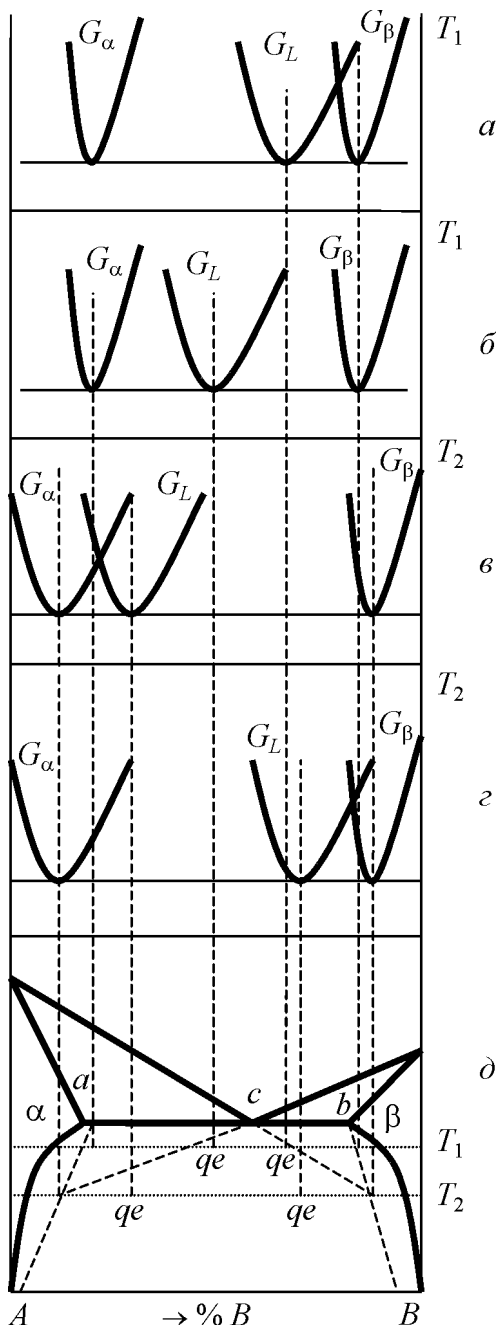


Рис. 5. Вплив переохолодження на термодинамічні потенціали і склад квазіевтектичних фаз (а-г) і відповідна діаграма стану (д)

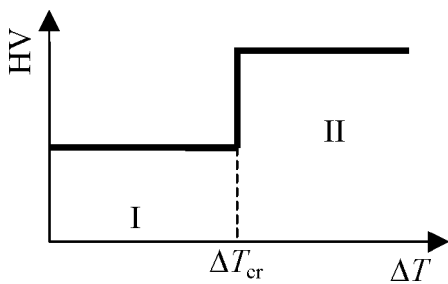


Рис. 6. Вплив квазіевтектичної (II) кристалізації на властивості доєвтектичного (I) сплаву

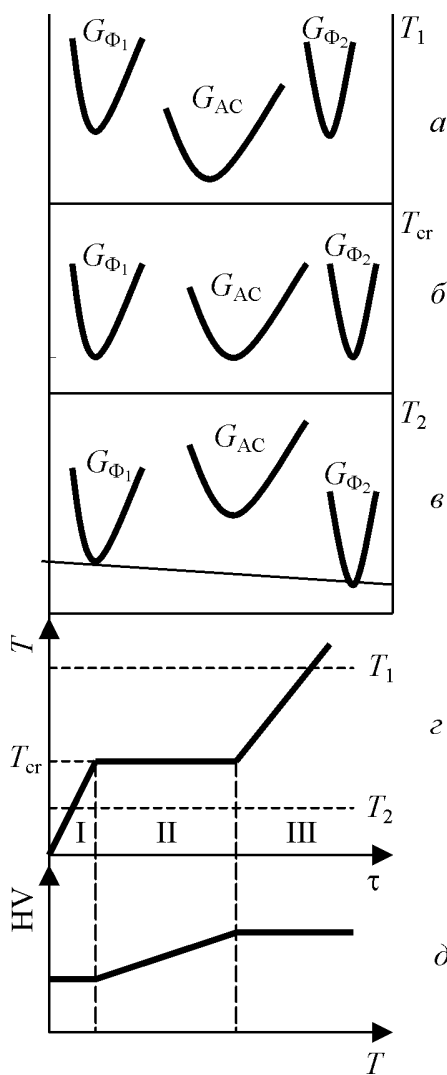


Рис. 7. Термодинамічні потенціали фаз в залежності від температури (а–в), схема термограми нагрівання аморфного стану (г) і зміна властивостей сплаву (д)

Аналіз впливу ступеня переохолодження на фазовий склад квазіевтектичних структур (рис. 5) свідчить про те, що зростання його ступеня додатково розширює вірогідність утворення квазіевтектик як з різними співвідношеннями фаз, так і зі зміною складу кожної з них.

Додатково треба відзначити, що різниця в температурах плавлення компонентів має суттєвий вплив на розташування області квазіевтектичності. Наявність більш тугоплавкого елемента і його більший ступінь переохолодження при квазіевтектичному перетворенні в умовах нестационарних процесів в більшій мірі розширюють область квазіевтектики в бік тугоплавкого елемента (рис. 5, д).

Квазіевтектична кристалізація рідини має суттєвий вплив на властивості сплавів. Наприклад, виникнення квазіевтектик в доєвтектичних сплавах Al–Ge [1] призводить до стрибкоподібного зростання твердості в 1.5 рази (рис. 6).

При другому варіанті квазіевтектичної кристалізації, коли вихідною фазою є аморфний стан (AC) сплаву [3], перетворення відбувається при нагріванні, і фазову реакцію можна записати як: $AC \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$. На рис. 7 наведено термодинамічні потенціали зазначених фаз в залежності від температури. При температурі T_1 нижче температури кристалізації T_{cr} ($T_1 < T_{cr}$) мінімальне значення термодинамічного потенціалу відповідає аморфному стану – G_{AC} (рис. 7, а), який є стійким при зростанні температури до T_{cr} (зона I на рис. 7, г). При температурі кристалізації потенціали фаз змінюються: на рис. 7, б вони мають загальну дотичну, внаслідок чого протягом певного часу (зона II на рис. 7, г) відбувається твердофазна квазіевтектична кристалізація за реакцією $AC \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$, по закінченні якої при подальшому зро-

станні температури $T_2 > T_{cr}$ стійкими є тільки кристалічні фази $\Phi_1 + \Phi_2$ (зона III на рис. 7,з), які характеризуються меншими значеннями термодинамічних потенціалів. Відзначений твердофазний перехід супроводжується зміною властивостей сплаву, твердість якого в кристалічному стані значно підвищується (рис. 7,д).

Як висновок, треба відзначити, що, по-перше, і розчинність компонентів, і ступінь переохолодження розплаву значно впливають на процеси утворення квазіевтектик. Пропонується вважати величину переохолодження додатковим критерієм квазіевтектичності, яку треба враховувати при визначенні умов виникнення квазіевтектичних структур, що утворюються при розпаді рідкої фази, при розгляді комплексного підходу, розробленого раніше [2]. По-друге, у випадку квазіевтектичної кристалізації внаслідок особливостей фазового складу і структури сплаву значно змінюються його властивості.

1. Т.П. Шмырева, Е.Ю. Береза, Быстроохлажденные эвтектические сплавы, Научная думка, Киев (1990).
2. Е.Ю. Береза, Вісн. Дніпропетровського ун-ту. Фізика. Радіоелектроніка № 8, 53 (2002).
3. І.М. Спиридонова, О.Ю. Береза, О.П. Ващенко, Металлофиз. новейшие технол. 27, 447 (2005).

I.M. Spiridonova, E.Yu. Bereza

THE PECULIARITIES OF THE QUASI-EUTECTIC PHASE COMPOSITION

The peculiarities of the quasi-eutectic phase composition formed under crystallization of the liquid and amorphous state were studied. The thermodynamical parameters of the systems were considered and it was shown that the quasi-eutectic phase composition formed under quasi-eutectic crystallization from the liquid state depends on the solubility of the system components and on the degree of supercooling. The quasi-eutectic phase composition formed under the quasi-eutectic crystallization of the amorphous state conforms to the stability phase composition according to the phase diagrams. The quasi-eutectic crystallization changes the properties of the alloys in both cases.

Fig. 1. Free-energy curves for phases (α , δ) and phase diagram (ϵ) in the case of insolubility in solid state

Fig. 2. Free-energy curves for the quasi-eutectic phases (α , δ , ϵ) and phase diagram (ϵ)

Fig. 3. Free-energy curves for eutectic phases (α , δ) and phase diagram (ϵ) in the case of solubility in solid state

Fig. 4. Free-energy curves for the quasi-eutectic phases (α , δ , ϵ) and phase diagram (ϵ) in the case of solubility in solid state

Fig. 5. The influence of the undercooling on the free-energy curves and composition of phases ($a-z$) and the corresponding phase diagram (∂)

Fig. 6. The influence of the quasi-eutectic (II) crystallization on the hypoeutectic (I) alloy properties

Fig. 7. Free-energy curves for phases depending on temperature ($a-e$), the scheme of heating thermogram of amorphous state (z) and alloy properties (∂)

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

УСЛОВИЕ УСТОЙЧИВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРЕЩИНЫ

НПП «Станко Маш»

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

Статья поступила в редакцию 19 мая 2005 года

Выполнен подробный качественный анализ напряженно-деформированного состояния длинномерного образца сплошного сечения с распространяющейся в нем краевой трещиной. Объясняются особенности распространения трещины при отделении длинной полосы (бруска) сплошного сечения методом изгиба.

Введение

Существует проблема устойчивости траектории распространения трещины при разделении длинномерного проката ломкой. В работе [1] показано, что для этой траектории напряженно-деформированное состояние стержня при изгибе может создавать устойчивые или неустойчивые условия. Указанные условия определяются направлениями площадок наибольших растягивающих напряжений в окрестности конца трещины. Эти направления задаются формулой

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\tau_{xy}}{\sigma_x - \sigma_y}. \quad (1)$$

Решающим оказывается фактор величины компоненты σ_x тензора напряжений в окрестности конца трещины. В настоящей работе проводится оценка соотношения времени распространения трещины τ и времени затухания изгибного колебания отделяемых частей стержня, от которого зависит величина компоненты σ_x . На основании оценки определяется условие устойчивого продвижения трещины.

Как уже отмечалось, при достаточно большом плече приложения нагрузки l в окрестности вершины трещины возникает ситуация $\sigma_y > 0$. Выясним, что происходит при этом с компонентой σ_x . Оценим, при каких условиях трещина обгоняет нейтральную линию эпюры изгибных напряжений.

Оценка рассмотренной модели экспериментальными исследованиями

Распределение $\sigma_x(y)$ при $x = 0$ в стержне при изгибе представляет собой момент, уравнивающий внешние нагрузки, которые действуют на отделяемые части стержня, и исчезающий вместе с распространением трещины (рис. 1). Это позволяет рассмотреть изгибное колебание деформированного конца стержня под действием исчезающего момента на его торце.

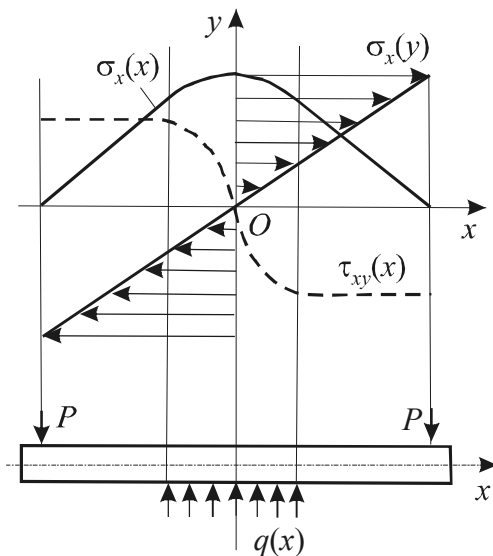


Рис. 1. Распределение усилий и напряжений при нагружении по схеме трехточечного изгиба

Воспользуемся следующей аналогией. В поле растягивающих напряжений трещина получает энергию для распространения, а в поле сжимающих она развиваться не может и тормозится, отдавая свою энергию материалу. Сравним время распространения трещины с четвертью периода колебаний деформируемой части стержня. Если период колебаний стержня слишком велик, то быстрая трещина успеет достигнуть сжимающих напряжений $\sigma_x(y) < 0$. В противном случае она распространяется в условиях $\sigma_x(y) > 0$.

Предположим, что уравнивающий момент, действующий на торец стержня, уменьшаясь, остается распределенным по всей поверхности

торца, т.е. $\sigma_x(y, t) = \sigma_x(y)\varphi(t)$. При этом момент совершает отрицательную работу, иными словами отбирает энергию у стержня. Изменяясь со временем достаточно быстро, момент может изменить знак раньше, чем стержень выпрямится. Совершаемая работа станет положительной, т.е. поток энергии изменит направление, что и будет соответствовать внедрению трещины в область сжимающих напряжений.

Для количественной оценки такого явления рассмотрим следующую простую колебательную систему (рис. 2). Масса m притягивается пружиной K к началу координат $x = 0$. Точка A связана с m посредством второй пружины k_1 и в начальный момент времени натягивает ее, удерживая массу m на некотором расстоянии от начала координат. При $t = 0$ точка A начинает двигаться в направлении начала координат по некоторому закону. Определим зависимость от времени силы $F(t)$, действующей со стороны пружины k_1 на массу m , пока последняя не достигнет начала координат.

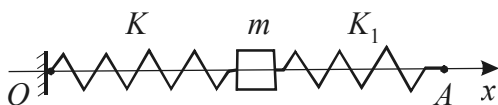


Рис. 2. Колебательная система

В рассматриваемой модели масса m соответствует моменту инерции деформированной части стержня, жесткость пружины k – жесткости стержня, сила $F(t)$ – моменту, действующему на торец стержня, закон движения точки A – закону распространения трещины.

Энергия, передаваемая силой $F(t)$ массе в течение времени t , равна

$$E = \int_0^t F(t) \dot{x}(t) dt, \quad (2)$$

где $\dot{x}(t)$ – скорость перемещения m .

Изменение направления потока энергии происходит в момент времени, которому соответствует величина

$$\dot{E} = F(t) \dot{x}(t) = 0. \quad (3)$$

Поскольку $\dot{x}(t) < 0$ и не изменяет знака, установим момент времени, при котором $F(t) = 0$. В начальной стадии движения $F(t) > 0$. При $F(t) = 0$ точка A догоняет массу m , и тогда $F(t) < 0$.

Относительно движения точки A можно предположить следующее. Рост трещины в поле растягивающих напряжений ускоряется, однако эта скорость не может превышать некоторой предельной. Распространение трещины в поле сжатия не рассматривается, поэтому примем для простоты закон движения точки A в виде

$$x = A \cos \omega_0 t, \quad (4)$$

предполагая, что $\tau = \pi/2\omega_0$ – полное время распространения трещины, т.е. за время τ точка A достигнет начала координат.

Уравнение движения системы следующее:

$$\ddot{x} = -\Omega^2 x - \omega_1^2 x + \omega_1^2 A \cos \omega_0 t. \quad (5)$$

Обозначив через $\Omega^2 + \omega_1^2 = \omega^2$ квадрат собственной частоты колебаний массы m , будем иметь

$$\ddot{x} = -\omega^2 x + \omega_1^2 A \cos \omega_0 t. \quad (6)$$

Решение этого уравнения ищем с помощью подстановки

$$\xi = \dot{x} - i\omega x. \quad (7)$$

Решая (6) с учетом (7), получим

$$\xi = e^{-i\omega t} \int_0^t \omega_1^2 A \cos \omega_0 t e^{i\omega t} dt - i \frac{\omega_1^2}{\omega} A e^{i\omega t}; \quad (8)$$

$$x = -\frac{\text{Im} \xi}{\omega} = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega_0^2} A (\cos \omega_0 t - \cos \omega t) + \frac{\omega_1^2}{\omega^2} A \cos \omega t. \quad (9)$$

Из уравнения (5) найдем силу

$$F(t) = -\omega_1^2 + \omega_1^2 A \cos \omega_0 t = \frac{A\omega_0^2\omega_1^4}{\omega^2(\omega^2 - \omega_0^2)} \cos \omega t + \frac{A\omega_1^2(\Omega^2 - \omega_0^2)}{\omega^2 - \omega_0^2} \cos \omega_0 t. \quad (10)$$

Потребуем, чтобы $F(t) = 0$ при $t = \tau = \pi/2\omega_0$. Избавляясь от постоянных множителей, получим

$$\frac{\cos \frac{\pi\omega}{2\omega_0}}{\omega^2 - \omega_0^2} = 0. \quad (11)$$

Последнее равенство выполняется при $\frac{\pi\omega}{2\omega_0} = \frac{3\pi}{2}$. Учитывая также, что $\omega = 2\pi/T$, получаем

$$\omega_0 = \frac{1}{3} \omega; \quad \tau = \frac{3T}{4}. \quad (12)$$

Соотношение (12) является условием устойчивого роста трещины: время ее распространения τ должно быть не менее чем в три раза больше четверти периода свободных колебаний деформируемой части отделяемой половины образца.

Полученный результат можно сравнить с экспериментальными данными о времени распространения трещины в фотоупругом образце [3], выполненном из эпоксидной смолы в виде прямоугольного стержня шириной 5 и высотой 20 mm. Здесь $\tau = 30\text{--}40 \mu\text{s}$. Теоретически рассчитанная четверть периода свободных колебаний деформируемой части образца длиной 40 mm равна примерно 13 μs . Эти данные вполне удовлетворяют соотношению (12).

Оценка, получаемая рассмотренной моделью, зависит от того, насколько точно известна зависимость скорости распространения трещины от времени, поскольку эта зависимость обусловлена величиной внутренних напряжений и пластическими свойствами материала.

Таким образом, при неравных малых плечах приложения нагрузки трещина уходит в сторону большего плеча вследствие того, что с его стороны под центральной опорой уровень сжимающих напряжений σ_y^- ниже, чем в коротком плече, и ситуация $\sigma_y > 0$ в более длинном плече проявляется раньше, чем в коротком. По достижении критической длины плеч трещина успевает догнать нейтральную линию, и напряжения $\sigma_x < 0$, $\sigma_y > 0$ значительно отклоняют ее траекторию.

При малых равных плечах приложения внешних нагрузок и при малой длине более короткого недеформированного участка образца [4] в картину развития поля вблизи центральной опоры несимметрию вносит разность инерционных сил, создаваемых ускоренным движением недеформируемых участков образца. Более короткий конец прижимается к центральной опоре силой инерции в меньшей степени, чем более длинный, и трещина отклоняется в сторону недеформированного участка.

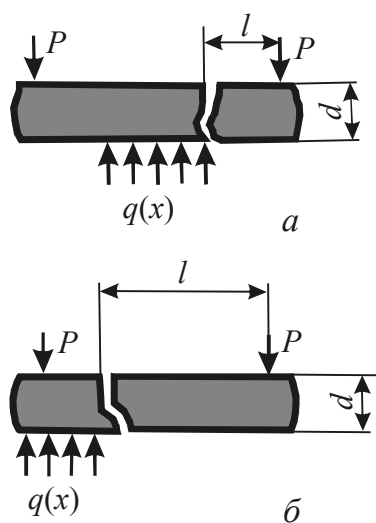


Рис. 3. Особенности отклонения трещины при ломке образцов по схеме консольного изгиба: $a - l < 2.5d$; $b - l > 2.5d$

Предлагаемое объяснение хорошо иллюстрируется следующим экспериментом. Образец разделяется по схеме трехточечного изгиба при неравных плечах так, что короткое плечо несколько меньше, а длинное — несколько больше $2d$. Со стороны длинного плеча на свободный конец действует еще одна неподвижная четвертая опора. Ее местоположение рассчитывается так, чтобы усилия под боковыми опорами были одинаковыми. Это выравнивает напряжения слева и справа от центральной опоры и в процессе разрушения стабилизирует трещину. Если в отсутствие четвертой опоры отклонение трещины достигает $0.5d$, то при ее наличии трещина уходит в сторону не более чем на $0.05d$.

Весьма показательное поведение трещины в случае разделения стержня чистым изгибом.

При любом соотношении плеч трещина, пройдя половину пути, разветвляется симметрично в стороны. Очевидно, в отсутствие центральной опоры компонента $\sigma_y = \sigma_y^+$. С ростом трещины компонента σ_y возрастает настолько, что превышает $|\sigma_x|$, в результате дальнейшее продвижение трещины становится неустойчивым.

Рассматривая схему разделения консольным изгибом (рис. 3), видим, что устойчивая трещина должна уходить вглубь, под опору, а неустойчивая — выталкиваться за ее пределы. Это подтверждает эксперимент. Если свободный конец достаточно короткий ($l < 2.5d$), то трещина уходит в область под опорой, но финиширует на ее кромке (рис. 3,а). При $l > 2.5d$ трещина уходит в свободную часть стержня (рис. 3,б). Вероятно, такое поведение трещины связано с тем, что

вдоль предполагаемой поверхности разделения $\tau_{xy} \neq 0$. Поэтому в конце пути трещины всегда складывается условие ее неустойчивости.

Схему разделения сдвигом можно представить как суперпозицию смещенных и противоположных распределенных контактных нагрузок и пары сил с противоположным моментом. На рис. 4 представлены распределение площадок наибольших растягивающих напряжений и предполагаемая траектория трещины. Видно,

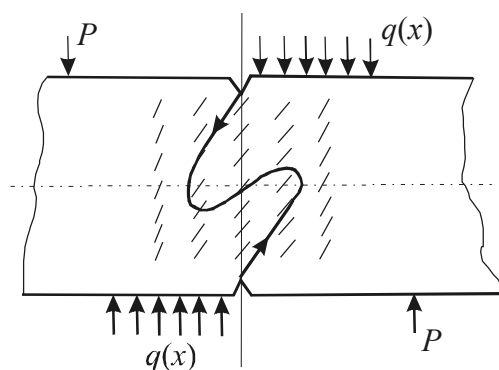


Рис. 4. Распределение площадок наибольших растягивающих напряжений и предполагаемая траектория трещины при нагружении по схеме сдвига

что схема распределения сдвигом принципиально не позволяет получить удовлетворительную поверхность разделения в хрупком материале.

Выводы

1. Прогнозировать направление траектории продвижения трещины при разделении длинномерного проката на мерные длины методом ломки можно только при учете динамических эффектов, связанных со скоростью распространения трещины и с затуханием различных компонентов поля внутренних упругих напряжений.

2. При разработке конструктивных схем разделения проката методом ломки их следует организовать так, чтобы вдоль предполагаемой плоскости разделения выполнялись условия $\tau_{xy} = 0$ и $\sigma_x > \sigma_y$ (Ox – ось, перпендикулярная к плоскости разделения).

1. В.В. Гришаев, Е.Н. Высоцкий, Пробл. прочности № 6, 52 (1989).
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Краткий курс теоретической физики. Кн. 1. Механика. Электродинамика, Наука, Москва (1969).
3. Е.Н. Высоцкий, В.В. Гришаев, Пробл. прочности № 6, 37 (1987).
4. Е.Н. Высоцкий, В.В. Гришаев, Пробл. прочности № 2, 25 (1988).

E.N. Vysotsky

CONDITION FOR STABLE CRACK PROPAGATION

A detailed qualitative analysis of the stressed-strained state of a long sample having solid section with edge crack propagating there has been done. Peculiarities of crack propagation upon separating a long strip (bar) of solid section by bending method are explained.

Fig. 1. Force and stress distribution under loading by the three-point bending scheme

Fig. 2. Vibratory system

Fig. 3. Peculiarities of crack deviation upon crushing the samples by the scheme of cantilever bending: $a - l < 2.5d$; $b - l > 2.5d$

Fig. 4. Distribution of areas of the highest tensile stresses and hypothetical crack trajectory upon loading by shearing scheme

PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, Н.А. Калугина

ИСТЕЧЕНИЕ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ В ЗАМКНУТЫЙ РЕЗЕРВУАР: РОЛЬ ЯВЛЕНИЙ ДИФфуЗИИ И ФИЛЬТРАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 4 апреля 2006 года

Рассмотрен процесс истечения метана из угля в замкнутый резервуар. Показана роль явлений диффузии и фильтрации в этом процессе. В рамках предлагаемой модели дан асимптотический анализ решения поставленной задачи. Получено выражение для времени достижения опасной концентрации метана в замкнутом объеме в зависимости от параметров системы ископаемый уголь–метан.

1. Введение

В природных условиях ископаемый уголь может содержать значительное количество газа метана. Так, некоторые сорта углей Донецкого бассейна содержат до 40 м^3 метана в расчете на одну тонну угля. В нетронутых метанодонных угольных пластах метан распределен равномерно – его давление в системе сообщающихся трещин, пор и каналов одинаково вдоль всего пласта. Метан находится в равновесии, которое может быть нарушено под действием геологических или техногенных факторов.

При отработке угля пласт вскрывается, давление вблизи выработки резко снижается, и метан начинает вытекать из пласта в выработку. Это явление достаточно хорошо изучено как экспериментально, так и теоретически.

Если отторгнутые от массива куски угля поместить в замкнутый резервуар, то истечение метана из этих кусков будет продолжаться до тех пор, пока давление метана в резервуаре не сравняется с его давлением в трещиноватопористой системе угля. На практике замкнутыми резервуарами являются шахтные бункеры. Кроме того, закрытыми сосудами могут считаться крытые железнодорожные вагоны и трюмы грузовых судов.

При проведении сорбционных исследований также используют закрытые вакуумированные емкости, куда помещают изучаемые образцы угля [1].

Лабораторные и шахтные эксперименты, разработка теоретических моделей преследуют цель дать ответ на три основных вопроса: 1) какова плотность (и давление) метана в резервуаре при равновесии? 2) за какое время

устанавливается равновесие? 3) если в резервуаре был воздух, то за какое время достигается взрывоопасная концентрация метана?

Эти вопросы изучались различными методами и разными авторами. В частности, в нашей работе [2] была детально изучена модель, которая базируется на предположении о ведущей роли диффузии при выходе метана из угля. Между тем хорошо известно, что роль фильтрации метана по системе открытых пор и каналов также может быть определяющей. В [3] нами проанализирован механизм совместного действия диффузии и фильтрации на процесс истечения метана. Однако здесь речь идет об истечении в свободное пространство.

В предлагаемой работе изучено истечение метана из угля в замкнутый резервуар в условиях совместного протекания двух физических явлений – фильтрации и диффузии.

2. Описание модели и основные соотношения

Как и в [3], предполагаем, что уголь состоит из блоков, «погруженных» в систему открытых (т.е. сообщающихся с внешней средой) пор, трещин и каналов. Такая система называется фильтрационным объемом. Метан в этом объеме находится в свободном газообразном состоянии и характеризуется плотностью ρ (м^{-3}), зависящей в неравновесном состоянии как от координат, так и от времени. Можно с равным правом характеризовать метан в фильтрационном объеме его давлением, связанным с плотностью соотношением $P = \rho T$ (T – температура в энергетических единицах, газ считается идеальным).

Внутри блока располагаются закрытые поры, не сообщающиеся каналами с его поверхностью. В этих порах метан также находится в газообразном состоянии. Суммарный объем закрытых пор в расчете на единицу объема угля (закрытая пористость) обозначается буквой γ . В тело блока метан входит по молекулярно, образуя твердый раствор с концентрацией c (м^{-3}), зависящей при отсутствии равновесия от координат и времени.

Уголь, находящийся в сосуде, состоит из отдельных кусков (гранул), отличающихся друг от друга размером. Очевидно, что время выхода метана из отдельной гранулы зависит от ее размера. Поэтому в общем случае характерное время выхода метана из всей его массы зависит от распределения гранул по размерам. В нашей модели мы ради упрощения считаем, что все куски угля являются шарами одинакового радиуса L . Кроме того, предполагаем, что все блоки представляют собой шары одинакового радиуса R . Конечно, размер блока R всегда много меньше L .

Суммарный объем, занимаемый гранулами угля, обозначим V_c , а объем оставшейся части сосуда – V_f (рис. 1).

Предполагается, что в начальный момент (момент загрузки угля в сосуд) плотность метана в фильтрационном объеме равна ρ_0 и газ равномерно распределен по объему каждой из гранул. Концентрация же сорбированного метана в твердом растворе подчиняется закону Генри

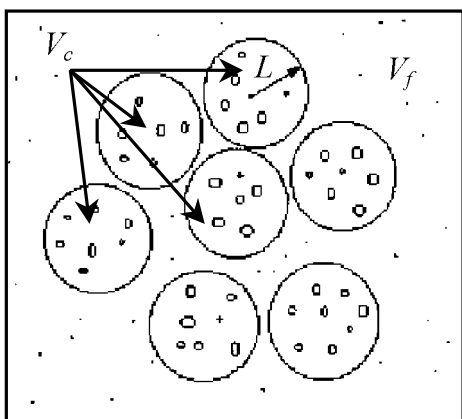


Рис. 1. Схематическое изображение угольного вещества, находящегося в замкнутом объеме

гранулы снижается, благодаря чему стартует процесс диффузионного массопереноса сорбированного метана из блока в фильтрационный объем. Происходит фильтрация газа с одновременной подпиткой фильтрационного объема метаном, растворенным в блоках.

Нам предстоит решить уравнение диффузии метана в блоке, а результаты этого решения включить в уравнение, описывающее фильтрацию метана из гранул.

Массоперенос в каждом отдельном блоке описывается уравнением диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right], \quad (2)$$

где эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu}}$ (D – коэффициент

твердотельной диффузии метана в угле) учитывает наличие в блоке закрытых пор [4].

В уравнении (2) r – расстояние от центра блока до данного места, $0 \leq r \leq R$. При $r = 0$ концентрация должна быть конечной, а на границе блока должен выполняться закон Генри, т.е. концентрация метана на границе блока должна быть пропорциональна плотности газа в примыкающем к данному блоку участку фильтрационного объема. Ввиду малости радиуса блока по сравнению с радиусом гранулы можно ввести сферическую координату x блока в целом. Эта координата означает расстояние от блока до центра гранулы, т.е. местоположение блока в грануле. Плотность газа в фильтрационном объеме гранулы описывается функцией $\rho(x, t)$, удовлетворяющей уравнению фильтрации (уравнение Дарси). В рассматриваемом сферически-симметричном случае функция $\rho(x, t)$ для кнудсеновского течения газа (более подробно об этом см. в [3]) имеет вид

$$c_0 = v\rho_0, \quad (1)$$

где v – растворимость метана (см. подробнее обсуждение этой величины в [4]).

Заметим сразу же, что ρ_0 обычно на много меньше плотности метана в нетронутом пласте, поскольку весьма заметная доля метана выходит из угля во время его перемещения от забоя к резервуару.

Согласно нашей модели [3] истечение метана происходит следующим образом. Сначала газ из фильтрационного объема устремляется из гранулы в не занятый углем объем V_f , давление газа внутри

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\gamma_0 \rho(x, t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) c(x, t) \right] = D_f \left[\frac{\partial \rho^2(x, t)}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right]. \quad (3)$$

Здесь γ_0 – открытая пористость, D_f – коэффициент фильтрации, $c(x, t)$ означает среднюю концентрацию метана в блоке с координатой x в момент времени t :

$$c(x, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c(r, t) dr. \quad (4)$$

Применяя процедуру интегрирования (4) к уравнению (2), получим

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{3}{R} D_{\text{eff}} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (5)$$

В правой части уравнения (5) фигурирует градиент концентрации вблизи поверхности блока. Сама же концентрация на поверхности последнего связана с плотностью газа в окружении блока, как уже отмечалось, законом Генри:

$$c(R, t) = v \rho(x, t). \quad (6)$$

Через соотношения (5) и (6) осуществляется «связка» задач фильтрации и диффузии. На границе угольной гранулы, т.е. при $x = L$, выполняется требование

$$\rho(L, t) = n(t), \quad (7)$$

где $n(t)$ – плотность газа в свободной от угля части сосуда. Именно эта величина представляет основной интерес. Средние по грануле плотность и концентрация вводятся по аналогии с (4):

$$\bar{c}(t) = \frac{3}{L^3} \int_0^L x^2 c(x, t) dx; \quad \bar{\rho}(t) = \frac{3}{L^3} \int_0^L x^2 \rho(x, t) dx. \quad (8)$$

Эти средние одновременно являются средними по всему массиву угля ввиду одинаковости всех гранул.

Соответствующее формулам (8) усреднение уравнения фильтрации (3) дает

$$\frac{d}{dt} \left[\gamma_0 \bar{\rho}(t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \bar{c}(t) \right] = \frac{3}{L} D_f \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L}. \quad (9)$$

Связь между $\bar{\rho}(t)$, $\bar{c}(t)$ и $n(t)$ определяется уравнением материального баланса:

$$n(t) V_f + \left[\gamma_0 \bar{\rho}(t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \bar{c}(t) \right] V_c = \left[\gamma_0 \rho_0 + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) c_0 \right] V_c. \quad (10)$$

При записи (10) мы предположили, что в начальный момент газ в свободном объеме отсутствует, т.е. $n(0) = 0$.

Начальные условия к уравнениям (2) и (3) таковы:

$$c(r, 0) = c_0 = \nu \rho_0; \quad \rho(x, 0) = \rho_0; \quad c(x, 0) = c_0. \quad (11)$$

Итак, нами сформулирована система уравнений (2), (3), а также начальные и граничные условия к ним. Далее мы попытаемся найти решение этой системы.

3. Нахождение трансформант Лапласа концентрации и плотности метана

Сформулированная задача решается методом преобразования Лапласа по времени всех неизвестных величин:

$$\begin{aligned} c(r, p) &= \int_0^\infty c(r, t) e^{-pt} dt; \quad c(x, p) = \int_0^\infty c(x, t) e^{-pt} dt; \quad \rho(x, p) = \int_0^\infty \rho(x, t) e^{-pt} dt; \\ \bar{c}(p) &= \int_0^\infty \bar{c}(t) e^{-pt} dt; \quad \bar{\rho}(p) = \int_0^\infty \bar{\rho}(t) e^{-pt} dt; \quad \bar{n}(p) = \int_0^\infty \bar{n}(t) e^{-pt} dt. \end{aligned} \quad (12)$$

Применяя преобразования Лапласа к уравнению (2), получим обыкновенное дифференциальное уравнение для величины $c(r, p)$:

$$-c_0 + pc(r, p) = D_{\text{eff}} \left[\frac{d^2 c(r, p)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc(r, p)}{dr} \right]. \quad (13)$$

Решение этого уравнения, конечное при $r = 0$, выражается в элементарных функциях:

$$c(r, p) = \frac{c_0}{p} + A(p) \frac{\text{sh} \tilde{r}}{\tilde{r}}; \quad \tilde{r} \equiv r \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}}. \quad (14)$$

Граничное условие (6) дает

$$\frac{c_0}{p} + A(p) \frac{\text{sh} \left(R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}} \right)}{R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}}} = \nu \rho(x, p). \quad (15)$$

Применение преобразования Лапласа к равенству (5) с учетом конкретного вида $c(r, p)$ из (14) приводит к еще одному соотношению, содержащему константу интегрирования $A(p)$:

$$c(x, p) - \frac{c_0}{p} = \frac{3A(p)}{\left(R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}} \right)^3} \left[R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}} \text{ch} \left(R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}} \right) - \text{sh} \left(R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}} \right) \right]. \quad (16)$$

Равенства (14) и (16), отражающие граничные условия на поверхности блока, позволяют путем исключения $A(p)$ получить важное соотношение между $c(x, p)$ и $\rho(x, p)$:

$$\frac{c_0}{p} - c(x, p) = F(z) \left(\frac{c_0}{p} - v \rho(x, p) \right), \quad F(z) = \frac{3}{z} \left(\operatorname{cth} z - \frac{1}{z} \right). \quad (17)$$

В (17) введено обозначение $z \equiv R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{eff}}}}$.

Применение преобразования Лапласа к уравнению Дарси (3) с учетом связи (17) позволяет получить для величины $\rho(x, p)$ обыкновенное дифференциальное уравнение, аналогичное уравнению (13):

$$\rho(x, p) - \frac{\rho_0}{p} = \frac{D_f}{\phi(p)} \left[\frac{d^2 \rho(x, p)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\rho(x, p)}{dx} \right],$$

$$\phi(p) \equiv p \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right]. \quad (18)$$

Уравнение (18) имеет тот же вид, что и (13). Поэтому можно сразу выписать подходящее решение:

$$\rho(x, p) - \frac{\rho_0}{p} = B(p) \frac{\operatorname{sh} \left(x \sqrt{\frac{\phi(p)}{D_f}} \right)}{x \sqrt{\frac{\phi(p)}{D_f}}}. \quad (19)$$

Константа $B(p)$ определяется из граничного условия (7), согласно которому $\rho(L, t) = n(t)$, так что

$$n(p) - \frac{\rho_0}{p} = B(p) \frac{\operatorname{sh} y}{y}, \quad y \equiv L \sqrt{\frac{\phi(p)}{D_f}}. \quad (20)$$

Далее преобразуем по Лапласу уравнение (9):

$$-\gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) \right) - (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \left(\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) \right) = \frac{3}{pL} D_f \frac{\partial \rho(x, p)}{\partial x} \Big|_{x=L}. \quad (21)$$

Преобразование (21) с учетом (19) и (20) приводит к промежуточному соотношению

$$\gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) \right) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \left(\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) \right) = \frac{\phi(p)}{p} F(y) \left(\frac{\rho_0}{p} - n(p) \right). \quad (22)$$

Так как (17) справедливо для любого x , оно справедливо и для средних значений концентрации и плотности:

$$\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) = vF(z) \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) \right). \quad (23)$$

Если учесть (23), то (22) превращается в компактное соотношение

$$\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) = F(y) \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{n}(p) \right). \quad (24)$$

Осталось использовать лапласовский образ уравнения (10) материального баланса

$$gn(p) = \gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) \right) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \left(\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) \right), \quad (25)$$

где введено обозначение $g = \frac{V_f}{V_c}$ для отношения свободного объема к объему, занимаемому углем.

Задача, в принципе, решена, поскольку из системы трех уравнений (23)–(25) можно получить лапласовские образы трех искомых функций $\bar{\rho}(p)$, $\bar{c}(p)$ и $n(p)$ и затем путем обратного преобразования Лапласа получить временные зависимости $\bar{\rho}(t)$, $\bar{c}(t)$ и $n(t)$.

4. Решение задачи в интегральном виде и его асимптотический анализ

Прежде чем записывать решение в виде обратного преобразования Лапласа, условимся измерять время в единицах $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$. Тогда параметр преобразования Лапласа станет безразмерной величиной, и мы по-прежнему будем обозначать его буквой p .

Введем обозначения

$$z = \sqrt{p}; \quad Y \equiv a \sqrt{p \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right]}; \quad a \equiv \frac{L}{R} \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{D_f}}. \quad (26)$$

Напомним, что

$$F(z) = \frac{3}{z} \left(\text{cth } z - \frac{1}{z} \right), \quad (27)$$

Из (23)–(25) находим

$$\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) = \frac{gF(Y)}{g + \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right] F(Y)} \frac{\rho_0}{p}, \quad (28)$$

$$\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) = \frac{gF(Y)F(z)}{g + \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right] F(Y)} \frac{c_0}{p}, \quad (29)$$

$$n(p) = \frac{1}{g} \left[\gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{p} - \bar{\rho}(p) \right) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \left(\frac{c_0}{p} - \bar{c}(p) \right) \right]. \quad (30)$$

Применяя обратное преобразование Лапласа к формулам (28)–(30), приходим к следующему результату:

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{gF(Y)}{g + \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right] F(Y)} \frac{\rho_0}{p} e^{pt} dp, \quad (31)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{gF(Y)F(z)}{g + \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) F(z) \right] F(Y)} \frac{c_0}{p} e^{pt} dp, \quad (32)$$

$$n(p) = \frac{1}{g} \left[\gamma_0 (\rho_0 - \bar{\rho}(t)) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) (c_0 - \bar{c}(t)) \right]. \quad (33)$$

Интегрирование в (31) и (32) производится в комплексной плоскости по вертикальной прямой с абсциссой $\sigma > 0$.

Формулы (31)–(33) представляют решение поставленной задачи в форме интегралов, которые в общем случае не выражаются через известные табулированные функции. Поэтому далее даем асимптотический анализ соотношений (31)–(33), на основе чего и делаем определенные выводы.

Если речь идет о выходе метана в открытое пространство, когда $V_f \rightarrow \infty$ (т.е. $g \rightarrow \infty$), то формулы значительно упрощаются:

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\rho_0 F(Y)}{p} e^{pt} dp, \quad (31')$$

$$c_0 - \bar{c}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{c_0 F(Y)F(z)}{p} e^{pt} dp, \quad (32')$$

$$n(t) = 0. \quad (33')$$

Формула (33') совершенно очевидна, поскольку плотность газа в случае занимаемого им бесконечного объема равна нулю.

Асимптотический анализ имеет смысл проводить отдельно для случаев $a \gg 1$ (время фильтрации $\frac{L^2}{D_f}$ много больше времени диффузии $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$) и

$a \ll 1$ (время фильтрации много меньше времени диффузии). Проводя этот анализ, будем считать $g > 1$. Дело в том, что при $g \gg 1$ изменение давления метана в сосуде практически не ощутимо (ср. с формулой (33')), а при $g \ll 1$ давление скачет внезапно, что также плохо поддается измерению.

Случай 1 ($a \gg 1$)

Сначала рассмотрим малые, по сравнению с диффузионными ($t \ll 1$), времена. В этом случае основной вклад в интегралы (31) и (32) вносят большие p ($p \gg 1$). Функции $F(z)$ и $F(Y)$ можно заменить их асимптотическими выражениями при больших значениях аргументов. Согласно (27) с учетом (26)

$$F(z) \approx \frac{3}{\sqrt{p}}, \quad F(Y) \approx \frac{3}{a\sqrt{\gamma_0 p}}. \quad (34)$$

Мы учли, что при $p \gg 1$ $Y = a\sqrt{\gamma_0 p} \gg 1$.

При учете вклада только больших p в соответствии с (34) наши интегралы сильно упрощаются:

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) \approx \frac{3\rho_0}{2\pi i a \sqrt{\gamma_0}} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{e^{pt}}{p^{3/2}} dp, \quad (35)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) \approx \frac{3c_0}{2\pi i a \sqrt{\gamma_0}} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{e^{pt}}{p^2} dp. \quad (36)$$

Если теперь в (35) и (36) перейти к интегрированию по $x = pt$, то в итоге получим

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) \approx \frac{\alpha \rho_0}{a\sqrt{\gamma_0}} \sqrt{t}, \quad (37)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) \approx \frac{3\alpha c_0}{a\sqrt{\gamma_0}} t, \quad (38)$$

где α – вещественная константа порядка единицы.

Формулы (37) и (38) показывают, что на временах $t \ll 1$ метан из блоков выходит намного медленнее, чем из фильтрационного объема. Можно сказать, что на этом временном интервале можно говорить о «быстром» метане (корневая зависимость от времени) и «медленном» (линейная зависимость от времени). Давление в свободном объеме согласно (33) возрастает по корневому закону. К концу данного этапа при $t \sim 1$ из угля выйдет весьма незначительная доля метана ($\sim 1/a\sqrt{\gamma_0}$).

На промежуточных временах, когда $1 \ll t \ll a^2$, основной вклад в интегралы дают p , лежащие в интервале $\frac{1}{a^2} \ll p \ll 1$. Теперь для $F(z)$ необходимо взять асимптотику малых z , так что $F(z) \approx 1$. Для $F(Y)$ следует сохранить асимптотику больших Y , так что $F(Y) \approx \frac{3}{a\sqrt{\gamma_0 p}}$. Интегралы вычисляются по аналогии с предыдущими расчетами. Получим

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) \approx \frac{\alpha \rho_0}{a \sqrt{\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right)}} \sqrt{t}, \quad (39)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) \approx \frac{\alpha c_0}{a \sqrt{\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right)}} \sqrt{t}. \quad (40)$$

Мы видим, что на данном этапе метан выходит как из фильтрационного объема, так и из блоков по корневому закону. Однако скорость его выхода несколько уменьшается за счет коэффициента, стоящего в знаменателе формул (39) и (40). К концу данного этапа, когда $t \sim a^2$, из угля выходит около половины содержащегося в нем метана.

Переходим к рассмотрению больших ($t \gg a^2$) времен. Поскольку теперь основной вклад в интегралы (31) и (32) будут вносить $p \sim 1 \ll \frac{1}{a^2}$, для $F(z)$ работает асимптотика малых z , когда можно положить $F(z) = 1$. При таком предположении формулы (31) и (32) одинаковы, так что можно ограничиться рассмотрением лишь одной из них, например (31).

Введем вместо p новую переменную интегрирования u согласно формуле

$$u \equiv a^2 p \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right) \right] \quad (41)$$

и перенормируем время

$$\tau \equiv \frac{t}{a^2 \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right) \right]}. \quad (42)$$

Тогда формула (31) трансформируется к виду

$$\rho_0 - \bar{\rho}(\tau) = \frac{g \rho_0}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{F(\sqrt{u}) e^{u\tau}}{[g + \gamma_e F(\sqrt{u})] u} du, \quad (43)$$

$$\text{где } \gamma_e \equiv \gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right). \quad (43a)$$

Интеграл (43) преобразуем в ряд с помощью теоремы вычетов. Для этого заметим, что подынтегральная функция в (43) однозначна, и все ее полюсы располагаются на отрицательной вещественной полуоси. Полюс в точке $u = 0$ соответствует состоянию равновесия.

Графическое решение уравнения $g + \gamma_e F(\sqrt{u}) = 0$ устанавливает следующее распределение полюсов подынтегральной функции:

$$u_0 = 0; \quad u_k = -\pi^2 (k + \beta_k)^2, \quad k = 1, 2, \dots, \quad 0 < \beta_k < \frac{1}{2}. \quad (44)$$

Определяя вычеты в этих полюсах по известным формулам теории функций комплексного переменного, приходим к такому результату:

$$\bar{\rho}(\tau) = \rho_e + 6\rho_0 g^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2 (k + \beta_k)^2 \tau}}{g^2 \pi^2 (k + \beta_k)^2 + 9\gamma_e (g + \gamma_e)}. \quad (45)$$

Здесь

$$\rho_e = \frac{\rho_0 \gamma_e}{g + \gamma_e} \quad (46)$$

– равновесное значение плотности метана в фильтрационном объеме. Аналогичные (45) и (46) асимптотические формулы справедливы и для $\bar{c}(\tau)$.

Видно, что для больших τ , когда $\tau \gg \frac{1}{\pi^2 (1 + \beta_1)^2}$, все члены ряда (45) экспоненциально малы и, следовательно, формула (45) трансформируется к виду

$$\bar{\rho}(\tau) \approx \rho_e + \frac{6\rho_0 g^2 e^{-\pi^2 (1 + \beta_1)^2 \tau}}{g^2 \pi^2 (1 + \beta_1)^2 + 9\gamma_e (g + \gamma_e)}. \quad (47)$$

Таким образом, на больших временах, когда реальное размерное время

$$t > \frac{L^2 \gamma_e}{D_f \pi^2 (1 + \beta_1)^2}, \quad (48)$$

приближение к равновесию происходит по экспоненциальному закону. Характерное время выхода метана из угля определяется фильтрацией (L^2/D_f в формуле (48)).

Можно показать, что величина β_1 растет от нуля до приблизительно 1/2 с уменьшением g от бесконечности до $g \sim 1$. Следовательно, с уменьшением доли свободного объема в сосуде время выхода сокращается на несколько десятков процентов. Величина γ_e , входящая в формулу (48) и зависящая от растворимости и пористости, по порядку равна единице; поэтому темп выхода метана из угля слабо зависит от указанных параметров. Можно лишь отметить, что при обычной растворимости $v \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ [4] время выхода линейно возрастает с ростом закрытой пористости.

В пределе $t \rightarrow \infty$ достигается равновесное состояние, при котором

$$\rho_0 - \rho_e = \frac{\rho_0 g}{g + \gamma_e}; \quad c_0 - c_e = \frac{c_0 g}{g + \gamma_e}, \quad (49)$$

и согласно (33)

$$n_e = \frac{\rho_0 \gamma_e}{g + \gamma_e}. \quad (50)$$

На рис. 2 представлен график зависимости концентрации метана в свободном объеме от времени для случая $a \gg 1$. График получен на основе формул (33), (37)–(40) и (47) с учетом (42).

Очевидно (и формулы (49) и (50) это подтверждают), что в случае открытого пространства ($g \rightarrow \infty$) весь метан выходит из угля. Если уголь заполняет почти весь сосуд ($g \ll 1$), то

$$\rho_0 - \rho_e \approx \rho_0 \frac{g}{\gamma_e}, \quad c_0 - c_e \approx c_0 \frac{g}{\gamma_e}, \quad n_e \approx \rho_0 \left(1 - \frac{g}{\gamma_e}\right), \quad (51)$$

т.е. из угля выходит весьма малая доля метана, пропорциональная g .

Согласно формулам (39), (40) и (33) концентрация метана в резервуаре к моменту t достигнет значения

$$n(t) \approx \rho_0 \frac{\alpha \sqrt{\gamma_e}}{ga} \sqrt{t}. \quad (52)$$

Сопоставляя $n(t)$ с равновесным значением n_e из (50), мы приходим к следующей оценке характерного времени выхода метана в замкнутый сосуд (результат представляем в размерном виде):

$$t_r \approx \frac{g^2 \gamma_e}{\alpha^2 (g + \gamma_e)^2} \frac{L^2}{D_f}. \quad (53)$$

При больших g ($g \gg \gamma_e$) результат, с точностью до несущественного множителя, совпадает с (48). В обратном предельном случае малого свободного объема

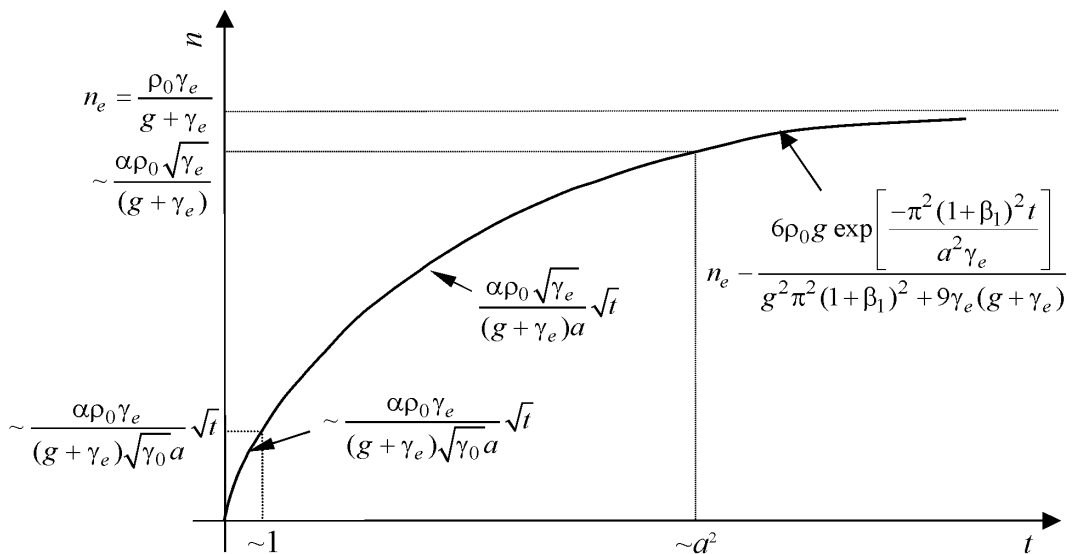


Рис. 2. Зависимость концентрации метана в свободном объеме от времени для случая $a \gg 1$

$$t_r \approx \frac{g^2}{\alpha^2 \gamma_e} \frac{L^2}{D_f}, \quad (54)$$

т.е. время выхода убывает по квадратичному закону по мере уменьшения свободного объема.

Напомним, что мы рассматриваем случай $a \gg 1$, т.е. $\frac{L^2}{D_f} \gg \frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$, поэтому приведенные оценки времен справедливы лишь при выполнении данного условия.

Случай 2 ($a \ll 1$)

Начнем с рассмотрения предельно малых времен, когда $t \ll a^2 \gamma_0$. При таком условии основной вклад в интегралы (31) и (32) вносят $p \gg \frac{1}{a^2 \gamma_0}$ (и автоматически $p \gg 1$), а функции $F(z)$ и $F(Y)$ можно заменить их асимптотиками при больших значениях аргумента:

$$F(z) \approx \frac{3}{\sqrt{p}}, \quad F(Y) \approx \frac{3}{a\sqrt{p\gamma_0}}.$$

Теперь, если повторим соответствующие рассуждения предыдущего пункта (т.е. случая $a \gg 1$), то получим те же результаты (37) и (38). Однако эти результаты справедливы теперь лишь при предельно малых временах $t \ll a^2 \gamma_0$, тогда как в предыдущем случае они были справедливы при $t \ll 1$. К концу начального этапа, когда $t \sim a^2 \gamma_0$, из фильтрационного объема выходит $\sim 50\%$ метана, а из блоков – малая доля, порядка $a\sqrt{\gamma_0}$. В этом случае метан совершенно четко подразделяется на «быстрый», содержащийся в фильтрационном объеме и выходящий из него почти полностью за малые времена $\sim L^2/D_f$, и «медленный», выходящий из блоков за диффузионные времена R^2/D_{eff} , на порядки превышающие времена фильтрации.

Таким образом, в ситуации $a \ll 1$ на промежуточных и больших временах имеет смысл следить только за истечением метана из блоков.

На временах $t \gg a^2 \gamma_0$ основной вклад в интеграл (32) дают $p \ll \frac{1}{a^2 \gamma_0}$, поэтому $Y \ll 1$. В таком случае функцию $F(Y)$ можно положить равной единице. Следовательно, на этих временах имеем асимптотическое равенство

$$c_0 - \bar{c}(t) = \frac{gc_0}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{F(z)}{g + \gamma_0 + v(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v}\right) F(z)} \frac{e^{pt}}{p} dp. \quad (55)$$

Если к тому же $t \ll 1$, то подобно тому, как это было сделано ранее, можно заменить $F(z)$ ее асимптотикой: $F(z) \approx \frac{3}{\sqrt{p}}$. В итоге приходим к формуле

$$c_0 - \bar{c}(t) = \frac{\alpha g c_0}{g + \gamma_0} \sqrt{t}, \quad (56)$$

которая отличается от (40) в основном отсутствием параметра a . Это, в свою очередь, означает, что характерное время выхода метана из блоков порядка единицы, т.е. в размерном виде порядка $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$.

На больших временах, когда $t \gg 1$, удобнее всего использовать представление интеграла в форме ряда. Каждый член такого ряда пропорционален вычету подынтегральной функции в ее определенном полюсе.

Мы не станем выписывать здесь соответствующую формулу, поскольку она аналогична формуле (45). Основное отличие состоит в том, что теперь вместо связи (42) имеет место связь $\tau = t$ и, следовательно, характерное время убывания экспоненты – это характерное время выхода метана из блоков

$$t_r > \frac{R^2}{D_{\text{eff}} \pi^2 (1 + \beta_1)^2}. \quad (57)$$

Таким образом, в случае $a \ll 1$ как на промежуточном, так и на заключительном этапах время выхода метана из угля по порядку совпадает с диффузионным временем (57). Это утверждение справедливо для любого соотношения $\frac{V_f}{V_c} \equiv g$. Исключение составляет лишь случай $g \ll \gamma_e$, когда время выхода

мало ($\sim g^2$). Однако на практике последний случай почти не встречается.

На рис. 3 приведен схематический график зависимости времени выхода метана из угля от отношения свободного объема к занятому.

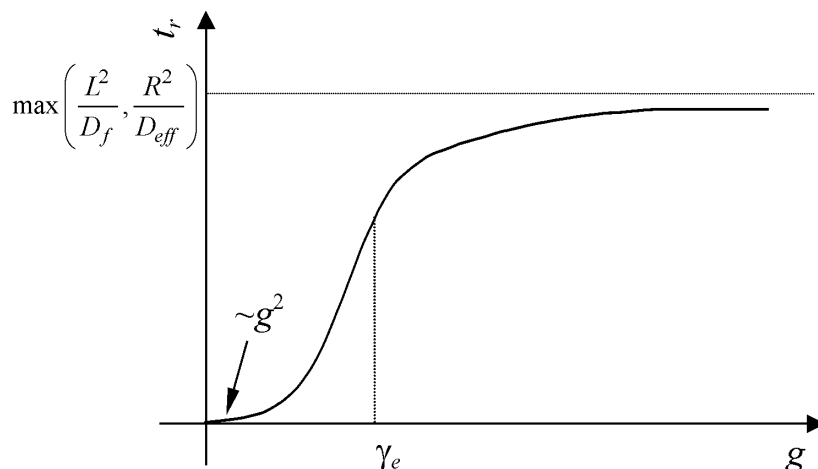


Рис. 3. Зависимость времени выхода метана из угля от параметра g

5. Выводы

Рассмотрим практические аспекты задачи.

Формула (50) определяет равновесную концентрацию метана в закрытой емкости. Величина γ_e согласно определению (43а) и в соответствии с имеющимися данными по открытой и закрытой пористости, а также растворимости (см. [1,4]) колеблется в пределах 0.1–1. Величина отношения свободного и занятого объемов g на практике превосходит единицу. Произведение $\rho_0 \gamma_e$ есть не что иное, как начальная газоносность угля. Она составляет некоторую долю от природной газоносности, поскольку отторгнутый от массива уголь не сразу попадает в бункер или другую емкость. На пути от забоя к бункеру из угля может выйти более половины содержащегося в нем метана.

Природная метаносность углей Донецкого бассейна колеблется в пределах 3–40 м³ на тонну угля. Если принять начальную газоносность $\rho_0 \gamma_e \sim 1$ м³ на кубический метр угля, то в пересчете на давление это составит 10⁵ Па, т.е. одну атмосферу. В то же время известно [5], что взрывоопасная концентрация метана в воздухе соответствует 3% от атмосферного давления. Иными словами, обычно равновесная концентрация намного превышает взрывоопасную. В таком случае особый интерес представляет время достижения взрывоопасной концентрации, которая, как указывалось, равна 0.03 n_0 (n_0 – число Лошмидта). Приравнявая правую часть формулы (52) критической концентрации, получим следующую оценку времени достижения взрывоопасной концентрации (в размерных единицах):

$$t_* \sim \frac{(0.03)^2 n_0^2 g^2}{\alpha^2 \gamma_e \rho_0^2} \frac{L^2}{D_f}, \quad \text{если } \frac{L^2}{D_f} \gg \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \quad (58)$$

и

$$t_* \sim \frac{(0.03)^2 n_0^2 g^2}{\alpha^2 \gamma_e \rho_0^2} \frac{R^2}{D_{\text{eff}}}, \quad \text{если } \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \gg \frac{L^2}{D_f}. \quad (59)$$

Таким образом, время достижения критической концентрации обратно пропорционально квадрату метаносности и прямо пропорционально квадрату отношения свободного и занятого объемов. Оно также пропорционально большему из времен фильтрации и диффузии.

1. А.Д. Алексеев, В.В. Синолицкий, Т.А. Василенко и др., ФТПРПИ № 2, 99 (1992).
2. Т.А. Василенко, Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, ФТВД 9, № 1, 91 (1999).
3. А.Д. Алексеев, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, А.Н. Молчанов, Н.А. Калугина, ФТВД 14, № 3, 107 (2004).
4. A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko, Fuel 79, 939 (2000).
5. Правила безопасности в угольных и сланцевых шахтах, Недра, Москва (1986).

E.P. Feldman, T.A. Vasilenko, N.A. Kalugina

METHANE EMANATION FROM COAL TO A CLOSED RESERVOIR: THE ROLE OF DIFFUSION AND FILTRATION

A process of methane emanation from coal to a closed reservoir has been considered. The role of diffusion and filtration in the process has been shown. Within the model under consideration the formulated problem has been asymptotically analysed. An expression has been obtained for the time of obtaining a dangerous concentration of methane in a closed volume as a function of parameters of the fossil coal-methane system.

Fig. 1. Schematic showing of coal substance in a closed volume

Fig. 2. Dependence of methane concentration in a free volume on time for $a \gg 1$

Fig. 3. Dependence of the time of methane emanation from coal on parameter g

PACS: 74.76.-w, 74.60.-Ge, 61.10.Lx

А.И. Коссе¹, А.Ю. Прохоров¹, Г.Г. Левченко¹, В.А. Хохлов¹, Н.Н. Кабдин¹,
П.Н. Михеенко²

НАМАГНИЧЕННОСТЬ YBCO-ПЛЕНОК ВБЛИЗИ T_c

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

²Department of Physics, The University of Birmingham, UK

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2005 года

Исследованы температурные зависимости намагниченности двух YBCO-пленок при различных внешних магнитных полях H_{dc} . Пленки были получены методом лазерной абляции на подложках $SrTiO_3$. В результате обработки экспериментальных результатов было показано, что теоретическая модель, учитывающая пиннинг отдельного вихря на ядре дислокаций, упругое взаимодействие между вихрями в искаженной вихревой решетке и статистическое распределение кристаллитов по размерам, может быть применима для описания зависимости плотности критического тока j_c от величины внешнего поля H_{dc} не только в области низких температур, где крип потока несуществен, но и при температурах, близких к температуре сверхпроводящего перехода T_c . Размер кристаллитов, из которых состоят YBCO-пленки, полученный из расчетов, оказался значительно больше, чем обычно встречаемый в литературе. Проведено фитирование зависимости плотности критического тока j_c при различных внешних магнитных полях. Обсуждаются причины нестандартного поведения параметров фитирования.

Введение

Известно, что для эпитаксиальных пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (далее YBCO) характерны высокие $((1-4) \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2 \text{ при } 77 \text{ K})$ значения плотности критического тока j_c [1–3]. Это связано с более эффективными механизмами пиннинга вихрей в пленках по сравнению с монокристаллами ($j_c(77 \text{ K}) \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$). Реально в пленках, выращенных на любых подложках и различными методами, в качестве центров пиннинга могут выступать точечные (наноразмерного масштаба) включения инородной несверхпроводящей фазы (например, Y_2O_3 [4]), неоднородности пленки по толщине [5], краевые и винтовые дислокации [6–10].

Особое внимание исследователей привлекали дислокации, всегда присутствующие в большом количестве при росте эпитаксиальных YBCO-пленок. Последние растут в виде кристаллитов, которые визуальнo проявляются на

снимках, полученных методом атомной силовой микроскопии как выпуклые «островки», характеризующиеся перепадом толщины до нескольких постоянных решетки. Средний размер таких кристаллитов в зависимости от особенностей процессов напыления может изменяться от 100 nm до 2.5 μm [9,11]. При спиральном росте «островков» в них образуются винтовые дислокации в центре и несколько краевых дислокаций – ближе к периферии [9]. Границы между кристаллитами, как отмечалось в [6], представляют собой относительно упорядоченные ряды краевых дислокаций, являющихся центрами пиннинга. Впрочем, по поводу концентрации и особенностей пространственного распределения дислокаций в пленках (и правильных методов их определения), а также влияния дислокаций на магнитно-полевые и температурные зависимости $j_c(H, T)$ единое устоявшееся мнение отсутствует.

Магнитно-полевые зависимости (внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно пленке ($H \parallel C$)) плотности критического тока $j_c(H)$ в эпитаксиальных пленках YBCO, выращенных различными методами и на разных подложках, исследовались в ряде работ [7–11]. В них отмечалась независимость $j_c(H)/j_c(0)$ от H в малых полях до некоторого критического поля H_m (так называемое «плато»). В [9,10] было показано, что ширина плато H_m коррелирует (прямо пропорциональна) с числом ямок травления. При низких температурах она оказывается порядка «поля согласования»: $B_\Phi = n\Phi_0$, где n – концентрация ямок травления, а Φ_0 – сверхпроводящий квант потока. При увеличении температуры H_m уменьшается. Поскольку в [9,10] дислокации однозначно связывались с ямками травления, это послужило основанием для вывода, что пиннинг на дислокациях является основным механизмом, определяющим критический ток j_c при низких температурах, но при приближении к T_c (T_c – температура перехода образца в сверхпроводящее состояние) он становится менее эффективным. При этом никакой теоретической модели, допускающей количественное сопоставление с экспериментальными магнитно-полевыми зависимостями при различных температурах, в [9,10] предложено не было.

Критический ток, протекающий по YBCO-пленке, ограничен двумя механизмами [12,13]:

- 1) депиннингом вихрей, которые в небольших внешних магнитных полях в основном закрепляются на ядрах малоугловых границ (МУГ) между кристаллитами (назовем его j_c^{depin});
- 2) способностью сверхтока проходить через границу между ядрами дислокаций (j_c^{depair}).

В работе [11] МУГ рассматривали в виде случайной сетки параллельных одинаковых джозефсоновских связей. Однако наблюдаемые в YBCO-пленках плотности критического тока больше 10^6 A/cm^2 при 77 K делают, на наш взгляд, сомнительным подобное рассмотрение, поскольку джозефсоновская связь вряд ли может пропустить такую плотность тока. Кроме того, эта теория предполагает независимость величины «плато» от температуры, а при больших полях должна выполняться зависимость $j_c \sim H^{-3/2}$.

Более предпочтительной, по-видимому, является модель, предложенная в [12,13]. Она предполагает понижение локальной плотности тока распаривания в МУГ между ядрами дислокаций благодаря эффекту локального подавления в них сверхпроводящего параметра порядка. Если такие МУГ перекрывают все сечение пленки, то экспериментально наблюдаемое значение j_c будет соответствовать меньшей из критических плотностей j_c^{depin} и j_c^{depair} . Наблюдавшийся на одной из пленок резкий переход в магнитолевой зависимости от низкополевого плато к линейному в полупологарифмических координатах ($j_c - \log H$) спаду трактовался в [7] как кроссовер по полю между двумя механизмами ограничения тока: j_c^{depair} – на плато и j_c^{depin} – на спаде.

Для последнего механизма в [8] была предложена теоретическая модель, учитывающая пиннинг отдельного вихря на ядре дислокации, упругое взаимодействие между вихрями в искаженной вихревой решетке и статистическое распределение кристаллитов по размерам. Эта модель основана на двух предположениях: 1) вихри пиннируются на краевых дислокациях, расположенных в МУГ, окружающих кристаллиты; 2) магнитная индукция \mathbf{B} в пленке совпадает с внешним полем H , так как размагничивающий фактор пленки практически равен 1. Критический ток в этой модели определяется из условия коллективного депиннинга вихрей из комплекса краевых дислокаций в МУГ при $H > H_m$:

$$\frac{n_p}{n} F_p - F_L(j_c) = 0, \quad (1)$$

где n_p – число вихрей, запиннированных на дислокациях; n – общее число вихрей в пленке; F_p – сила пиннинга; $F_L(j_c)$ – сила Лоренца, равная $\Phi_0 j_c / c$ (c – скорость света).

Авторами [7,8] было получено следующее выражение для нормированной зависимости плотности критического тока в функции внешнего магнитного поля:

$$\frac{j_c(H, \tau)}{j_c(0, \tau)} = \frac{n_p(H, T)}{n(H, T)}, \quad (2)$$

где $n_p(H)$ – концентрация вихрей, запиннированных на ядрах дислокаций; $n(H)$ – полная концентрация вихрей; $\tau = (1 - T/T_c)$.

Таким образом, зависимость плотности критического тока от поля пропорциональна $n_p(H, T)/n(H, T)$. Смысл этого выражения заключается в том, что когда число вихрей в пленке достигнет определенного значения (при отсутствии центров пиннинга), они образуют энергетически наиболее выгодную гексагональную решетку с параметром $a = (\Phi_0/H)^{1/2}$. При наличии центров пиннинга решетка искажается так, что часть вихрей размещается в центрах пиннинга при наименьшем отклонении от положений, соответствующих узлам правильной решетки, а некоторые вихри вынуждены занимать положение вне центров пиннинга. Количество незапиннированных вихрей

зависит от конфигурации распределения центров пиннинга в образце и параметра a образовавшейся решетки, зависящего от поля. В результате и отношение n_p/n становится зависящим от поля. Таким образом, отношение n_p/n , а следовательно, и $j_c(H, \tau)/j_c(0, \tau)$ будут сильно зависеть от размеров и формы кристаллитов, образующих пленку, их взаимной ориентации и величины a , напрямую связанной с величиной внешнего поля.

Вероятность распределения размеров кристаллитов L в пленке взята авторами [7,8] в виде

$$P(L) = \frac{\mu^{v-1}}{\Gamma(v)} L^{v-1} e^{-\mu L}, \quad (3)$$

где L – размер кристаллитов; $\mu = \langle L \rangle / \sigma^2$; $v = \mu \langle L \rangle$; σ – ширина функции распределения; $\Gamma(v)$ – полная гамма-функция. Окончательное выражение для отношения n_p/n имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{n_p}{n} = 1 - \left\{ 1 - f(d^* x^{1/2}) \left[\frac{\Gamma(v, vx^{-1/2})}{\Gamma(v)} \right] - \right. \\ \left. - f(d^* x^{1/2}) \left[\frac{\Gamma(v, vx^{-1/2}) - vx^{-1/2} \Gamma(v-1, vx^{-1/2})}{\Gamma(v)} \right]^2 \right\}, \quad (4) \end{aligned}$$

Обозначим $d^* x^{1/2}$ через y , тогда

$$f(y) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\sqrt{1-y^2} + \arcsin(y) / y \right), & y \leq 1, \\ \pi / 4y, & y > 1. \end{cases} \quad (4a)$$

Здесь $d^* = d / \langle L \rangle$ (d – расстояние между дислокациями); $\Gamma(v, vx^{-1/2})$ – неполная гамма-функция; $x = H/H_0 \tau$ ($H_0 = 8r_c^2 \Phi_0 / \xi_0^2 \langle L \rangle$, r_c – радиус кора дислокации ~ 1 nm).

Из модели [7,8] следует, что зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ должны быть инвариантными по некоторой функции $\delta \sim (\tau/H)^{1/2}$ – параметра захвата вихря дислокациями. Линейно-логарифмические графики нормированных зависимостей $j_c(H)/j_c(0)$ от $(H/H_0 \tau)$ для различных фиксированных температур должны совпадать.

Таким образом, существуют две основные модели, описывающие зависимость плотности критического тока от магнитного поля H : представленные в работах [7,8,12,13] и в [11]. Из экспериментальных данных можно определить применимость той или иной модели. В первой из них должны наблюдаться температурно-зависимые величины низкополевых «плато», во второй эти величины должны быть температурно-независимыми. В высоких полях для первой модели должна наблюдаться зависимость $j_c \sim H^{-1}$, а для второй – $j_c \sim H^{-3/2}$.

Целью настоящей работы являлась проверка применимости этих моделей для YBCO-пленок, выращенных на подложках SrTiO₃ методом лазерной абляции при температурах, близких к температуре сверхпроводящего перехода T_c ($\tau < 0.16$). Столь высокий температурный диапазон исследований делает применимость той или иной модели не совсем очевидной, так как во многих работах [9–11] подчеркивалась эффективность механизма пиннинга на дислокациях (межблочных границах) лишь при низких температурах. Хотя понижение эффективности пиннинга с повышением температуры учитывается в модели [7,8] в явном виде (через зависимость τ от основных параметров сверхпроводимости в рамках теории Гинзбурга–Ландау), но в то же время не учитывается роль термических возбуждений вихрей и соответственно крипа потока. Кроме того, мы имели возможность экспериментально определить зависимость $j_c(T)$ при различных внешних магнитных полях. Нам неизвестны работы, посвященные изучению таких зависимостей.

Эксперимент

Ориентированные по C-оси YBCO-пленки выращивались на SrTiO₃ (001)-подложках ($5 \times 5 \times 0.5$ mm) импульсно-лазерной абляцией керамической стехиометрической мишени лазером K_vF ($\lambda = 248$ nm) с использованием следующих параметров: плотность энергии лазера 2.5 J/cm², частота повторений импульсов 5 Hz, расстояние от мишени до подложки 5.5 cm, давление кислорода 400 mtorr, температура осаждения 760°C. Скорость роста при этих условиях составляла 0.088 nm/pulse. Чтобы обеспечить оптимальное содержание кислорода, пленки охлаждали до комнатной температуры в кислородной атмосфере (0.8 atm) со скоростью 30°C/min. Исследовали 2 образца: П₁ – толщиной $h = 125$ nm и П₂ – 112 nm.

Температурные измерения намагниченности при различных внешних полях H_{dc} до 1 Т проводили на образцах П₁ и П₂ с помощью СКВИД-магнитометра. Измерения осуществляли в ZFC-режиме: образец охлаждали в нулевом поле, при низкой температуре включали поле $H_{dc} \parallel$ C-оси, и затем образец нагревали до температуры $T > T_c$.

Результаты и обсуждение

Типичные температурные зависимости намагниченности изученных образцов приведены на рис. 1. Экспериментальные данные $m(T, H)$ можно связать с зависимостью $j_c(T, H)$ при помощи формулы (10) из [14]:

$$m(H, T) = j_c(H, T) d r^3 \frac{2}{3} \left(\cos^{-1} \frac{1}{\cosh |h|} + \frac{\sinh |h|}{\cosh^2 |h|} \right), \quad (5)$$

где r – радиус образца в виде диска; d – толщина пленки; $h = H/H_c$, $H_c = j_c(T, H)d/2$. Из формулы (5) можно получить значения $j_c(H, T)$, зная зависимость $m(H, T)$, если образец находится в насыщенном состоянии, т.е. когда $H \geq H_p$ (H_p – поле проникновения до центра образца).

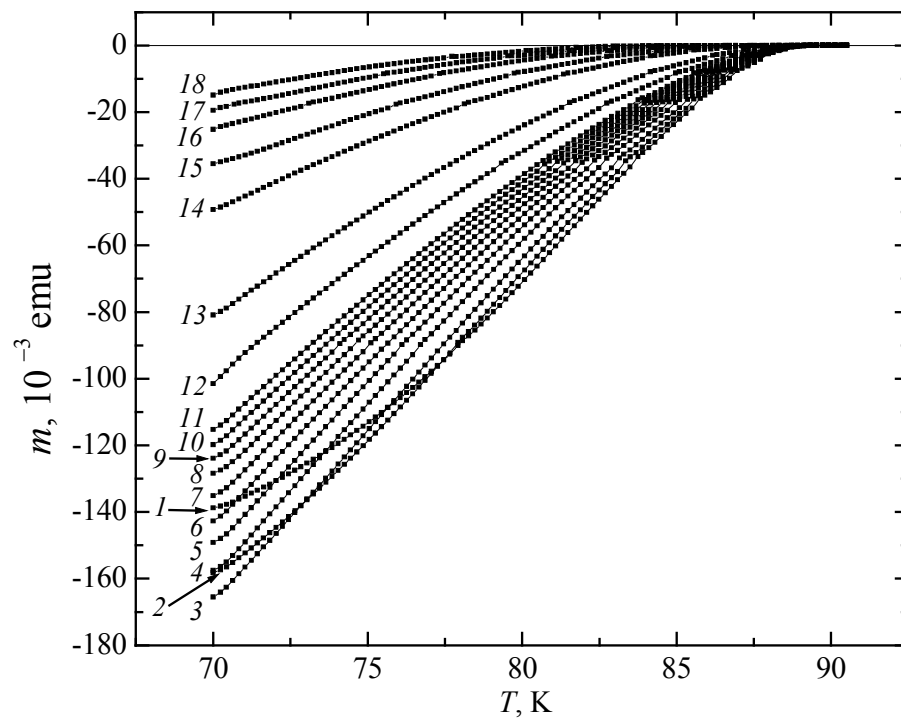


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности пленки Π_1 , измеренные при различных внешних магнитных полях, Oe : 1 – 50, 2 – 70, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300, 8 – 350, 9 – 400, 10 – 450, 11 – 500, 12 – 700, 13 – 1000, 14 – 2000, 15 – 3000, 16 – 5000, 17 – 7000, 18 – 10000

Для оценки реальной величины H_p нами были проведены магнитооптические исследования и измерения намагниченности на одной из пленок, полученной вышеописанным способом. На основе этих исследований определено поле $H_p \cong 900$ Oe , при этом ширина не занятого вихрями участка пленки R составляла всего $R = 0.012$ см. Используя формулу $R = r/\cosh(H_p/H_c)$ из [14], получим $H_p/H_c = 3.73$. В результате выражение (5) принимает вид

$$m = j_c dr^3 \frac{3.14}{3}, \quad (6)$$

откуда

$$j_c = \frac{3m}{3.14dr^3}.$$

Зависимости $j_c(H)$ при температурах 75 ($\tau = 0.16$), 80 ($\tau = 0.1$), 83 ($\tau = 0.087$) и 85 К ($\tau = 0.045$) для пленки Π_1 получены путем сечений серии кривых $m(T, H)$ (рис. 1) при указанных температурах (пересчет m в j_c проведен по формуле (6)). Эти кривые в полулогарифмическом масштабе представлены на рис. 2. Фитирование экспериментальных кривых показало, что существует три диапазона полей, в которых $j_c(H, T)$ подчиняется различным законам (см. вставку на рис. 2). Значения параметров в формулах зависимостей $j_c(H, T)$ для различных диапазонов внешнего магнитного поля представлены на

рис. 3. Для пленки П₂ участок кимовской зависимости $j_c(H)$ (до 200 Ое) [15], имеющийся на пленке П₁, отсутствует. В магнитных полях до 10³ Ое зависимость $j_c(H, T)$ подчиняется логарифмическому закону, а выше 1000 Ое она изменяется на $j_c(H) \sim AH^{-\alpha}$.

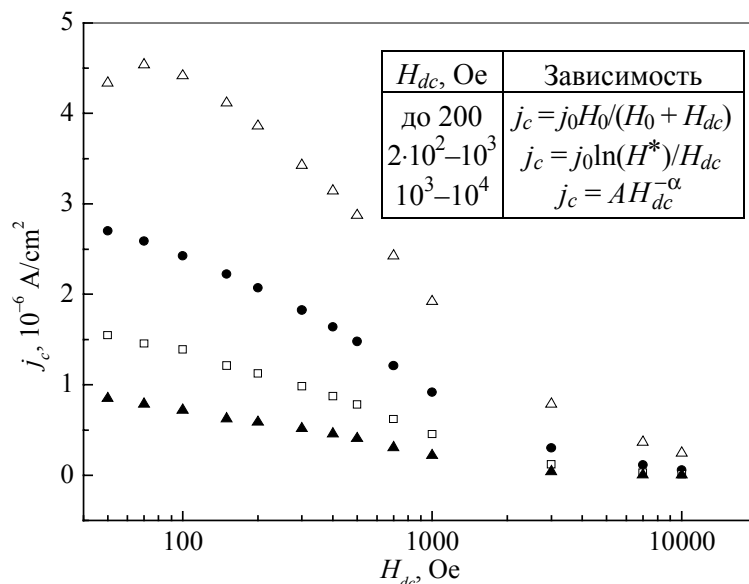


Рис. 2. Зависимости критического тока пленки П₁ в функции логарифма H_{dc} при различных температурах, К: Δ – 75, \bullet – 80, \square – 83, \blacktriangle – 85

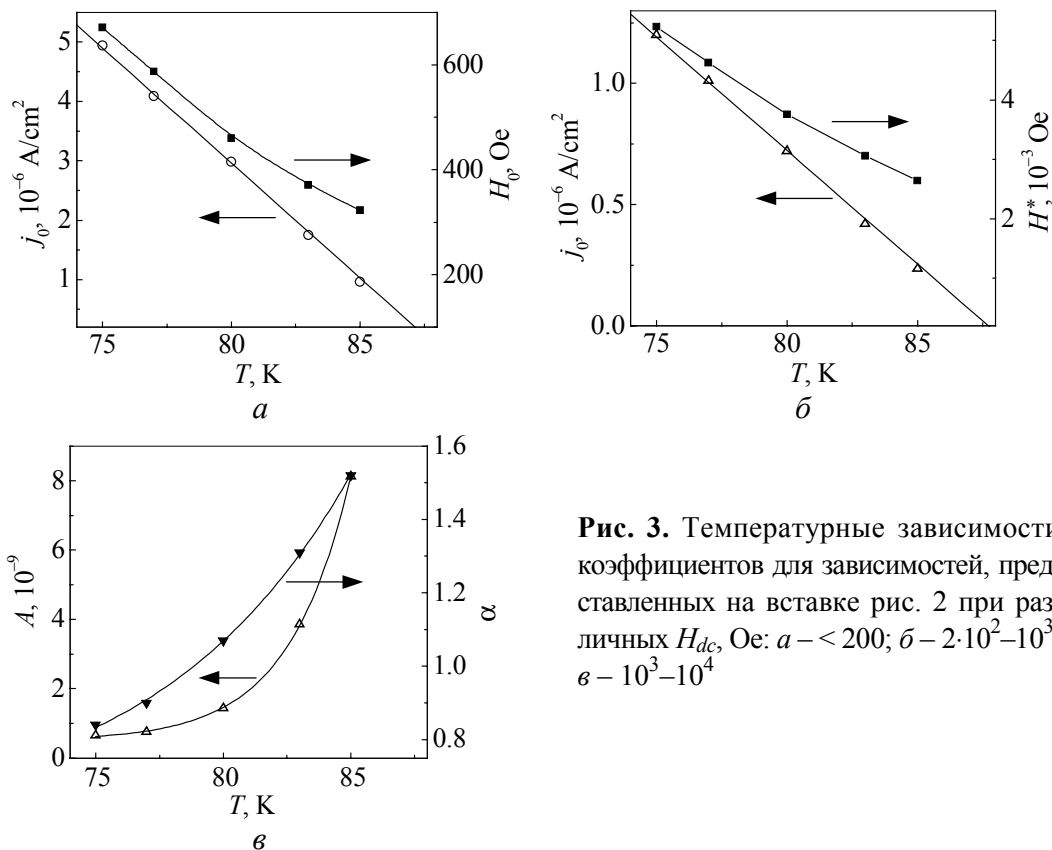


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов для зависимостей, представленных на вставке рис. 2 при различных H_{dc} , Ое: а – < 200; б – $2 \cdot 10^2 - 10^3$; в – $10^3 - 10^4$

В силу специфики измерений (в малых полях при низких температурах пленка находится в ненасыщенном состоянии, и определить j_c становится весьма затруднительно) на зависимостях $j_c(H)$ мы не имели «полочки», которая наблюдалась при измерениях петель гистерезиса и магнитной восприимчивости в работах [7,8,10]. Если же воспользоваться формулой из [7]:

$$j_c(H, T) / j_c(0, T) = \alpha \ln \frac{H^*}{H}, \quad (7)$$

где

$$H^* = H_m \exp(1/\alpha), \quad (8)$$

(H_m – поле перехода от «полочки» к логарифмическому спаду $j_c(H)$), а величину $j_c(0, T)$ взять из зависимости $j(H, T) = j(0, T)H_0/(H_0 + H)$, которой описываются экспериментальные кривые для Π_1 при $H \leq 200$ Ое, приняв $H = 0$, то мы получим зависимости H_m и α от τ , приведенные на рис. 4. Видно, что на величину α мало влияет изменение температуры, в то время как H_m растет с понижением T . Эти результаты согласуются с данными [7]. Величина α лежит в пределах 0.2–0.25, что является признаком применимости модели коллективного пиннинга [7,8] и оправдывает использование этого подхода для фитирования результатов эксперимента. Рассчитанные значения H_m малы по сравнению с данными [7,8,10]. При $T = 75$ К величина $H_m \cong 73$ Ое и близка к величине поля ~ 70 Ое, при котором зависимость $j_c(H, T)$ при низких температурах переходит к виду, характерному для ненасыщенного состояния. При $T = 85$ К ($\tau = 0.045$) $H_m = 39$ Ое. Нужно отметить, что поле H_m отвечает полному согласованию (вихри при $H < H_m$ позиционируются только на межкристаллитных дислокациях и не попадают внутрь кристаллитов) между вихревой решеткой и количеством дислокаций, обеспечивающих наиболее благоприятные условия пиннинга вихрей.

Как указывалось выше, из модели [7,8] следует, что зависимости $j_c(H, T)/j_c(0, T)$ должны быть инвариантными по некоторой функции $\delta \sim (\tau/H)^{1/2}$, являющейся параметром захвата вихря дислокациями. Линейно-логарифмические графики нормированных зависимостей $j_c(H)/j_c(0)$ от $(H/H_0)\tau$ для различных фиксированных температур должны совпадать. На рис. 5 видно, что такое совпадение для пленки Π_1 существует с неплохой точностью даже при температурах вблизи T_c . Сплошная линия – результат фитирования по формуле (4). Параметры фитирования получились такими: $H_0 = 260$ Ое, $\nu = 3.5$, $d^* = 0.17$. Тогда имеем $\langle L \rangle \cong 400$ nm, $d = 68$ nm. Для пленки Π_2 получены следующие параметры: $H_0 = 50$ Ое, $\nu = 1.001$, $d^* = 0.051$, откуда $\langle L \rangle \cong 900$ nm, $d = 46$ nm. Таким образом, как магнитные, так и рентгенографические [16] исследования показали, что размер кристаллитов в наших пленках действительно больше, чем обычно встречающийся в литературе. Температурно-зависимая величина «плато» и величина показателя степени в формуле $j_c \sim H^\alpha$, близкая к 1 при больших полях и температурах ниже 83 К, говорят в пользу теории [7,8].

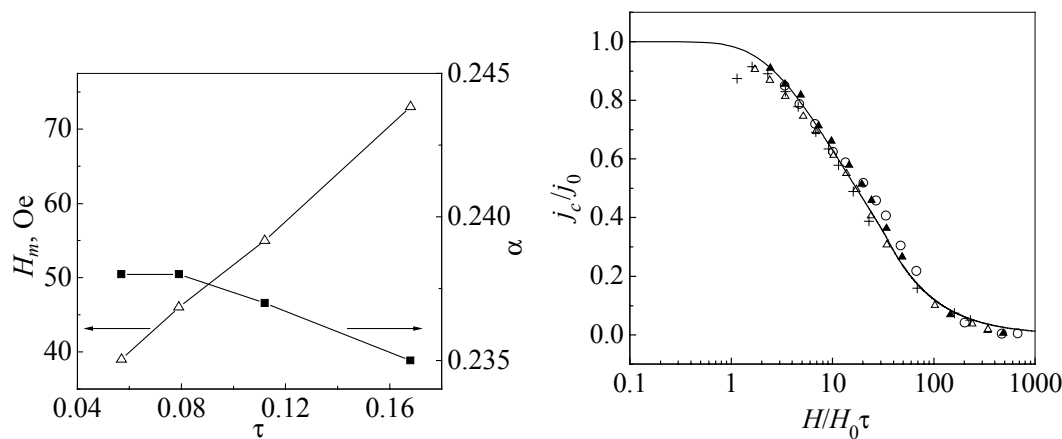


Рис. 4. Зависимости H_m и α от приведенной температуры, рассчитанные по формулам (3), (4) для пленки П₁

Рис. 5. Зависимости приведенного критического тока от приведенного поля для пленки П₁. Сплошная линия – результат фитирования экспериментальных кривых по формуле (8), символы – экспериментальные точки, полученные для различных T , К: \circ – 85, \blacktriangle – 83, Δ – 80, $+$ – 75

Предположим, что пленка состоит из квадратных кристаллитов (блоков) со стороной $\langle L \rangle$ и площадью $\langle L \rangle^2$. На каждой стороне кристаллита находится d дислокаций, принадлежащих двум граничащим друг с другом блокам. Тогда плотность дислокаций в пленке $n_{\text{disl}} = 2/d\langle L \rangle$. Проведенная таким образом оценка количества дислокаций для пленок П₁ и П₂ дает следующий результат: П₁ – $9.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; П₂ – $4.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Для определения угла разориентации между кристаллитами используем соотношение Франка $d = \mathbf{b}/\sin\theta$, где \mathbf{b} – вектор Бюргерса, примерно равный параметру решетки пленки вдоль осей a и b ($\sim 0.4 \text{ nm}$). Эти углы равны: для пленки П₁ – 0.41° ; П₂ – 0.5° .

Зависимость $j_c(T, H=0)$ обычно [17,18] записывается в виде $j_c(\tau) = j_c(0)\tau^S$, где $j_c(0)$ – ток распаривания, а показатель степени S зависит от свойств межкристаллитных границ, температурного диапазона и т.д. и может теоретически принимать значения от $7/6$ до 2 [13,19]. Однако теоретическое выражение для температурной зависимости плотности критического тока при наличии внешнего магнитного поля в литературе мы не нашли. Поэтому для фитирования зависимостей $j_c(T, H)$, полученных из экспериментальных кривых $m(T, H)$, мы также воспользовались формулой $j_c(T, H) = j_c^*(0, H)\tau^{S^*}$. Фитирование проводилось по участкам кривых, в которых образец находился в насыщенном состоянии. Пример фитирования кривой представлен на рис. 6. Параметры $j_c^*(0, H)$ и $S^*(H)$ для пленок П₁ и П₂ представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, в обеих пленках с ростом поля наблюдается падение величины плотности критического тока $j_c^*(0, H)$. Это логично, поскольку с увеличением поля расстояние между вихрями сокращается, а следовательно, уменьшаются и размеры каналов для протекания сверхтока. В то же время

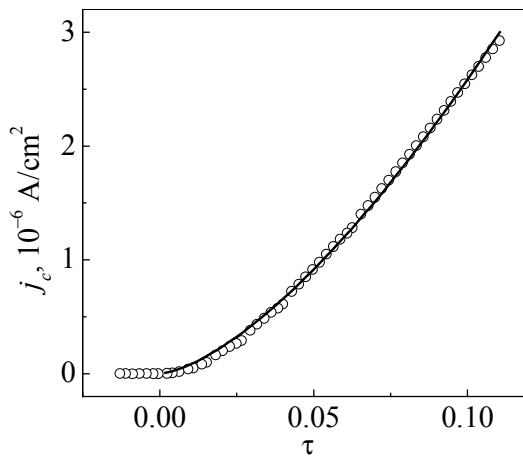


Рис. 6. Пример фитирования температурной зависимости j_c в поле $H_{dc} = 50$ Ое для пленки П₁ ($T_c = 89.34$ К): \circ – экспериментальные данные, линия – $j_c = 1820 + 8.17 \cdot 10^7 \cdot \tau^{1.5}$

нет однозначности в поведении показателя степени S^* , характеризующего скорость нарастания j_c с понижением температуры. Если в пленке П₁ при $H > 100$ Ое наблюдается рост величины S^* , то для пленки П₂ – падение S^* после нарастания H до 200 Ое. Однако есть и общие тенденции – уменьшение S^* в слабых полях до некоторого значения, а затем его увеличение. Такое поведение S^* непонятно. В реальных пленках даже при одинаковых условиях напыления имеется разброс по размерам кристаллитов (величина v , характеризующая такое распределение, для П₁ составляет всего 3.5, а для П₂ вообще равна 1). Вероятнее всего, существует разброс углов разориентации между кристаллитами, что приводит к неравномерности плотности распределения ядер дислокаций по площади пленки. Отсюда следует, что и характеристики дислокаций, являющихся центрами пиннинга вихрей, также имеют свою иерархию. Возможно, величина поля, при котором достигается минимальное значение S^* , такова, что вихри занимают наиболее сильные центры пиннинга.

Хотя используемая нами теория [7,8] и не включает в себя учет различия центров пиннинга и их распределения по площади пленки, мы все же решили проверить применимость этой модели для объяснения поведения $j_c^*(0, H)$ и S^* . Для описания полученных зависимостей (рис. 7) мы проделали

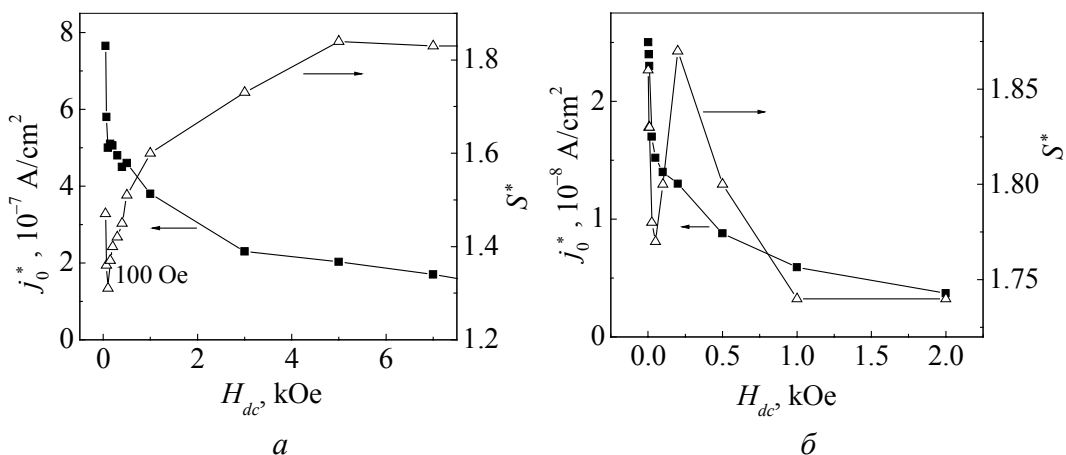


Рис. 7. Зависимости параметров j_0^* и S^* от величины внешнего магнитного поля, полученные в результате фитирования кривых $j_c(\tau)$, измеренных при различных полях H_{dc} , для образцов П₁ (а) и П₂ (б)

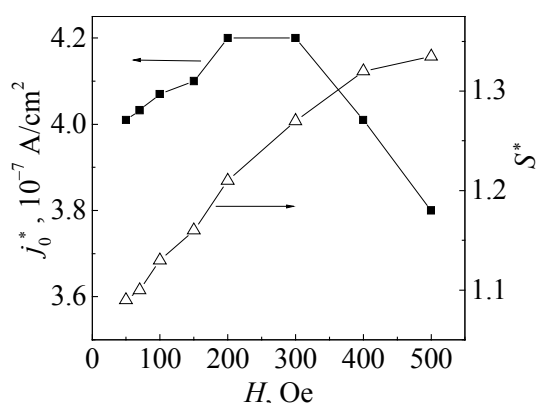


Рис. 8. Теоретические зависимости параметров j_0^* и S^* от величины внешнего поля, полученные по процедуре, описанной в тексте

сколько увеличивается с ростом поля до 300 Ое, а затем снижается. Так как Г-функция в малых полях близка к 1, то ошибка определения $j_c/j_0(H/H_0\tau)$ может быть большой. Вероятно, поэтому мы и получили незначительный рост j_0^* в полях меньше 300 Ое. Аномалия же показателя степени S^* в области малых полей не наблюдается.

Выводы

В результате проведенных исследований показано:

1. Пленки YBCO, выращенные на подложках SrTiO₃ с помощью лазерной абляции, состоят из хорошо ориентированных кристаллитов довольно больших размеров, что подтверждается как магнитными, так и рентгеноструктурными исследованиями.

2. Из теории [7] следует, что полулогарифмические графики нормированных зависимостей $j_c(H/H_0\tau)$ для различных температур должны совпадать, по крайней мере для низких температур, где влияние крипа потока мало. Это было подтверждено авторами [8]. Мы показали, что и при высоких температурах ($0.044 \leq \tau \leq 0.167$) также наблюдается неплохое совпадение вышеуказанных кривых, особенно для температур 75 и 80 К. При температурах 83 и 85 К совпадение нормированных экспериментальных кривых с теоретической универсальной кривой (см. рис. 5) в области полей и температур, где наблюдается логарифмическая зависимость $j_c/j_0(H/H_0\tau)$, несколько хуже. Возможно, влияние крипа потока на плотность критического тока начинает сказываться при $\tau \leq 0.1$. В какой-то степени на это указывают и зависимости H_0 и H^* от температуры (см. рис. 3, а, б), которые начинают отклоняться от линейной зависимости при $T > 80$ К ($\tau < 0.11$).

3. Несовпадение результатов фитирования кривых $j_c(H, \tau)$ степенной зависимостью $j_c(H, T) = j_0^*(H, 0)\tau^S$ (см. рис. 7) с теоретической зависимостью

следующую процедуру. По формуле (4) построили теоретические кривые $j_c/j_0(H/H_0\tau)$ с теми же значениями H_0 , ν и d , что и при фитировании экспериментальных кривых пленки П₁, но с различными величинами τ ($50 \text{ K} \leq T \leq 86 \text{ K}$). Из набора таких кривых при фиксированных значениях H построили зависимости $j_c/j_0(\tau, H)$. Затем полученные кривые профитировали функцией $j_c = j_0^*\tau^{S^*}$. Результаты представлены на рис. 8, из которого видно, что значение $j_0^* = j_0(\tau, H)$ не-

(рис. 8) может быть связано с неприменимостью степенной аппроксимации в определенном интервале температур и внешних полей. Так как j_c зависит и от температуры, и от поля, то в общем виде зависимость j_c от них можно записать в виде

$$j_c(H, \tau) = j_{c0} \tau^{S(0)} F(H / H_0 \tau) \sim j_{c0}^*(H) \tau^{S^*(H)}, \quad (9)$$

где $j_{c0}^*(H) = j_{c0} (H_0 / H)^{\Delta S(H)}$, $S^*(H) = S(0) + \Delta S(H)$, а $F(x) = (n_p/n)$ определяется формулой (4). Здесь $S(0)$ – показатель степени при $H = 0$, $\Delta S(H)$ – разница между показателем степени S при каждом конкретном поле и при $H = 0$. Для того чтобы степенная аппроксимация работала удовлетворительно, $\Delta S(H)$ должна быть медленно меняющейся функцией. Из свойств универсальной теоретической кривой (4) (см. рис. 5) можно убедиться, что на «плато» $\Delta S(H)$ должно быть равно 0, а на асимптотическом «хвосте» ~ 1 . В промежуточной области при фиксированном τ и различных H (и, наоборот, при фиксированном H и различных τ) мы попадаем на разные участки универсальной кривой (4), причем в области быстрого спада функции $F(x)$ степенная аппроксимация по τ оказывается неустойчивой. На это указывает, например, обнаруженное нами в этом интервале универсальной кривой существование для пленки Π_1 двух участков с различными значениями α и H^* : одного с кимовской зависимостью, другого – с логарифмической (см. рис. 2). Да и само фитирование единой степенной зависимостью экспериментальной кривой $j_c(\tau)$ при фиксированном H , хотя и укладывается в пределы ошибки эксперимента (см. рис. 6), при более точном рассмотрении содержит в себе, по крайней мере, два участка с различными $j_{c0}^*(0)$ и S^* . Таким образом, на промежуточном участке степенная аппроксимация становится неустойчивой, т.е. здесь могут существовать несколько участков с различными степенями. По-видимому, это и приводит к скачкам показателя степени при фитировании экспериментальных кривых.

В заключение мы благодарим А.В. Семенова за постоянное внимание к этой работе и ценные советы.

1. G.W. Crabtree, J.Z. Liu, A. Umezawa, W.K. Kwok, C.H. Sowers, S.K. Malik, B.W. Veal, D.J. Lam, M.B. Brodsky, J.W. Downey, Phys. Rev. **B36**, 4021 (1987).
2. Ch. Gerber, D. Anselmetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.J. Schlomm, D.G., Nature **350**, 279 (1991).
3. V.F. Solovjov, V.M. Pan, H.C. Freihardt, Phys. Rev. **B50**, 13724 (1994).
4. J. van der Beek, M. Konczykowski, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, M.V. Indenbom, S. Barbanera, Phys. Rev. **B66**, 024523 (2002).
5. А.И. Коссе, Ю.Е. Кузовлев, Г.Г. Левченко, Ю.В. Медведев, А.Ю. Прохоров, В.А. Хохлов, П.Н. Михеенко, Письма ЖЭТФ **78**, 832 (2003).
6. В.М. Пан, УФМ **1**, 49 (2000).

7. Ю.В. Федотов, С.М. Рябченко, Э.А. Пашицкий, А.В. Семенов, В.И. Вакарюк, В.М. Пан, В.С. Флис, ФНТ **28**, 245 (2002).
8. V.M. Pan, E.A. Pashitskii, S.M. Ryabchenko, V.A. Komashko, A.V. Pan, S.X. Dou, A.V. Semenov, K.G. Tretiachenko, Yu.V. Fedotov, IEEE Trans. Appl. Supercond. **13**, 3714 (2003).
9. B. Dam, J.M. Huijbregtse, F.C. Klaassen, R.C.F. van der Geest, G. Doornbos, J.H. Rector, A.M. Testa, S. Freisem, J.C. Martinez, B. Stäubli-Pümpin, R. Griessen, Nature **339**, 439 (1999).
10. J.M. Huijbregtse, B. Dam, R.C.F. van der Geest, F.C. Klaassen, R. Elberse, J.H. Rector, R. Griessen, Phys. Rev. **B62**, 1338 (2000).
11. E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minetti, C. Camerlingo, A. Monaco, G. Cuttone, A. Rovelli, Phys. Rev. **B60**, 7623 (1999).
12. A. Gurevich, E.A. Pashitskii, Phys. Rev. **B57**, 13878 (1998).
13. Э.А. Пашицкий, В.И. Вакарюк, С.М. Рябченко, Ю.В. Федотов, ФНТ **27**, 131 (2001).
14. E.H. Brandt, Phys. Rev. **B55**, 14513 (1997).
15. K.Y. Kim, C.F. Hempstead, A.P. Straud, Phys. Rev. **131**, 2486 (1963).
16. А.И. Коссе, А.Ю. Прохоров, В.А. Хохлов, Г.Е. Шаталова, Н.Е. Письменова, А.В. Семенов, М.П. Черноморец, Д.Г. Ковальчук, Г.Г. Левченко, ФТВД **15**, № 3, 131 (2005).
17. A.N. Artemov, A.M. Grishin, V.V. Korenivskii, A.N. Ul'yanov, V.A. Khokhlov, Int. J. Mod. Phys. **B4**, 591 (1990).
18. G. Blatter, M.V. Feigelman, V.G. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
19. Ю.В. Федотов, С.М. Рябченко, А.П. Шахов, ФНТ **26**, 638 (2000).

A.I. Kosse, A.Yu. Prokhorov, G.G. Levchenko, V.A. Khokhlov, N.N. Kabdin, P.N. Mikheyenko

MAGNETIZATION OF YBCO FILMS NEAR T_c

Temperature dependences of two YBCO films have been investigated for different external magnetic fields H_{dc} . The films were obtained by the laser ablation method on SrTiO_3 substrates. The processing of experimental results has shown that the theoretical model allowing for the pinning of a single vortex on the dislocation nucleus, the elastic interaction between vortices in distorted vortex lattice and the statistical crystallite distribution by size may be applicable to describe dependence of the critical current density j_c on value of external field H_{dc} not only in the low-temperature range, where the flux creep is negligible, but also at temperatures close to T_c . The calculated size of crystallites which are constituents of the YBCO film turned out to be much larger than that generally met in literature. Dependences of the critical current density for different external magnetic fields have been fitted. Reasons of untypical behavior of fitted parameters are discussed.

Fig. 1. Temperature dependences of film Π_1 magnetization measured for different magnetic fields, Oe: 1 – 50, 2 – 70, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 250, 7 – 300, 8 – 350, 9 – 400, 10 – 450, 11 – 500, 12 – 700, 13 – 1000, 14 – 2000, 15 – 3000, 16 – 5000, 17 – 7000, 18 – 10000

Fig. 2. Critical current of film Π_1 as a function of H_{dc} logarithm for different temperatures, K: Δ – 75, \bullet – 80, \square – 83, \blacktriangle – 85

Fig. 3. Temperature dependences of factors for the dependences shown in the insert of Fig. 2

Fig. 4. Dependences of H_m and α on the reduced temperature calculated by formulas (3), (4) for film Π_1

Fig. 5. Dependences of reduced critical current on reduced field for film Π_1 . Solid line – result of the fitting of experimental curves by formula (8), symbols – experimental points obtained for different T , K: \circ – 85, \blacktriangle – 83, Δ – 80, $+$ – 75

Fig. 6. An example of fitting of j_c temperature dependence in the field $H_{dc} = 50$ Oe, for film Π_1 ($T_c = 89.34$ K): \circ – experimental data, line – $j_c = 1820 + 8.17 \cdot 10^7 \cdot \tau^{1.5}$

Fig. 7. Dependences of parameters j_0^* and S^* on value of external magnetic field obtained by fitting of curves $j_c(\tau)$ measured for different H_{dc} for samples Π_1 (a) and Π_2 (б)

Fig. 8. Theoretical dependences of parameters j_0^* and S^* on external field value obtained by the procedure described in the text

**ЖУРНАЛ
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ
НА 2006 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, подрисовочные 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 «exр», а не как «е» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

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. Подрисуночные 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 подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». 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 2006 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

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

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

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

Адрес редакции журнала:

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

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.