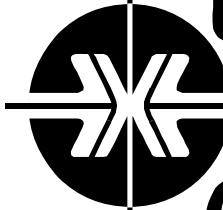


Национальная  
академия наук  
Украины  
Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 17  
**4** 2007

## Содержание

<i>ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Перераспределение энергий при фазовом переходе высокий спин–низкий спин под давлением .....	7
<i>БУКИН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GASPAR A., REAL J.A.</i> Фазовый переход в модельном соединении $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , индуцированный давлением .....	12
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Теплоемкость ГЦК-Хе под давлением .....	17
<i>ШИШМАКОВ А.Л., ЛЮБЧАНСКИЙ И.Л.</i> Анализ энергии магнитокристаллографической анизотропии кубических ферромагнетиков с использованием представления базисов Гребнера .....	28
<i>ХАЧАТУРОВА Т.А., БЕЛОГОЛОВСКИЙ М.А., ХАЧАТУРОВ А.И.</i> Влияние валентной зоны изолятора на барьерные характеристики туннельных контактов полуметалл–изолятор–металл .....	41
<i>БОЙЧЕНКО Д.И., ДЬЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю., БОЙЧЕНКО В.А., ГАВРИШ И.Г.</i> Эффекты электрического поля и тока в манганитах лантана .....	46

<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ШЕВЦОВА Т.Н.</i> Первопринципные расчеты электронных свойств узких углеродных нанотрубок .....	58
<i>БЕЛОУСОВ Н.Н., ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Теплофизические аспекты получения и применения деформируемых наноматериалов. II. Предварительные результаты .....	64
<i>КОЗЛОВ Г.В., БУРЯ А.И., ЗАЙКОВ Г.Е., ЧАЙКА Л.В.</i> Диффузия газов в радиационно-привитых сополимерах полиэтилена: фрактальная модель .....	74
<i>АБРАМОВ В.С., БУСОВ В.Л.</i> О влиянии импульсного магнитного поля на пластическую деформацию в ферромагнетиках .....	80
<i>МАТРОСОВ Н.И., СЕННИКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., ЧИШКО В.В.</i> Деформационно-термическая обработка проволоки на основе сплава NbTi .....	86
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., ШАЖКО Я.В., ВОЛОШИНА Н.И.</i> Скейлинговое представление процесса десорбции метана из природного сорбента .....	91
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Деформационное упрочнение литейных алюминиевых сплавов .....	100
<i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 2007 ГОД</i> .....	109

## Contents

<i>LEVCHENKO G.G.</i> Redistribution of the energies at high spin–low spin phase transition under pressure .....	7
<i>BUKIN G.V., LEVCHENKO G.G., GASPAR A., REAL J.A.</i> Pressure-induced spin transition in model complex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ .....	12
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E., KUZOVOY N.V.</i> Heat capacity of fcc Xe under pressure .....	17
<i>SHYSHMAKOV A.L., LYUBCHANSKII I.L.</i> Analysis of magnetocrystallographic anisotropy energy for cubic ferromagnets by using the Grebner bases representation .....	28
<i>KHACHATUROVA T.A., BELOGOLOVSKII M.A., KHACHATUROV A.I.</i> Influence of insulator valence band on barrier characteristics of semi-metal–insulator–metal tunnel junctions .....	41
<i>BOYCHENKO D.I., DYACHENKO A.I., TARENKOV V.YU., BOYCHENKO V.A.</i> Effects of electric field and current in lanthanum manganites .....	46

<i>BOUTKO V.G., GUSEV A.A., SHEVTSOVA T.N.</i> First principle calculations of electron properties of narrow carbonic nanotubes .....	58
<i>BELOUSOV N.N., VENGEROV I.R.</i> Thermal and physical aspects in preparation and application of deformable nanomaterials. II. Preliminary results .....	64
<i>KOZLOV G.V., BURYA A.I., ZAIKOV G.E., CHAIKA L.V.</i> Gas diffusion in radiation-grafted copolymers of the polyethylene: the fractal model .....	74
<i>ABRAMOV V.S., BUSOV V.L.</i> About magnetic field pulse influence on plastic deformation in ferromagnets .....	80
<i>MATROSOV N.I., SENNIKOVA L.F., MEDVEDSKAYA E.A., PAVLOVSKAYA E.A., CHISHKO V.V.</i> Deformation and thermal treatment of wire based on NbTi alloy .....	86
<i>VASYLENKO T.A., KIRILLOV A.K., SHAZHKO YA.V., VOLOSHINA N.I.</i> Scaling presentation of the process of methane desorption from natural sorbent .....	91
<i>VYSOTSKY E.N.</i> Strain hardening of casting aluminium alloys .....	100
<i>AUTHOR'S INDEX 2007</i> .....	109

## Зміст

<i>ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Перерозподіл енергії при фазовому переході високий спін–низький спін під тиском .....	7
<i>БУКІН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GASPAR A., REAL J.A.</i> Фазовий перехід у модельній сполуці $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , індукований тиском .....	12
<i>ТРОЇЦЬКА С.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є., КУЗОВОЙ Н.В.</i> Теплоємність ГЦК-Хе під тиском .....	17
<i>ШИШМАКОВ О.Л., ЛЮБЧАНСЬКИЙ І.Л.</i> Аналіз енергії магнітокристалографічної анізотропії кубічних феромагнетиків з використанням зображення базисів Гребнера .....	28
<i>ХАЧАТУРОВА Т.О., БЄЛОГОЛОВСЬКИЙ М.О., ХАЧАТУРОВ О.Й.</i> Вплив валентної зони ізолятора на бар'єрні характеристики тунельних контактів напівметал–ізолятор–метал .....	41
<i>БОЙЧЕНКО Д.І., ДЬЯЧЕНКО О.І., ТАРЕНКОВ В.Ю., БОЙЧЕНКО В.О., ГАВРИШ І.Г.</i> Ефекти електричного поля і струму у манганітах лантану .....	46

<i>БУТЬКО В.Г., ГУССОВ О.А., ШЕВЦОВА Т.М.</i> Розрахунок електронних властивостей вузьких вуглецевих нанотрубок з перших принципів .....	58
<i>БЄЛОУСОВ М.М., ВЄНГЕРОВ І.Р.</i> Теплофізичні аспекти отримання і застосування наноматеріалів, які деформуються. II. Попередні результати .....	64
<i>КОЗЛОВ Г.В., БУРЯ А.І., ЗАЙКОВ Г.Є., ЧАЙКА Л.В.</i> Дифузія газів у радіаційно-прищеплених со-полімерах поліетилену: фрактальна модель .....	74
<i>АБРАМОВ В.С., БУСОВ В.Л.</i> Про вплив імпульсного магнітного поля на пластичну деформацію у феромагнетиках .....	80
<i>МАТРОСОВ М.І., СЄННІКОВА Л.Ф., МЄДВЄДСЬКА Е.А., ПАВЛОВСЬКА Є.О., ЧИШКО В.В.</i> Деформаційно-термічна обробка дроту на основі сплаву NbTi .....	86
<i>ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛОВ А.К., ШАЖКО Я.В., ВОЛОШИНА Н.І.</i> Скейлінгове зображення процесу десорбції метану із природного сорбенту .....	91
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Деформаційне зміцнення ливарних алюмінієвих сплавів .....	100
<i>АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК ЗА 2007 РІК</i> .....	109

PACS: 64.70.-p

Г.Г. Левченко

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ 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 10 мая 2007 года

*Проведен термодинамический анализ фазового перехода высокий спин–низкий спин (СП) под давлением и объяснено наблюдающееся в эксперименте немонотонное изменение температуры перехода и гистерезиса при всестороннем сжатии. Показано, что такое изменение температуры перехода под давлением может быть объяснено модифицированным уравнением Клапейрона–Клаузиуса, в котором наряду с учетом изменения объема под давлением учитывается изменение энтальпии, связанное с изменением температуры перехода, энергии взаимодействия высокоспиновых молекул, упругой энергии и скрытой энергии преобразования фаз. В случае отсутствия структурных превращений соотношение величин и знаков изменений этих энергий по давлению и определяет немонотонное поведение фазового перехода при всестороннем сжатии.*

Самые первые работы по исследованию влияния давления на фазовый СП показали, что температура перехода  $T_{1/2}$  увеличивается с ростом давления [1,2]. Термодинамическая модель, предложенная в [1] и предполагающая неизменность взаимодействий под давлением, вполне удовлетворительно описывала данную зависимость. Поэтому обоснованно считалось, что давление, уменьшая объем кристалла в целом, стабилизирует низкоспиновое состояние и увеличивает  $T_{1/2}$ . Также из этой модели вытекало, что давление уменьшает величину гистерезиса и способствует превращению фазового перехода I рода в переход II рода.

Но уже в последующих измерениях влияния давления на температурно-индуцированный СП в  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$  был обнаружен эффект увеличения ширины гистерезиса  $\Delta T_{1/2}$  ( $\Delta T_{1/2} = T_{1/2}^{\uparrow} - T_{1/2}^{\downarrow}$ , где  $T_{1/2}^{\uparrow}$  и  $T_{1/2}^{\downarrow}$  – температуры перехода соответственно при повышении и понижении температуры) с ростом давления [2,3]. В других исследованиях наряду с аномальным поведением ширины гистерезиса наблюдалась также немонотонная зависимость температуры перехода от давления  $T_{1/2}(P)$  [4–6].

В [3] была предпринята попытка теоретического описания такого разнообразия поведения металлоорганических соединений под давлением. Предложенная модель, являясь развитием модели упругих взаимодействий, позволяет получить различные зависимости температуры перехода и ширины гистерезиса от давления. Эта модель рассматривает зависимость модуля объемной упругости от давления, а силовые параметры взаимодействия получают на основе теории упругости [7,8]. Изменение  $T_{1/2}$  и  $\Delta T_{1/2}$  под давлением в соответствии с [3] определяется: величиной приложенного давления; значениями  $T_{1/2}$ ,  $\Delta T_{1/2}$  и критической температуры  $T_c$  при атмосферном давлении; изменением энтропии  $\Delta S_{HL}$ , теплоемкости  $\Delta C_{HL}$ , объема спинизмняющего комплекса  $\delta v_{HL}$  при фазовом переходе; модулем упругости  $K$ ; константами Грюнайзена  $\gamma_G$  и Эшелби  $\gamma_0$ ; упругой энергией  $\Delta_{elast}$ , возникающей при изменении объема молекулы, связанного с изменением ее спина и константой упругой энергии взаимодействия спинизмняющих молекул между собой  $\Gamma$ . Предложенная модель, давая качественно верную картину немонотонного изменения температуры перехода и ширины гистерезиса под давлением, не позволяет выяснить физическую причину их немонотонного поведения.

В данной работе проводится термодинамическое рассмотрение СП-фазового перехода с целью выяснения энергетического обоснования наблюдаемого на эксперименте немонотонного поведения температуры перехода и гистерезиса под давлением [3–6].

Термодинамика индуцированного давлением СП-перехода впервые подробно рассмотрена в [9]. Для описания этого перехода используется потенциал Гиббса, представленный выражением

$$G = H - TS + PV, \quad (1)$$

где  $H$  – энтальпия,  $T$  – температура,  $S$  – энтропия,  $P$  – давление,  $V$  – объем.

Для системы, содержащей высоко- и низкоспиновые молекулы, потенциал Гиббса приобретает вид

$$G(\gamma, T) = (1 - \gamma)G_0(P, T) + \gamma G_1(P, T) + (\gamma - \gamma^2)\Gamma(P, T) - TS_{\text{mix}} + P\Delta V, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – приведенное количество высокоспиновой фазы;  $S_{\text{mix}}$  – конфигурационная энтропия,  $S_{\text{mix}} = -k_B [\gamma \ln \gamma + (1 - \gamma) \ln(1 - \gamma)]$ ;  $G_0$ ,  $G_1$  – потенциалы Гиббса низко- и высокоспиновой фаз;  $\Gamma(\gamma - \gamma^2)$  – энергия взаимодействия. Последняя состоит из двух слагаемых: первое определяет взаимодействие молекул в высокоспиновом состоянии с кристаллической решеткой, второе – взаимодействие высокоспиновых комплексов между собой. Данные энергии имеют различный характер, и поэтому использование одного и того же параметра  $\Gamma$  для них обеих не является правомочным. Это было учтено в дальнейшем, и в работе [1] для описания температурно-индуцированного перехода использовался потенциал Гиббса

$$G(\gamma, T) = (1 - \gamma)G_0(P, T) + \gamma G_1(P, T) + g_{\text{int}} - TS_{\text{mix}} + P\Delta V. \quad (3)$$



Здесь энергия взаимодействия имеет вид  $g_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}}\gamma - \Gamma\gamma^2$ , где первое слагаемое определяет взаимодействие молекул в высокоспиновом состоянии с кристаллической решеткой, второе – взаимодействие высокоспиновых комплексов между собой. Отличие выражения (3) от (2) заключается в том, что в (3) параметры двух взаимодействий различны по величине.

При использовании энергии Гиббса, представленной выражением (2), уравнение равновесия фаз, которое получается приравниванием к нулю производной потенциала Гиббса по  $\gamma$ , имеет вид

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Gamma(1 - 2\gamma) - k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0, \quad (4)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии,  $\Delta S$  – изменение энтропии при СП-переходе при атмосферном давлении,  $\Delta V_{\text{HL}}$  – изменение объема.

Учитывая, что при  $T = T_{1/2}$   $\gamma = 1/2$ , получаем, что

$$\ln((1 - \gamma)/\gamma) = (1 - 2\gamma)\Gamma = 0. \quad (5)$$

Удалив (5) из (4), находим

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (6)$$

Так как  $\Delta H/\Delta S$  равно  $T_{1/2}$  при  $P = 0$ , скорость увеличения  $T_{1/2}$  с ростом давления согласно (6) равна

$$dT_{1/2} / dP = \Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (7)$$

Это выражение является уравнением Клапейрона–Клаузиуса и используется практически всеми авторами, которые изучают влияние давления на индуцируемый температурой СП-переход [10,11].

Несколько другое выражение для скорости изменения температуры с ростом давления получается из выражения (3) для потенциала Гиббса, а именно:

$$dT_{1/2} / dP = ((\Delta V_{\text{HL}} + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma) / dP) / \Delta S. \quad (8)$$

Как видно из этого выражения, на изменение температуры перехода под давлением оказывают влияние упругие взаимодействия. Но при температурно-индуцированном переходе под давлением всегда изменяются температура перехода и, следовательно, все виды энергии системы, связанные с температурой и определяющие ее энтальпию. Под давлением также изменяются упругая энергия и энергия взаимодействия молекул. Учитывая это, уравнение состояний запишем в виде

$$\begin{aligned} \Delta H(T, P) - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta_{\text{elast}}(T, P) - \\ - \Gamma(T, P) + (1 - 2\gamma)\Gamma(T, P) + k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь учтено изменение энтальпии, упругой энергии и энергии взаимодействия при изменении давления и температуры и, для ясности, в уравнение (3) добавлен и вычислен член  $\Gamma$ .

Тогда изменение температуры перехода под давлением будет определяться выражением

$$dT_{1/2}/dP = (\Delta V_{\text{HL}} + (d(\Delta H) + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma))/dP) / \Delta S. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) позволяют понять физику индуцированного температурой фазового перехода под давлением и наблюдающееся различное поведение температуры перехода и гистерезиса при изменении давления. Член  $(1 - 2\gamma)\Gamma(T, P)$  уравнения (9) не дает вклада в  $T_{1/2}$ , так как при  $\gamma = 1/2$  он равен нулю и определяет только ширину гистерезиса. Чем больше  $\Gamma$ , тем шире гистерезис. Причем первое слагаемое члена  $\Gamma(1 - 2\gamma)$  равно скрытой энергии преобразования фаз и оно тем больше, чем значительнее взаимодействие высокоспиновых молекул. Сумма  $\Delta V_{\text{HL}} + d(\Delta H + \Delta_{\text{elast}} - \Gamma)/dP$  определяет изменение  $T_{1/2}$  при росте давления. В этой сумме члены  $d\Delta_{\text{elast}}/dP$  и  $d\Gamma/dP$  могут быть как положительными, так и отрицательными. В зависимости от их знаков и от соотношения величин  $(\Delta V_{\text{HL}} + d(\Delta H + \Delta_{\text{elast}}))/dP$  и  $d\Gamma/dP$  сумма может быть положительной или отрицательной. Это означает, что температура перехода при увеличении давления может не только расти, но и падать, если изменение энергии взаимодействия велико при изменении давления. Рост энергии взаимодействия будет сопровождаться увеличением гистерезиса, и тогда, когда этот рост велик, скорость повышения температуры перехода может уменьшаться, а при дальнейшем увеличении гистерезиса температура может и падать. Такое поведение температуры перехода и гистерезиса наблюдалось во многих случаях [2–4, 11–13] и не находило объяснения. Часто предполагалось наличие структурного перехода под давлением, что, как вытекает из вышесказанного, вовсе здесь не обязательно.

Таким образом, наблюдающиеся в эксперименте немонотонные зависимости гистерезиса и температуры фазового перехода высокий спин–низкий спин под давлением могут объясняться различной скоростью изменения энергии взаимодействия, энтальпии и упругой энергии с ростом давления и соотношением этих энергий со скрытой энергией преобразования фаз.

Работа поддержана Украинским научно-техническим центром, проект № 3206.

1. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
2. E. König, G. Ritter, J. Waigel, H.A. Goodwin, J. Chem. Phys. **83**, 3055 (1985).
3. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
4. Г.Г. Левченко, V.G. Ksenofontov, A.B. Ступаков, А.Н. Ульянов, H. Spiering, J.-F. Lé-tard, Y. Garcia, P. Gülich, ФТВД **10**, № 4, 115 (2000).

5. *Y. Garcia, G. Levchenko, V.G. Ksenofontov, A. Stupakov, H. Spiering, P. Gütllich*, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
6. *S. Usha, R. Srinivasan, C.N.R. Rao*, J. Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
7. *N. Willenbacher, H. Spiering*, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 1423 (1988).
8. *H. Spiering, N. Willenbacher*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 10089 (1989).
9. *C.P. Slichter, H.G. Drickamer*, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
10. *E. Coddjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret*, Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry **4**, 181 (2001).
11. *M.-L. Boillot, J. Zarembovich, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J.G. Haasnoot*, New J. Chem. **26**, 313 (2002).
12. *J.-F. Létard, O. Kahn, V. Ksenofontov, J. Ensling, H. Spiering, G. Levchenko, P. Gütllich*, Chem. Phys. Lett. **294**, 595 (1988).
13. *A. Galet, A. Gaspar, G. Agusti, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real*, Inorg. Chem. **45**, 9670 (2006).

*G.G. Levchenko*

## REDISTRIBUTION OF THE ENERGIES AT HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION UNDER PRESSURE

The thermodynamic analysis of the high spin–low spin phase transition (ST) under pressure has been performed. The experimentally observed nonmonotonic transition temperature and hysteresis change with pressure is explained. It is shown that the change of transition temperature with pressure can be explained using modified Clapeyron–Clausius equation in which alongside with the change of volume under pressure, the change of enthalpy, elastic and interaction energies related to variation of temperature is considered. In the absence of structure transformations the ratio of the magnitudes and signs of these derivatives determines the nonmonotonic behavior of the phase transition under the uniform compression.

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин<sup>1</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>, A. Gaspar<sup>2</sup>, J.A. Real<sup>2</sup>

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОДЕЛЬНОМ СОЕДИНЕНИИ  
 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ

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

<sup>2</sup>Institut de Ciencia Molecular, Universitat de Valencia, Spain  
E-mail: levch@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 14 мая 2007 года

*Методом оптической спектроскопии изучено влияние давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин (HL-переход) в модельном соединении полиморфе II  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре. Показано, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 GPa происходит полное превращение из высоко- в низкоспиновое состояние с давлением перехода  $P_{1/2}^{\uparrow} = 0.567$  GPa при равновесной концентрации высоко- и низкоспиновой фаз. При сбросе давления наблюдается обратный HL-переход с  $P_{1/2}^{\downarrow} = 0.543$  GPa. Таким образом, имеет место фазовый HL-переход с давлением перехода  $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 0.555$  GPa и гистерезисом шириной  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0.024$  GPa.  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением HL-перехода в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой HL-перехода под давлением.*

**Введение.** Одной из задач, стоящих перед исследователями HL-переходов ионов переходных металлов в координационных соединениях, является поиск возможностей их применения. Для решения данной задачи необходимо количественно определить такие управляющие переходом параметры, как изменение энтальпии, энтропии, энергии взаимодействия, упругой энергии. Это связано с тем, что для практического применения нужно получать температуры перехода и ширину гистерезиса с точностью до единиц градусов. Одним из действенных внешних воздействий, позволяющих определить изменение указанных выше параметров, является давление. Исследования влияния давления на фазовый переход идут в направлениях изучения влияния давления на температурно-индуцированный переход [1–13] и индуцирования давлением HL-перехода при постоянной температуре [14–17]. Насколько нам известно, к настоящему времени существует один случай параллельного изучения HL-перехода в обоих направлениях на одном и том же соединении, где наблюдались полные переходы из одного спинового состояния в другое [10].

В данной работе нами предлагается второе такое исследование на примере модельного соединения  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ .

**Эксперимент.**  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  является одним из наиболее широко изученных соединений, обладающих фазовым HL-переходом. Известно существование двух кристаллических модификаций  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  – полиморфов I и II [18]. Первый обладает практически полным переходом высокий спин–низкий спин, в то время как у второго 17% молекул остаются в высокоспиновой фазе вплоть до самых низких температур [19]. Нами исследовался полиморф II, который демонстрирует наличие около 17% высокоспиновых молекул при температуре ниже температуры HL-перехода.

В работе проводили изучение влияния давления на спиновое состояние ионов двухвалентного железа в  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре методом анализа поглощения видимого света [20].

В соответствии с методикой, описанной в [20], исследуемый образец помещали в твердотельную оптическую камеру высокого давления [21]. Средой, передающей давление, являлся монокристаллический хлорид натрия. Определение давления в камере проводили по измерениям изменения положений  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при увеличении давления относительно их положения при атмосферном давлении [22]. Величина неоднородности сжатия  $\Delta P = 0.04$  GPa была рассчитана по формуле

$$\Delta P = \frac{0.2746 \cdot [(W_{R_1}^P - W_{R_1}^0) + (W_{R_2}^P - W_{R_2}^0)]}{2}, \quad (1)$$

где  $W_{R_1}^P$  и  $W_{R_2}^P$  – полуширина соответственно  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при давлении  $P$ ;  $W_{R_1}^0$  и  $W_{R_2}^0$  – полуширина соответственно  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при атмосферном давлении; 0.2746 – коэффициент пересчета из [22].

Давление повышали дискретно от атмосферного до  $P_{\max} = 1.814$  GPa при комнатной температуре  $T = 299$  K. Спектры поглощения образца регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрометра PGS-2 производства Carl Zeiss.

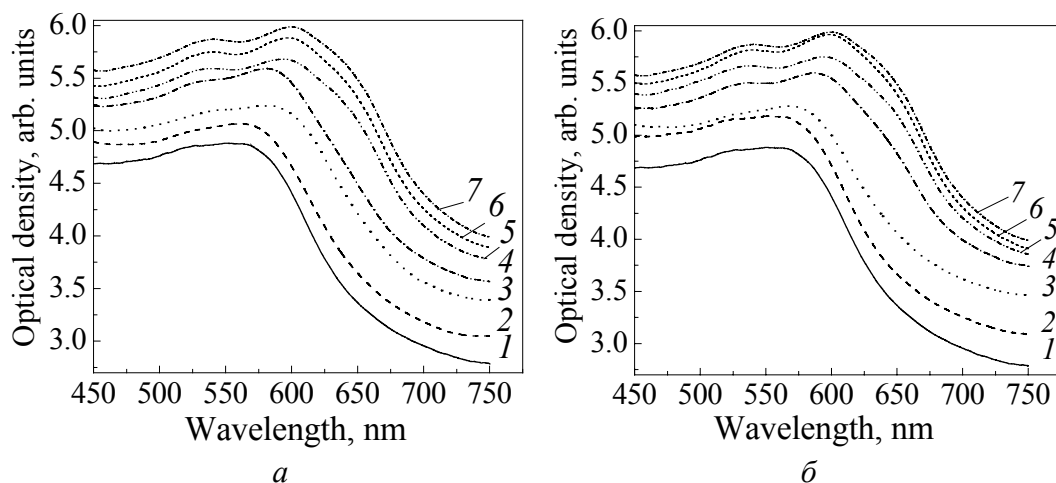
Исследования зависимости доли высокоспиновой фазы  $\gamma$  от давления проводили на полосе поглощения перехода  ${}^1A_1 > {}^1T_1$  [23,24] в области длин волн, где изменение оптической плотности образца пропорционально  $\gamma$ .

На рис. 1 показаны примеры спектров поглощения  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  при увеличении и уменьшении давления. Сравнение двух рисунков позволяет сделать вывод об обратимом фазовом превращении под давлением.

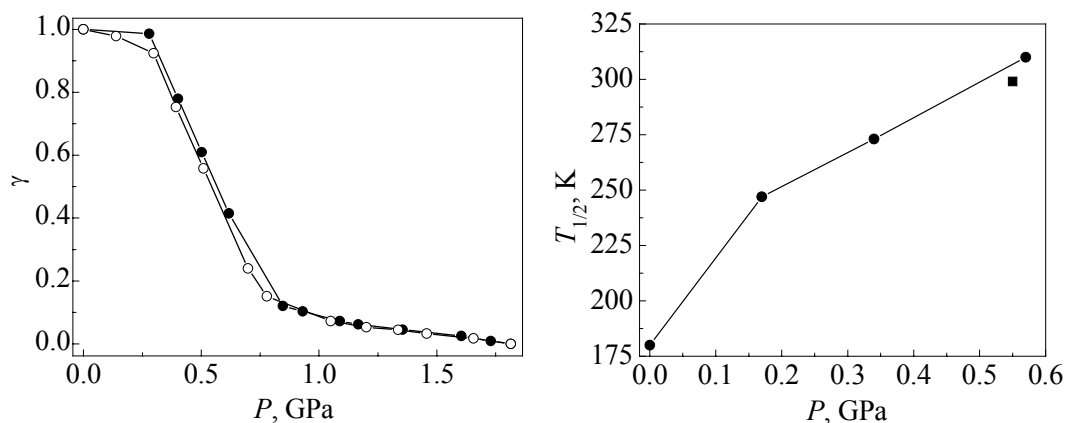
Зависимость доли высокоспиновой фазы от давления приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 GPa происходит полное превращение из высоко- в низкоспиновое состояние с давлением перехода  $P_{1/2} \uparrow = 0.567$  GPa при равновесной концентрации высоко- и низкоспиновой фаз. При сбросе давления наблюдается обратный

переход из низко- в высокоспиновое состояние с  $P_{1/2\downarrow} = 0.543$  GPa. Таким образом, имеет место фазовый HL-переход с давлением перехода  $P_{1/2} = (P_{1/2\uparrow} + P_{1/2\downarrow})/2 = 0.555$  GPa и гистерезисом шириной  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2\uparrow} - P_{1/2\downarrow} = 0.024$  GPa.

На рис. 3 показаны зависимость температуры перехода  $T_{1/2}$  от давления для индуцированного температурой HL-перехода под давлением [8,9] и давление  $P_{1/2}$  для HL-перехода при комнатной температуре, индуцированного давлением.



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре и повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: 1 – 0, 2 – 0.279, 3 – 0.401, 4 – 0.618, 5 – 0.931, 6 – 1.355, 7 – 1.814; б: 1 – 0, 2 – 0.138, 3 – 0.393, 4 – 0.509, 5 – 0.779, 6 – 1.201, 7 – 1.814



**Рис. 2.** Зависимость доли высокоспиновой фазы от давления в соединении  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре: —●— — увеличение давления, —○— — уменьшение

**Рис. 3.** Зависимость температуры перехода  $T_{1/2}$  от давления для индуцированного температурой HL-перехода под давлением (●) и давление  $P_{1/2}$  для HL-перехода при комнатной температуре, индуцированного давлением (■)

Из рис. 3 видно, что  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением НЛ-перехода при комнатной температуре в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением.

**Закключение.** Методом оптической спектроскопии исследован индуцированный давлением НЛ-переход в модельном соединении полиморфе II Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> при комнатной температуре. Показано, что величина  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением НЛ-перехода при комнатной температуре в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением.

Работа поддержана УНТЦ, проект № 3206.

1. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).
2. S. Usha, R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **100**, 447 (1985).
3. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **23**, 1896 (1984).
4. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 239 (1990).
5. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 393 (1999).
6. V. Ksenofontov, G.G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 545 (1998).
7. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, *Chem. Phys.* **277**, 125 (2002).
8. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich, *J. Phys. Chem.* **108**, 7723 (2004).
9. Г.Г. Левченко, А.В. Хрустов, V. Ksenofontov, Y. Garcia, P. Gülich, *ФТВД* **14**, № 1, 16 (2004).
10. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, *Adv. Mater.* **17**, 2949 (2005).
11. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real, *Inorg. Chem.* **45**, 9670 (2006).
12. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Polian, E. Bourdet, J.G. Haasnoot, *New J. Chem.* **26**, 313 (2002).
13. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **236**, 121 (2003).
14. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **54**, 482 (1971).
15. H.G. Drickamer, V.C. Bastron, D.C. Fisher, D.C. Grenoble, *J. Solid State Chem.* **2**, 94 (1970).
16. D.C. Grenoble, C.W. Frank, C.B. Barger, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **55**, 1633 (1971).
17. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142, (1972).
18. K. Madeja, E.J. König, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **25**, 377 (1963).
19. P. Ganguli, P. Gülich, E.W. Müller, *Inorg. Chem.* **21**, 3249 (1982).

20. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, Ana Galet, Jose A. Real, ФТВД **16**, № 1, 51 (2006).
21. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ **5**, 170 (1982).
22. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
23. J. Jęftić, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, Inorg. Chem. **36**, 3080, (1997).
24. A. Hauser, Adv. Polym. Sci. **233**, 49 (2004).

*G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A. Gaspar, J.A. Real*

## PRESSURE-INDUCED SPIN TRANSITION IN MODEL COMPLEX Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>

The results of absorption spectroscopy study of the pressure-induced high spin (HS)–low spin (LS) transition (HL-transition) in model complex Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> polymorph II at room temperature are presented. It is shown that at pressure increase from atmospheric up to 1.814 GPa a full transformation from HS to LS state with transition pressure  $P_{1/2}^{\uparrow} = 0.567$  GPa occurs. At pressure decrease the HL-transition at  $P_{1/2}^{\downarrow} = 0.543$  GPa is observed. Thus HL-transition with transition pressure  $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 0.555$  GPa and hysteresis width  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0.024$  GPa takes place.  $P_{1/2}$  for pressure-induced HL-transition corresponds to value calculated for temperature-induced HL-transition under pressure

**Fig. 1.** Absorption spectra of Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> at room temperature for increasing (a) and decreasing (b) pressure, GPa: a: 1 – 0, 2 – 0.279, 3 – 0.401, 4 – 0.618, 5 – 0.931, 6 – 1.355, 7 – 1.814; b: 1 – 0, 2 – 0.138, 3 – 0.393, 4 – 0.509, 5 – 0.779, 6 – 1.201, 7 – 1.814

**Fig. 2.** Pressure dependence of high-spin phase fraction for complex Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> at room temperature: –●– – pressure increase, –○– – decrease

**Fig. 3.** Dependence of transition temperature  $T_{1/2}$  on pressure for temperature-induced HL-transition (●) and pressure  $P_{1/2}$  of HL-transition (■) induced by pressure at room temperature



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

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

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЦК-Хе ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

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

Статья поступила в редакцию 3 мая 2007 года

*Представлены теоретические ab initio исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) в модели К.Б. Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек в дипольном приближении. С помощью динамической матрицы на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания и интегрирования по точкам главного значения в зоне Бриллюэна (BZ) рассчитывается удельная теплоемкость сжатого гранецентрированного кубического (ГЦК) Хе в гармоническом приближении. Полученные температурные зависимости удельной теплоемкости и температуры Дебая находятся в хорошем согласии с имеющимися результатами эксперимента при нулевом давлении и расчетами в теории функционала плотности при всех давлениях.*

### 1. Введение

Структурная простота КИГ делает их особенно привлекательными для количественного исследования динамики и термодинамики этих кристаллов под давлением.

Твердый ксенон относится к тяжелым КИГ, в нем пренебрежимо малы квантовые эффекты, и он имеет самое низкое давление металлизации  $p_m$ . Экспериментальные измерения  $p_m$  лежат в области от 121 до 138 GPa [1,2].

При низких температурах Хе кристаллизуется в ГЦК-структуру и под действием давления переходит в гексагональную плотноупакованную структуру при 75 GPa [3,4].

Большинство теоретических исследований динамических и термодинамических свойств Хе используют эмпирические межатомные потенциалы. Такой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Так, если применяется потенциал с небольшим количеством подгоночных параметров (типа Леннарда–Джонса), то в расчеты заведомо вносится неточность, связанная с качественным характером определе-

ния самого потенциала. Поэтому успешное описание в данном случае некоторых свойств КИГ не является гарантией адекватности потенциала [5,6].

В работах [7–17] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики и термодинамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояний атомов. «...Обращаясь к явлениям, обусловленным динамикой кристаллической решетки и процессами возбуждения и поляризации атомов кристалла, мы видим у них общую основу: нижайший уровень энергии электронной подсистемы представляет собой адиабатический потенциал для движения ядер. Электронные процессы отвечают различным уровням возбуждения той же электронной подсистемы, которые можно рассматривать как квазичастицы, способные, в свою очередь, взаимодействовать и между собой, и с фононами, т.е. элементарными возбуждениями ядерной подсистемы. Однако в большинстве теоретических работ эта первичная связь игнорируется, а электрон-фононное (или экситон-фононное) взаимодействие вводится в дальнейшем феноменологически. В развиваемой нами теории для диэлектриков и полупроводников ... шаг вперед состоит в явном учете зависимости электронных состояний и электронной энергии от смещения ядер» [11].

В цикле работ [18–22] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

В работе [23] в рамках модели К.Б. Толпыго с помощью динамической матрицы, построенной на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, рассчитаны фононные частоты сжатого ГЦК-Xe с учетом электрон-фононного взаимодействия в точках главного значения Чадди-Коэна [24,25]. Проведено исследование энергии нулевых колебаний  $E_{zp}$  в КИГ при различных давлениях.

Целью настоящей работы является количественное описание термодинамических свойств, в частности температурной зависимости удельной теплоемкости  $C_V$  и температуры Дебая  $\theta_D$  в кристалле Xe при различных давлениях.

## 2. Основные формулы и приближения

Решеточная теплоемкость  $C_V$  в гармоническом приближении описывается известными формулами [17,26]:

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

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

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

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

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

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

Для вычисления интегралов по BZ используем метод Чади–Коэна [27]. Сущность этого метода состоит в замене интеграла по BZ суммой значений подынтегральной функции в особых точках (точках главного значения), найденных теоретико-групповыми методами.

Координаты такой точки главного значения  $\mathbf{k}^*$  были найдены в [28]:  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$  для ГЦК-решетки. Вообще говоря, чтобы обеспечить необходимую точность в расчетах, нужно знать значения искомой функции  $f(\mathbf{k})$  в большом числе тт.  $\mathbf{k}$ .

В работе [21] авторы предложили метод генерирования этих точек на основе двух точек главного значения  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  для определения  $f(\mathbf{k})$  в кристалле:

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

Точки  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  используются в [21] для генерирования десяти устойчивых точек главного значения, по которым среднее  $f(\mathbf{k})$  по зоне определяется с высокой степенью точности.

Координаты и соответствующие веса  $\alpha_i$  этих точек для ГЦК-структуры следующие:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \left[ \frac{7}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_1 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_2 = \left[ \frac{7}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_2 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_3 &= \left[ \frac{5}{8}; \frac{5}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_3 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_4 = \left[ \frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_4 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_5 &= \left[ \frac{5}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_5 = \frac{3}{16}; \quad \mathbf{k}_6 = \left[ \frac{5}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_6 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_7 &= \left[ \frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8} \right], \quad \alpha_7 = \frac{1}{32}; \quad \mathbf{k}_8 = \left[ \frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_8 = \frac{3}{32}; \\ \mathbf{k}_9 &= \left[ \frac{3}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_9 = \frac{3}{32}; \quad \mathbf{k}_{10} = \left[ \frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8} \right], \quad \alpha_{10} = \frac{3}{32}. \end{aligned} \quad (4)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные частоты для Хе при сжатиях  $\Delta V/V_0$  от 0 до 0.7, необходимые для вычисления термодинамических свойств и энергии нулевых колебаний по десятиточечной схеме Чади–Коэна (4).

Таблица 1

Частоты  $\hbar\omega$  [meV] для Xe, рассчитанные в моделях МЗ и МЗа  
при различных сжатиях для 10 точек главного значения (4)

$\Delta V/V_0$	$k_1$ [7/8; 3/8;1/8]	$k_2$ [7/8; 1/8;1/8]	$k_3$ [5/8; 5/8;1/8]	$k_4$ [5/8; 3/8;3/8]	$k_5$ [5/8; 3/8;1/8]	$k_6$ [5/8; 1/8;1/8]	$k_7$ [3/8; 3/8;3/8]	$k_8$ [3/8; 3/8;1/8]	$k_9$ [3/8; 1/8;1/8]	$k_{10}$ [1/8; 1/8;1/8]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>МЗ</b>										
0.0	5.0896	3.6813	3.0637	3.0617	3.0164	3.2577	2.3839	2.0442	2.0210	0.9901
	4.4001	3.9669	4.2049	2.7997	3.7477	3.1396	2.3839	2.8268	2.1575	0.9901
	3.5695	5.3707	5.1201	5.4253	5.1988	4.6893	5.1205	4.3910	3.4935	2.0806
0.1	6.5983	4.6761	3.8331	3.8584	3.7590	4.1479	2.9502	2.5013	2.5407	1.2249
	5.6609	5.0687	5.4087	3.4922	4.7829	3.9860	2.9502	3.6010	2.7311	1.2249
	4.5192	6.9794	6.6514	7.0811	6.7066	6.1079	6.6991	5.7405	4.5709	2.7341
0.2	8.5192	5.9309	4.8317	4.8972	4.7252	5.2793	3.7039	3.1231	3.219	1.5373
	7.2633	6.4624	6.9457	4.3983	6.1022	5.0562	3.7039	4.5897	3.4615	1.5373
	5.7396	9.0262	8.6137	9.2100	8.6534	7.9317	8.7315	7.4798	5.9633	3.5739
0.3	11.0052	7.5301	6.1291	6.2544	5.9866	6.7313	4.6986	3.9563	4.1043	1.9497
	9.3284	8.2473	8.9331	5.5810	7.8027	6.4215	4.6986	5.8627	4.3972	1.9497
	7.3190	11.6760	11.1683	11.9922	11.2027	10.3138	11.391	9.7573	7.7905	4.6715
0.4	13.198	8.869	7.213	7.4	7.047	7.955	5.51	4.649	4.845	2.286
	11.118	9.769	10.655	6.554	9.249	7.551	5.51	6.922	5.159	2.286
	8.67	14.028	13.446	14.496	13.489	12.461	13.793	11.816	9.451	5.663
0.5	15.725	10.347	8.459	8.721	8.283	9.318	6.448	5.493	5.69	2.675
	13.153	11.476	12.618	7.662	10.874	8.782	6.448	8.089	5.98	2.675
	10.223	16.751	16.108	17.445	16.193	14.999	16.63	14.253	11.433	6.832
0.6	24.657	15.806	13.186	13.63	12.97	13.326	10.077	8.811	8.828	4.181
	20.451	17.688	19.634	11.891	16.761	14.301	10.077	12.337	8.828	4.181
	15.955	26.339	25.485	27.744	25.738	23.906	26.508	22.761	18.357	10.891
0.7	34.201	21.319	18.86	19.344	18.597	17.682	14.616	13.516	12.277	6.065
	28.135	24.099	26.943	16.89	22.741	19.343	14.616	16.375	11.821	6.065
	22.46	36.653	35.92	39.286	36.564	34.129	37.642	32.501	26.537	15.456
<b>МЗа</b>										
0.0	3.5675	3.6787	3.0632	2.7994	3.0158	3.1380	2.3839	2.0442	2.0208	0.9901
	4.3922	3.9625	4.1980	3.0608	3.7437	3.2555	2.3839	2.8254	2.1570	0.9901
	5.0752	5.3535	5.1048	5.4063	5.1852	4.6777	5.1043	4.3809	3.4884	2.0794
0.1	4.5153	4.6707	3.8327	3.4921	3.7583	3.9826	2.9502	2.5009	2.5404	1.2249
	5.6422	5.0585	5.3922	3.8568	4.7732	4.1430	2.9502	3.5975	2.7302	1.2249
	6.5651	6.9407	6.6166	7.0392	6.6760	6.0825	6.6638	5.7183	4.5597	2.7316
0.2	5.7320	5.9189	4.8317	4.3980	4.7248	5.0480	3.7009	3.1148	3.2187	1.5370
	7.2178	6.4376	6.9051	4.8950	6.0768	5.2667	3.7009	4.5800	3.4592	1.5370
	8.4436	8.9409	8.5359	9.1200	8.5863	7.8772	8.6566	7.4319	5.9380	3.5688
0.3	7.3037	11.4961	6.2707	6.2536	6.0381	6.6698	4.7538	4.0225	4.1046	1.9520
	9.2151	8.1777	8.8302	5.6372	7.7248	6.3571	4.7538	5.7287	4.4004	1.9520
	10.8391	7.4941	11.0018	11.8060	11.0613	10.1982	11.2394	9.6161	7.7648	4.6614
0.4	8.67	8.877	7.265	7.411	7.093	7.552	5.575	4.726	5.159	2.29
	12.891	8.948	10.399	6.609	11.438	7.973	5.575	6.932	4.849	2.29
	10.862	13.698	13.134	14.162	13.829	12.275	13.52	11.662	9.383	5.645
0.5	15.208	10.36	8.617	8.786	8.399	9.318	6.609	5.665	5.987	2.685
	10.258	11.514	11.893	7.818	10.945	8.791	6.609	8.089	5.708	2.685
	12.577	16.205	15.566	16.881	15.806	14.693	16.168	13.991	11.318	6.802

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.6	23.6749	17.7071	13.8541	13.9856	16.7626	14.3567	10.6636	9.3823	9.0806	4.2193
	18.8243	16.0191	23.8227	12.5166	13.4679	13.4522	10.6636	22.2186	8.9184	4.2193
	16.2013	25.2629	58.3854	26.5606	24.957	23.3082	25.525	12.364	18.1262	10.8277
0.7	32.7794	24.6093	21.1165	20.7311	20.2312	19.778	16.4145	15.1064	12.1075	6.1852
	29.9819	22.5239	27.1942	18.9531	22.921	18.3865	16.4145	31.5233	12.6082	6.1852
	24.3191	34.8484	34.63	37.0843	35.2417	33.1385	35.7659	16.6032	26.1521	15.3372

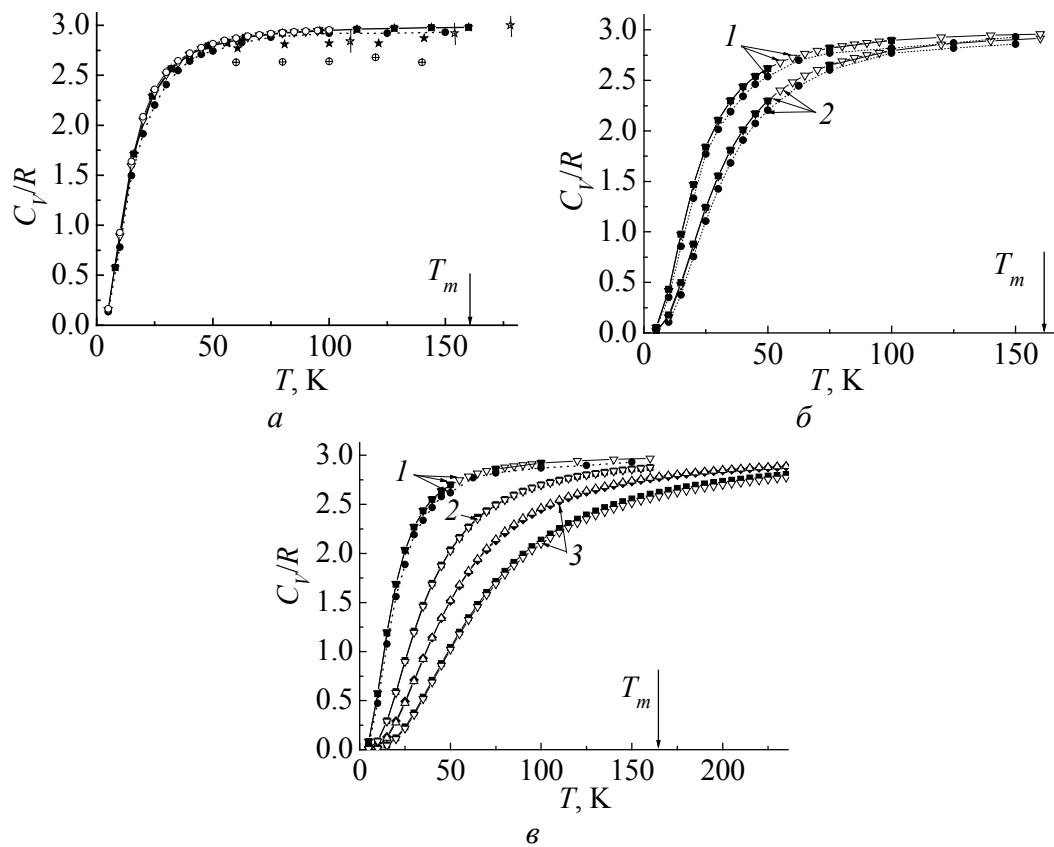
### 3. Решеточная теплоемкость и температура Дебая

На рис. 1 и в табл. 2 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_V$  при разных давлениях (сжатиях). Мы выбрали величины давления  $p = 0.5; 1; 4$  ГПа, чтобы сравнить с результатами, полученными в теории функционала плотности (DFT) [29].

Таблица 2

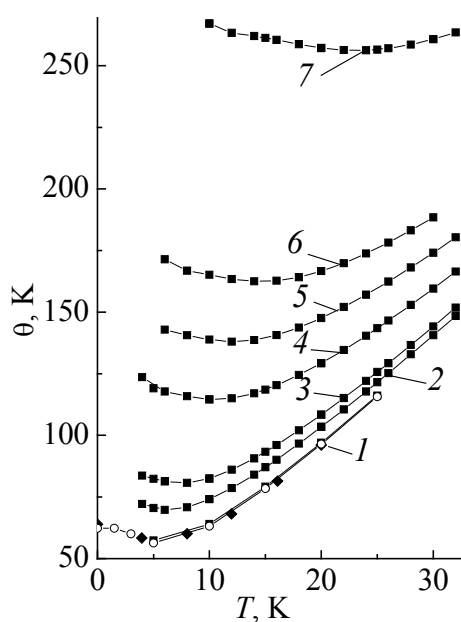
Теплоемкость решетки Хе  $C_V$  (в единицах  $k_B$ ), посчитанная в модели М3а в зависимости от температуры  $T$  при различных сжатиях

$\Delta V/V_0$ $T, K$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
5	0.15468	0.07459	0.03531	0.01615	0.00925209	0.00487381	0.000334946	0
10	0.89029	0.54521	0.30039	0.14728	0.08734	0.05186	0.01227	0.00248682
15	1.59308	1.16664	0.77183	0.45314	0.2901	0.18401	0.04424	0.01363
20	2.04901	1.66528	1.24343	0.83526	0.58107	0.40434	0.10994	0.0345
25	2.33019	2.01521	1.62853	1.20276	0.89633	0.67034	0.21633	0.06975
30	2.50833	2.25528	1.92126	1.51803	1.19509	0.94324	0.35616	0.12381
35	2.62601	2.42218	2.13957	1.77507	1.45901	1.19987	0.51694	0.19759
40	2.70698	2.54102	2.30284	1.98042	1.68367	1.42965	0.68702	0.2889
45	2.76472	2.62783	2.4264	2.1437	1.87141	1.62979	0.85755	0.39399
50	2.8072	2.69279	2.5213	2.27394	2.02714	1.80153	1.02258	0.50868
55	2.83927	2.74248	2.59535	2.37854	2.15619	1.94785	1.17847	0.62903
60	2.86404	2.78125	2.65398	2.4633	2.26339	2.07223	1.3233	0.75169
65	2.88355	2.81201	2.70108	2.53263	2.35286	2.17804	1.45635	0.87396
70	2.89917	2.83679	2.73939	2.58987	2.42797	2.26827	1.57766	0.99379
75	2.91187	2.85704	2.77093	2.63756	2.49141	2.34552	1.68773	1.1097
80	2.92233	2.87378	2.79717	2.67763	2.54533	2.41192	1.78734	1.22068
85	2.93104	2.88777	2.81922	2.71159	2.59146	2.46927	1.87736	1.3261
90	2.93837	2.89957	2.83791	2.74057	2.63115	2.51903	1.9587	1.42564
95	2.9446	2.90962	2.85388	2.76549	2.66552	2.56242	2.03223	1.51918
100	2.94993	2.91824	2.86762	2.78705	2.69543	2.60042	2.0988	1.60678
105	2.95453	2.9257	2.87954	2.80582	2.72161	2.63386	2.15914	1.68859
110	2.95853	2.93218	2.88993	2.82225	2.74463	2.6634	2.21394	1.76485
115	2.96202	2.93786	2.89904	2.83671	2.76497	2.68961	2.26381	1.83585
120	2.96509	2.94285	2.90707	2.8495	2.78302	2.71296	2.30928	1.9019
125	2.96781	2.94727	2.91419	2.86086	2.79911	2.73383	2.35083	1.9633
130	2.97022	2.9512	2.92053	2.87099	2.8135	2.75256	2.38889	2.02039
140	2.97429	2.95785	2.93128	2.88823	2.83807	2.78466	2.45591	2.12283
150	2.97759	2.96323	2.94	2.90226	2.85814	2.81099	2.5128	2.21153
160	2.98029	2.96764	2.94716	2.91383	2.87474	2.83284	2.56146	2.28852



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  ксенона при давлении, ГПа: *a* –  $p = u = 0$ ; *б*: 1 – 1, 2 – 4; *в*: 1 – 0.5, 2 – 10.1 ( $u = \Delta V/V_0 = 0.4$ ), 3 – 57.65 ( $u = 0.6$ ); ■ и ▽ со сплошной линией – наши расчеты в моделях соответственно МЗ (без учета электрон-фононного взаимодействия) и МЗа (с учетом электрон-фононного взаимодействия). Эксперимент: ★ – [30], ☆ – [31]; ⊕ – расчеты [32] в гармоническом приближении, ● с точечной кривой – расчет в DFT [29], ○ – расчеты [17], ◆ и Δ – наши расчеты в двухточечной схеме Чади–Козна в моделях соответственно МЗ и МЗа. Температура плавления  $T_m$  (при  $p = 0$ ) показана стрелкой

На рис. 1, *a* приведены экспериментальные зависимости теплоемкости  $C_V$  от  $T$  для Хе при нулевом давлении как пересчитанные по значениям  $C_P$ , так и измеренные непосредственно; кроме того, представлены результаты, полученные по формуле (1), а также теоретические результаты других авторов. Поскольку  $C_V(T)$  однозначно определяется фононным спектром во всей зоне Бриллюэна, ясно, что лучшее согласие с экспериментом по теплоемкости должны давать теории, наиболее точно описывающие фононный спектр. Поэтому неудивительно, что теория Толпыго (модель М1) [17], параметры которой определялись из минимума среднеквадратичного отклонения для  $\omega_{\lambda\mathbf{k}}$  (в симметричных направлениях, так как других экспериментальных точек нет), приводит и к лучшему согласию для  $C_V(T)$  по сравнению с теорией [32], в которой использовался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами, определенными только по значениям энергии связи и постоянной решетки. Этого явно недостаточно для хорошего воспроизведения фононных частот.



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $\theta$  (см. (2)) ксенона при разных давлениях, GPa: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 4, 5 – 10.1, 6 – 23.45, 7 – 57.65; ■ со сплошной линией – наши расчеты в модели M3a; ♦ – эксперимент [30], ○ – расчеты [17]

изменяется вид кривой. Вклад электрон-фононного взаимодействия мал и замечен только при сжатии  $u = 0.6$ , что соответствует  $p = 57.65$  GPa. Согласие с расчетами [29] нам представляется хорошим при всех давлениях. Для удобства сравнения при низких  $T$  на рис. 2 приведены значения  $\theta(T)$ , полученные по формуле (2). Сопоставление расчетных значений  $\theta(T)$  (рис. 2) при нулевом давлении с экспериментальными показывает правильность общего хода этой величины в достаточно широком температурном интервале 0–20 К. Это свидетельствует о том, что теория правильно передает значения  $\omega_{\lambda k}$  в начальном участке кривых, в первую очередь для поперечных (низких) частот. Предельные значения  $\theta(0) = \theta_D$  при  $p = 0$  в нашей теории совпадают с рассчитанными по упругим постоянным  $C_{ijkl}$ .

#### 4. Заключение

В [17] было проведено исследование на сходимость результата расчета  $C_V(T)$  в зависимости от числа точек Чади–Коэна при  $p = 0$ . При температурах 20 К и выше достаточно 10 точек для получения трех значащих цифр. При использовании 408 точек с такой же точностью можно получить  $C_V$  при 2 К. Расчет  $C_V(T)$  проведен при постепенном увеличении числа точек разбиений от 2 до 408. При этом оказывается, что результат сходится тем быст-

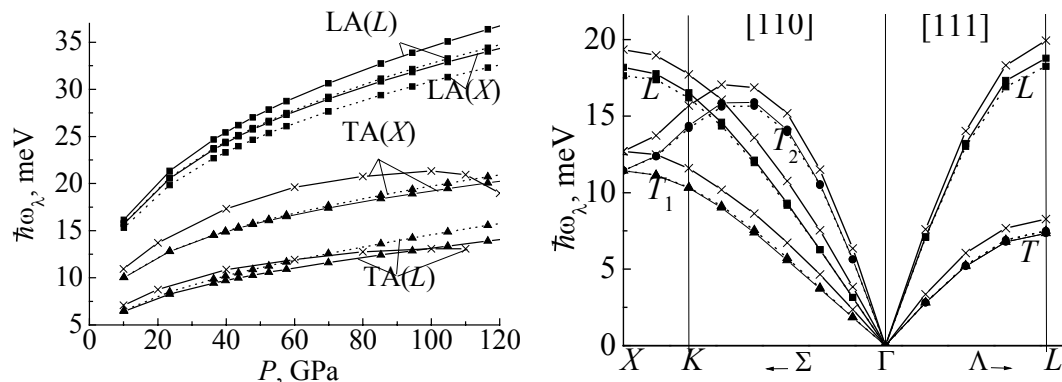
Мы не приводим теоретических результатов для  $C_V(T)$  из работы [33], в которой использовалась оболочечная модель кристалла, поскольку эти результаты еще хуже согласуются с экспериментом (по-видимому, неудачен был выбор параметров теории или метод расчета). Обращает на себя внимание тот факт, что теория [32] дает систематически заниженные в сравнении с экспериментом значения  $C_V$  при высоких температурах и даже «завал» кривых. Напротив, наши расчеты, выполненные в гармоническом приближении, как и расчеты [29], приводят к лучшему согласию, особенно с более поздними прямыми измерениями  $C_V(T)$  [31].

На рис. 1,б,в представлена удельная теплоемкость Хе при  $p \neq 0$  в зависимости от температуры. Как видно из рис. 1,б, при увеличении давления значения  $C_V/R$  уменьшаются, они не достигают предельного значения 3 (в единицах  $k_B$ ) и

рее, чем выше температура. В работе [23, табл. 4] для Ne–Kr при  $p = 0$  показано, что если расчет  $E_{zp}^{(2)}$  по двум точкам  $\mathbf{k}$  существенно улучшает согласие теории и эксперимента, то увеличение числа точек главного значения до 10 не имеет такого значения и исследования нулевых колебаний можно проводить в двухточечной схеме интегрирования в широком интервале давлений.

Для удельной теплоемкости нужно использовать не менее 10 точек главного значения. Величины  $C_V$  в двухточечной схеме интегрирования существенно отличаются, как это видно для  $u = 0.6$  (см. рис. 1, в).

К сожалению, в настоящее время пока мало экспериментальных и теоретических данных по динамике решетки КИГ при высоких давлениях. Первопринципные расчеты проводились в рамках DFT в приближении локальной плотности (LDA) [29, 34–36]. Авторы работы [29] предполагают, что увеличение плотности заряда в результате сжатия приведет к улучшению приближения LDA, хотя известно, что последняя плохо описывает системы, связанные такими слабыми силами, как силы Ван-дер-Ваальса [37]. В работе [29] найдено, что для Xe в ГЦК-фазе все фоновые моды монотонно растут с увеличением давления до 100 GPa, выше которого поперечные акустические моды в тт.  $X$  и  $L$  начинают размягчаться.



**Рис. 3.** Зависимость фоновых частот  $\hbar\omega_\lambda(X)$  и  $\hbar\omega_\lambda(L)$  от давления для ГЦК-Xe в тт.  $X$  и  $L$ . Наши расчеты [24] в моделях МЗ (—) и МЗа (---):  $\blacksquare$  –  $\hbar\omega_L(X,L)$ ,  $\blacktriangle$  –  $\hbar\omega_T(X,L)$ ,  $\times$  –  $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$ , рассчитанные в тт.  $X$  и  $L$  в работе [29] (мы сохранили обозначения авторов:  $TA(X,L)$  – transverse acoustic modes)

**Рис. 4.** Фоновые частоты  $\hbar\omega_\lambda$  в симметричных направлениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  для Xe при  $p = 16$  GPa: сжатие  $\Delta V/V_0 = 0.455$  [24],  $-\times-$  – расчет [29] (остальные обозначения как на рис. 3). Буквы  $L$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  обозначают поляризуемость  $\lambda$

Как видно из рис. 3 и 4, значения частот примерно такие же, как полученные в данной работе. Однако в отличие от [29] мы показали, что в тт.  $X$  и  $L$  продольные моды «размягчаются», а в поперечные моды электрон-фононное взаимодействие вносит положительный вклад [25]. К сожалению, продольные моды при высоких давлениях в [29] не представлены.

Несмотря на указанное различие, согласие рассчитанных нами частот [24] с полученными в [29], на наш взгляд, удовлетворительное, не хуже, чем в



случае упругих свойств этих кристаллов под давлением [38], где также проведено сравнение наших результатов с расчетами в рамках DFT с LDA-приближением [39].

При  $p = 0$ , как полагают авторы [29], рассчитанная ими величина  $E_{zp} = 230 \mu\text{Hartree}$  близка к  $E_{zp} = 200 \mu\text{Hartree} = 63.155 \text{ K}$  ( $1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Ry}$ ,  $1 \text{ Ry} = 15.7888 \text{ K} = 13,6058 \text{ eV}$ ), полученной в [40]. Энергия нулевых колебаний, рассчитанная при нулевом давлении в [17] для Хе  $E_{zp} = 62.9 \text{ K} = 199 \mu\text{Hartree}$ . Если ввести относительную погрешность  $\gamma[i]$  ( $i$  – номер ссылки) как

$$\gamma[i] = \frac{|E_{zp}[i] - E_{zp}[40]|}{E_{zp}[40]} \cdot 100\%,$$

тогда  $\gamma[29] = 15\%$ ,  $\gamma[17] = 0.4\%$ . Представленные нами результаты в [23, табл. 3] дают  $\gamma$  от 2 до 3% по отношению к  $E_{zp}[40]$ .

Термодинамические величины, в частности удельная теплоемкость  $C_V$ , являются интегральными характеристиками, и поэтому согласие наших результатов температурной зависимости  $C_V$  с расчетами  $C_V(T)$  [29] лучше, чем для фононного спектра в симметричных направлениях при всех давлениях. Кроме того, зависимость  $C_V(T)$  содержит информацию обо всем фононном спектре, что позволяет также сделать вывод в пользу рассмотренных теорий.

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

1. K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss, Phys. Rev. Lett. **62**, 665 (1989).
2. M.I. Eremets, E.A. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, R.J. Hemley, N. Mulders, N.M. Zimmerman, Phys. Rev. Lett. **85**, 2797 (2000).
3. W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfaffner, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz, Science **277**, 930 (1997).
4. A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.W. Finger, D.E. Cox, R.J. Hemley, C.S. Zha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2670 (1987).
5. D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
6. A.I. Karasevskii, W.B. Holzapfel, Phys. Rev. **B67**, 224 (2003).
7. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
9. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
10. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
11. О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, Препринт ДонФТИ–81–23, Донецк (1981).
12. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).

13. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
15. *Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ТМФ **106**, 498 (1996).
16. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).
17. *Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФНТ **5**, 1324, (1979).
18. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
19. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
20. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
21. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **47**, 1683 (2005).
22. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **48**, 695 (2006).
23. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
24. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **49**, 2055 (2007).
25. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).
26. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon and Breach, London (1999).
27. *D.J. Chadi, M.L. Cohen*, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
28. *A. Baldereschi*, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 237 (1972).
29. *J.K. Dewhurst, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson*, Phys. Rev. Lett. **88**, 5504 (2002).
30. *J.U. Trefny, B. Seria*, J. Low Temp. Phys. **1**, 231 (1969).
31. *K. Gamper*, J. Low Temp. Phys. **6**, 35 (1972).
32. *J.W. Leech, J.A. Reassland*, J. Phys. **C3**, 975 (1970).
33. *S.K. Jain, G.P. Srivastava*, Canad. J. Phys. **56**, 849 (1978).
34. *I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier*, Phys. Rev. **B52**, 15165 (1995).
35. *W.A. Caldwell, J.H. Nguyen, B.G. Pfrommer, F. Mauri, S.G. Louie, R. Jeanloz*, Science **277**, 930 (1997).
36. *M. Springborg*, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 9869 (2000).
37. *W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
38. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. stat. sol. (b) **243**, 2672 (2006).
39. *T. Tsuchiya, K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
40. *K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B62**, 5482 (2000).

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

## HEAT CAPACITY OF FCC Xe UNDER PRESSURE

Theoretical *ab initio* investigations of the lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) done within K.B. Tolpygo's model, which considers the deformation of electronic shells in the dipole approximation, are given. Specific heat of the compressed fcc Xe is calculated by using a dynamic matrix based on nonempirical short-range repulsive potential and by integration with respect to principal-value points in the Brillouin zone. The obtained temperature dependences of specific heat and Debye temperature agree well with the available experimental results for zero pressure and with calculations within the theory of density functional for all pressures.

**Fig. 1.** Temperature dependence of heat capacity  $C_V(T)$  for xenon at pressure, GPa: *a* –  $p = u = 0$ ; *b*: 1 – 1, 2 – 4; *c*: 1 – 0.5, 2 – 10.1 ( $u = \Delta V/V_0 = 0.4$ ), 3 – 57.65 ( $u = 0.6$ ); ■ and ▽ with solid line – our calculations within models M3 (no electron-phonon interaction) and M3a (with electron-phonon interaction taken into account), respectively. Experiment: ★ – [30], ☆ – [31]; ⊕ – calculations [32] in harmonic approximation, ● with dot curve – calculation in DFT [29], ○ – calculations [17], ◆ and Δ – our calculations in two-point Chadi–Cohen scheme within M3 and M3a models, respectively. The melting temperature  $T_m$  (for  $p = 0$ ) is shown by arrow

**Fig. 2.** Temperature dependence (see (2)) of xenon for different pressures, GPa: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 4, 5 – 10.1, 6 – 23.45, 7 – 57.65; ■ with solid line – our calculations within the M3a model; ◆ – experiment [30], ○ – calculations [17]

**Fig. 3.** Dependence of phonon frequencies  $\hbar\omega_\lambda(X)$  and  $\hbar\omega_\lambda(L)$  on pressure for fcc Xe at points  $X$  and  $L$ . Our calculations within the M3 (—) and M3a (---) models: ■ –  $\hbar\omega_L(X,L)$ , ▲ –  $\hbar\omega_T(X,L)$ , × –  $\hbar\omega_T(\mathbf{k})$ , calculated at points  $X$  and  $L$  [29] (notation is that by the authors: TA( $X,L$ ) – transverse acoustic modes)

**Fig. 4.** Phonon frequencies  $\hbar\omega_\lambda$  in symmetric directions of wave vector  $\mathbf{k}$  for Xe,  $p = 16$  GPa: compression  $\Delta V/V_0 = 0.455$  [24]), –×– calculation [29] (the rest designation as in Fig. 3). Letters  $L$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  denote polarizability  $\lambda$

PACS: 75.30.Gw

А.Л. Шишмаков, И.Л. Любчанский

# АНАЛИЗ ЭНЕРГИИ МАГНИТОКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ КУБИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ БАЗИСОВ ГРЕБНЕРА

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

Статья поступила в редакцию 30 марта 2007 года

*Проведен анализ энергии магнитокристаллической анизотропии (МА) кубического ферромагнетика с использованием представления базисов Гребнера при учете первой и второй констант МА. Найдены и проанализированы все возможные стационарные точки на поверхности энергии МА, определяющиеся комбинациями этих констант. Приведены примеры веществ, в которых возможно существование стационарных точек различных типов.*

## Введение

Известно, что энергия магнитокристаллической анизотропии  $F_{ma}$  определяет ориентацию вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  в магнитоупорядоченных кристаллах [1–7]. При отсутствии внешних воздействий вектор  $\mathbf{M}$  в магнитном веществе ориентирован вдоль строго определенных направлений, называемых легкими осями намагничивания. Для нахождения ориентации легких осей рассматривают энергию МА, выражение для которой в случае магнетика кубической симметрии имеет вид [1–4]:

$$F_{ma} = k_1 (m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2) + k_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2, \quad (1)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – первая и вторая константы МА;  $m_i = M_i(M_0)^{-1}$  – проекции единичного вектора намагниченности  $\mathbf{m}$  на оси декартовой системы координат ( $i = x, y, z$ ) ( $M_0$  – намагниченность насыщения);

$$m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1. \quad (2)$$

Наборы точек  $\{m_x, m_y, m_z\}$ , в которых функция  $F_{ma}$  имеет минимумы, определяют ориентацию осей легкого намагничивания в пространстве, а точки, в которых  $F_{ma}$  принимает максимальные значения, называют трудными осями [1–7]. Если вектор  $\mathbf{M}$  ориентирован вдоль легкой оси, то такая ориентация

будет равновесной и устойчивой. Ориентация его вдоль трудной оси также будет равновесной, однако это равновесие неустойчиво [1–7]. Может оказаться, что точка, подозрительная на экстремум, окажется седловой. Это говорит о том, что перемагнитить образец вдоль одного направления трудно, а вдоль другого – легко. Возможен также случай, когда экстремумы функции  $F_{ma}$  достигаются не в определенных точках, а на какой-либо кривой, т.е. экстремальные значения  $F_{ma}$  определяются наборами не из трех чисел  $\{m_x, m_y, m_z\}$ , а всего из двух, при произвольном значении третьей координаты. В таком случае имеет место вырождение, и говорят, что магнетик характеризуется анизотропией типа «легкая плоскость» [1–7].

Легкие и трудные оси, легкие плоскости и седловые точки на поверхности энергии МА многократно исследовались, а соответствующие результаты отражены в широко известных монографиях и учебниках [1–7]. Однако традиционно используемые алгебраические методы не всегда дают всестороннее описание многообразия стационарных магнитных состояний, которые могут реализоваться в магнитоупорядоченных кристаллах. Для решения подобного рода алгебраических задач в последнее время широко используют технику базисов Гребнера (БГ) [8]. Она находит широкое применение для анализа поведения сложных структур [9] и отыскания глобальных минимумов в квантовой теории поля [10]. Несмотря на некоторую «тяжеловесность» и большие объемы вычислений, метод БГ является современным высокоэффективным методом вычислений в приложениях, связанных с применением систем компьютерной алгебры. Произвольный БГ – это набор полиномов, множество корней которых совпадает с множеством корней исходной системы уравнений, а соответствующие коэффициенты многочленов базиса образуют верхнюю треугольную матрицу [8]. Другими словами, техника БГ позволяет от системы нелинейных алгебраических уравнений перейти к эквивалентной системе, где переменные последовательно исключаются. В этом смысле алгоритм построения БГ (алгоритм Бухбергера) аналогичен алгоритму исключения Гаусса для задач линейной алгебры [8].

Следует отметить, что БГ для системы алгебраических уравнений определяется неоднозначно, однако множество корней любого БГ всегда совпадает с множеством решений исходной системы уравнений [8]. Как и в задаче о приведении матрицы к треугольному виду, техника БГ требует введения отношения порядка на множестве переменных. Говоря менее формально, необходимо указать, в какой последовательности из системы алгебраических уравнений будут исключаться переменные. В настоящей работе использован лексикографический порядок [8]. Поскольку при построении БГ переменные последовательно исключаются, можно использовать технику вычисления корней полиномов от одной переменной, а затем подставлять найденные корни в другие уравнения системы и решать их относительно других переменных. Отметим, что алгоритмы построения БГ реализованы во многих системах компьютерных вычислений, таких как Mapl, Mathematica, AXIOM, REDUCE и др.

Целью настоящей работы является детальное исследование энергии МА кубического ферромагнетика с использованием метода БГ, отыскание и анализ стационарных точек на поверхности энергии МА, соответствующих особенностям направлений вектора намагниченности в кубическом ферромагнетике.

### 1. Метод базисов Гребнера

Проиллюстрируем применение метода БГ на примере отыскания экстремума энергии МА (1). Вначале определим стационарные точки. Для этого составим функцию Лагранжа  $F$ , которая, применительно к нашей задаче, определяется следующим образом [8]:

$$F = k_1 (m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2) + k_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + \lambda (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 - 1). \quad (3)$$

Дифференцируя выражение (3) и присоединяя условие связи (2), получаем систему алгебраических уравнений пятой степени:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial m_x} = 2k_1 (m_x m_y^2 + m_x m_z^2) + 2k_2 m_x m_y^2 m_z^2 + 2\lambda m_x, \\ \frac{\partial F}{\partial m_y} = 2k_1 (m_x^2 m_y + m_z^2 m_y) + 2k_2 m_x^2 m_z^2 m_y + 2\lambda m_y, \\ \frac{\partial F}{\partial m_z} = 2k_1 (m_x^2 m_z + m_y^2 m_z) + 2k_2 m_x^2 m_y^2 m_z + 2\lambda m_z, \\ f = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 - 1. \end{cases} \quad (4)$$

Для решения (4) найдем БГ идеала, порожденного четырьмя уравнениями этой системы. Такой идеал принадлежит множеству  $R[x, y, z, \lambda]$ . При построении БГ было использовано лексико-графическое упорядочение мономов  $\lambda > m_x > m_y > m_z$  [8]. Соответствующий БГ состоит из тринадцати компонент, явный вид которых ввиду громоздкости приведен в приложении. Из уравнений (П.1)–(П.13) видно, что первый многочлен  $g_1$  в БГ зависит только от  $m_z$ , тогда как другие компоненты вектора  $\mathbf{m}$  ( $m_x$  и  $m_y$ ) появляются лишь с ростом номера компонент базиса. Используя методы компьютерной алгебры для решения системы уравнений (4), получаем набор решений, которые определяют стационарные направления вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ .

Полный список стационарных точек функции  $F$  может быть представлен в виде следующих четырех групп решений:

$$\begin{cases} m_x = \pm 1, & m_y = 0, & m_z = 0, & \lambda = 0, \\ m_x = 0, & m_y = \pm 1, & m_z = 0, & \lambda = 0, \\ m_x = 0, & m_y = 0, & m_z = \pm 1, & \lambda = 0; \end{cases} \quad (5)$$

$$m_x = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad m_y = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad m_z = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad \lambda = -\frac{2}{3}k_1 - \frac{1}{9}k_2; \quad (6)$$

$$\begin{cases} m_x = 0, & m_y = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_z = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1, \\ m_x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_y = 0, & m_z = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1, \\ m_x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_y = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_z = 0, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1; \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} m_x = \pm \sqrt{\frac{2k_1 + k_2}{k_2}}, & m_y = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & m_z = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & \lambda = \frac{k_1^2}{k_2}, \\ m_x = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & m_y = \pm \sqrt{\frac{2k_1 + k_2}{k_2}}, & m_z = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & \lambda = \frac{k_1^2}{k_2}, \\ m_x = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & m_y = \pm \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}, & m_z = \pm \sqrt{\frac{2k_1 + k_2}{k_2}}, & \lambda = \frac{k_1^2}{k_2}. \end{cases} \quad (8)$$

Группа решений (5) содержит  $2 + 2 + 2 = 6$  корней, группа (6) –  $2^3 = 8$ , (7) –  $2^2 + 2^2 + 2^2 = 12$ , а группа (8) –  $2^3 + 2^3 + 2^3 = 24$  корня. Таким образом, общее количество стационарных точек для кубического магнетика, при учете слагаемых четвертой и шестой степеней в выражении для энергии МА, составляет  $6 + 8 + 12 + 24 = 50$ . Это означает, что возможна ситуация, когда кристалл может иметь 50 особых направлений.

Отметим, что решения групп (5)–(7) не зависят от констант МА, тогда как решения группы (8) определяются алгебраическими комбинациями  $k_1$  и  $k_2$ . Возможность существования подобного вида решений обсуждалась в [3]. Обратим внимание на корни группы (8). Поскольку  $\{m_x, m_y, m_z\}$  суть декартовы координаты вектора  $\mathbf{m}$ , они с необходимостью вещественные числа. Из этого можно сделать вывод, что 24 корня из этой группы возможны только тогда, когда подкоренные выражения неотрицательны. В частности, из (8) видно, что эти 24 корня не существуют, если знаки  $k_1$  и  $k_2$  одинаковы.

## 2. Исследование стационарных точек

Для анализа характера стационарных точек необходимо исследовать второй дифференциал функции  $F$  (3), который в общем виде может быть представлен стандартным образом [11]:

$$\begin{aligned} d^2F = & \frac{\partial^2 F}{\partial m_x^2} dm_x^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial m_y^2} dm_y^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial m_z^2} dm_z^2 + \\ & + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial m_x \partial m_y} dm_x dm_y + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial m_x \partial m_z} dm_x dm_z + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial m_y \partial m_z} dm_y dm_z, \end{aligned} \quad (9)$$

и условие, вытекающее из условия нормировки для  $\mathbf{m}$  (2):

$$m_x dm_x + m_y dm_y + m_z dm_z = 0. \quad (10)$$

Рассмотрим точку, соответствующую значениям  $m_x = 0$ ,  $m_y = 0$ ,  $m_z = 1$ ,  $\lambda = 0$ . В этом случае из уравнения (10) следует, что  $dm_z = 0$ . Подставляя данное значение  $dm_z$  в (9), получаем, что  $d^2F = 2k_1(dm_x^2 + dm_y^2)$ . Из этого выражения видно, что знак второго дифференциала  $d^2F$  полностью определяется знаком константы  $k_1$ , т.е., если  $k_1 > 0$ , то точка с координатами  $m_x = 0$ ,  $m_y = 0$ ,  $m_z = 1$  определяет минимум функции  $F$ . Это свидетельствует о том, что вектор  $\mathbf{m}$  направлен в точку, соответствующую легкой оси. Если  $k_1 < 0$ , то мы имеем максимум энергии МА и соответственно трудную ось.

Пусть  $m_x = \frac{\sqrt{3}}{3}$ ,  $m_y = \frac{\sqrt{3}}{3}$ ,  $m_z = \frac{\sqrt{3}}{3}$ ,  $\lambda = -\frac{2}{3}k_1 - \frac{1}{9}k_2$ . В этом случае формулы (10) и (9) принимают вид:  $dm_z = -dm_x - dm_y$  и  $d^2F = -\frac{8}{9}(3k_1 + k_2) \times (dm_x^2 + dm_x dm_y + dm_y^2)$  соответственно. Преобразуем последнее выражение:  $d^2F = -\frac{2}{9}(3k_1 + k_2) \left[ (2dm_x + dm_y)^2 + 3dm_y^2 \right]$ , откуда следует, что «легкость» или «трудность» соответствующего направления зависит от знака линейной комбинации констант МА  $\left( k_1 + \frac{1}{3}k_2 \right)$ .

Рассмотрим решение из группы (7), например  $m_x = \frac{\sqrt{2}}{2}$ ,  $m_y = 0$ ,  $m_z = \frac{\sqrt{2}}{2}$ ,  $\lambda = -\frac{1}{2}k_1$ . Отсюда следует, что  $dm_z = -dm_x$ . Возможные направления вектора  $\mathbf{m}$  полностью зависят от знака формы  $d^2F = \left( k_1 + \frac{1}{2}k_2 \right) dm_y - 4k_1 dm_x^2$ .

Пусть  $m_x = \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}$ ,  $m_y = \sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}$ ,  $m_z = \sqrt{\frac{2k_1 + k_2}{k_2}}$ ,  $\lambda = \frac{k_1^2}{k_2}$ . Тогда формула (9) с учетом (10) принимает вид:  $d^2F = -\frac{8k_1(k_1 + k_2)}{k_2} dm_x dm_y$ . Как показано

в [11], такая квадратичная форма не является знакоопределенной, поэтому направление, отвечающее таким координатам, не является ни легким, ни трудным. Это седловая точка, в которой энергия МА имеет минимум при изменении одной переменной и максимум – при изменении другой. Отметим, что в полученных выражениях нельзя формально полагать  $k_1$  или  $k_2$  равными нулю. Поэтому проведем анализ частного случая при  $k_2 = 0$  отдельно.

В качестве примера рассмотрим кубический кристалл железиттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}$ , для которого при температуре  $T = 295$  К константы МА отличаются друг от друга на два порядка по абсолютной величине:



$k_1 = -0.06 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ ,  $k_2 = -0.0005 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  [4]. Поэтому при анализе энергии МА в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  можно полагать, что  $k_2 = 0$ ,  $k_1 \neq 0$ . Тогда формула (1) для энергии МА принимает вид  $F_{ma} = k_1 (m_x^2 m_y^2 + m_x^2 m_z^2 + m_y^2 m_z^2)$ . При этом основная система уравнений (4) может быть представлена в следующей форме:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial m_x} = 2k_1 (m_x m_y^2 + m_x m_z^2) + 2\lambda m_x, \\ \frac{\partial F}{\partial m_y} = 2k_1 (m_x^2 m_y + m_z^2 m_y) + 2\lambda m_y, \\ \frac{\partial F}{\partial m_z} = 2k_1 (m_x^2 m_z + m_y^2 m_z) + 2\lambda m_z, \\ f = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 - 1, \end{cases} \quad (11)$$

а БГ относительно лексико-графического порядка  $\lambda > m_x > m_y > m_z$  запишется следующим образом:

$$\begin{cases} g_1 = 6m_z^7 - 11m_z^5 + 6m_z^3 - m_z, \\ g_2 = 6m_y m_z^5 - 5m_y m_z^3 + m_y m_z, \\ g_3 = 4m_y^2 m_z^3 - 2m_y^2 m_z + 2m_z^5 - 3m_z^3 + m_z, \\ g_4 = m_y^3 m_z - m_y m_z^3, \\ g_5 = 2m_y^5 - 3m_y^3 + 4m_y m_z^4 - 2m_y m_z^2 + m_y, \\ g_6 = 6m_x m_z^5 - 5m_x m_z^3 + m_x m_z, \\ g_7 = 3m_x m_y m_z^3 - m_x m_y m_z, \\ g_8 = m_x m_z^3 + m_x m_y^2 m_z - m_x m_z, \\ g_9 = 2m_x m_y^3 + m_x m_y m_z^2 - m_y m_z, \\ g_{10} = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 - 1, \\ g_{11} = \lambda - 2k_1 m_y^4 - 2k_1 m_y^2 m_z^2 + 2k_1 m_y^2 + 2k_1 m_z^2. \end{cases} \quad (12)$$

Полагая все  $g_i = 0$  в (12) ( $i = 1, \dots, 11$ ) и решая получившуюся систему уравнений, находим такие наборы корней:

$$\begin{cases} m_x = \pm 1, & m_y = 0, & m_z = 0, & \lambda = 0, \\ m_x = 0, & m_y = \pm 1, & m_z = 0, & \lambda = 0, \\ m_x = 0, & m_y = 0, & m_z = \pm 1, & \lambda = 0; \end{cases} \quad (13)$$

$$m_x = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad m_y = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad m_z = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad \lambda = -\frac{2}{3} k_1; \quad (14)$$

$$\begin{cases} m_x = 0, & m_y = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_z = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1, \\ m_x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_y = 0, & m_z = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1, \\ m_x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_y = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, & m_z = 0, & \lambda = -\frac{1}{2}k_1. \end{cases} \quad (15)$$

Таким образом, общее количество стационарных точек для кубического магнетика, при учете слагаемых только четвертой степени в выражении для энергии МА, равно 26.

Рассмотрим слагаемые из группы (13). Для точки  $m_x = 1, m_y = 0, m_z = 0, \lambda = 0$  получаем  $dm_x = 0$  и  $d^2F = 2k_1(dm_y^2 + dm_z^2)$ . Если  $k_1 > 0$ , то  $d^2F > 0$  и точка

с координатами  $m_x = 1, m_y = 0, m_z = 0$  определяет минимум функции  $F$ . Это свидетельствует о том, что вектор намагниченности направлен в точку, соответствующую легкой оси. Если  $k_1 < 0$ , то мы имеем максимум энергии анизотропии и соответственно трудную ось. Для членов группы (14)

получим, что при  $m_x = \frac{\sqrt{3}}{3}, m_y = \frac{\sqrt{3}}{3}, m_z = \frac{\sqrt{3}}{3}, \lambda = -\frac{2}{3}k_1 - \frac{1}{9}k_2, dm_z = -dm_x - dm_y$ ,  $d^2F = -\frac{2}{3}k_1 \left[ (2dm_x + dm_y)^2 + 3dm_y^2 \right]$ , а характер направления, опреде-

ляемого данной точкой, также зависит от знака  $k_1$ . Если  $k_1 > 0$  – это трудная ось, а если  $k_1 < 0$  – это легкая ось. Аналогичным образом определяется «трудность» («легкость») оставшихся точек из (14) в зависимости от знака  $k_1$ .

Группа решений (15) представляет наибольший интерес. Пусть, например,  $m_x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, m_y = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, m_z = 0, \lambda = -\frac{1}{2}k_1$ . В этом случае необходимо исследовать знакоопределенность второго дифференциала:  $d^2F = k_1(dm_x^2 - 4dm_y^2)$ . Для этого воспользуемся критерием Сильвестра [10].

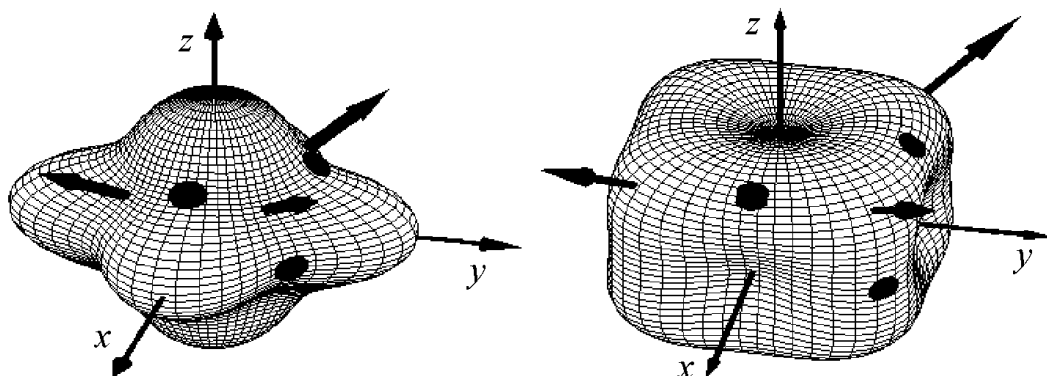
Пусть  $k_1 > 0$ , тогда детерминант матрицы для  $d^2F \det \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -4 \end{pmatrix} = -4$ , т.е.

отрицателен. В этой точке функция  $F$  имеет седло. Напротив, пусть  $k_1 < 0$ , тогда  $\det \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} = -4$ , т.е. опять отрицателен. Отсюда следует, что и в этом

случае экстремум отсутствует. Тот факт, что все точки из набора решений (15) являются седловыми, доказывается аналогичным образом.

Полученные данные можно наглядно проиллюстрировать графиком функции  $F = F(m_x, m_y, m_z)$  в декартовых координатах. При этом целесообразно воспользоваться следующей параметризацией:

$$m_x = \cos u \sin v, \quad m_y = \sin u \sin v, \quad m_z = \cos v, \quad 0 \leq u \leq \pi, \quad -\frac{\pi}{2} \leq v \leq \frac{\pi}{2}.$$



**Рис. 1.** Поверхность МА для  $Y_3Fe_5O_{12}$  при  $T = 295$  К,  $k_1 < 0$ ,  $k_2 = 0$ . Координатные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответствуют трудным направлениям. Стрелками показаны некоторые легкие оси. Седловые точки отмечены черными кругами

**Рис. 2.** Поверхность МА для FeSi (Fe – 97%, Si – 3%) при  $T = 300$  К,  $k_1 > 0$ ,  $k_2 = 0$  [10]. Координатные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответствуют легким направлениям. Стрелками показаны некоторые трудные оси. Седловые точки отмечены черными кругами

Соответствующая поверхность для  $Y_3Fe_5O_{12}$  представлена на рис. 1. График поверхности МА для FeSi с процентным содержанием Fe – 97 и Si – 3 при  $T = 300$  К изображен на рис. 2. Для этого вещества, в отличие от  $Y_3Fe_5O_{12}$ , первая константа МА положительна:  $k_1 \approx 48 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>,  $k_2 \approx 0$  [12]. На приведенных графиках отчетливо видны максимумы, минимумы и седловые точки функции  $F$ .

### 3. Анализ стационарных решений

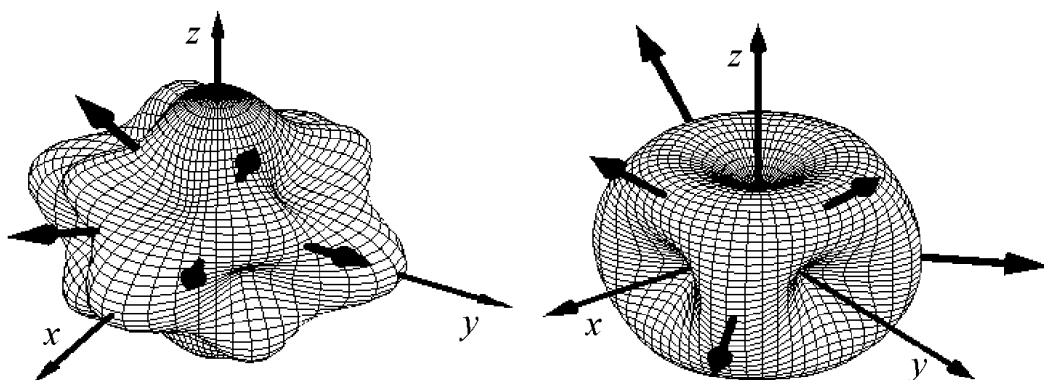
Как было отмечено выше, для появления решений из группы (8) необходимо выполнение определенных соотношений между константами МА  $k_1$  и  $k_2$ , а именно подкоренные выражения в  $\sqrt{\frac{2k_1 + k_2}{k_2}}$  и  $\sqrt{-\frac{k_1}{k_2}}$  в решениях (8) должны быть неотрицательными. Для этого необходимо, чтобы выполнялись следующие неравенства:

$$\begin{aligned} k_1 > 0, \quad k_2 < 0 \quad \text{или} \quad k_1 < 0, \quad k_2 > 0, \\ 2k_1 + k_2 > 0, \quad k_2 > 0 \quad \text{или} \quad 2k_1 + k_2 < 0, \quad k_2 < 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Только в таком случае появляются дополнительные оси, ориентация которых зависит от абсолютных значений  $k_1$  и  $k_2$ . В качестве примера подобного вещества рассмотрим сплав FeCoNi со следующим процентным содержанием каждой из компонент: Fe – 25, Co – 25, Ni – 50. В этом веществе константы МА определяются значениями:  $k_1 = -3 \cdot 10^2$  Дж/м<sup>3</sup> и  $k_2 = 22 \cdot 10^2$  Дж/м<sup>3</sup> при  $T = 598$  К [12], т.е. удовлетворяют неравенствам (16). Воспользовавшись формулами (8), находим координаты стационарных направлений:

$$\begin{aligned} m_x &= \pm 0,85279, m_y = \pm 0,36929, m_z = \pm 0,36929; \\ m_x &= \pm 0,36929, m_y = \pm 0,85279, m_z = \pm 0,36929; \\ m_x &= \pm 0,36929, m_y = \pm 0,36929, m_z = \pm 0,85279. \end{aligned} \quad (17)$$

Все эти направления соответствуют седлам на поверхности МА. На рис. 3 изображена поверхность анизотропии для данного случая и показана ориентация некоторых из найденных стационарных направлений, обозначенных стрелками.



**Рис. 3.** Поверхность МА для FeCoNi (Fe – 25%, Co – 25%, Ni – 50%) при  $T = 598$  К,  $k_1 < 0$ ,  $k_2 > 0$ . Координатные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответствуют трудным направлениям. Некоторые из стационарных направлений, соответствующих седлам на поверхности МА, показаны стрелками

**Рис. 4.** Поверхность МА для FeNi (Fe – 30%, Ni – 70%) при  $T = 473$  К,  $k_1 > 0$ ,  $2k_1 + k_2 = 0$ . Координатные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответствуют легким направлениям. Некоторые из стационарных направлений, соответствующих максимумам на поверхности МА, показаны стрелками. Эти направления определяют трудные оси

Рассмотрим случай, когда выполняется условие  $2k_1 + k_2 = 0$ , т.е. одна из координат в решениях (8) обращается в нуль. Ферромагнитный сплав FeNi с процентным содержанием компонент: Fe – 30, Ni – 70 характеризуется такой комбинацией констант МА:  $k_1 = 2 \cdot 10^2$  Дж/м<sup>3</sup> и  $k_2 = -4 \cdot 10^2$  Дж/м<sup>3</sup> при  $T = 473$  К [12]. В этом случае наблюдается вырождение стационарных направлений, отвечающих седлам (8), и соотношения (8) полностью совпадают с выражениями (7). Видно, что при  $k_1 > 0$ ,  $2k_1 + k_2 = 0$  точкам (8) соответствует трудная ось, а при  $k_1 < 0$ ,  $2k_1 + k_2 = 0$  – легкая. Поверхность анизотропии для рассмотренного случая представлена на рис. 4.

### Заключение

В настоящей работе мы применили технику БГ для определения экстремальных значений выражения для энергии МА и показали эффективность этого метода. Получены и проанализированы все решения для точек, подозрительных на экстремум. Путем детального анализа знака второго диф-

ференциала в каждой такой точке получены условия для констант анизотропии, определяющие характер направления вектора намагниченности к этой точке.

Показано, что если в выражение для энергии анизотропии входят слагаемые четвертой и шестой степеней, то появляются дополнительные 24 корня, которые, в частности, возможны, если первая и вторая константы МА имеют разные знаки. Эти стационарные направления определяются как знаками, так и абсолютными величинами констант МА. В случае, если значащими являются слагаемые только четвертой степени, экстремальные направления неизменны, а их характер зависит только от знаков констант анизотропии.

Следует отметить, что константы МА определяются температурой, т.е. величины и знаки  $k_1$  и  $k_2$  могут претерпевать существенные изменения с ростом или понижением  $T$  [3,7]. Соответственно ориентация стационарных направлений также будет меняться с изменением температуры. Отличия в температурной зависимости стационарных направлений при  $k_1$  и  $k_2$ , не равных нулю, заключаются в том, что для изменения их ориентации в пространстве не требуется, чтобы константы МА меняли знак, достаточно их непрерывного изменения по величине в указанных выше пределах.

Исследования проведены только для веществ с кубической симметрией, однако высокая степень алгоритмизации данного метода позволяет надеяться, что техника БГ может быть с успехом применена и для других сингоний. Также отметим, что описанный выше подход является, на наш взгляд, весьма перспективным и многообещающим для описания влияния внешних воздействий (механических напряжений, электрического и магнитного полей) на ориентацию вектора намагниченности в магнетике.

Авторы признательны А.С. Жеданову, И.Б. Краснюку, К.Л. Метлову и С.В. Тарасенко за полезные обсуждения и критические замечания.

1. *С.В. Вонсовский*, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
2. *R.R. Birss*, Symmetry and magnetism, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1966).
3. *К.П. Белов, А.К. Звездин, А.П. Кадомцева, Р.З. Левитин*, Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, Наука, Москва (1979).
4. *С. Тукадзуми*, Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения, Мир, Москва (1987).
5. *Magnetism. Fundamentals*, E. du Tremolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker (eds.), Springer, Boston (2005).
6. *Г.С. Кринчик*, Физика магнитных явлений, Изд-во МГУ, Москва (1985).
7. *Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер*, Лекции по магнетизму, Физматлит, Москва (2005).
8. *Д. Кокс, Дж. Литтл, Д. О'Ши*, Идеалы, многообразия и алгоритмы, Мир, Москва (2000).

9. A. Thionnet, Ch. Martin, Int. J. of Solids and Structures **43**, 325 (2006).
10. M. Maniatis, A. von Manteuffe, O. Nachtmann, Eur. Phys. J. **C49**, 1067 (2007).
11. Л.Д. Кудрявцев, Краткий курс математического анализа, Т. 2, ALFA, Москва (1998).
12. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).

### Приложение

Явный вид тринадцати компонент БГ, выраженных через компоненты вектора  $\mathbf{m}$  и константы МА:

$$g_1 = 17k_2^2m_z^7 - 7k_2^2m_z^5 + 6k_2^2m_z^{11} - 17k_2^2m_z^9 + k_2^2m_z^3 - 5k_2m_z^3 + k_1k_2m_z + \\ + 5k_1k_2m_z^5 + 5k_1k_2m_z^7 - 6k_1k_2m_z^9 + 2k_1^2m_z + 22k_1^2m_z^5 - 12k_1^2m_z^3 - 12k_1^2m_z^7, \quad (\text{П.1})$$

$$g_2 = -2k_1^2m_y m_z + 10k_1^2m_y m_z^3 - 12k_1^2m_y m_z^5 - k_1k_2m_y m_z^5 + 4k_1k_2m_y m_z^3 - \\ - k_1k_2m_y m_z - 6k_1k_2m_y m_z^7 + 6k_2^2m_y m_z^9 + 6k_2^2m_y m_z^5 - k_2^2m_y m_z^3 - 11k_2^2m_y m_z^7, \quad (\text{П.2})$$

$$g_3 = 4k_1m_y^2m_z^3 + 2k_1m_z^5 - 3k_1m_z^3 - 2k_1m_y^2m_z + k_1m_z + 2k_2m_z^7 + \\ + 4k_2m_y^2m_z^5 - 3k_2m_z^5 - 2k_2m_y^2m_z^3 + k_2m_z^3, \quad (\text{П.3})$$

$$g_4 = 8k_1k_2m_y^3m_z^3 + 2k_2^2m_y^3m_z^3 + 8k_1^2m_y^3m_z + 2k_1k_2m_y^3m_z + 6k_2^2m_y m_z^7 - \\ - 2k_1km_y m_z^5 - 7k_2^2m_y m_z^5 - 7k_1k_2m_y m_z^3 + k_2^2m_y m_z^3 - 8k_1^2m_y m_z^3 + k_1k_2m_y m_z, \quad (\text{П.4})$$

$$g_5 = 16k_1^2m_y^4m_z + 20k_1k_2m_y^4m_z + 4k_2^2m_y^4m_z + 4k_2^2m_y^2m_z^3 + 16k_1^2m_y^2m_z^3 + \\ + 20k_1k_2m_y^2m_z^3 - 4k_2^2m_y^2m_z - 16k_1^2m_y^2m_z - 20k_1k_2m_y^2m_z - 18k_2^2m_z^9 + \\ + 45k_2^2m_z^7 + 30k_1k_2m_z^7 - 35k_1k_2m_z^5 - 36k_2^2m_z^5 + 16k_1^2m_z^5 + 9k_2^2m_z^3 - \\ - 24k_1^2m_z^3 + 5k_1k_2m_z + 8k_1^2m_z, \quad (\text{П.5})$$

$$g_6 = 16k_1^2m_y^5 + 4k_1k_2m_y^5 + 16k_1^2m_y^3m_z^2 - 2k_2^2m_y^3m_z^2 - 4k_1k_2m_y^3m_z^2 - 24k_1^2m_y^3 - \\ - 6k_1k_2m_y^3 - 18k_2^2m_y m_z^8 + 27k_2^2m_y m_z^6 + 30k_1k_2m_y m_z^6 + 16k_1^2m_y m_z^4 - 13k_1k_2m_y m_z^4 - \\ - 11k_2^2m_y m_z^4 - 16k_1^2m_y m_z^2 + 2k_2^2m_y m_z^2 + k_1k_2m_y m_z^2 + 8k_1^2m_y + 2k_1k_2m_y, \quad (\text{П.6})$$

$$g_7 = -12k_1^2m_x m_z^5 + 10k_1^2m_x m_z^3 - 2k_1^2m_x m_z - k_1k_2m_x m_z^5 - k_1k_2m_x m_z - \\ - 6k_1k_2m_x m_z^7 + 4k_1k_2m_x m_z^3 + 6k_2^2m_x m_z^9 - 11k_2^2m_x m_z^7 + 6k_2^2m_x m_z^5 - k_2^2m_x m_z^3, \quad (\text{П.7})$$

$$g_8 = 3k_2^2 m_x m_y m_z^7 - 3k_1 k_2 m_x m_y m_z^5 - 4k_2^2 m_x m_y m_z^5 - 2k_1 k_2 m_x m_y m_z^3 - \\ - 6k_1^2 m_x m_y m_z^3 + k_2^2 m_x m_y m_z^3 + 2k_1^2 m_x m_y m_z + k_1 k_2 m_x m_y m_z, \quad (\text{II.8})$$

$$g_9 = 16k_1^2 m_x m_z^3 + 8k_1^2 m_x m_y m_z - 8k_1^2 m_x m_z + 2k_1 k_2 m_x m_y m_z + \\ + 10k_1 k_2 m_x m_z^5 + k_1 k_2 m_x m_z^5 + 8k_1 k_2 m_x m_y m_z^3 - 3k_1 k_2 m_x m_z + \\ + 2k_2^2 m_x m_y m_z^3 + 9k_2^2 m_x m_z^5 - 6k_2^2 m_x m_z^7 - 3k_2^2 m_x m_z^3, \quad (\text{II.9})$$

$$g_{10} = 2k_2 m_x m_y^3 m_z^2 + 2k_1 m_x m_y^3 + k_2 m_x m_y m_z^4 - \\ - k_2 m_x m_y m_z^2 + k_1 m_x m_y^3 m_z^2 - k_1 m_x m_y, \quad (\text{II.10})$$

$$g_{11} = 16k_1^2 m_x m_y^4 + 16k_1^2 m_x m_z^4 + 16k_1^2 m_x m_y^2 m_z^2 - 8k_1^2 m_x m_z^2 - 8k_1^2 m_x m_y^2 + \\ + 30k_1 k_2 m_x m_z^6 - 5k_1 k_2 m_x m_z^2 + 4k_1 k_2 m_x m_y^4 + 12k_1 k_2 m_x m_y^2 m_z^2 - 5k_1 k_2 m_x m_z^4 - \\ - 2k_1 k_2 m_x m_y^2 - 9k_2^2 m_x m_z^4 - 18k_2^2 m_x m_z^8 + 27k_2^2 m_x m_z^6 + 2k_2^2 m_x m_y^2 m_z^2, \quad (\text{II.11})$$

$$g_{12} = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 - 1, \quad (\text{II.12})$$

$$g_{13} = -112k_1^2 k_2 m_z^4 + 64k_1^2 k_2 m_z^2 + 90k_1 k_2^2 m_z^8 - 105k_1 k_2^2 m_z^6 + 48k_1^2 k_2 m_z^6 + \\ + 20k_1 k_2 \lambda - 32k_1^3 m_y^4 + 32k_1^3 m_y^2 - 32k_1^3 m_z^4 + 32k_1^3 m_z^2 - 54k_2^3 m_z^{10} + \\ + 135k_2^3 m_z^8 - 108k_2^3 m_z^6 + 27k_2^3 m_z^4 + 4k_2^2 \lambda + 16k_1^2 \lambda - 8k_1 k_2^2 m_y^2 m_z^2 - \\ - 40k_1^2 k_2 m_y^2 m_z^2 - 8k_1 k_2^2 m_y^4 + 8k_1 k_2^2 m_y^2 - 8k_1 k_2^2 m_z^4 + 23k_1 k_2^2 m_z^2 - \\ - 32k_1^3 m_y^2 m_z^2 - 40k_1^2 k_2 m_y^4 + 40k_1^2 k_2 m_y^2. \quad (\text{II.13})$$

*A.L. Shyshmakov, I.L. Lyubchanskii*

#### ANALYSIS OF MAGNETOCRYSTALLOGRAPHIC ANISOTROPY ENERGY FOR CUBIC FERROMAGNETS BY USING THE GREBNER BASES REPRESENTATION

Analysis of the magnetocrystallographic anisotropy (MA) energy for cubic ferromagnet has been performed by using the Grebner bases representation with the first and second MA constants taken into account. On the surface of MA energy all possible stationary points defined by combinations of the constants have been found and analysed. Examples of substances where stationary points of different types may coexist are given.

**Fig. 1.** MA surface for  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;  $T = 295 \text{ K}$ ,  $k_1 < 0$ ,  $k_2 = 0$ . Coordinate axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  correspond to hard directions. Some easy axes are shown by arrows. Saddle points are marked by black circles

**Fig. 2.** MA surface for FeSi (Fe – 97%, Si – 3%);  $T = 300 \text{ K}$ ,  $k_1 > 0$ ,  $k_2 = 0$  [10]. Coordinate axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  correspond to easy directions. Some hard axes are shown by arrows. Saddle points are marked by black circles

**Fig. 3.** MA surface for FeCoNi (Fe – 25%, Co – 25%, Ni – 50%);  $T = 598 \text{ K}$ ,  $k_1 < 0$ ,  $k_2 > 0$ . Coordinate axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  correspond to hard directions. Arrows show several stationary directions corresponding to saddles on MA surface

**Fig. 4.** MA surface for FeNi (Fe – 30%, Ni – 70%);  $T = 473 \text{ K}$ ,  $k_1 > 0$ ,  $2k_1 + k_2 = 0$ . Coordinate axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  correspond to easy directions. Arrows show several stationary directions corresponding to maxima on MA surface. These directions relate to hard axes



PACS: 73.40.Gk, 73.40.Rw

Т.А. Хачатурова, М.А. Белоголовский, А.И. Хачатуров

## ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ИЗОЛЯТОРА НА БАРЬЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТУННЕЛЬНЫХ КОНТАКТОВ ПОЛУМЕТАЛЛ–ИЗОЛЯТОР–МЕТАЛЛ

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 15 октября 2007 года

*Показано, что использование двухзонного приближения для электронной структуры изолирующего слоя позволяет объяснить аномальную W-образную форму барьерных характеристик туннельных контактов полуметалл–изолятор–металл. Предложены и обсуждаются туннельные эксперименты при высоких давлениях, которые позволят однозначно ответить на вопрос о соответствии особенностей туннельного спектра деталям зонной структуры полупроводниковых электродов.*

### Введение

Поведение зависимости дифференциальной проводимости  $\sigma(V) = dI/dV$  туннельного контакта проводник–изолятор–проводник от напряжения смещения  $V$ , поданного на туннельный переход, детально исследовалось в целом ряде теоретических и экспериментальных работ [1–3]. Было установлено, что в широком диапазоне напряжений  $V$  измеренные зависимости проводимости от напряжения могут быть грубо описаны формулой  $\sigma(V) \approx \sigma_0 + \alpha V + \beta V^2$ , коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  которой определяются лишь параметрами барьера. Такое параболическое поведение туннельной проводимости  $\sigma(V)$  считается идеальным, и с этой точки зрения экспериментальные W-образные кривые, наблюдаемые в туннельных структурах полуметалл–изолятор–металл, носят явно аномальный характер. Для его объяснения были выдвинуты различные гипотезы, из которых наиболее широкое распространение получило предположение, согласно которому обсуждаемая особенность отражает детальную структуру электронного спектра полупроводникового электрода. Действительно, в полупроводниковых материалах, таких как Bi и Sn, на основе которых и изготавливались полупроводниковые электроды исследованных туннельных переходов, вблизи уровня Ферми имеются зоны, содержащие небольшие группы носителей заряда. Поэтому вполне естественно связать немонотонное поведение одной из вет-

вей туннельного спектра с особыми точками указанных зон, поставив в соответствие положение пиков и минимумов туннельной проводимости с краями, а пологих участков – с соответствующими седловыми точками указанных зон. Если бы удалось доказать (как это пытались сделать авторы работ [4,5]) справедливость такого подхода, то открылись бы самые широкие перспективы для изучения зонной структуры полупроводников методом электронного туннелирования. Для достижения поставленной цели были предприняты значительные усилия, особое место среди которых отводилось туннельным экспериментам, выполненным при высоких (вплоть до 36 kbar) давлениях.

В настоящей работе мы анализируем причины, в силу которых поставленная цель не была достигнута, и предлагаем новый эксперимент в условиях высоких гидростатических сжатий, который, по нашему мнению, позволит внести ясность в вопрос о связи особенностей туннельных спектров полупроводниковых электродов туннельных гетероструктур с их электронной зонной структурой.

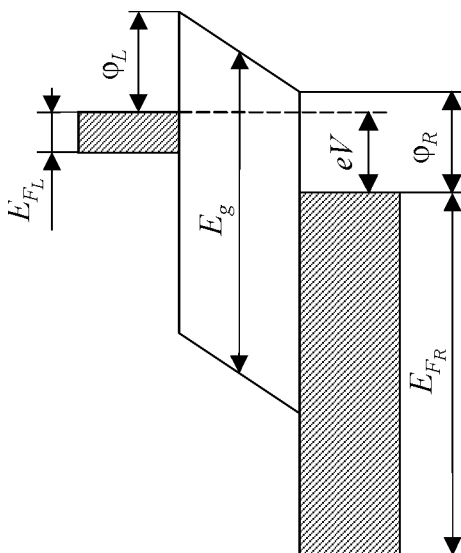
### Теоретическая модель

Одно из основных препятствий на пути к зонным исследованиям полуметаллов методом электронного туннелирования состоит в том, что вплоть до настоящего времени не удавалось численно воспроизвести *W*-образное поведение барьерных характеристик изучаемых туннельных гетероструктур исходя из зонной структуры полуметаллических электродов. Как было показано в [6], в однозонной модели характерное для полуметаллов малое значение энергии Ферми не влияет на характер поведения их барьерных характеристик, а лишь вносит определенную асимметрию в расчетные кривые. Та-

кой вывод справедлив и при наличии дополнительных зон, и при использовании, как это было сделано в [7], нетривиального закона дисперсии полуметаллических материалов.

В настоящей работе мы выполнили расчет барьерной характеристики туннельного контакта полуметалл–изолятор–металл на основе более реалистичской зонной структуры изолирующего слоя, в которой перпендикулярная  $k_z$  и параллельная  $k_{||}$  барьеру составляющие волнового вектора электрона связаны с его полной энергией  $E$  соотношением [1]:

$$k_z^2 = \frac{2m_i}{\hbar^2} \frac{(E - E_c)(E - E_v)}{E_g} - k_{||}^2. \quad (1)$$



**Рис. 1.** Диаграмма потенциального барьера туннельного контакта полуметалл–изолятор–металл

Эта модель, известная в литературе как двухзонная модель Франца–Кейна (рис. 1), учитывает тот факт, что изолирующий барьер в твердотельных туннельных контактах представляет собой не потенциальную ступеньку, а запрещенную полосу энергии, верхним краем которой служит дно зоны проводимости изолятора  $E_c$ , а нижним – потолок валентной зоны  $E_v$ . Присутствующая в формуле (1) величина  $E_g = E_c - E_v$  – это ширина запрещенной зоны диэлектрика.

Для расчета туннельного тока используем формулу [1]:

$$I(V) = K \int_0^\infty dE [f_L(E) - f_R(E)] \int_0^{(m/m_i)E} dE_{\parallel} P(E, E_{\parallel}, V), \quad (2)$$

здесь  $K = 4\pi m_i e / \hbar^3$ ;  $E_{\parallel}$  – компонента электронной энергии, параллельная плоскости туннельного барьера;  $m$  и  $m_i$  – эффективные массы электрона соответственно в электродах и изоляторе;  $f_L(E)$  и  $f_R(E)$  – функции распределения Ферми–Дирака соответственно левого и правого электродов,  $P(E, E_{\parallel}, V)$  – прозрачность барьера. Расчет прозрачности барьера выполним в рамках полуклассического приближения

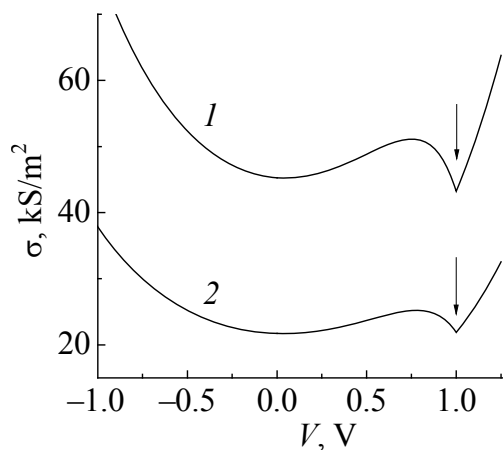
$$P(E, E_{\parallel}, V) = \exp \left\{ -2 \int_{z_1}^{z_2} dz \left[ -k_z^2(E, E_{\parallel}, V, z) \right]^{1/2} \right\}, \quad (3)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  – классические точки поворота. При этом полагаем, что поперечная составляющая волнового вектора  $k_{\parallel}$  связана с соответствующей компонентой энергии  $E_{\parallel}$  обычной параболической зависимостью

$$k_{\parallel}^2 = \frac{2m_i}{\hbar^2} E_{\parallel}. \quad (4)$$

### Обсуждение полученных результатов

Результаты наших расчетов представлены на рис. 2. Как видим, зависимость дифференциальной туннельной проводимости от напряжения смещения на переходе  $\sigma(V)$  имеет два минимума: первый – в нуле напряжений, а положение второго в точности соответствует значению фермиевской энергии полуметаллического электрода  $eV = E_{FL}$ . Известно, что в тех случаях, когда уровень Ферми исследуемой системы расположен вблизи дна зоны проводимости либо потолка валентной зоны изолятора, результаты двух приближений – стандартного однозонного и рассматриваемого нами двухзонного должны совпадать. Иными словами, при уменьшении или увеличении высоты барьера  $\phi$   $W$ -образная зависимость  $\sigma(V)$  должна смениться на параболу. Предельный переход к однозонному приближению можно проделать, устремляя к бесконечности ширину запрещенной зоны  $E_g$ . Интересно отметить, что в этом случае такое превращение происходит за счет полного исчезновения первого минимума и размытия второго. При таком переходе



**Рис. 2.** Зависимости дифференциальной проводимости  $\sigma(V)$  туннельного контакта полуметалл–изолятор–металл в двухзонном приближении, рассчитанные для случая, когда уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны диэлектрика. Кривая 1 соответствует толщине барьера  $d = 15 \text{ \AA}$ , а кривая 2 –  $d = 14.5 \text{ \AA}$ . Высота барьера и ширина запрещенной зоны в обоих случаях полагались равными соответственно  $\phi = \phi_L = \phi_R = 3 \text{ eV}$  и  $E_g = 8 \text{ eV}$ . Особенности, указанные стрелками, соответствуют  $eV = E_{FL}$ .

единственное отличие туннельной проводимости полуметаллических электродов от соответствующей зависимости для обычных металлических контактов заключается в следующем. Даже для симметричного прямоугольного барьера кривая  $\sigma(V)$  оказывается слегка асимметричной относительно нуля напряжений, что находится в полном соответствии с результатами, полученными ранее в [6].

Для доказательства того, что структура, наблюдаемая в зависимостях туннельной проводимости  $\sigma(V)$  контактов полуметалл–изолятор–металл, действительно отражает особенности зонной структуры полуметаллических электродов, авторы работы [8] предложили использовать высокие давления. Идея их эксперимента состоит в следующем. При температуре 77 К и давлении 37.5 kbar висмут претерпевает фазовое превращение из полуметаллической фазы Vi I в металлическую Vi III. Безусловно, подобный переход должен привести к соответ-

ствующим фундаментальным изменениям в туннельном спектре. К сожалению, реализовать туннельный эксперимент при указанных гидростатических сжатиях в работе [8] не удалось. Однако для доказательства справедливости дисперсионного соотношения (1) нет необходимости в столь высоких давлениях. Дело в том, что, как показывают наши расчеты, туннельный спектр, полученный в двухзонном приближении, крайне чувствителен к параметрам потенциального барьера. Так, уменьшение толщины барьера всего лишь на  $0.5 \text{ \AA}$  (что согласно данным [9] достигается уже при давлении 20 kbar) должно приводить к более выразительным туннельным спектрам (см. рис. 2).

### Выводы

Двухзонная модель, которая основана на использовании дисперсионного соотношения (1) для описания затухания волнового вектора в изолирующем слое, детально исследовалась ранее в ряде теоретических и экспериментальных работ [1–3]. Основной вывод, к которому пришли их авторы, состоит в следующем – учет валентной зоны диэлектрической прослойки не приводит к каким-либо качественным изменениям в поведении туннельных кривых. В

настоящей работе мы впервые показали, что это утверждение справедливо лишь для обычных металлических электродов. В тех случаях, когда электродами являются полуметаллы с энергиями Ферми, малыми по сравнению с шириной запрещенной зоны изолирующего слоя  $E_g$ , форма туннельных характеристик может радикально отличаться от стандартной зависимости. В частности, расчетные зависимости  $\sigma(V)$  имеют  $W$ -образный вид и напоминают экспериментальные кривые, наблюдавшиеся ранее в экспериментах на туннельных контактах с полуметаллическими электродами Al–I–Bi и Al–I–Sn. Анализ экспериментальных кривых для гетероструктур с полуметаллами и полупроводниками позволяет надеяться на то, что метод электронного туннелирования может быть эффективно использован для исследования электронной зонной структуры этих материалов.

1. K.H. Gundlach, J. Appl. Phys. **44**, 5005 (1973).
2. H. Ekhur, A. Hahn, J. Appl. Phys. **51**, 1686 (1980).
3. M. Brunner, H. Ekhur, A. Hahn, J. Appl. Phys. **53**, 1596 (1982).
4. H.T. Chu, N.K. Eib, P.N. Henriksen, Phys. Rev. **B12**, 518 (1975).
5. H.T. Chu, N.K. Eib, P.N. Henriksen, S.M. Steel, Phys. Rev. **B18**, 4546 (1978).
6. А.И. Хачатуров, ФНТ **31**, 109 (2005).
7. A.I. Khachaturov, E. Hatta, V.M. Svistunov, J. Phys. Soc. Jpn. **131**, 131 (2003).
8. J.R. Vaisnys, D.B. McWhan, J.M. Rowell, J. Appl. Phys. **40**, 2623 (1969).
9. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, О.И. Черняк, УФН **151**, 31 (1987).

T.A. Khachaturova, M.A. Belogolovskii, A.I. Khachaturov

## INFLUENCE OF INSULATOR VALENCE BAND ON BARRIER CHARACTERISTICS OF SEMIMETAL–INSULATOR–METAL TUNNEL JUNCTIONS

It is shown that a two-band approximation for the electronic structure of an insulating layer makes it possible to explain an anomalous  $W$ -like shape of barrier characteristics for semimetal–insulator–metal tunnel junctions. High-pressure tunneling experiments that may definitely answer the question concerning correspondence of tunnel spectrum features to details of the band structure of semiconducting electrodes are proposed and discussed.

**Fig. 1.** The energy band diagram for a semimetal–insulator–metal tunnel junction

**Fig. 2.** The differential tunnel conductance vs voltage bias  $\sigma(V)$  for a semimetal–insulator–metal tunnel junction for the two-band approximation calculated when the Fermi level is located near the middle of the forbidden insulator band at different barrier thicknesses: curve 1 –  $d = 15$  Å, curve 2 –  $d = 14.5$  Å. The barrier height  $\phi = \phi_L = \phi_R = 3$  eV and the magnitude of the forbidden band gap  $E_g = 8$  eV are constant parameters. Singularities shown by arrows correspond to  $eV = E_{F_L}$

PACS: 71.27.+a, 71.38.+i, 75.50.Cc

Д.И. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.А. Бойченко, И.Г. Гавриш

## ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ТОКА В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

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

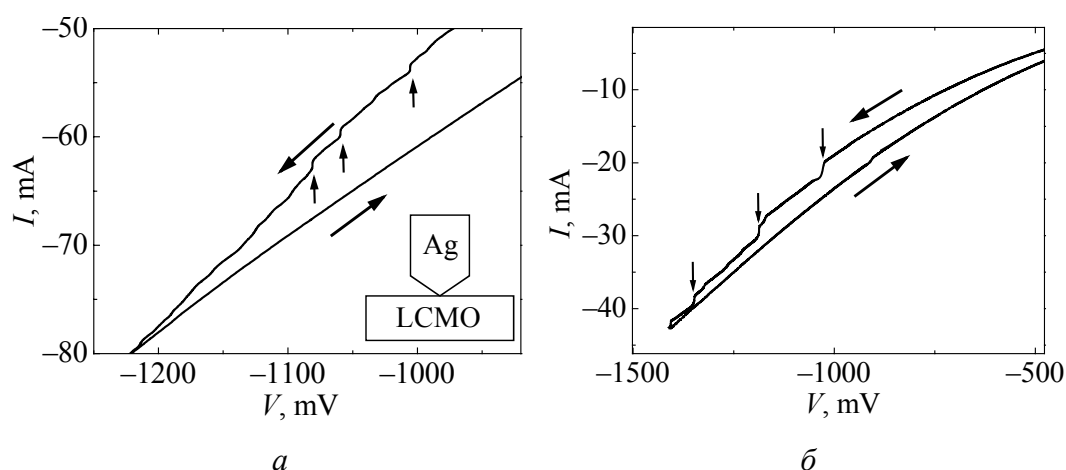
Статья поступила в редакцию 12 июля 2007 года

*Инжекция тока высокой плотности использована для изучения влияния больших электрических полей на динамику заряда в манганите  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  ( $T_C \approx 265$  K). Исследованы контакты диаметром  $\sim 500$  Å, металлический характер которых проверялся по реакции их сопротивления на высокие гидростатические давления  $P = 10$  kbar. Обнаружено, что при плотности тока  $j_c \sim 10^9$  А/см<sup>2</sup> и потенциале  $\sim 1$  V на вольт-амперной характеристике (ВАХ) контакта возникают дискретные ступеньки тока с характерной величиной  $\Delta I \sim 0.3\text{--}0.8$  мА. Появление таких ступенек может быть связано с неоднородным поверхностным состоянием манганита, возникающим, в частности, под действием электрического поля и (или) тока высокой плотности.*

В связи с углубленным изучением возможностей применения манганитов как структурных элементов наноэлектроники [1,2] в настоящее время усилился интерес к исследованию процессов переноса тока в металлических контактах металл–манганит. В ряде работ отмечается, что в таких структурах возможно возникновение больших эффектов электрического поля и (или) инжектируемого тока [3–6]. Для практических целей особый интерес представляют явления с характерными «электронными» временами отклика. Соответственно эксперимент должен ставиться в условиях, когда не существенны эффекты, связанные с тепловым разогревом образца и маскирующие подлинные электронные процессы в манганитах [3,6]. Для устранения тепловых эффектов в настоящей работе использованы металлические наноконтакты Ag– $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ , в которых область локализации электрического поля была намного меньше области, обеспечивающей отвод тепла. Такие контакты позволили провести измерения токового состояния манганита при экстремально большой плотности тока  $j \sim 10^8$  А/см<sup>2</sup> и незначительном (в пределах нескольких градусов) разогреве приконтактной области. На ВАХ контактов обнаружены скачки тока ( $\Delta I \sim 0.3\text{--}0.8$  мА) и сопротивления ( $\Delta R \sim 1$  Ω), свидетельствующие о радикальном изменении проводимости приле-

гающих к поверхности контакта областей под влиянием тока и электрического поля. Полученные результаты характеризуют исследуемый манганит LCMO как поляронный металл, в котором возможна реализация (динамической?) электронной сепарации фаз на уровне нанометров.

*Образцы.* Исследуемый материал  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $x \approx 0.35$  (LCMO) был получен в виде таблеток методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов. Данный состав манганита отличается тем, что хорошо отделен от зарядово-упорядоченных состояний на фазовой диаграмме [7–9] и соответственно обладает наибольшей устойчивостью к дефектам структуры. В частности, именно при  $x = 0.3–0.35$  достигается наибольшее соответствие намагниченности  $\mu$  манганита LCMO с теоретическим значением  $\mu = \mu_B(4 - x)$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора [9]. Для достижения более однородного состава таблетки перетирали в порошок, который подвергали опрессовыванию и повторно отжигали при температуре  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Повторно спеченные таблетки еще раз перетирали в порошок, из которого методом прессования под давлением  $P = 30–40$  kbar формировали пластинки с размерами  $1 \times 10 \times 0.1$  mm. Полученные таким образом пластинки отжигали при температуре  $T = 1300^\circ\text{C}$  в течение 4 h. В результате процессов рекристаллизации отожженные пластинки LCMO представляли собой микрокристаллические структуры с размерами микрокристаллов  $5–10$   $\mu\text{m}$ , имели стандартную для данного состава температуру ферромагнитного (ФМ) упорядочения  $T_C \approx 265$  K и большой магниторезистивный отклик  $\rho(H = 1 \text{ T})/\rho(0)|_{T = T_C} \approx 50\%$ , что соответствует известным данным [7–9] и указывает на высокую стехиометрию изучаемых микрокристаллов. Контакты металл–манганит Ag–LCMO (вставка на рис. 1) с высокой ( $\sim 10^8–10^9$  A/cm<sup>2</sup>) плотностью инжектируемого тока приготавливали скользящим касанием серебряного электрода поверхности микрокристаллов LCMO. Аналогичную методику приготовления контактов использовали



**Рис. 1.** Проявление скачков тока (маленькие стрелки) на ВАХ двух разных контактов Ag–LCMO ( $T = 77.2$  K). Большие стрелки показывают направление записи. На вставке рис. 1, а – схема микроконтакта

ранее при определении степени спиновой поляризации электронов LCMO [10]. Для эксперимента отбирали контакты, в которых отсутствовал переходной оксидный слой. Одним из критериев такого отбора является чувствительность сопротивления контакта к малым ( $H \sim 100$  Ое) магнитным полям. Сопротивление контактов, на поверхности которых отсутствовал переходной слой, не изменялось в малых полях, тогда как контакты с таким слоем демонстрировали гистерезисную зависимость сопротивления от небольшого ( $\sim 100$  Ое) магнитного поля, даже если инжектором был неферромагнитный металл [11].

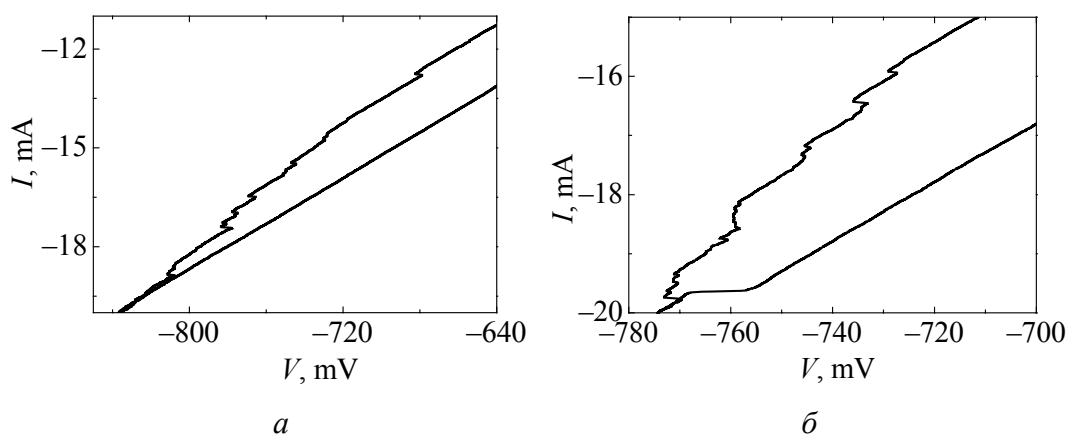
Качество поверхности раздела Ag–LCMO контролировали также реакцией сопротивления контакта на высокое (10 kbar) гидростатическое давление, получаемое в жидкостной камере типа поршень–цилиндр. В отличие от контактов типа Ag– $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , имевших, как правило, диэлектрическую прослойку и поэтому демонстрировавших двукратное падение сопротивления при давлении  $P = 10$  kbar [11], в нашем случае сопротивление контактов Ag–LCMO изменялось при таком давлении всего на несколько процентов, что соответствует изменению удельного сопротивления  $\rho$  кристалла манганита под действием давления [7,8]. То есть, исследованные контакты имели металлическую проводимость. В таком случае сопротивление контакта  $R_N$  задается соотношением Шарвина–Векслера [12,13]:

$$R_N = \frac{4}{3\pi} \frac{l\rho}{r^2} + \frac{f(l/r)\rho}{2r}, \quad (1)$$

где  $l$  – длина свободного пробега носителя,  $r$  – радиус контакта. Функция Векслера  $f(l/r) = 1$  при  $l/r \rightarrow 0$  и  $f(l/r) = 0.694$  при  $l/r \rightarrow \infty$ . Согласно (1) для металлических контактов производная  $d\ln(R_N)/dP \approx d\ln(\rho)/dP$ , поэтому малая величина  $d\ln(R_N)/dP$  для контакта однозначно доказывает его металлический характер. ВАХ контактов и транспортные характеристики образцов LCMO измеряли по стандартной четырехзондовой схеме. Переходное сопротивление токоподводящих площадок, приготовленных термическим внедрением серебра в поверхность манганита, не превышало  $R = 10^{-5}$   $\Omega$ .

*Эксперимент.* На рис. 1, 2 приведены типичные ВАХ контактов Ag–LCMO с ярко выраженными скачками тока  $\Delta I$ . Неоднократно наблюдалась серия скачков тока примерно равной величины  $\Delta I \approx 0.7\text{--}0.9$  mA (рис. 1), которые возникали при токе  $I > I_c$  и в одной полярности смещения  $V \sim 1$  V, соответствующей втеканию тока в инжектор. Такая асимметрия однозначно свидетельствует о нетепловом происхождении эффекта и о пренебрежимо малом вкладе собственного магнитного поля тока в пороговый ток  $I_c$ . Если в ряде случаев наблюдались одиночные скачки тока, то они могли проявляться и при обеих полярностях напряжения. Реверс напряжения смещения (при достижении тока  $|I| > I_c$ ) приводил к гистерезису ВАХ (рис. 1, 2). Для разных контактов величина порогового тока находилась в диапазоне  $I_c = 10\text{--}100$  mA. Тонкая структура ВАХ сохранялась в сильном магнитном поле  $H = 5$  T (рис. 2).





**Рис. 2.** Зависимость тонкой структуры ВАХ контакта Ag-LCMO от магнитного поля  $H$ ,  $T$ :  $a - 0$ ,  $b - 5$ .  $T = 4.2$  К

Измерения проводились при температуре  $T = 4.2$  и  $77$  К. С повышением температуры  $T$  скачки  $\Delta I$  размывались и пропадали при  $T \sim 150$  К  $< T_C \approx 265$  К.

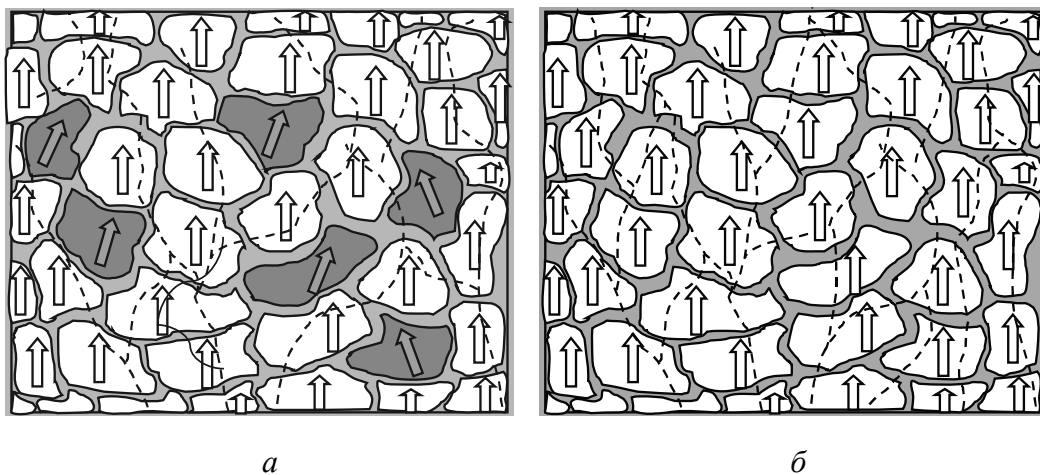
Плотность тока переключения  $j_c$  для разных контактов имела примерно одинаковую величину  $j_c = I_c/S_c \sim (0.5-1) \cdot 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Здесь  $S_c = \pi r^2$  – площадь микроконтакта между Ag и LCMO, радиус  $r$  которого оценивался по формуле (1);  $\rho = 1-1.4 \cdot 10^{-4}$  Ом·см – удельное сопротивление монокристалла LCMO. Диаметр исследуемых контактов  $D = 2r$  превышал длину  $l$  свободного пробега электронов в манганите,  $D \sim 500$  Å  $\gg l \sim 50-100$  Å, но был мал по сравнению с длиной пробега фононов  $l_{ph} \sim 1$  μm [9]. Поэтому согласно приведенным в работе [10] оценкам исследуемые микроконтакты не были спектроскопическими, но еще позволяли поддерживать высокую плотность тока  $j_c \sim 10^8-10^9$  А/см<sup>2</sup> при потенциале  $V \sim 1$  В без существенного разогрева приконтальной области. Это обстоятельство, а также близость значений плотностей критических токов  $j_c$  для контактов разного сопротивления (т.е. отверстий разного диаметра) означают, что решающий вклад в наблюдаемое неравновесное явление вносит величина плотности тока через контакт.

*Анализ.* Как известно, стандартный механизм двойного обмена [14,15] не позволяет объяснить резкое изменение сопротивления  $\rho(T)$  «узкозонных» манганитов типа LCMO при температуре  $T$  ниже температуры  $T_C$  фазового перехода металл–диэлектрик [7]. Поэтому в серии статей (см. обзоры [5,7]) была разработана модель электронной фазовой сепарации, согласно которой малые ФМ-кластеры образуются в манганите при более высокой температуре  $T = T^* > T_C$ . В области температур  $T_C < T < T^*$  магнитные моменты кластеров разориентированы, что способствует образованию между кластерами плохо проводящей, возможно антиферромагнитной (зарядово-упорядоченной) «диэлектрической» прослойки [7,16]. Ниже температуры ФМ-упорядочения  $T_C$  спонтанное выстраивание намагниченностей ФМ-кластеров приводит (по механизму двойного обмена) к «рассасыванию» «диэлектрических» границ между ними, в результате манганит переходит в

металлическое состояние. Однако, как показывают эксперименты и численные расчеты (см. [7,18] и ссылки в них), электронное разделение фаз, при котором возможно сосуществование в ФМ-состоянии манганита фаз с одинаковой плотностью носителей, частично сохраняется даже в химически совершенных монокристаллах манганита вплоть до низких температур. Основная причина – незначительная разница в энергии для различных конфигураций спинов в манганите (см., напр., [19]), когда дефекты структуры (дислокации, внутренние напряжения, неоднородное распределение примесей нестехиометрии по кислороду, дефекты от релаксации напряжений, двойникование и т.д.) способны нарушить хрупкое равновесие однородной фазы [17,18]. По этой же причине в манганитах может наблюдаться динамическое разделение фаз, которое возможно по внутренним причинам, напоминающим мартенситные переходы [20], при тепловых флуктуациях [21,22], а также в неравновесных условиях при облучении пучком электронов [23] и при интенсивной инжекции тока [4–6,24]. В последнем случае проблемным остается вопрос отделения «токовых» и «тепловых» эффектов от эффектов электрического поля [3,6]. Поэтому для анализа эксперимента нами предложено две модели – «токовая» и «потенциальная», причем обе они так или иначе основаны на гипотезе электронного разделения фаз.

*Токовая модель.* Скачки тока на ВАХ могут быть вызваны переориентацией магнитного момента ФМ-капель, расположенных в диэлектрической матрице. Например, такая модель позволила объяснить появление скачков тока в контактах LSMO/STO/LSMO, где манганит LSMO =  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , а STO =  $\text{SrTiO}_3$  – искусственный диэлектрический барьер [24]. Согласно оценкам, приведенным в работе [24], наблюдаемым скачкам тока (величиной  $\delta I \sim 10^{-6}$  А) соответствует размер ФМ-включений  $\phi \sim 170$  Å, т.е. соответствующая толщина диэлектрика STO должна быть несколько большей. Подобный вариант объяснения серии скачков тока примерно одной величины в нашем случае исключается, так как выполненные нами измерения характеристик контактов при высоких давлениях доказали сугубо металлический характер механизма протекания тока через границу исследуемых Ag–LSMO-контактов. Кроме того, нами наблюдалось удивительное постоянство амплитуды скачков тока  $\Delta I = 0.3\text{--}0.8$  мА для контактов разного сопротивления, приготовленных как на микрокристаллах, так и на пленках. Если бы эти скачки были обусловлены ФМ-включениями в диэлектрической матрице, то случайный характер толщины диэлектрических барьеров, разделяющих ФМ-каплю от Ag-инжектора и манганита, привел бы к экспоненциально широкому разбросу значений  $\Delta I$ .

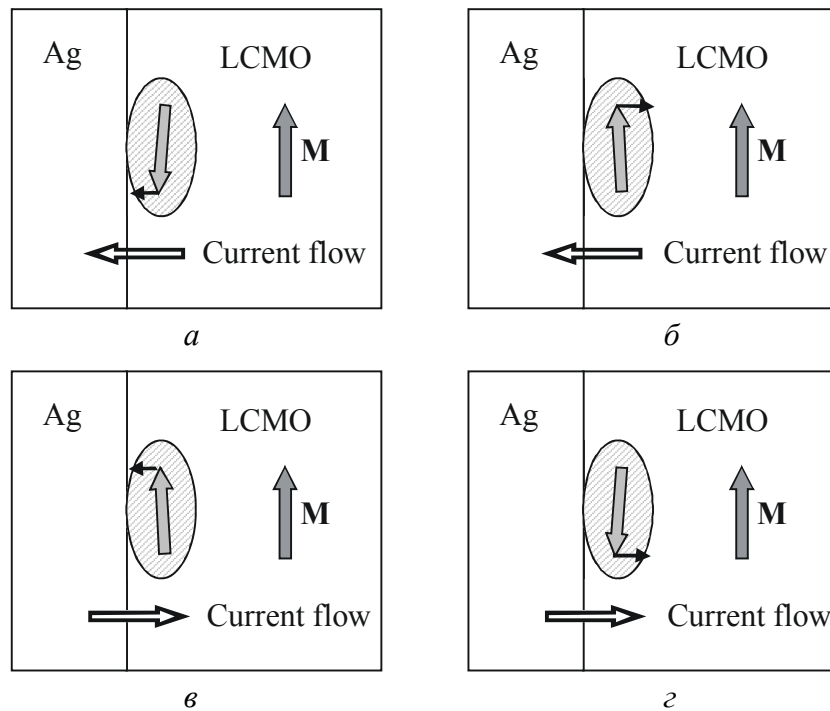
Более вероятна ситуация, когда в окрестности контакта реализовался рыхлый перколяционный кластер из ФМ-капель, связь между которыми носит преимущественно металлический характер, если соседние капли имеют одинаковое направление магнитного момента  $\mathbf{m}$ , и более высокоомный («диэлектрический»), когда намагниченности соседних капель не согласованы (рис. 3).



**Рис. 3.** Изменение характера протекания тока (штриховые линии) в среде из ферромагнитных включений в проводящей матрице. Стрелки показывают направления намагниченностей. Темным цветом выделены «дефектные» ФМ-включения: *а* – ток меньше критического, *б* – ток больше критического

В такой схеме сильная реакция тока через контакт на давление будет практически отсутствовать, если поверхности раздела между каплями имеют малую толщину. Например, при антипараллельной ориентации магнитных моментов соседних капель граница между ними может иметь толщину в одну постоянную решетки, обладая при этом характеристиками антиферромагнитного диэлектрика [18]. На рис. 3 темным цветом выделены «дефектные» ФМ-включения, направления намагниченности  $\mathbf{m}$  которых сильно отличаются от направления намагниченности  $\mathbf{M}$  основной матрицы. Отклонения в направлениях  $\mathbf{m}$  могут быть вызваны локальными условиями равновесия [16,17,20] либо возникать в неравновесных условиях, созданных инжекцией тока [21,22,23]. Протекая по отдельным рукавам кластера, ток носителей заряда поляризуется, т.е. спины носителей приобретают ориентацию, совпадающую с ориентацией  $\mathbf{M}$  (светлые участки). Для такого поляризованного по спину тока разориентация векторов  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{m}$  приводит к избыточному сопротивлению. Но это состояние сохраняет динамическую устойчивость до достижения критической плотности тока  $j_c$ , когда возникает резкая переориентация направления  $\mathbf{m}$  вдоль  $\mathbf{M}$  по механизмам, разные варианты которых изложены в работах [25–31]. Когда направления векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{M}$  совпадают, при  $j > j_c$  скачком уменьшаются сопротивление  $\rho$  кластера и согласно (1) сопротивление контакта  $R_M(\rho)$ . Поэтому на ВАХ контакта появляется скачок тока. Если в кластере (рис. 3) переключается несколько «дефектных» ФМ-включений, близких по размеру, то на ВАХ проявляется серия скачков тока.

Рассмотрим характер переключения направления намагниченности ФМ-капли более детально (рис. 4). Поляризованный по спину поток  $I$  носителей частично проникает в ФМ-каплю и передает ее намагниченности  $\mathbf{m}$  свой вращающий момент  $\boldsymbol{\tau} \sim I\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{M})$  [25], в результате характер переключения



**Рис. 4.** Схема устойчивых и неустойчивых состояний намагниченности ферромагнитного «дефекта» при инжекции спин-поляризованного тока: *a, в* – неустойчивые конфигурации магнитных моментов дефекта **m** и матрицы **M**; *б, г* – устойчивые состояния

направления **m** зависит от взаимной ориентации векторов **m**, **M** и направления тока. Возможны четыре ситуации. На рисунке маленькие черные стрелки показывают направление  $\tau$  изменения магнитного момента **m** капли. Ток в манганите LCMO переносится дырками, поэтому направления движения дырок и тока совпадают. Анализируя соотношение  $\tau \sim I\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{M})$ , получаем, что в ситуациях, приведенных на рис. 4,б,г, инжекция поляризованного тока может только плавно изменить направление момента **m**, тогда как в случаях рис. 4,а,в момент **m** изменяет свое направление скачком. Если в равновесном состоянии намагниченности **m** и **M** были направлены в разные стороны (рис. 4,а), то инжекция может вызвать скачкообразное увеличение тока [27], сопровождаемое ростом проводимости контакта. В то же время при обратном направлении тока (рис. 4,г) равновесная конфигурация не нарушается, что объясняет отсутствие скачков на ВАХ при инжекции тока в манганит. Отметим, что в нашем случае ситуация, представленная на рис. 4,в, не возникала, так как после скачка тока всегда наблюдался рост проводимости контакта (см. рис. 1, 2), т.е. неполяризованный ток инжектора (Ag) не приводил к рассогласованию магнитных моментов **m** и **M**.

Известные механизмы переключения намагниченности малых ФМ-капель под влиянием спин-поляризованного тока (см. работы [27–31] и ссылки в них) требуют для своей реализации достаточно большой плотности тока. В точечных контактах растекание тока происходит в области, удаленной от плоскости контакта на расстояние порядка его диаметра  $D = 2r$  [12]. Поэтому воз-

действие тока на неупорядоченные фрагменты магнитного кластера (см. рис. 3) проявляется наиболее эффективно в непосредственной близости от плоскости контакта Ag–LCMO, где плотность тока  $j \sim D^{-2}$ . В результате согласования магнитного момента «дефектной» капли и матрицы при  $j = j_c$  ток через каплю возрастает скачком на величину  $\Delta I \sim \gamma j_c \phi^2 = \gamma I_c \phi^2 / D^2$ . Здесь  $\phi$  – характерный размер капли в направлении тока, а параметр  $\gamma$  отражает степень рассогласования моментов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{M}$ , а также характер проницаемости границы капля–матрица. Если граница между дефектной каплей и матрицей имеет «антиферромагнитный» характер, т.е. векторы  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{M}$  антипараллельны, как это имело место для кластеров в работе [18], то до момента переключения прозрачность границы капля–матрица пренебрежимо мала. Поэтому после переключения канал протекания тока через каплю полностью открывается, а параметр  $\gamma \sim 1$ . Используя это значение и приведенную выше оценку диаметра контакта  $D$  по значениям  $\Delta I / I_c$  (см. рис. 1, 2), получаем оценку  $\phi \sim 100 \text{ \AA}$  характерного размера «дефектных» включений. Подобная оценка размера «дефектных» ФМ-включений в манганитах приводится в работах, также выполненных в неравновесных условиях [20–22], что указывает на связь этого размера с внутренними параметрами ФМ-фазы манганита. Близкую оценку для размера ФМ-неоднородностей ( $\phi \sim 50 \text{ \AA}$ ) в манганите LCMO дает эффект ЯМР и ряд других «объемных» исследований (см. работу [32] и ссылки в ней). Значение  $\phi \sim 100 \text{ \AA}$  соответствуют магнитным кластерам с макроскопически большой величиной суммарного спина  $S \sim 10^3\text{--}10^4$  [21,22], что практически исключает возможность объяснения наблюдаемых дискретных скачков (см. рис. 1, 2) квантовыми эффектами [33,34].

*Модель электрического поля.* В работе [35], близкой к нашему эксперименту по методике приготовления контактов, наблюдались скачки сопротивления микроконтактов Cu–Co, которые удалось объяснить образованием нанодомена, перекрывающего всю площадь контакта (размер контактов  $D \sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$ ). До инжекции тока магнитное состояние поверхности контакта Cu–Co предполагалось достаточно однородным. Инжекция тока приводила к образованию домена, намагниченность  $\mathbf{m}$  которого была направлена под определенным углом к магнитному моменту  $\mathbf{M}$  кристалла Co. В результате рассогласования направлений  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{M}$  возникало рассеяние электронов на резкой (порядка атомного размера) границе домен–матрица, поэтому сопротивление контакта возрастало. При реверсе тока давление поляризованных вдоль  $\mathbf{M}$  носителей заряда на резкую доменную границу (см., напр., [36]) заставляло домен «закрываться», в результате сопротивление контакта скачком уменьшалось. Эксперимент [35] дает наглядный пример возможности реализации переключателя наноразмера, управляемого током порядка 1 мА. В нашем случае величина управляющего тока превышала 10 мА, но это имело место на контактах сравнительно большого размера. Для контактов Ag–LCMO размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  ожидаемая величина «тока переключения» составляла 1 мА.

Образование нанодомена, перекрывающего *всю* поверхность контакта, как это имело место в работе [35], в принципе, также может объяснить наблюдаемые множественные скачки тока (см. рис. 1, 2). Предполагаем, что домен образовался и расширяется под действием тока (см., напр., [37]), тогда скачки возникают при срыве границы домена с центров пиннинга. Если при таких срывах граница каждый раз перескакивает примерно на одно и то же расстояние  $\xi$ , то и величина  $\delta I$  скачков тока будет примерно одинаковой:  $\delta I \sim j_c \eta \xi D$ , где  $\eta = \delta \rho / \rho$  – относительное изменение удельного сопротивления манганита при образовании домена. Сопротивлением границы между двумя разными металлическими фазами пренебрегаем, т.е. считаем, что направление намагниченности в домене и матрице примерно одинаково. В таком случае плотность поляризованного тока через контакт сохраняет свое «управляющее» значение, но еще «подключается» потенциал и соответственно большое электрическое поле в области контакта. Согласно рис. 1, 2 при больших потенциалах сопротивление контакта Ag–LCMO уменьшается, т.е. с ростом электрического поля повышается проводимость манганита в приконтактной области, где локализовано электрическое поле. В области потенциала  $V \sim 0.5$  V сопротивление контактов уменьшалось более чем в два раза. Это позволяет оценить нижнюю границу параметра  $\eta \sim 0.5$ . Согласно соотношению  $\delta I \sim j_c \eta \xi D$  при  $\eta = 0.5$  наблюдаемая величина скачков тока  $\delta I \sim 0.5$  mA (рис. 1, 2) достигается, когда параметр  $\xi \approx 30$  Å.

Следовательно, модель подвижного домена, граница которого может закрепляться на центрах пиннинга, также качественно объясняет наблюдаемые (рис. 1, 2) скачки тока. Но эта модель оправдана, если в манганите возможен домен более упорядоченной фазы, проводимость которой существенно выше, чем проводимость равновесного состояния манганита LCMO. Такую возможность демонстрирует наблюдаемая нелинейность ВАХ. Поэтому предполагаем, что под действием тока (потенциала) в приконтактной области реализуется упорядочение не только магнитных (спинов ионов), но и орбитально-решеточных, а также зарядовых степеней свободы. В результате под влиянием интенсивной инжекции тока в области контакта система как целое покидает равновесную конфигурацию и среди всех других вариантов понижения энергии выбирает новую конфигурацию своих степеней свободы, при которой больше проводимость среды, т.е. меньше диссипация энергии. Выход на такой более «экономный» режим соответствует принципам неравновесной термодинамики [38]. А в результате возникает метастабильный домен упорядоченной фазы, в котором в максимальной степени согласованы орбитальные, зарядовые и решеточные степени свободы системы, причем это согласование реализуется с учетом дефектов структуры манганита (неоднородность распределения допантов, дислокации, плоскости двойникования, нестехиометрия по кислороду и т.д.).

Согласно изложенному принципу организации домена «упорядоченной» фазы граница между доменом и матрицей должна смещаться при увеличении

тока, закрепляясь на дефектах структуры манганита, размер которых должен быть порядка  $\xi \sim 10 \text{ \AA}$ . Поэтому и толщина границы «упорядоченного» домена должна иметь тот же порядок величины. Понятно, что такой домен заведомо не может быть обычным доменом в ферромагнетике, для которого ширина границы составляет сотни ангстрем. Как известно, уменьшение толщины обычной доменной стенки достигается в микроконтактах с ферромагнетиками (см. работу [36] и ссылки в ней). В нашем случае контакты также имеют малый размер. Однако, учитывая склонность манганитов к электронной фазовой сепарации и относительно слабое влияние больших магнитных полей на ВАХ контакта, более естественно предполагать, что подвижный домен не образуется по механизму доменов в обычном ферромагнетике, а является доменом более упорядоченного состояния манганита. Тогда граница подвижного домена, разделяющего «упорядоченную» фазу от менее упорядоченной, организована принципиально иначе. Так, квантовомеханические расчеты, выполненные в последнее время, показывают [18], что с учетом антиферромагнитного слагаемого в гамильтониане и ян-теллеровского взаимодействия с решеткой, в ФМ-состоянии манганита граница между нанодоменами уменьшается до масштаба постоянной решетки манганита ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ). Именно это предположение неявно использовалось нами в «токовой» модели, когда предполагалось, что ФМ-капли до момента скачка имели намагниченность  $\mathbf{m}$ , противоположную магнитному моменту матрицы  $\mathbf{M}$  (рис. 4,а). В «потенциальной» модели домен имеет практически то же направление намагниченности, что и матрица, но благодаря большей упорядоченности спины ионов Mn в таком домене предельно выстроены. Упорядочение в домене касается в первую очередь параметров поляронов, поэтому для границы «упорядоченного» домена естественно взять масштаб порядка размера полярона, т.е. величину порядка  $10 \text{ \AA}$  (см. работу [39] и ссылки в ней). Иными словами, размер полярона и есть то минимальное расстояние  $\xi$ , которое может проскочить граница домена более «упорядоченной» фазы, что в потенциальной модели и фиксирует величину наблюдаемых дискретных скачков тока.

*Выводы.* Появление скачков на ВАХ микроконтактов можно объяснить как влиянием поляризованного по спину тока («токовая» модель), так и эффектами электрического поля («потенциальная» модель). Оба подхода предполагают дефектность структуры манганита: «токовая» – в масштабе порядка  $100 \text{ \AA}$ , а «потенциальная» – в масштабе нанометра. «Токовая» модель лучше разработана теоретически и более приемлема для анализа контактов с дефектной структурой поверхности, тогда как «потенциальная» лучше согласуется с наблюдаемой нелинейностью ВАХ и поляронным приближением, но еще не имеет полномасштабного обоснования. Однако обе модели демонстрируют, что наблюдаемые скачки тока на ВАХ контактов Ag–LCMO вполне объяснимы электронными процессами, что имеет принципиальное значение для использования подобных наноконтактов в устройствах записи и считывания информации.

Авторы выражают благодарность В.Н. Криворучко за обсуждение работы и критические замечания.

1. *A.B. Ведяев*, УФН **172**, 1458 (2002).
2. *J. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. *G. Zhao, Y.H. Wang, G.M. Zhang, B. Zhang, X.P. Zhang, C.X. Yang, P.L. Lang, M.H. Zhu*, Appl. Phys. Lett. **86**, 122502 (2005).
4. *F.X. Hu, J. Gao*, Phys. Rev. **B69**, 212413 (2004).
5. *V. Markovich, E. Rozenberg, Y. Yuzhelevski, G. Jung, G. Gorodetsky, D.A. Shulyatev, Ya.M. Mukovskii*, Appl. Phys. Lett. **78**, 3499 (2001).
6. *C. Beekman, I. Komissarov, M. Hesselberth, J. Aarts*, cond matt 0705, 1962 (2007).
7. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
8. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
9. *M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
10. *А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко*, ФТТ **48**, 407 (2006).
11. *В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко*, ЖЭТФ **120**, 205 (2001).
12. *Ю.В. Шарвин*, ЖЭТФ **48**, 984 (1965).
13. *G. Wexler*, Proc. Phys. Soc. **89**, 927 (1966).
14. *Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин*, УФН **171**, 121 (2001).
15. *В.М. Локтев, Ю.Г. Позорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
16. *M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S-W. Cheong*, Nature **399**, 560 (1999).
17. *M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh*, Science **285**, 1540 (1999).
18. *Cengiz Şen, Gonzalo Alvarez, Elbio Dagotto*, cond-mat/0702426 (2007).
19. *G. Banach, W.M. Temmerman*, Phys. Rev. **B69**, 054427 (2004).
20. *V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S-W. Cheong*, Phys. Rev. **B64**, 140406 (2001).
21. *B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong, S. von Molnár*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4485 (2000).
22. *R.D. Merithew, M.B. Weissman, F.M. Hess, P. Spradling, E.R. Nowak, J. O'Donnell, J.N. Eckstein, Y. Tokura, Y. Tomioka*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3442 (2000).
23. *V. Kiryukhin, B.G. Kim, V. Podzorov, S-W. Cheong, T.Y. Koo, J.P. Hill, I. Moon, Y.H. Jeong*, Phys. Rev. **B63**, 024420 (2001).
24. *J.Z. Sun*, JMMM **202**, 157 (1999).
25. *E.B. Myers, D.C. Ralph, J.A. Katine, R.N. Loule, R.A. Buhrman*, Science **285**, 867 (1999).
26. *M. Tsoi, V.S. Tsoi, P. Wyder*, Phys. Rev. **B70**, 012405 (2004).
27. *J.Z. Sun*, Phys. Rev. **B62**, 570 (2000).
28. *А.К. Звездин*, ЖЭТФ **122**, 879 (2002).
29. *S. Urazhdin*, Phys. Rev. **B69**, 134430 (2004).
30. *N. Krivorotov, N.C. Emley, A.G.F. Garcia, J.C. Sankey, S.I. Kiselev, D.C. Ralph, R.A. Buhrman*, Phys. Rev. Lett. **93**, 166603 (2004).
31. *Ю.В. Гуляев, П.Е. Зильберман, Э.М. Эпштейн, Р.Дж. Эллиотт*, Письма в ЖЭТФ **76**, 189 (2002).



32. M.M. Savosta, P. Novák, Phys. Rev. Lett. **87**, 137204 (2001).
33. Б.А. Иванов, В.Е. Куреев, Письма в ЖЭТФ **81**, 405 (2005).
34. X. Waintal, O. Parcollet, Phys. Rev. Lett. **94**, 247206 (2005).
35. T.Y. Chen, Y. Ji, C.L. Chien, M.D. Stiles, Phys. Rev. Lett. **93**, 026601 (2004).
36. Gen Tatara, Hiroshi Kohno, Phys. Rev. Lett. **92**, 086601 (2004).
37. M. Muro, R. Street, J.W. Cochrane, G.J. Russell, Phys. Rev. **B64**, 024423 (2001).
38. И. Пригожин, От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках, Наука, Москва (1985).
39. Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, ФТВД **16**, №3, 76 (2006).

*D.I. Boychenko, A.I. Dyachenko, V.Yu. Tarenkov, V.A. Boychenko*

## EFFECTS OF ELECTRIC FIELD AND CURRENT IN LANTHANUM MANGANITES

Injection of high-density current has been used to study the influence of high electric fields on charge dynamics in the  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  manganite ( $T_C \sim 265$  K). Junctions of  $\sim 500$  Å diameter have been investigated. Metallic character of the junctions was tested by the reaction of resistance to high hydrostatic pressure  $P = 10$  kbar. For current density  $j_c \sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup> and potential of  $\sim 1$  V on the current-voltage characteristic (CVC) of the junction there occur discrete current steps of characteristic value  $\Delta I \sim 0.3\text{--}0.8$  mA. Such steps may originate from nonuniform state of manganite surface occurring, in particular, under electric field and (or) high-density current effect.

**Fig. 1.** Appearance of jumps in current (small arrows) on CVC for two different Ag-LCMO junctions ( $T = 77.2$  K). Large arrows show the direction of recording. In the insert of Fig. 1, *a* – microjunction scheme

**Fig. 2.** Dependence of the fine structure of CVC on magnetic field  $H$ , T: *a* – 0, *b* – 5 for Ag-LCMO junction

**Fig. 3.** Changes in the character of current flow (dash line) in the medium from ferromagnetic inclusions in conducting matrix. The dark-colored are «defective» FM inclusions: *a* – current lower and *b* – higher than the critical one

**Fig. 4.** Scheme of stable and unstable states for ferromagnetic defect magnetization during the injection of spin-polarized current: *a*, *b* – unstable configurations of magnetic moments for defect **m** and matrix **M**; *c*, *d* – stable states

PACS: 71.20.Tx, 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

## ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УЗКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

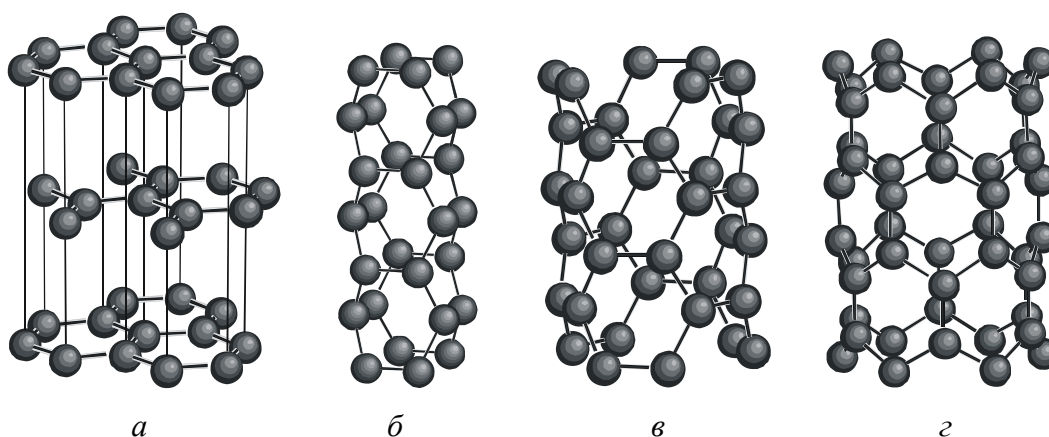
Статья поступила в редакцию 8 августа 2007 года

*Методами теории функционала плотности проведены расчеты электронных свойств углеродных нанотрубок с индексами (2, 2), (3, 3) и (6, 0). Их зонная структура показывает, что нанотрубки (2, 2) и (6, 0) имеют металлическую проводимость, а (3, 3) является полупроводником с запрещенной щелью  $\sim 0.2$  eV. Показано, что минимальное расстояние между трубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними, равно,  $4.6 \text{ \AA}$ .*

Углеродные нанотрубки вызывают повышенный интерес на протяжении всего времени после их открытия в 1991 г. [1]. Это связано и с их фантастическим разнообразием, и с уникальными физико-химическими свойствами [2]. В зависимости от геометрии отдельная нанотрубка может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. И если углеродные нанотрубки большого диаметра удовлетворительно описываются простыми моделями сильной связи Слэтера–Костера и «загиба зон» [3], то для узких нанотрубок (с диаметром менее  $7 \text{ \AA}$ ) определяющим становится «эффект кривизны» [4], и для них необходимо проводить последовательные расчеты из первых принципов.

В настоящее время ведутся активные исследования нанотрубок в условиях всестороннего сжатия. Использование техники высоких давлений для интеркаляции металлов в углеродные матрицы позволяет получать новые материалы, а изучение углеродных нанотрубок в условиях сильного сжатия дает возможность определить их геометрическое и электронное строение.

Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками (графитовая плоскость), в вершинах которых находятся атомы углерода (рис. 1,а). Свойства нанотрубки определяются хиральностью, которая зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Обозначается хиральность нанотрубки набором символов  $(m, n)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости



**Рис. 1.** Структуры рассматриваемых соединений: *a* – графит; *б*, *в*, *г* – нанотрубки соответственно (2, 2), (3, 3) и (6, 0)

должен совместиться с началом координат. Хиральность однозначно определяет диаметр нанотрубки:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}}{\pi} d_0,$$

где  $d_0 = 1.42 \text{ \AA}$  – расстояние между ближайшими атомами в графитовой плоскости. Два случая выделяются относительной простотой. Это структуры «кресло» и «зигзаг», которым отвечают хиральности соответственно  $(m, 0)$  и  $(n, n)$ . У нанотрубки «зигзаг» треть связей параллельна оси трубки, а у «кресла» – перпендикулярна. В литературе такие нанотрубки иногда называют ахиральными. Часто нанотрубки соединены в жгуты, каждый из которых содержит порядка сотни индивидуальных нанотрубок. Причем в жгуте они гексагонально упорядочены, и расстояние между ближайшими  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ . Заметим, что примерно такое же расстояние между углеродными слоями в графите и многослойных нанотрубках.

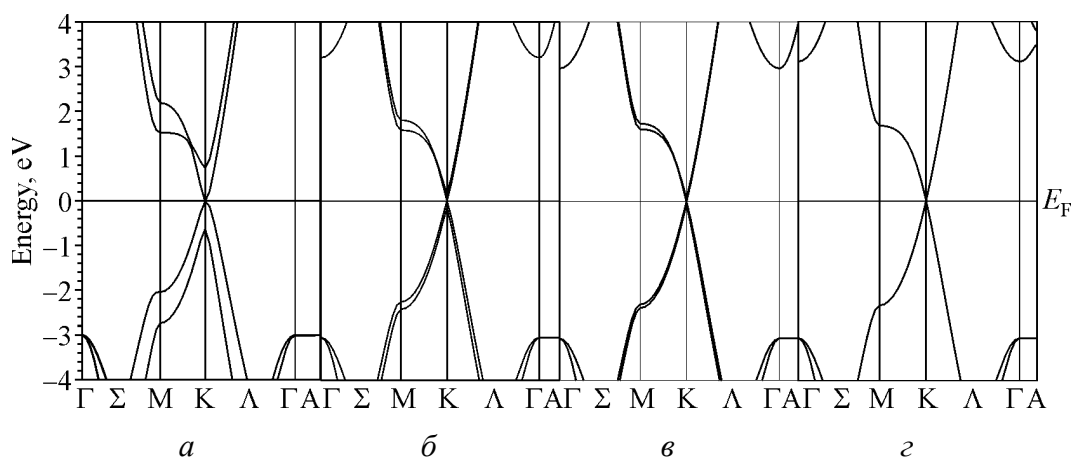
Учет цилиндрической симметрии дает возможность проводить расчеты электронных характеристик, в том числе и неэмпирические, в одномерном приближении. Но таким способом можно рассматривать только идеальные нанотрубки [5,6]. Примеры неэмпирических расчетов в трех измерениях пока единичны [7]. Но только такой подход позволяет, варьируя расстояние между трубками, исследовать свойства индивидуальных нанотрубок и взаимодействие между ними в жгуте, а также изучать нанотрубки с вакансиями, атомами замещения или допированные другими элементами.

В данной работе мы рассматриваем трехмерную модель. Вначале строится одна нанотрубка заданной хиральности, а затем она транслируется с выбранным нами периодом по двумерной гексагональной решетке. Такая совокупность трубок и составляет кристалл.

Электронную структуру нанотрубок рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [8]. Для обменно-

корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [9]. Число разбиений при интегрировании по зоне Бриллюэна в расчетах принимали около 2000, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 29 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. Являясь одним из наиболее последовательных и точных неэмпирических методов, LAPW требует больших вычислительных затрат. Поэтому элементарную ячейку необходимо выбирать минимальной. Но, если исследуется индивидуальная нанотрубка, то расстояние между трубками должно быть таким, чтобы взаимодействие между трубками было пренебрежимо мало. Ясно, что нужно определить минимальное расстояние между нанотрубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними. Оно было получено следующим образом.

Известно, что расстояние между слоями в графите (рис. 1,*а*) равно 3.35 Å. Если плоскости далеко раздвинуть, получим уже графен (двумерная структура, состоящая из одного графитового слоя). На рис. 2 приведена зонная структура графита, переходящая в зонную структуру графена при увеличении расстояния между слоями. Видно, что в графите наличие слоев (в ячейке 2 слоя, причем один сдвинут относительно другого) приводит к расщеплению и валентной зоны, и зоны проводимости. Но с увеличением расстояния расщепление резко уменьшается, т.е. взаимодействие между слоями падает, и при расстоянии ~ 4.6 Å это взаимодействие вблизи уровня Ферми ничтожно. Зонная структура графена (рис. 2,*г*) уже никак не связана со слоистостью, что проверялось смещением атомов во втором слое при сохранении расстояния 10 Å между слоями. Зоны графена и графита (расстояние между слоями 4.6 Å, рис. 2,*в*) в актуальной области вблизи уровня Ферми ( $\pm 1.2$  eV)



**Рис. 2.** Зонная структура графита в зависимости от расстояния между слоями  $C_1$ , Å: *а* – 3.35, *б* – 4.2, *в* – 4.6, *г* – 10.0

полностью совпадают. Таким образом, минимальное расстояние между трубками, позволяющее пренебречь взаимодействием между ними, можно принять равным 4.6 Å. Заметим, что ситуации, когда расстояние между графитовыми слоями превосходит 3.35 Å, формально соответствуют отрицательному давлению в кристалле графита.

Методом, о котором говорилось выше, были проведены расчеты для нанотрубок «кресло» (2, 2) и (3, 3) с диаметрами соответственно ~ 3 и 4 Å и нанотрубки «зигзаг» (6, 0) с диаметром, близким к 5 Å. Элементарная ячейка указанных трубок содержит соответственно 8, 12 и 24 углеродных атома. Все эти структуры представлены на рис. 1. В работах [10,11] приведены серьезные аргументы, подтверждающие, что нанотрубки примерно таких диаметров наблюдались в эксперименте.

В таблице представлены результаты оптимизации структуры нанотрубок. Видно, что их диаметры при релаксации существенно увеличиваются. С ростом размера нанотрубки, как и следовало ожидать, разница между исходным и оптимизированным диаметрами уменьшается (с 7.0% для (2, 2) до 3.0% для (6, 0)). Заметим, что длины связей С–С в исследуемых нанотрубках в основном больше, чем эти же величины в графите. Подобные результаты для нанотрубок (5, 0), (3, 3) и (4, 2) были получены и в работе [7]. С увеличением радиуса нанотрубки структура становится все менее напряженной, и энергия связи  $E$  уменьшается почти в соответствии с законом обратной пропорциональности квадрату радиуса нанотрубки [12].

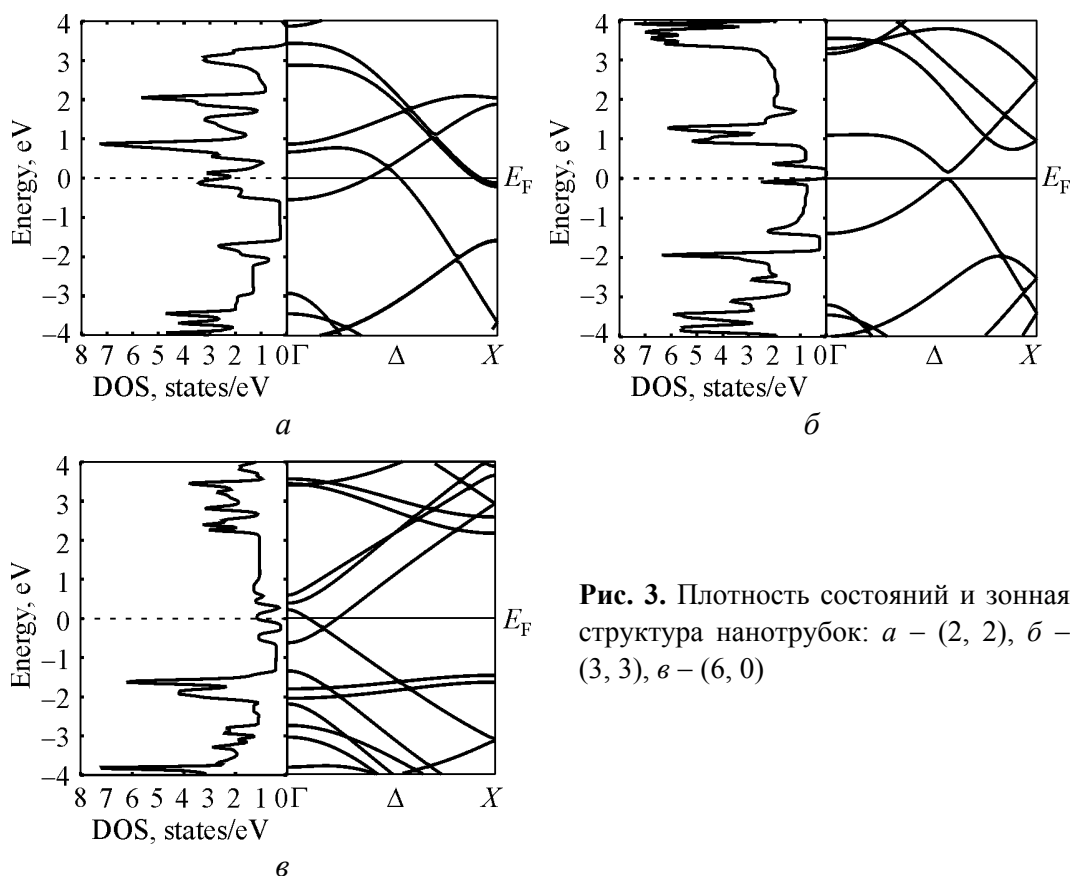
На рис. 3 приведены зонная структура и плотность состояний рассматриваемых структур. Нанотрубка «кресло» (2, 2) (рис. 3,а) является типичным металлом. На уровне Ферми плотность состояний равняется 2.3 states/eV, что должно обеспечить хорошую проводимость. Зонные расчеты нанотрубки (2, 2) в литературе нам не встречались.

Таблица

**Исходные и оптимизированные параметры  
неэмпирического расчета углеродных нанотрубок**

$(m, n)$	Пространственная группа	$D, \text{Å}$		$d_1, \text{Å}$		$d_2, \text{Å}$		$F, \text{eV/Å}$		$E, \text{eV}$
		исх.	опт.	исх.	опт.	исх.	опт.	исх.	опт.	
(2, 2)	$P2/m$	2.71	2.92	1.36	1.46	1.42	1.44	2.54	0.022	1.09
(3, 3)	$P63/m$	4.07	4.22	1.39	1.44	1.42	1.43	0.46	0.044	0.49
(6, 0)	$P6/mmm$	4.70	4.84	1.42	1.41	1.41	1.45	1.76	0.039	0.36

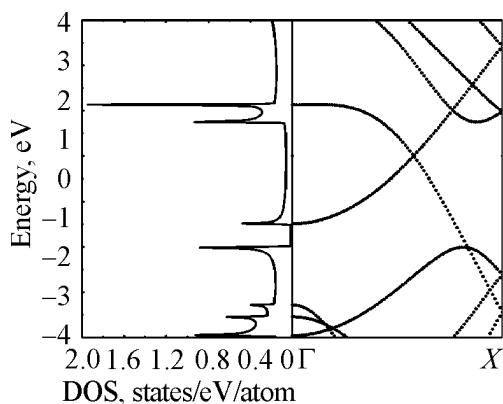
*Примечание.*  $d_1$  – длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, параллельная оси нанотрубки для структуры «зигзаг» и перпендикулярная оси нанотрубки в случае структуры «кресло»;  $d_2$  – длины иных связей;  $F$  – максимальная сила, действующая на атом углерода в одном из направлений;  $E$  – когезивная энергия, приходящаяся на один атом углерода (отсчитывается относительно графена).



**Рис. 3.** Плотность состояний и зонная структура нанотрубок: *а* – (2, 2), *б* – (3, 3), *в* – (6, 0)

Нанотрубка «зигзаг» (6, 0) (рис. 3,в) также проявляет металлические свойства. На уровне Ферми плотность состояний еще больше и равна 2.9 states/eV. Метод LDA [13] для нанотрубки (6, 0) дает зонную картину, близкую к нашей, но плотность состояний на уровне Ферми в нем получается существенно более низкой – 1.7 states/eV.

Интересна ситуация с нанотрубкой (3, 3). Зонная картина и плотность состояний (рис. 3,б) показывают, что это полупроводник с запрещенной щелью  $\sim 0.2$  eV, тогда как в проведенных ранее расчетах [6,7] такая нанотрубка оказалась металлом.



**Рис. 4.** Плотность состояний и зонная структура нанотрубки (3, 3) [7]

Сравним найденные зоны с полученными методом функционала локальной плотности (LDF) [7] (рис. 4). И валентные, и зоны проводимости практически точно совпадают, за исключением небольшой области вблизи уровня Ферми, где в одном случае происходит расщепление зон, а в другом – зоны просто пересекаются. Плотность состояний в расчете LDF (рис. 4) в окрестности уровня Ферми довольно мала, а на самом уровне равна 0.72 states/eV,

т.е. близка к нулевой. Заметим, что график этой плотности состояний малоинформативен, и многие особенности плотности состояний, которые присутствуют на нашем графике (рис. 3, в), здесь просто не отражены.

В данной работе мы провели расчеты только некоторых ахиральных нанотрубок. В дальнейшем предполагается рассмотреть и другие нанотрубки, а также исследовать влияние давления на их электронные свойства.

1. *S. Lijima*, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. *A.B. Елецкий*, УФН **174**, 1191 (2004).
3. *R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
4. *V. Popov*, New J. Phys. **6**, 1 (2004).
5. *F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mexo, C. Van Alsenoy*, Phys. Rev. **B72**, 085452 (2005).
6. *I. Cabria, J.W. Mintmire, C.T. White*, Phys. Rev. **B67**, 121406 (2003).
7. *H.J. Liu, C.T. Chan*, Phys. Rev. **B66**, 115416 (2002).
8. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
9. *J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
10. *N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, J.S. Chen*, Nature (London) **408**, 50 (2000).
11. *X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando*, Phys. Rev. Lett. **92**, 125502 (2004).
12. *J.W. Mintmire, C.T. White*, Carbon **33**, 893 (1995).
13. *X. Blasé, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Lauie*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).

*V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova*

## FIRST PRINCIPLE CALCULATIONS OF ELECTRON PROPERTIES OF NARROW CARBONIC NANOTUBES

The calculation of electron properties of narrow carbonic nanotubes with indices (2, 2), (3, 3) and (6, 0) was carried out using methods of the density functional theory. The band structure shows that the nanotubes (2, 2) and (6, 6) demonstrate metallic conduction whereas tube (3, 3) is a semiconductor with energy gap of  $\sim 0.2$  eV. It is shown that minimal distance between tubes to neglect their interaction is equal to 4.6 Å.

**Fig. 1.** Structures of the compounds under consideration: *a* – graphite; *b*, *c*, *d* – nanotubes (2, 2), (3, 3) and (6, 0) correspondingly

**Fig. 2.** The band structure of graphite depending on the distance between carbon layers  $C_1$ , Å: *a* – 3.35, *b* – 4.2, *c* – 4.6, *d* – 10.0

**Fig. 3.** The density of states and band structure of nanotubes: *a* – (2, 2), *b* – (3, 3), *c* – (6, 0)

**Fig. 4.** The density of states and band structure of nanotube (3, 3) [7]

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ. II. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

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

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2006 года

*В рамках изложенной программы разработаны модели: 1) вязкоупругого сжатия и растяжения нуль-мерной мезомодели (цепочки из наночастиц) с предельным переходом к одномерной континуальной (макроскопической) модели; 2) термического взаимодействия наночастицы со «средой» при стационарности, нестационарности и нелинейности теплофизических параметров частицы; 3) теплопереноса в однородной цепочке наночастиц с предельным переходом к одномерной континуальной модели; 4) теплопереноса в неоднородной цепочке наночастиц с соответствующим предельным переходом; 5) теплопереноса в нестационарных и нелинейных цепочках частиц с переходом к континууму; 6) взаимосвязанного нелинейного тепломассопереноса.*

### 1. Модели вязкоупругого сжатия и растяжения

Рассматривается цепочка из  $N$  одинаковых с массой  $m_0$  частиц, центры которых имеют координаты  $x_n(t)$  ( $n = \overline{1, N}$ ). Между частицами действуют силы: квазиупругие (типа  $F_1 = -k\Delta x$ ,  $k = \text{const}$ ) и вязкого сопротивления (типа  $F_2 = -\alpha\dot{x}_n$ ). Первая частица закреплена, а к  $N$ -й приложена постоянная сила  $F_0$  ( $F_0 > 0$  – при растяжении,  $F_0 < 0$  – при сжатии). Ось  $Ox$  направлена в сторону возрастания номеров частиц. Ньютоновы уравнения движения имеют вид

$$m_0\ddot{x}_n(t) = k(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1}) - \alpha\dot{x}_n(t), \quad n = \overline{1, N-1}, \quad x_n(0) = na, \quad (1)$$

где  $a$  – межчастичное расстояние;  $L_0$  – начальная длина цепочки;  $\dot{x}_n = 0$  ( $n = \overline{1, N}$ ) – начальные скорости. Параметр вязкости  $\alpha$  является «эффективным», его интерпретация может быть различной.

Система (1) описывает как сжатие, так и растяжение цепочки и может быть решена известными методами [1] или преобразованием Лапласа по времени. Последнее позволяет сразу найти стационарные решения системы (1), записанной относительно смещений  $U_n(t) = x_n(t) - x_n(0)$ :



$$\lim_{t \rightarrow \infty} U_n(t) = U_{ns} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \rho \bar{U}_n(\rho), \quad \bar{U}_n(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} U_n(t) dt.$$

Для случая сжатия получено

$$U_{ns} = -n \frac{|F_0|}{k}, \quad U_{NS} = -N \frac{|F_0|}{k}, \quad \frac{U_{NS}}{L_0} = \varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad \sigma = -\frac{|F_0|}{S_0}. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon$  – относительное удлинение цепочки;  $S_0$  – площадь поперечного сечения цепочки;  $\sigma$  – напряжение сжатия ( $\sigma < 0$ );  $E = ak/S_0$  – модуль Юнга. Таким образом, получен закон Гука, ранее считавшийся чисто экспериментальным. Этот результат связан с наличием в (1) «вязких» членов ( $-\alpha \dot{x}_k$ ), поскольку без них «чисто упругие» уравнения не имеют стационарного решения (все решения колебательные [1]).

Переход от (1) к макромодели осуществляется методом континуализации [2] при  $a \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $Na \rightarrow L_0$ ,  $ak/S_0 = E = \text{const}$ . При  $n = \overline{1, N-1}$  уравнения (1) дают:

$$\tau_r \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{\partial U}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad U = U(x, t), \quad t > 0, \quad x \in (0, L_0), \quad (3)$$

$$\tau_r = \frac{m_0}{\alpha}, \quad D_r = \tau_r c^2, \quad c = \left( \frac{E}{\rho} \right)^{1/2}, \quad \rho = \frac{m_0}{S_0 a}, \quad U(0, t) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (3) – гиперболическое уравнение теплопроводности («телеграфное») [3], последнее из соотношений (4) – граничное условие первого рода при  $x = 0$ . В отличие от уравнения Ламэ теории упругости, уравнение (3) эволюционное, описывающее диссипативный процесс деформации стержня длиной  $L_0$ . Последнее уравнение системы (1) (при  $n = N$ ) переходит в граничное условие при  $x = L_0$ :

$$E \frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x=L_0} = \sigma. \quad (5)$$

Краевая задача (27)–(29) [4] с однородными начальными условиями решена преобразованием Лапласа; получены формулы, позволяющие на основе дилатационных экспериментов определить параметры  $\tau_r$  и  $\alpha$ .

Уравнение (3) может быть обобщено для моделей: 1) неоднородной одномерной среды с  $k = k(x)$  и 2) анизотропной вязкости, в которой есть две силы вязкого сопротивления:  $\alpha_1 \dot{U}(x, t)$  (сопротивление «среды» за счет взаимодействий частицы по направлениям, нормальным смещениям) и  $-\alpha_2 \left( \frac{\partial^2 \dot{U}}{\partial x^2} \right)$  (вязкое взаимодействие частицы в продольном направлении). В

модели 1 уравнение (3) принимает вид

$$\tau_r \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_r(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right], \quad D_r(x) = \tau_r c^2(x), \quad (6)$$

а в модели 2:

$$\tilde{\tau}_r \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{\partial U}{\partial t} - B_\alpha \frac{\partial^3 U}{\partial t \partial x^2} = \tilde{D}_r \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad \tilde{\tau}_r = \frac{m_0}{\alpha_1}, \quad \tilde{D}_r = \tilde{\tau}_r c^2, \quad (7)$$

где  $B_\alpha = \alpha_2 a^2 / \alpha_1$ . Возможны иные, в том числе нелинейные, обобщения уравнения (3), которое может, на наш взгляд, рассматриваться как базовое при построении различных моделей деформирования (в частности и пластического).

## 2. Модель термического взаимодействия в системе «частица–среда»

Известны различные модели взаимодействия одиночной малой частицы со «средой» [5]. Рассмотрим модель термического взаимодействия (нагрева) наночастицы с термостатом, имеющим  $T_s = \text{const}$ . Так как характерный размер наночастицы  $l_0 \sim 10\text{--}10^2$  nm, а для объектов с объемом  $V \leq l_0^3$  характерны заметные флуктуации температуры [2], искать в наночастице поле  $T = T(x, t)$  некорректно, а необходимо ограничиться средней температурой наночастицы  $T_n(t)$ .

Полагаем температуру наночастицы изменяющейся дискретно с шагом  $\Delta T_0$ , соответствующим порогу разрешения измерительного устройства. Если начальная температура наночастицы  $T_0$ , то ее температурная эволюция (переход  $T_0 \rightarrow T_s$ ) потребует  $N = (T_s - T_0) / \Delta T_0$  шагов. Баланс тепла в частице на  $k$ -м шаге:

$$S_0 l_0 c_v \Delta T_0 = 2 S_0 \bar{q}_k^{(+)} \tau_k, \quad k = \overline{1, N}. \quad (8)$$

Здесь  $S_0$  – торцевое сечение наночастицы цилиндрической формы;  $l_0$  – длина частицы;  $c_v$  – объемная удельная теплоемкость вещества частицы;  $\bar{q}_k^{(+)}$  – средняя за время  $\tau_k$  плотность потока тепла к частице от термостата, подводящего тепло к ней через оба торцевых сечения;  $\tau_k$  – период времени  $k$ -го шага изменения температуры (на  $\Delta T_0$  при каждом шаге). Вводим «виртуальную» температуру частицы  $\tilde{T}_k = T_k(\tau) = T_{k-1} + \Delta T_0 \varphi_n(\tau / \tau_k)$ , где  $\varphi_n(\tau / \tau_k) = (\tau / \tau_k)^n$ ,  $n \in (0, \infty)$ . Имеем:

$$\bar{q}_k^{(+)} = \frac{1}{\tau_k} \int_0^{\tau_k} \tilde{q}_k(\tau) d\tau = \frac{2}{\tau_k} \frac{\lambda}{l_0} \int_0^{\tau_k} [T_s - \tilde{T}_k(\tau)] d\tau. \quad (9)$$

Вычисление интеграла в (9) дает

$$\tau_k = \frac{\psi_n t_0}{(N - k) \psi_n + 1}, \quad t_0 = \frac{l_0^2}{4a}, \quad a = \frac{\lambda}{c_v}, \quad \psi_n = \frac{n+1}{n}. \quad (10)$$

Полученная формула для  $\tau_k$  описывает температурную динамику наночастицы, так как всем дискретным моментам времени  $\tau = \tau_k$  ставятся в соот-

ветствие температуры  $T_k = T_0 + k\Delta T_0$ . Параметр  $n$  в (10) можно считать равным 1, поскольку при  $n = 1$ ,  $\psi_n = 2$  из (10) следует правильный переход к континуальной (по времени) модели, осуществляемой соответствиями:  $\Delta T_0 \rightarrow dT$ ,  $\tau_k \rightarrow d\tau$ .

В случае нестационарности наночастицы, когда с изменением времени изменяются ее параметры:  $l_0 = l_0(\tau)$ ,  $c_v = c_v(\tau)$ ,  $\lambda = \lambda(t)$ , имеем на  $k$ -м шаге:

$$\tilde{T}_k(\tau) = T_{k-1} + \Delta T_0 \left( \frac{\tau}{\tau_k} \right) = T_0 + (k-1)\Delta T_0 + \Delta T_0 \eta^n, \quad \eta = \frac{\tau}{\tau_k}, \quad (11)$$

$$l_0(\tau) = l_{0,k-1}(1 + \varepsilon_{l,k}\eta^\alpha), \quad c_{v,k} = c_{v,k-1}(1 + \varepsilon_{c,k}\eta^\beta), \quad \lambda_k(\tau) = \lambda_{k-1}(1 + \varepsilon_{\lambda,k}\eta^\gamma). \quad (12)$$

Параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  в (12) описывают различные временные зависимости изменения  $l_0$ ,  $c_v$ ,  $\lambda$ . Выполняя интегрирование в левой и правой частях балансового уравнения (аналога (8)), получаем

$$\tilde{\tau}_k = \frac{\psi_n t_{0,k-1}}{[(N-k)\psi_n + 1]} \Phi_{0,k}, \quad t_{0,k-1} = \frac{l_{0,k-1}^2}{4a_{k-1}}, \quad \Phi_{0,k} = \frac{\Phi_{1,k}}{\Phi_{2,k}}, \quad (13)$$

где  $\Phi_{1,k}$  и  $\Phi_{2,k}$  выражаются через  $\varepsilon_{l,k}$ ,  $\varepsilon_{c,k}$ ,  $\varepsilon_{\lambda,k}$  и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $n$ .

Случай нелинейного теплообмена наночастицы с термостатом при  $n = 1$  сводится к нестационарному случаю. При  $n \neq 1$  вновь приходим к соотношениям (13), но с несколько более громоздким выражением для  $\Phi_{i,k}$  ( $i = 1, 2$ ).

### 3. Модель теплопереноса в цепочке наночастиц

Рассматривается однородная цепочка – система из  $N_1$  плотно контактирующих наночастиц. Если выделить в ней три произвольные смежные частицы  $M_{k-1}$ ,  $M_k$ ,  $M_{k+1}$ , то балансовое уравнение для  $M_k$  с учетом термического взаимодействия с  $M_{k-1}$  и  $M_{k+1}$  на  $j$ -м временном шаге примет вид

$$\frac{\Delta T_{k,j}}{\tau_j} = \frac{a}{l_0^2} (\bar{T}_{k-1,j} - 2\bar{T}_{k,j} + \bar{T}_{k+1,j}), \quad k = \overline{2, N_1 - 1}, \quad (14)$$

где

$$\Delta T_{k,j} = T_{k,j} - T_{k,j-1}, \quad \bar{T}_{k,j} = \frac{1}{\tau_j} \int_0^{\tau_j} \tilde{T}_{k,j}(\tau) d\tau = T_{k,j-1} + \frac{\Delta T_{k,j}}{2}.$$

Уравнение (14) отличается от известных конечно-разностных аппроксимаций одномерного уравнения теплопроводности тем, что в нем величины  $\bar{T}_{v,j}$  ( $v = k-1, k, k+1$ ) усреднены по  $j$ -му временному интервалу, а не относятся к некоторому  $j$ -му моменту времени. Это обстоятельство играет решающую роль, так как позволяет из (14) получить целый новый класс уравнений (квазилокальных), в который в качестве нулевого приближения входит и обычное уравнение Фурье

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Уравнение (14) может быть представлено в виде

$$-X_{k-1,j} + R_j X_{k,j} - X_{k+1,j} = b_{k,j}, \quad k = \overline{2, N_1 - 1}, \quad (16)$$

где

$$X_{k,j} = \frac{\Delta T_{k,j}}{\Delta T_0}, \quad R_j = 2 \left( 2 \frac{\tau_r}{\tau_j} + 1 \right), \quad b_{k,j} = \frac{2}{\Delta T_0} \Delta_2(T_{k,j-1}), \quad \tau_r = \frac{l_0^2}{2a}, \quad (17)$$

$$\Delta_2(T_{k,j-1}) = T_{k-1,j-1} - 2T_{k,j-1} + T_{k+1,j-1}.$$

Уравнения (16) для  $k = 1$  и  $k = N_1$  (граничные наночастицы цепочки) содержат соответственно  $X_{1,j}$ ,  $X_{2,j}$  и  $X_{N_1-1,j}$ ,  $X_{N_1,j}$ , т.е. матрица системы (16), дополненная двумя «граничными» уравнениями, является трехдиагональной.

Аналитические выражения элементов таких обратных матриц получены в [6]. Если рассмотреть две или три взаимно ортогональные цепочки, имеющие общую частицу, то легко получить аналоги (16) – соответственно пяти- и семиэлементные уравнения, которые позволяют рассчитать теплоперенос в «плоскости» из наночастиц и в составленном из них объеме. Предельный переход к континууму дает дву- и трехмерные уравнения Фурье вида (15).

Переход от (14) к континуальной модели осуществляется на основе «правил перевода»  $T_{k,j-1} \rightarrow T(x, t)$ ,  $T_{k,j} \rightarrow T(x, t + \tau_j)$ ,  $T_{k+1,j-1} \rightarrow T(x + l_0, t)$ . Используя разложение в ряды по  $\tau_j$  и  $l_0$ , получаем

$$D_t T(x, t) = \left( 1 + \frac{\tau_j}{2} \partial_t + \frac{\tau_j^2}{6} \partial_t^2 + \dots \right) T(x, t), \quad (18)$$

$$\Delta_2(\bar{T}_{k,j}) = D_t [T(x - l_0, t) - 2T(x, t) + T(x + l_0, t)] = D_t D_x T(x, t),$$

$$D_x T(x, t) = 2a\tau_r \left( \partial_x^2 + \frac{l_0^2}{12} \partial_x^4 + \dots \right) T(x, t). \quad (19)$$

В итоге приходим к континуальному аналогу (14) вида

$$\left[ (\partial_t + \tau_r \partial_t^2 + \dots) - a(\partial_x^2 + \frac{a}{6} \tau_r \partial_x^4 + \dots)(1 + \tau_r \partial_t + \frac{2}{3} \tau_r^2 \partial_t^2 + \dots) \right] T(x, t) = 0. \quad (20)$$

При характерных временах теплопереноса, меньших или одного порядка с  $\tau_r = l_0^2 / 2a$ , необходимо использовать уравнение (16), либо (20). При характерных временах, много больших  $\tau_r$ , возможно использование различных приближений (20), полученных отбрасыванием членов, содержащих высокие степени  $\tau_r$ . В нулевом приближении из (20) следует (15), в первом приближении ( $\tau_r^m = 0$ ,  $m \geq 2$ ) имеем:

$$(1 + \tau_r \partial_t) \left( \frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) - \frac{a^2}{6} \tau_r \frac{\partial^4 T}{\partial x^4} = 0. \quad (21)$$

Аналогично можно получить второе и последующие приближения (20).

#### 4. Неоднородная цепочка наночастиц

К неоднородным относим цепочки, составленные из наночастиц, отличающихся друг от друга всеми параметрами:  $l_{0,k} \neq l_{0,k+1}$ ,  $c_{v,k} \neq c_{v,k+1}$ ,  $\lambda_k \neq \lambda_{k+1}$ ,  $\tau_{r,k} \neq \tau_{r,k+1}$ . Составляющие теплового баланса для частицы  $M_k$  на  $j$ -м шаге

$$\Delta Q_{k,j} = c_{v,k} l_{0,k} \Delta T_{k,j}, \quad \Delta Q_{k,j}^{(+)} = \tau_j \left[ \left\langle q_{(k-1)-k}^{(j)} \right\rangle - \left\langle q_{k-(k+1)}^{(j)} \right\rangle \right], \quad (22)$$

где

$$\left\langle q_{(k-1)-k}^{(j)} \right\rangle = \frac{1}{\tau_j} \int_0^{\tau_j} \frac{\tilde{T}_{k-1,j}(\tau) - \tilde{T}_{k,j}(\tau)}{R_{k-1,k}} d\tau = \frac{\bar{T}_{k-1,j} - \bar{T}_{k,j}}{R_{k-1,k}}, \quad (23)$$

$$R_{k-1,k} = \frac{\rho_{k-1} + \rho_k}{2}, \quad \rho_k = \frac{l_{0,k}}{\lambda_k}.$$

Подстановкой (23) во второе из соотношений (22) и приравняванием его первому получим

$$\frac{\Delta T_{k,j}}{\tau_j} = \frac{a_k}{l_{0,k}^2} \Delta_2(\gamma_k \bar{T}_{k,j}), \quad (24)$$

$$a_k = \frac{\lambda_k}{c_{v,k}}, \quad \gamma_{k-1} = \frac{\rho_k}{R_{k-1,k}}, \quad \gamma_{k+1} = \frac{\rho_k}{R_{k,k+1}}, \quad 2\gamma_k = \gamma_{k-1} + \gamma_{k+1}.$$

Из (24) следует аналог (16) для рассматриваемого случая:

$$\bar{a}_{k-1,k}^{(j)} X_{k-1,j} + \bar{a}_{k,k}^{(j)} X_{k,j} + \bar{a}_{k,k+1}^{(j)} X_{k+1,j} = \bar{b}_{k,j}, \quad (24)$$

$$\bar{a}_{k-1,k}^{(j)} = -\gamma_{k-1}, \quad \bar{a}_{k,k+1}^{(j)} = -\gamma_{k+1}, \quad \bar{a}_{k,k}^{(j)} = 2 \left( \frac{\tau_{r,k}}{\tau_j} + \gamma_k \right).$$

Предельный переход к одномерной континуальной модели осуществляется на основе (24) способом, аналогичным ранее изложенному, и приводит к уравнениям теплопереноса для первого и второго приближений:

$$L^{(1)} T(x, t) = (1 + \tau_r \partial_t) \left[ c_v(x) \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] = 0, \quad (26)$$

$$\left\{ L^{(1)} - \frac{\tau_r^2(x)}{3c_v(x)} \left[ \partial_t \partial_x \left( \frac{\lambda^2}{2} \partial_x^3 \right) + 2c_v(x) \partial_t^2 \partial_x (\lambda(x) \partial_x) \right] \right\} T(x, t) = 0. \quad (27)$$

В (26) и (27)  $\tau_r(x) = l_0^2 / 2a(x)$ ,  $L^{(1)}$  – оператор первого приближения. Из (26) при  $\tau_r = 0$  следует нулевое приближение – стандартное уравнение теплопроводности для среды с переменными (зависящими от координаты) параметрами:

$$c_v(x) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

### 5. Нестационарные и нелинейные цепочки

В этой модели рассматривается неоднородная цепочка, в которой все (различные) параметры наночастиц изменяются со временем. Для  $j$ -го временного шага эти зависимости таковы:

$$\begin{aligned} l_{k,j}(\tau) &= l_{k,j-1} \left[ 1 + \varepsilon_{k,j}^{(l)} \left( \frac{\tau}{\tau_j} \right) \right], \quad \varepsilon_{k,j}^{(l)} = \frac{l_{k,j} - l_{k,j-1}}{l_{k,j-1}}, \\ C_{vk,j}(\tau) &= C_{vk,j-1} \left[ 1 + \varepsilon_{k,j}^{(c)} \left( \frac{\tau}{\tau_j} \right) \right], \quad \varepsilon_{k,j}^{(c)} = \frac{C_{vk,j} - C_{vk,j-1}}{C_{vk,j-1}}, \\ \lambda_{k,j}(\tau) &= \lambda_{k,j-1} \left[ 1 + \varepsilon_{k,j}^{(\lambda)} \left( \frac{\tau}{\tau_j} \right) \right], \quad \varepsilon_{k,j}^{(\lambda)} = \frac{\lambda_{k,j} - \lambda_{k,j-1}}{\lambda_{k,j-1}}. \end{aligned}$$

При рациональном допущении  $\left( \varepsilon_{k,j}^{(v)} \right)^2 \ll 1$ ,  $\left( \varepsilon_{k,j}^{(v)} \varepsilon_{k,j}^{(\mu)} \right) \ll 1$  ( $v, \mu = l, c, \lambda$ ) уравнение теплового баланса на  $j$ -м шаге в частице  $M_k$  после несколько громоздких преобразований приводится к виду

$$\tilde{a}_{k,k-1}^{(j)} X_{k-1,j} + \tilde{a}_{k,k}^{(j)} X_{k,j} + \tilde{a}_{k,k+1}^{(j)} X_{k+1,j} = \tilde{b}_{k,j}, \quad (28)$$

где коэффициенты  $\tilde{a}_{k,v}^{(j)}$  ( $v = k-1, k, k+1$ ) и правая часть  $\tilde{b}_{k,j}$  выражаются аналогично (25), но несколько более громоздкими выражениями. Как и в случае модели для теплообмена с термостатом одиночной частицы, для нелинейной цепочки аналог уравнения (28) легко из него следует.

Переход к континуальной модели для нестационарной цепочки достаточно громоздок, поэтому ограничиваемся тем, что приводим лишь первое приближение уравнения теплопереноса для одномерной сплошной среды, параметры которой описываются зависимостями:  $l = l(x, t)$ ,  $\lambda = \lambda(x, t)$ ,  $c_v = c(x, t)$ ,  $a = a(x, t) = \lambda(x, t) / c(x, t)$ ,

$$\begin{aligned} (1 + \tau_r \partial_t) \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} - a \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \right\} + \tau_r \left\{ \left( \frac{1}{lc} \frac{\partial(lc)}{\partial t} \right) \frac{\partial T}{\partial t} + a \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \right\} + \\ + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \Bigg\} = 0, \quad (29) \end{aligned}$$

При  $\tau_r = 0$  из (29) следует нулевое приближение

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right], \quad (30)$$

переходящее при постоянных параметрах  $l$  и  $\lambda$  в уравнение (15).

Для континуальной модели нелинейной цепочки выкладки также весьма громоздки, так что вновь ограничиваемся уравнением первого приближения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \tau_r(T) \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \tau_r(T) \left( \frac{1}{cl} \frac{\partial (cl)}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 - a(T) \left[ \left( 1 - \tau_r \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \right) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left( T + \tau_r \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \tau_r(T) \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \ln \frac{l}{\lambda} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial T}{\partial t} \right] = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Если в (31) считать все параметры постоянными (это соответствует линеаризации уравнения в достаточно узком температурном диапазоне), то из (31) следует

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (32)$$

т.е. известное гиперболическое уравнение теплопроводности, используемое в моделях интенсивного теплообмена. Нулевое приближение, полученное из (31) при  $\tau_r(T) = 0$ :

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right),$$

т.е. соответствует обычному нелинейному уравнению теплопроводности.

## 6. Модель взаимосвязанного нелинейного тепломассопереноса

Модель строится как континуальная, но на основе представлений молекулярно-кинетической теории для твердых тел [7]. Полагаем, что и в нелинейном случае справедливы конститутивные уравнения Онзагера

$$J_q = L_{qq} X_q + L_{qm} X_m, \quad J_m = L_{mq} X_q + L_{mm} X_m, \quad (33)$$

где  $L_{qm}$  – кинетические коэффициенты, зависящие от температуры и плотности (концентрации примеси). Рассматриваем диффузию частиц с массой  $m_0$  в одномерной температурно-неоднородной среде. В сечениях  $x - h$ ,  $x$ ,  $x + h$  единичной площади  $S_0$  среды плотности частиц будут  $\rho(x - h)$ ,  $\rho(x)$ ,  $\rho(x + h)$  ( $h$  – постоянная решетки,  $\rho = M / V_0$ ,  $M$  – суммарная масса частиц,  $V_0 = S_0 h$  – элементарный объем). Эффективный поток частиц к сечению  $x$  равен разности между числом «прибывших» и «убывших» частиц:

$$q_N = \frac{1}{6}[(V_0 N_0)_- - (V_0 N_0)_+], \quad (34)$$

где индексы «-» и «+» соответствуют сечениям системы  $x - h$  и  $x + h$ ,  $V_0$  – средние скорости «скачков» частиц:

$$\frac{m_0 V_0^2}{2} = \varepsilon_0 = \frac{kT}{2}, \quad V_0 = \left( \frac{k}{m_0} \right)^{1/2} \sqrt{T} = V_0(T) = V_0[T(x)].$$

Поток массы  $q_\rho = q_N m_0 / V_0$ . Из (34) получаем, разлагая функции в ряды Тейлора по степеням  $h$  и ограничиваясь линейными по  $h$  членами:

$$q_\rho = -D(T) \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\rho}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad D(T) = \frac{1}{3} h V_0(T). \quad (35)$$

Получено уравнение для потока массы (второе из уравнений (33)), где член, содержащий  $\partial T / \partial x$ , описывает термодиффузию. Плотность потока тепла в случае отсутствия примеси выражается (как можно показать аналогичным способом) формулой

$$q_n = -\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \lambda(T) = \frac{1}{2} h V_T(T) c_v, \quad V_T \sim \sqrt{T}. \quad (36)$$

Если к  $q_n$  добавить составляющую, обусловленную массопереносом  $q_n^{(D)} = \frac{\varepsilon_0}{m_0} q_\rho$ , то получим

$$q_n^{(\Sigma)} = q_n + q_n^{(D)} = -\lambda_\Sigma(T) \frac{\partial T}{\partial x} - D_T(T) \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (37)$$

где

$$\lambda_\Sigma(T) = \lambda(T) + \frac{\rho D_T(T)}{2T}, \quad D_T(T) = \frac{\varepsilon_0 D(T)}{m_0}.$$

Формулой (37) дано второе конститутивное уравнение (первое из уравнений (33)). Если воспользоваться выражениями для термодинамических сил [7]:

$$X_q = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad X_m = \frac{kT}{\rho m_0} \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (38)$$

то из (35), (37), (38) и (33) сразу следует  $L_{qm} = L_{mq}$  – соотношение взаимности Онзагера, что является подтверждением верности полученных формул.

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Механика, Физматлит, Москва (1958).
2. И.Р. Венгеров, Хроноартефакты термодинамики, Норд-Пресс, Донецк (2005).
3. А.В. Лыков, Теплообмен. Справочник, Энергия, Москва (1972).
4. Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, Е.Г. Пашинская, ФТВД 17, № 3, 103 (2007).



5. В.Ф. Лось, Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Ин-т физики АН ЭССР, Тарту (1982).
6. И.Р. Венгеров, Препринт ДонФТИ АН УССР-82-27, ДонФТИ, Донецк (1982).
7. П.П. Кузьменко, Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах, Вища школа, Киев (1983).

*N.N. Belousov, I.R. Vengerov*

## THERMAL AND PHYSICAL ASPECTS IN PREPARATION AND APPLICATION OF DEFORMABLE NANOMATERIALS. II. PRELIMINARY RESULTS

In the disclosed program the following models have been elaborated: 1) viscous-elastic compression and tension of zero-dimensional mesomodel (nanoparticle chains) with limiting transition to one-dimensional continual (macroscopic) model; 2) thermal interaction of nanoparticle with a «medium» under stationary, unstationary and nonlinear thermo-physical parameters of the particle; 3) heat transfer in a uniform nanoparticle chain with limiting transition to one-dimensional continual model; 4) heat transfer in nonuniform nanoparticle chain with a corresponding limiting transition; 5) heat transfer in nonstationary and nonlinear particle chains with transition to continuum; 6) interrelated nonlinear thermal mass transfer.

PACS: 47.53.+n, 61.63.Hv

Г.В. Козлов<sup>1</sup>, А.И. Буря<sup>2</sup>, Г.Е. Заиков<sup>3</sup>, Л.В. Чайка<sup>4</sup>

## ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ В РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИЭТИЛЕНА: ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет  
ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, 360004, Россия

<sup>2</sup>Государственный аграрный университет  
ул. Ворошилова, 25, г. Днепропетровск, 49027, Украина

<sup>3</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

<sup>4</sup>Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 19 июля 2006 года

*Показано, что фрактальная модель процессов газопереноса дает достаточно точное количественное описание диффузии газов в привитых сополимерах полиэтилена (ПЭ). В рамках этой модели основными факторами, снижающими коэффициент диффузии, являются увеличение степени связности полимерной цепи, характеризующей ее спектральной размерностью, и рост плотности аморфных областей ПЭ, характеризующейся снижением относительного свободного объема.*

В работах [1–3] установлено, что для привитых сополимеров, полученных при облучении ПЭ, набухшего в различных виниловых мономерах, с увеличением содержания в сополимере стирола, акрилонитрила или винилпиридина проницаемость уменьшается. Высказано предположение, что прививка этих мономеров происходит исключительно в аморфных областях ПЭ. Возникшие в полимере относительно непроницаемые области действуют как исключенный для газового потока объем [3]. Это предположение сделано на чисто качественном уровне и не позволяет количественно описать наблюдаемый эффект. Фрактальная модель процессов газопереноса [4] дает возможность выполнить количественный теоретический анализ экспериментально наблюдаемого эффекта снижения газопроницаемости ПЭ с увеличением содержания прививаемого мономера. Такой анализ на примере двух газов ( $N_2$  и  $O_2$ ) является целью настоящей работы.

Исследованы процессы диффузии  $N_2$  и  $O_2$  в привитых сополимерах, полученных при облучении ПЭ, набухшего в различных виниловых мономер-

рах: стироле, акрилонитриле и винилпирidine [1]. Величины коэффициента газопроницаемости  $P$  для  $N_2$  и  $O_2$  приняты по данным [3]. Диаметры молекул этих газов  $d_m$  приведены в работах [5,6].

Для расчета коэффициента диффузии  $D$  по известным значениям  $P$  была использована формула [7]:

$$D = \frac{P}{\sigma}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – коэффициент растворимости, оцененный по данным [8] для ПЭ. Предполагалось, что величина  $\sigma$  не зависит от содержания привитых виниловых мономеров  $C_m$ , поскольку растворимость газов в полимерах определяется в основном природой газа [3,9].

В рамках фрактальной модели процессов газопереноса коэффициент диффузии  $D$  определяется так [4]:

$$D = D'_0 f_c (d_h/d_m)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (2)$$

где  $D'_0$  – универсальная константа,  $D'_0 = 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $f_c$  – относительный свободный объем;  $d_h$  – диаметр микрополости свободного объема;  $D_n$  – размерность структуры, контролирующая процессы газопереноса;  $d_s$  – спектральная размерность структуры.

В зависимости от величины отношения  $d_h/d_m$  в качестве  $D_n$  может служить либо фрактальная размерность структуры полимера  $d_f$ , либо размерность областей локализации избыточной энергии  $D_f$ . Величину  $d_f$  можно рассчитать следующим образом. Относительная доля областей локального порядка (кластеров)  $\varphi_{cl}$  оценивается из перколяционного соотношения [10]:

$$\varphi_{cl} = 0.03(1 - K)(T_p - T)^{0.55}, \quad (3)$$

где  $K$  – степень кристалличности, для исходного ПЭ  $K = 0.50$ ;  $T_p$  и  $T$  – температуры плавления и испытаний, равные соответственно 403 [11] и 293 К.

Затем рассчитывается величина  $d_f$  согласно уравнению [10]:

$$d_f = 3 - 6 \left( \frac{\varphi_{cl}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $C_\infty$  – характеристическое отношение, для ПЭ  $C_\infty = 6.8$  [12];  $S$  – площадь поперечного сечения макромолекулы, для ПЭ  $S = 18.3 \text{ \AA}^2$  [13].

Размерности  $D_f$  и  $d_f$  связаны между собой уравнением [14]:

$$D_f = 1 + \frac{1}{3 - d_f}. \quad (5)$$

Кроме того, зависимость  $d_f$  от коэффициента Пуассона  $\nu$  записывается в виде [14]:

$$d_f = 2(1 + \nu). \quad (6)$$

В свою очередь, величина  $f_c$  может быть определена только по известным значениям  $\nu$  [15]:

$$f_c = 0.012 \left( \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \right). \quad (7)$$

Объем микрополости свободного объема  $V_h$  в рамках фрактальной модели свободного объема рассчитывается следующим образом [16]:

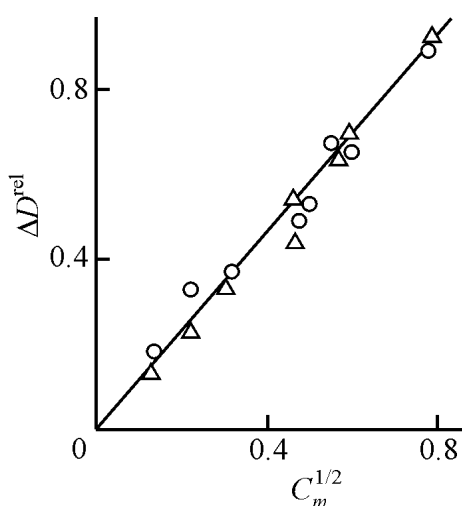
$$V_h = K^{-3} \varepsilon^{-6/d_f}, \quad (8)$$

где параметр  $\varepsilon$  определен так [16]:

$$\varepsilon = \frac{T_p - T}{T_p}. \quad (9)$$

Затем, рассматривая микрополость свободного объема как трехмерную сферу, можно рассчитать величину  $d_h$ . Получаем  $d_h = 6.5 \text{ \AA}$ , что превосходно согласуется с данными позитронной спектроскопии для ПЭ [17]. Ранее было показано [4], что при  $d_h/d_m \leq 1.7$  в качестве  $D_n$  следует использовать  $D_f$ , а при  $d_h/d_m > 1.7$  – величину  $d_f$ . Поскольку в рассматриваемом случае  $d_h/d_m > 2$  ( $d_m = 2.92 \text{ \AA}$  для  $O_2$  и  $3.15 \text{ \AA}$  для  $N_2$  [5,6]), было принято  $D_n = d_f$ .

Определение спектральной размерности  $d_s$  является более сложным вопросом. Как известно [4], диффузия газов в полимерах реализуется на молекулярном уровне, и поэтому в качестве  $d_s$  принимается спектральная размерность макромолекулы, которая может варьироваться в пределах 1.0–1.33 [18]. Для линейных цепей принимается  $d_s = 1.0$ , а для сильно разветвленных (сшитых) макромолекул  $d_s = 1.33$  [18]. Учитывая данные [1–3], следует ожидать, что



**Рис. 1.** Зависимость относительного снижения коэффициента диффузии  $\Delta D^{\text{rel}}$  от содержания привитого мономера  $C_m$  для  $N_2$  ( $\Delta$ ) и  $O_2$  ( $\circ$ ) в сополимерах ПЭ

для исходного линейного ПЭ  $d_s = 1.0$ , а по мере роста  $C_m$  значение  $d_s$  будет увеличиваться в пределах указанного интервала. Для более точной оценки  $d_s$  выполнена следующая процедура. Сначала определено относительное снижение коэффициента диффузии  $\Delta D^{\text{rel}}$  согласно формуле

$$\Delta D^{\text{rel}} = \frac{D_0 - D}{D_0}, \quad (10)$$

где  $D_0$  и  $D$  – коэффициенты диффузии соответственно исходного ПЭ и привитого сополимера.

Построена зависимость  $\Delta D^{\text{rel}}(C_m)$ , которая имеет приблизительно квадратичную форму. Для линеаризации последней зависимость перестроена в координатах  $\Delta D^{\text{rel}} - C_m^{1/2}$  (рис. 1). Как видно из это-

го рисунка, данные для трех прививаемых виниловых мономеров (стирола, акрилонитрила и винилпиридина) и двух газов-пенетрантов ( $N_2$  и  $O_2$ ) ложатся на одну прямую. Это говорит о том, что снижение  $D$  не зависит от химической природы мономера, а определяется только его содержанием  $C_m$ . Исходя из графика рис. 1, снижение  $D$  по мере роста  $C_m$  аналитически описывается простым уравнением

$$\Delta D^{\text{rel}} = 1.16 C_m^{1/2}. \quad (11)$$

Далее, полагая линейной зависимость  $d_s$  от  $C_m$ , определяем ее параметры на основе следующих соображений:  $d_s = 1.0$  для линейного ПЭ и  $d_s = 1.33$  для сополимера с  $C_m = 0.60$ . С учетом этого можно получить формулу для оценки  $d_s$  исследуемых сополимеров:

$$d_s = 1.0 + 0.43 C_m^{1/2}, \quad (12)$$

которая отражает увеличение  $d_s$  (повышение степени связности макромолекулы [18]) по мере роста степени разветвленности цепи сополимера.

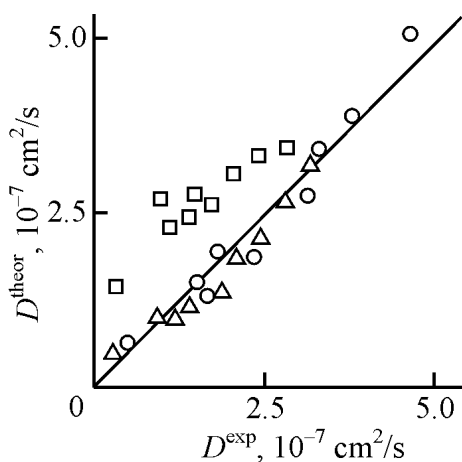
Расчет по уравнению (2) при указанных выше постоянных значениях  $D'_0$ ,  $f_c$ ,  $d_h$ ,  $d_m$  и  $d_f$  и переменной величине  $d_s$ , определенной по уравнению (12), дал завышенные значения  $D$ , не согласующиеся с экспериментом (рис. 2). Для улучшения соответствия теории и эксперимента было сделано еще одно допущение, вытекающее из данных [1,2]. Авторы указанных работ предположили, что повышение  $C_m$  приводит к увеличению в аморфных областях

ПЭ доли областей, непроницаемых для диффузии газов. Иначе говоря, увеличение  $C_m$  вызывает снижение относительного свободного объема  $f_c$ . В первом приближении это снижение  $f_c$  количественно можно оценить следующим образом:

$$f_c = f_c^0 (1 - C_m), \quad (13)$$

где  $f_c^0$  – относительный свободный объем исходного ПЭ,  $f_c^0 = 0.070$  согласно оценке по уравнению (7).

Расчет по уравнению (2) с двумя переменными ( $d_s$  и  $f_c$ ) дал хорошее соответствие с экспериментом, как следует из данных рис. 2 (среднее расхождение между экспериментальными  $D^{\text{exp}}$  и теоретическими  $D^{\text{theor}}$  значениями коэффициента диффузии менее 13%, т.е. соответствует точности экспериментального



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных  $D^{\text{exp}}$  и рассчитанных по уравнению (2)  $D^{\text{theor}}$  значений коэффициента диффузии для  $N_2$  ( $\Delta$ ,  $\square$ ) и  $O_2$  ( $\circ$ ) в сополимерах ПЭ:  $\Delta$ ,  $\circ$  – расчет при переменных значениях  $d_s$  и  $f_c$ ;  $\square$  – расчет при переменной  $d_s$  и  $f_c = \text{const}$

определения  $D$  [3]). Отметим, что переменная величина  $f_c$  при условии  $d_s = \text{const}$  также не дает соответствия значений  $D^{\text{exp}}$  и  $D^{\text{theor}}$ .

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что фрактальная модель процессов газопереноса позволяет осуществить достаточно точное количественное описание диффузии газов в привитых сополимерах ПЭ. Кроме того, она дает физически адекватную картину этого процесса. Основными факторами, приводящими к снижению газопроницаемости сополимеров по мере роста содержания прививаемого мономера, являются увеличение степени связности полимерной цепи (характеризуется повышением спектральной размерности) и рост плотности аморфных областей ПЭ (характеризуется снижением относительного свободного объема).

1. R. Ash, R.M. Barrer, D.G. Palmer, *Polymer* **11**, № 8, 421 (1970).
2. P.J. Kanitz, R.Y.M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.* **15**, № 1, 67 (1971).
3. С.А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, Химия, Москва (1974).
4. G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, in: *Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites*, Nova Science Publishers, New York (2003), p. 107.
5. Н.И. Николаев, Диффузия в мембранах, Химия, Москва (1980).
6. В.В. Тепляков, С.Г. Дургарьян, *Высокомолек. соед.* **26**, 1498 (1984).
7. К.Э. Роджерс, в кн.: *Конструкционные свойства пластмасс*, Химия, Москва (1967).
8. В.А. Точин, Р.А. Шляхов, Д.Н. Сапожников, *Высокомолек. соед.* **22**, 752 (1980).
9. G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, G.E. Zaikov, *Russian Polymer News* **6**, 39 (2001).
10. Г.В. Козлов, В.У. Новиков, *УФН* **171**, 717 (2001).
11. Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева, *Свойства и переработка термопластов*, Химия, Ленинград (1983).
12. S.J. Wu, *Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* **27**, 723 (1989).
13. S.M. Aharoni, *Macromolecules* **18**, 2624 (1985).
14. А.С. Баланкин, Синергетика деформируемого тела, Министерство обороны СССР, Москва (1991).
15. Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов, *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*, Наука, Новосибирск (1994).
16. G.V. Kozlov, G.E. Zaikov, in: *Fractal Analysis of Polymers: From Synthesis to Composites*, Nova Science Publishers, New York (2003), p. 141.
17. D.I. Lin, S.J. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3331 (1992).
18. S. Alexander, R. Orbach, *J. Phys. Lett.* **43**, L625 (1982).

G.V. Kozlov, A.I. Burya, G.E. Zaikov, L.V. Chaika

## GAS DIFFUSION IN RADIATION-GRAFTED COPOLYMERS OF THE POLYETHYLENE: THE FRACTAL MODEL

It was shown that the fractal model of gas transport process gives enough precise quantitative description of gas diffusion in grafted polyethylene (PE) copolymers. Within the framework of this model the main factors reducing diffusivity are the increase of polymer

chain connectivity degree characterized by its spectral dimension and growth of PE amorphous regions density characterized by relative free volume reduction.

**Fig. 1.** Dependence of relative decrease in diffusion factor  $\Delta D^{\text{rel}}$  on the content of inoculate monomer  $C_m$  for  $\text{N}_2$  ( $\Delta$ ) and  $\text{O}_2$  ( $\circ$ ) in polyethylene copolymers

**Fig. 2.** Comparison of experimental  $D^{\text{exp}}$  and designed by equation (2)  $D^{\text{theor}}$  values of diffusion factor for  $\text{N}_2$  ( $\Delta$ ,  $\square$ ) and  $\text{O}_2$  ( $\circ$ ) in polyethylene copolymers:  $\Delta$ ,  $\circ$  – calculation for variable values  $d_s$  and  $f_c$ ;  $\square$  – calculation for a variable  $d_s$  and  $f_c = \text{const}$

PACS: 62.20.Fe, 62.80.tf

В.С. Абрамов<sup>1</sup>, В.Л. Бусов<sup>2</sup>

## О ВЛИЯНИИ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

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

<sup>2</sup>Донбасская государственная машиностроительная академия  
ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, 84313, Украина

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2006 года

*В рамках экситонной модели ядра дислокации рассмотрено влияние импульсного магнитного поля на движение дислокационной петли и перераспределение дислокаций в ферромагнетиках. Показано, что определяющим фактором в этом влиянии является градиент поля в пределах стенок магнитных доменов. Найдены порядки величин амплитуды поля в импульсе, при которых начинается пластическая деформация. Получена качественная зависимость средней пластической деформации  $E^{pl}$  от подвижности магнитной стенки домена. Отмечено, что вследствие осциллирующего характера зависимости скорости стенки от амплитуды приложенного поля весь диапазон значений  $E^{pl}(H_a)$  можно разбить на чередующиеся полосы повышенной и пониженной деформации, что не противоречит экспериментальным данным.*

### Введение

Влияние магнитного поля на ползучесть описано еще в [1,2]. За последние десять лет объем работ в этом направлении резко возрос до нескольких десятков в год. В то же время теоретические модели, рассматривающие влияние электронного ветра на решетку [3] и на область хорошего кристалла вокруг дислокационной линии [4,5], не учитывают его взаимодействия с ядром дислокации, имеющим упругую энергию одного порядка с областью хорошего кристалла.

В [6] была сделана попытка рассмотреть это влияние с помощью экситонной модели ядра дислокации [7], в которой: 1) на единицу длины краевой дислокации приходится дипольный момент  $P \sim (n_e e \pi r_0^2 / a_0^3) a^*$  ( $a_0$  – параметр решетки,  $r_0$  – радиус ядра дислокации,  $n_e$  – число электронов проводимости на один атом,  $a^*$  – эффективный радиус экситона,  $e$  – заряд электрона); 2) электроны и дырки движутся вдоль оси дислокации как частицы



ферми-газа в условиях детального равновесия; 3) перегибы и примесные атомы являются потенциальными барьерами для движущихся электронов и дырок; 4) перегибы преодолеваются электронами и дырками с выделением низкоэнергетичных фононов; 5) примесные атомы отражают электроны и дырки с выделением фононов отдачи, возбуждающих экситоны ядра дислокации. Авторами показано, что: определяющим фактором в этом влиянии является градиент поля в пределах скин-слоя; величина амплитуды поля в импульсе  $H_a^{pl}$ , при которой начинается пластическая деформация  $\sim 10^6\text{--}10^7$  А/м, временная длительность импульса  $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-5}$  с. Однако опыт показывает [8,9], что величина  $H_a^{pl}$ , как минимум, на один-два порядка ниже расчетной [6]. Представляет интерес получить теоретическое обоснование этого снижения.

### Теоретическая модель

Согласно эффекту Баркгаузена для ферромагнетиков [10] магнитная обработка (МО) материала импульсами одной полярности может быть произведена в результате взаимодействия подвижных стенок магнитных доменов с дислокациями роста кристаллов, в том числе с источниками дислокаций типа Франка–Рида [11]. По нашим данным, теоретическое обоснование этого вопроса для всех видов магнетиков в литературе отсутствует. Приведем его для ферромагнетиков в рамках теорий микромагнетизма [12] и индивидуальных дислокаций [13,14], а затем и экситонной модели ядра дислокации [7]. Работа импульсного магнитного поля при МО составляет

$$A = \frac{1}{2} N_{im} T_{im} \int_0^{T_{im}} B(t) \frac{\partial H_{out}(t)}{\partial t} dt, \quad (1)$$

где  $N_{im}$  – общее количество импульсов поля;  $T_{im}$  – длительность одного импульса;  $H_{out}(T)$ ,  $B(t)$  – соответственно амплитуды импульса внешнего магнитного поля и магнитной индукции материала как функции времени.

Всю энергию, привнесенную в материал при МО, можно разбить на две части: деформационно-чувствительную, т.е. ту, что зависит от средней полной деформации  $\langle \hat{\varepsilon} \rangle = \hat{E} = \hat{E}^{el} + \hat{E}^{pl}$ , и деформационно-нечувствительную (здесь для простоты антисимметричной частью тензора полной дисторсии пренебрегаем). В последнюю часть входят: обменная (на единицу объема) энергия  $e_A$ , удельная энергия анизотропии  $e_K$ , энергия полей рассеяния, которая для диа- и парамагнетиков равна нулю, магнитостатическая энергия. Деформационно-чувствительная часть включает, во-первых, собственную энергию магнитострикции доменных стенок (на единицу объема), которая может быть записана в корреляционном приближении

$$e_{ms} = \frac{1}{2} B_{ijlm}^L \tilde{s}_{ijlm}^* \equiv \langle \hat{L}'(\mathbf{r}_1) \hat{L}'(\mathbf{r}_2) \rangle \tilde{s}^*, \quad (2)$$

где  $\hat{L} = \hat{L}^{\varepsilon} + \hat{L}^{\omega}$  – магнитострикционный тензор доменной структуры, имеющий размерность напряжения;  $\hat{L}' = \hat{L} - \langle \hat{L} \rangle$  – флуктуационная составляющая тензора  $\hat{L}$ ;  $B_{ijlm}^L$  – бинарная корреляционная функция тензора  $\hat{L}$  [12,16];  $\tilde{s}^*$  – эффективный тензор податливости,  $\tilde{s}_{iklm}^* = s_{iklm}^* - n_i n_l r_{km}^{-1}$ ;  $\tilde{s}_{iklm} = \tilde{s}_{lmik}$ . В дальнейшем поворотом доменных стенок при намагничивании пренебрегаем ( $\hat{L}^{\omega} = 0$ ) и усреднение распределения последних производим при выполнении эргодической гипотезы. После ряда преобразований согласно [15] получим

$$e_{ms} = \tilde{s}^* \cdot [\langle \hat{c} \rangle + \hat{Q}^{\circ} * \hat{c}'] \cdot [\langle \hat{c} \rangle + \hat{Q} * \hat{c}'] \cdot \hat{E}^{el} \cdot \hat{E}^{el}, \quad (3)$$

где  $(\cdot)$  и  $(*)$  – операторы свертывания по парам соответственно индексов и свертки;  $\hat{c}$  – тензор модулей упругости;  $\hat{c}' = \hat{c} - \langle \hat{c} \rangle$  – флуктуация тензора  $\hat{c}$ ;  $\hat{E}^{el}$  – усредненная упругая деформация; тензор Грина  $G_{k(i,j)i}$  выражен через сумму операторов  $Q_{ijkl}^{\circ}$  и  $Q_{ijkl}$ , симметричных по первой и второй парам индексов.

Во-вторых, в деформационно-чувствительную часть входит энергия взаимодействия намагниченности в магнитных стенках с напряжениями немагнитного происхождения  $e_{\sigma}$ . В данном случае речь идет о взаимодействии магнитных стенок с дислокациями, в частности с источниками Франка–Рида. Здесь возможны два подхода. Первый основан на формуле Пича–Келлера [14], отражающей силу на единицу длины дислокации

$$F_i^{gc} = \sigma_{ij}^{(ms)} b_j = e_{ilm} l_l \sigma_{mk}^{(ms)} b_k, \quad (4)$$

где  $\sigma_{ij}^{(ms)}$  – тензор приложенных магнитострикционных напряжений;  $b_j$  – вектор Бюргерса;  $e_{ilm}$  – тензор Леви–Чивита;  $l_l$  – единичный вектор вдоль линии дислокации. Здесь тензор  $\sigma_{ij}^{(ms)}$  определяется в виде [12]:

$$\sigma_{ij}^{(ms)} = L'_{ik} - c_{ikrs} n_r n_l \Gamma_{sm}^{-1} L'_{lm}, \quad \Gamma_{sm} = n_i n_l c_{islm}. \quad (5)$$

Отсюда ясно, что  $\langle \hat{L} \rangle = \langle \sigma_{ij}^{(ms)} \rangle = 0$  и  $\sigma_{ij}^{(ms)}$  не равны нулю только внутри стенок. Возможны два случая пересечения дислокации и стенки: а) из домена в тот же домен; б) из домена в соседний домен. Если стенка неподвижна, то дислокационная линия в рамках теории индивидуальных дислокаций в обоих случаях стремится занять положение вдоль нейтральной плоскости стенки, преодолевая натяжение дислокации. В случае подвижной стенки решение в обоих случаях в литературе отсутствует.

Во втором подходе рассмотрим взаимодействие стенки и дислокации в рамках экситонной модели ее ядра. Примем ряд допущений: 1) будем считать, что толщина стенки  $d_{mw} \gg r_0$  ( $r_0$  – радиус ядра дислокации); 2) влиянием стенки на структуру, форму и размеры ядра дислокации пренебрегаем. Со-

гласно [6] существование экситонов с переносом заряда в ядре дислокации и наличие перегибов, примесных атомов и дислокационных узлов как потенциальных барьеров для движения электронов и дырок позволяет рассматривать взаимодействие неподвижной стенки и незакрепленной дислокации через влияние силы Лоренца на два контура токов электронов и дырок, а точнее участки этих токов в объеме стенки. В результате контур (участок) из квазичастиц одного рода расширяется, а контур (участок) из квазичастиц другого рода сужается. В случае а) линия дислокации также будет стремиться к нейтральной плоскости, в случае б) на участок дислокации внутри стенки действует пара сил. Для подвижной стенки, набегающей на дислокационный сегмент источника, симметрия зависимости угла поворота  $\theta$  вектора намагниченности  $\mathbf{I}$  от координаты  $q$  вдоль нормали к стенке нарушается, угол  $\theta$  возрастает на угол  $\chi$ , который является функцией скорости движения стенки  $\dot{q} = v_{mw}$ . Работа, совершаемая подвижной стенкой, идет на размножение дислокаций, т.е. кинетическая энергия стенки приближенно равна упругой энергии распределения дислокаций  $\frac{1}{2} \bar{\sigma}_d \cdot \hat{E}^{pl}$  ( $\bar{\sigma}_d$  – напряжение, работа которого на приращении  $\delta \hat{E}^{pl}$  затрачивается на рост энергии дислокаций в результате их размножения,  $\bar{\sigma}_d = \rho_0 \hat{E}^{pl}$ ;  $\rho_0$  – коэффициент пропорциональности [16]):

$$\frac{1}{2} \rho_{mw} d_{mw} m_{mw}^* v_{mw}^2 \approx \rho_{gd} \left[ N_e e v_F \left( \frac{B_a 2r_0}{d_{mw}} \right) \sin \beta \right] v_{mw} N_{im} T_{im}, \quad (6)$$

где  $\rho_{mw}$  – общая площадь стенок в единице объема,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $m_{mw}^*$  – эффективная масса единицы площади стенки;  $\rho_{gd}$  – плотность дислокаций роста монокристаллов;  $N_e$  – количество электронов (дырок) на единицу длины дислокации;  $e$  – заряд электрона;  $v_F$  – скорость электрона на поверхности Ферми;  $B_a$  – амплитуда импульса магнитной индукции;  $\beta$  – угол между вектором  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I}$  и единичным вектором вдоль линии дислокации  $l_i$ . Вектор намагниченности  $\mathbf{I}$  внутри подвижной стенки поворачивается на дополнительный угол  $\chi$ , зависящий от скорости  $v_{mw}$ . Для раскрытия последней зависимости воспользуемся уравнениями движения для неравномерно движущихся 180-градусных стенок Блоха [12]:

$$\dot{q} = \gamma H_K \delta_0 f'_m + \lambda \frac{\delta_0}{f_m} g_m \dot{\chi}, \quad (7)$$

$$\dot{\chi} = \gamma H_{\parallel} - \frac{\lambda}{\delta_0} f_m(\chi) \dot{q}, \quad (8)$$

где  $\gamma = \frac{ge}{2mc} = -g \cdot 0,8795 \cdot 10^7 \text{ (erg} \cdot \text{s)}^{-1}$ ;  $g$  – фактор Ланде, для Fe, Ni, Co  $g = 2$ ;  $H_K = 2K_1/I_s$ , здесь  $K_1$  – константа анизотропии, в зависимости от материала изменяется в пределах  $10^3$ – $10^7 \text{ erg/cm}^3$ ;  $I_s$  – намагниченность насы-

щения;  $\delta_0 = \sqrt{A/K_1}$ ,  $A$  – константа обменного взаимодействия, как правило, имеет порядок величины  $10^{-6} - 10^{-7}$  эрг/см;  $f_m(\chi) = \sqrt{1 + (\mu^* - 1) \sin^2 \chi}$ ;  $g_m(\chi) = 1 + \frac{\pi^2}{12} f_m'^2 / f_m^2$ ;  $\mu^* = 1 + \frac{2\pi I_s^2}{K_1}$ ;  $H_{||}$  – проекция внешнего поля на ось легкого намагничивания;  $\lambda$  – константа магнитострикции. Отсюда скорость движения стенки

$$\dot{\chi}(\chi) = \gamma \delta_0 \frac{H_K f_m f_m' + \lambda H_{||} g_m}{f_m (1 + \lambda^2 g_m)}. \quad (9)$$

Анализ (9) показывает, что при  $H_{||} > H_1$  (где  $H_1$  – пороговое магнитное поле, отделяющее монотонно возрастающее движение стенки от осциллирующего (снижение–минимум–рост–и т.д.) движения) скорость стенки осциллирует с ростом поля. Здесь  $H_1 = -\lambda H_K \left( \sqrt{\mu^*} - 1 \right) \sqrt[4]{\mu^*}$ . Зависимости  $v_{mw} = v_{mw}(H)$  и  $\chi = \chi(H)$  приведены в [12, рис. 11.4, 11.5]. Если приравнять упругую энергию распределения дислокаций и правую часть выражения (6), то зависимость средней пластической деформации  $E^{pl}$  от  $v_{mw}$  принимает вид

$$E^{pl} = k(v_{mw})^{1/2}, \quad (10)$$

где коэффициент пропорциональности  $k = k(2r_0/d_{mv}, N_e, \rho_{gd}, \beta)$ . Здесь необходимо отметить, что величина  $E^{pl}$ , вообще говоря, зависит от ряда факторов: характера намагничивания (формы импульса), исходного состояния ферромагнетиков (моно-, многодоменный), формы образца (пластина, эллипсоид), влияния переднего и заднего фронтов импульса магнитного поля как подвижных доменных стенок [17], в том числе размера и подвижности доменной стенки. Ясно, что зависимость (10) можно рассматривать при неизменных вышеуказанных факторах в процессе воздействия на них импульсов магнитного поля. Кроме того, пластическая деформация, по-видимому, может быть как микропластической для мелкозернистых поликристаллов, так и макропластической для монокристаллов. Рассмотрение влияния вышеуказанных факторов, за исключением подвижности стенки, выходит за рамки данной работы.

### Выводы

1. Влияние подвижных стенок магнитных доменов на размножение дислокаций при намагничивании ферромагнетиков в импульсе поля в основном определяется градиентом поля в пределах толщины междоменной стенки  $\sim 100 - 1000$  Å [12]. Этот фактор согласно (6) позволяет снизить  $H_a^{pl}$  на два-три порядка по сравнению с влиянием градиента поля в пределах скин-слоя.

2. Пластическая деформация  $E^{pl}$  зависит от скорости движения стенки, которая, в свою очередь, немонотонно зависима от амплитуды приложенного поля. Зависимость  $E^{pl}$  от  $H_a$  является нелинейной, что имеет эксперимен-

тальное подтверждение [8,9] для быстрорежущей стали, где  $E^{\text{pl}}(H_a)$  осциллирует относительно прямой  $E^{\text{pl}}(H_a^{\text{pl}})$ , и весь диапазон значений  $E^{\text{pl}}(H_a)$  состоит из чередующихся полос повышенной и пониженной деформации.

1. С.Т. Кишкин, А.А. Клытин, ДАН СССР **211**, 325 (1973).
2. С.Т. Кишкин, А.А. Клытин, ДАН СССР **216**, 771 (1973).
3. В.М. Конторович, в сб.: Электроны проводимости, М.И. Каганов, В.С. Эдельман (ред.), Наука, Москва (1985), с. 44.
4. В.Я. Кравченко, ЖЭТФ **51**, 1676 (1966).
5. В.Я. Кравченко, ФТТ **8**, 927 (1966).
6. В.С. Абрамов, В.Л. Бусов, 4-й Межд. симпоз. «Фракталы и прикладная синергетика» (ФИПС-2005), Москва, Россия, 14–17 ноября 2005.
7. V.S. Abramov, V.L. Busov, 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, September 21–26, 2004.
8. С.Н. Постников, Ю.А. Бородин, Вопросы судостроения. Сер. Технология и организация производства судового машиностроения (1976) с. 14.
9. С.Н. Постников, А.Д. Кунгин, в сб.: Оптимизация процессов резания жаро- и особопрочных материалов, Уфа (1980), вып. 5, с. 157.
10. В.М. Рудяк, УФН **101**, 429 (1970).
11. Л.И. Миркин, Физические основы прочности и пластичности, Изд-во МГУ, Москва (1968).
12. А. Хуберт, Теория доменных стенок в упорядоченных средах, Мир, Москва (1977).
13. Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев, А.В. Залеская, С.А. Семилетов, Б.Н. Гречушников, И.Г. Чистяков, С.А. Пикин, Современная кристаллография, Т. 4. Физические свойства кристаллов, Наука, Москва (1981).
14. А. Келли, Г. Гровс, Кристаллография и дефекты в кристаллах, Мир, Москва (1974).
15. Т.Д. Шермергор, Теория упругости микрон неоднородных сред, Наука, Москва (1977).
16. В.Л. Бусов, ФТВД **14**, № 1, 62 (2004).
17. В.С. Абрамов, в сб.: Материалы и реактивы для современной техники, НИИТХЭМ, Москва (1987), с. 70–79.

V.S. Abramov, V.L. Busov

## ABOUT MAGNETIC FIELD PULSE INFLUENCE ON PLASTIC DEFORMATION IN FERROMAGNETS

The influence of magnetic field pulse on motion of dislocation loop and redistribution of dislocations has been considered within exciton model of dislocation nucleus. It is shown that gradient of the field within magnetic bubble domain walls is a determinative factor for this influence. The orders of magnitudes for field amplitude in the pulse have been determined with which the plastic deformation begins. Qualitative dependence of average plastic deformation  $E^{\text{pl}}$  on magnetic wall mobility has been obtained. It is noted that the whole of the interval of  $E^{\text{pl}}(H_a)$  magnitudes can be divided into interchanging bands of increased and decreased deformation due to oscillatory amplitude dependence of wall speed that does not contradict the experimental data.

PACS: 61.72.Mm, 81.40.Lm

Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, Е.А. Павловская,  
В.В. Чишко

## ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРОВОЛОКИ НА ОСНОВЕ СПЛАВА NbTi

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 29 ноября 2007 года

*Исследовано влияние на заключительной стадии комбинированной (с применением равноканального многоугольного прессования (РКМУП)) обработки количества промежуточных термообработок (до четырех), а также величин деформации между ними ( $\epsilon = 1.38\text{--}2.77$ ) и заключительной деформации волочением ( $\epsilon = 1.38\text{--}5.54$ ) на механические свойства биметаллической сверхпроводящей проволоки на основе сплава NbTi.*

### Введение

Основные возможности регулирования фазового состава, механических и физических свойств сверхпроводящей проволоки на основе сплава NbTi заключены в подборе технологических режимов процесса пластической деформации, а также места, количества и режимов термической обработки.

Известно, что обоснованное использование в технологическом процессе получения сверхпроводящей проволоки метода накопления деформаций РКМУП в сочетании с традиционными методами формоизменения, а также термообработкой может привести к желаемым изменениям структурно-фазового состояния и, следовательно, механических и физических свойств сплава NbTi [1,2]. Оптимизация технологического процесса способна значительно повлиять на функциональные характеристики сверхпроводника.

Сопоставление механических и сверхпроводящих свойств свидетельствует о существовании между ними некоторой корреляции. С повышением предела прочности увеличивается и плотность критического тока. Определяя прочностные свойства и используя их как метод экспресс-анализа, можно судить о токонесущей способности сверхпроводника, поскольку механические, как и сверхпроводящие, свойства проволоки зависят от наличия структурных неоднородностей (количества  $\alpha$ -фазы, ее размеров и распределения),

которые формируются в результате применения определенных термомеханических обработок [3].

Цель данной работы – оптимизация технологического процесса комбинированной термомеханической обработки сверхпроводника с применением РКМУП, обеспечивающей наноструктурное состояние  $\beta$ -матрицы с повышенным объемным содержанием нанодисперсных частиц  $\alpha$ -фазы. Исследовано влияние количества промежуточных термообработок, а также величин деформации между термообработками и заключительной деформации волочением на механические свойства, отражающие структурное состояние сплава.

### Материалы и методы исследований

Эксперимент проводили на биметаллических прутках сплава ниобий–титан (Nb–60 ат.% Ti) в медной (МОб) матрице. В качестве объектов технологических исследований использованы полуфабрикаты диаметром 2.4 mm, полученные комбинированными методами деформации. Исходный горячепрессованный прутки подвергали РКМУП с накопленной величиной деформации  $e = 9.84$  при единичной за цикл степени деформации  $e_1 = 0.82$ . Затем осуществляли гидропрессование по маршруту 15.0  $\rightarrow$  3.6 mm с единичной степенью деформации  $e_1 \leq 1.36$ . Полученную заготовку волочили с разовыми обжатиями  $e_1 \leq 0.22$  по маршруту 3.6  $\rightarrow$  2.4 mm. Из полуфабриката  $\varnothing$  2.4 mm волочением ( $e_1 \leq 0.22$ ) получены образцы биметаллической сверхпроводящей проволоки диаметром 0.15–0.30 mm по схемам с 1, 2, 3 и 4-я промежуточными термообработками при различных величинах деформации между термообработками ( $e = 1.38, 2.77$ ) и заключительной деформации ( $e = 1.38, 2.77, 4.15, 5.54$ ). Исследованные схемы термомеханической обработки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Схемы термомеханической обработки

№ схемы	Схема
1	$\varnothing 2.4 \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3$
2	$\varnothing 2.4 \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3$
3	$\varnothing 2.4 \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3$
4	$\varnothing 2.4 \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3$
5	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.15$
6	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.15$
7	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.15$
8	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.15$
9	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3^* \rightarrow 0.15$
10	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2^* \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3^* \rightarrow 0.15$
11	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6^* \rightarrow 0.3^* \rightarrow 0.15$
12	$\varnothing 2.4^* \rightarrow 1.2 \rightarrow 0.6 \rightarrow 0.3^* \rightarrow 0.15$

*Примечание.* На этапах, отмеченных звездочкой, термообработку производили в вакууме  $10^{-5}$  mm Hg при температуре 400°C с выдержкой 1 h.

Общая накопленная деформация РКМУП, гидроэкструзией и волочением на диаметрах 0.30 и 0.15 mm составила соответственно  $e = 17.65$  и 19.05.

Механические испытания биметаллической проволоки проводили на образцах длиной 180–200 mm на разрывной машине ZM-20. Относительная ошибка измерений для  $\sigma_b$  и  $\delta$  составляла 1%.

Фазовый анализ, исследования параметров тонкой структуры ( $\Delta a/a$ ,  $D_{CSR}$ ) проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1, при этом ошибка измерений вторичной  $\alpha$ -фазы составляла 1%, а параметров тонкой структуры – 10%.

### Результаты и их обсуждение

Исследования механических свойств проволочных образцов диаметром 0.30 и 0.15 mm, полученных комбинированной деформационно-термической обработкой по указанным технологическим схемам, позволили установить следующие закономерности (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние схемы термомеханической обработки  
на механические свойства сверхпроводника**

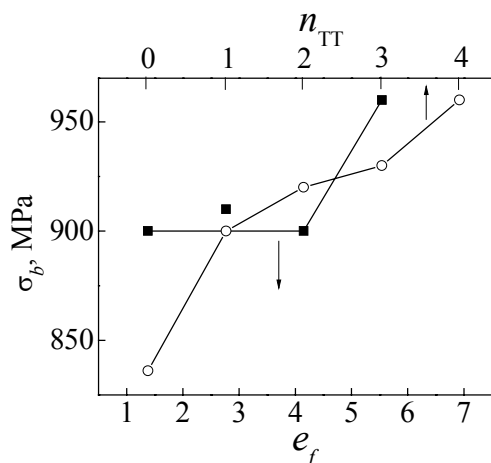
№ схемы	Диаметр образца, mm	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
1	0.30	836	3.2
2		900	3.0
3		910	3.0
4		950	2.9
5	0.30/0.15	900/960	2.35/1.95
6		890/990	2.45/2.0
7		930/990	2.3/2.15
8		890/900	2.3/1.86
9	0.15	960	1.8
10		1020	2.2
11		1000	2.0
12		990	2.05

Из представленных в таблице результатов следует, что с увеличением количества промежуточных термообработок в диапазоне  $n_{TT} = 1-4$  (схемы 5, 8, 7, 9) за счет вызванных ими структурно-фазовых изменений в сплаве предел прочности возрастает с 836 до 960 МПа, а относительное удлинение снижается с 3.2 до 1.8% (рисунок).

Влияние величины деформации между термообработками в интервале  $e = 1.38$  (сх. 8)–2.77 (сх. 6) проявляется в том, что для образцов проволоки, полученной по схеме с величиной деформации между двумя термообработками  $e = 2.77$ , характерна более высокая прочность, составляющая 980 против 900 МПа.

Исследование влияния величины заключительной деформации волочением при одной промежуточной термообработке (схемы 2, 3, 5) показало, что интен-





**Рис.** Зависимость прочности биметаллической проволоки  $\sigma_b$  на основе сплава 60Т от количества промежуточных термообработок  $n_{\text{ТТ}}$  и величины заключительной деформации волочением  $e_f$

элементов и повышению при этом уровня микронапряжений. Параметры тонкой структуры составляют:  $D_{\text{CSR}} = 48 \text{ nm}$ ,  $\Delta a/a = 1.91 \cdot 10^{-3}$ ; механические свойства:  $\sigma_b = 950 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 2.9\%$ . Для сравнения, у образцов, полученных по сх. 1 (без промежуточных термообработок), аналогичные характеристики составляют:  $D_{\text{CSR}} = 58 \text{ nm}$ ,  $\Delta a/a = 1.72 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma_b = 836 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 3.2\%$ .

На основании корреляционных зависимостей плотности критического тока от прочности, установленных в работе [3], можно предположить, что образцы с высокой прочностью характеризуются и высокой токонесущей способностью, а схемы их изготовления представляют особый интерес с точки зрения оптимизации технологии получения сверхпроводника. Оптимизация деформационно-термической обработки на заключительном этапе изготовления сверхпроводящей проволоки повышает эффективность наноструктурирования с формированием более совершенной нанокристаллической структуры матричного  $\beta$ -раствора и выделений  $\alpha$ -Ti в сплаве.

Направление исследований имеет большое практическое значение: позволяет реализовать термообработку на гибких, легко сворачивающихся в бухту заготовках без создания специального оборудования для термического воздействия. Исследования требуют продолжения в плане системного изучения транспортных свойств, что позволит разработать научные основы технологии, обеспечивающей повышенный уровень сверхпроводящих свойств сплава.

### Выводы

1. Установлены закономерности влияния на заключительной стадии комбинированной (с применением РКМУП) обработки количества промежуточных термообработок, величины деформации между ними и величины за-

сивность упрочнения повышается при достижении степени заключительной деформации  $e > 4.15$  (рисунок).

Максимальные (1000–1020 МПа) значения предела прочности зафиксированы при реализации схем 10 и 11 (с тремя промежуточными термообработками при величине деформации  $e = 2.77$  и  $e = 1.38$  между ними).

Рентгеноструктурные исследования образцов диаметром 0.30 mm, полученных по сх. 4, показали, что применение даже двух промежуточных термообработок приводит к увеличению объемного содержания  $\alpha$ -фазы до 8.5% за счет активизации  $\beta$ -матричного распада, к более значительному измельчению структурных

ключительной деформации волочением на механические свойства биметаллической сверхпроводящей проволоки на основе сплава NbTi.

2. Особый интерес представляют технологические схемы получения образцов с повышенной (950–1020 МПа) прочностью, отражающей существенные изменения в структурном состоянии сплава.

1. В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканюк, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 905 (2005).
2. В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, ФТВД **16**, № 2, 43 (2006).
3. Л.Ф. Сенникова, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, Донецк (1995).

*N.I. Matrosov, L.F. Sennikova, E.A. Medvedskaya, E.A. Pavlovskaya, V.V. Chishko*

## DEFORMATION AND THERMAL TREATMENT OF WIRE BASED ON NbTi ALLOY

Influence of the quantity of intermediate treatments (up to four), value of intermediate deformation ( $\epsilon = 1.38\text{--}2.77$ ) and value of final deformation by drawing ( $\epsilon = 1.38\text{--}5.54$ ) on mechanical properties of bimetallic wire made of NbTi based alloy has been investigated at the final stage of combined (using the equal-channel multiple angle pressing (ECMAP)) treatment.

**Fig.** Dependence of the strength  $\sigma_b$  of 60T alloy-based bimetallic wire on the quantity of intermediate thermal treatments  $n_{TT}$  and value of final deformation  $\epsilon_f$  by drawing

PACS: 66.30.-h, 81.05.Rm

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Я.В. Шажко, Н.И. Волошина

## СКЕЙЛИНГОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА

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

Статья поступила в редакцию 18 июля 2007 года

*Рассмотрены экспериментальные кривые десорбции метана и воды из углей, полученные при трех значениях температуры, а также из образцов, подвергнутых электромагнитному воздействию. Показано, что массоперенос в пористой структуре адсорбента соответствует субдиффузионному режиму и может быть описан в рамках теории переноса частиц по фрактальной пористой среде. На основе предлагаемого подхода вычислена энергия активации диффузии метана для углей различной стадии метаморфизма.*

### Введение

Одним из сорбентов, получивших широкое применение в различных областях промышленности, является каменный уголь. Его способность сорбировать достаточно большое количество газов и жидкостей обусловлена сложной макромолекулярной системой угольного вещества и развитой структурой порового пространства. Поэтому ископаемые угли можно отнести к насыщенным полимерным растворам, где в качестве растворителя в процессе стадий метаморфизма выступала водометановая среда. При определенном режиме температур и давлений образовалась поровая система, в которой концентрировался метан и другие газовые составляющие. Частично молекулы метана внедрялись в молекулярную структуру полимерных цепей, образуя слабые водородные связи. Сложная надмолекулярная структура определяет энергию связи молекул метана с ароматической и алифатической составляющими угольного вещества и кинетику эмиссии флюидов из образцов угля в лабораторных экспериментах и в условиях существования угольных пластов.

Энергия активации является важным параметром термоактивационного процесса массопереноса. Именно эта величина присутствует в уравнении Аррениуса для коэффициента диффузии [1]:

$$D = D_0 \exp(-E / k_B T). \quad (1)$$

Здесь  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, который является энтропийным сомножителем при рассмотрении диффузии,  $D_0 \sim \exp(\Delta S/k_B T)$ ;  $E$  – энергия активации диффузионного процесса;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Согласно теории скачков, развитой в физике твердого тела для диффузии раствора внедрения в металлах, энергия активации  $E$  определяется как разность максимальной и минимальной энергий, от которой зависит изменение потенциала взаимодействия атомов, расположенных в узлах решетки кристалла [2]. Тогда  $E = U_{\max} - U_{\min}$ . Таким образом, энергия активации является параметром теории. Аналогичный подход имеется и при рассмотрении скорости химических реакций [3], где константа  $\kappa$  определяется равенством

$$\kappa = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Согласно термодинамическому рассмотрению с учетом изменения энтропии системы метан–уголь в процессе диффузии или адсорбции необходимо поставить в соответствие энергии активации  $E$  изменение энтальпии  $\Delta H$  из равенства для изменения потенциала Гибса  $G$ :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Кинетика выделения метана из угольного вещества обусловлена тремя физическими процессами: диффузией, адсорбцией и фильтрацией [4]. Фильтрация газа происходит по открытым каналам и трещинам и определяется достаточно малым временным масштабом. Практически во всех лабораторных экспериментах, исследующих кинетику выделения метана из угольных фракций размером от 0.2 до 5 mm, реально наблюдают процесс диффузии, который имеет константу времени от десятков минут до нескольких суток в зависимости от марки угля, пористости и температурного режима. При этом вычисляют эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$ , учитывающий изменение со временем вклада основных составляющих механизмов. На конечной стадии кинетической кривой выхода метана вклад фильтрации минимален. Поэтому уравнение Аррениуса (1) выполняется с большей точностью.

Диффузионные параметры – коэффициент  $D_0$  и энергия активации  $E$  взаимосвязаны. Необходимы методы их совместного определения. Различные подходы к этой проблеме рассмотрены в [5]. Традиционным является подход, описывающий процесс кинетики выхода метана из угля в виде зависимости, которую можно аппроксимировать одной или суммой нескольких экспонент, показатели которых рассматривают в качестве коэффициентов диффузии, десорбции и т.д. [6]. При этом предполагают, что тангенс угла наклона в каждой точке кинетической кривой  $b(t)$  определяет эффективный коэффициент диффузии, зависящий от времени:  $b(t) = dN(t)/dt$  (где  $N(t)$  – количество молекул газа, вышедшего из фракции угля к моменту  $t$ ). Такой подход находится в соответствии с общим решением уравнения диффузии для однородной изотропной среды [2].

Однако для пористых, неоднородных сред, к которым можно отнести ископаемые угли, описание процесса выхода метана осуществляется согласно другим уравнениям. Например, представление угля в виде системы открытых и закрытых пор позволило аппроксимировать кинетику метана в закрытую емкость зависимостью  $N(t) \sim t^{1/2}$  при  $t \rightarrow \infty$  [4]. Такая же зависимость получена для начальной стадии при  $t \rightarrow 0$ .

Следующим усовершенствованием теории массопереноса в пористых средах нужно считать рассмотрение этого процесса в пористых средах со скейлинговым или фрактальным распределением пор по размерам. Учет фрактальности среды предполагает отклонение процесса диффузии от обычного броуновского движения частиц в однородной среде [7]. При аномальной диффузии показатель степени  $\mu$  в выражении для коэффициента диффузии отличен от единицы:  $D = \langle \xi^2 \rangle / 2t^\mu$ , где числитель содержит выражение для среднеквадратического смещения частицы за время  $t$ . В этом случае необходимо описывать процесс массопереноса с помощью дробного уравнения переноса для плотности вероятности распределения  $\psi(r, t)$  скачков частиц в процессах переноса [7]:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (\psi), \quad (3)$$

где  $\alpha, \beta$  – дробные производные соответственно по времени и пространственной переменной.

Асимптотическое поведение решения такого уравнения при  $t \rightarrow \infty$  позволяет сделать определенные заключения относительно структурных особенностей фрактальной среды, в которой рассматривается перенос [8]. Поэтому одной из целей настоящей статьи является анализ кривых десорбции метана и воды, полученных с помощью влагомера.

Энергия связи метана с угольным веществом изменяется в значительных (5–50 kJ/mol) пределах в зависимости от марки угля и фазового состояния метана [5,9,12], что охватывает интервал энергий, известных для физического взаимодействия, определяемого потенциалом Леннарда–Джонса, и для слабых водородных связей [10]. Наибольшую энергию связи имеет метан, находящийся в твердом растворе. Согласно [11] для углей марки Ж она равна 0.34 eV (33.1 kJ/mol). В соответствии с вышеизложенным энергия активации выхода метана из фракций различного размера варьируется в широком интервале. Так, согласно лабораторным экспериментам по десорбции метана на начальных стадиях кинетической кривой она не превышает 5 kJ/mol, в то время как на конечном этапе процесса для невыбросоопасных угольных пластов может достигать 50 kJ/mol [5].

### Методика эксперимента

Измерения потери массы образцами углей в результате выхода метана и воды проводили с помощью влагомера ADS200, позволяющего регистриро-

вать массу образцов с точностью 0.01% через заданный интервал времени. Использовали режим, в котором на компьютере записывали относительную влажность  $\Delta m = (m_0 - m(t)) / m_0$ , где  $m_0$  – начальная масса образца. Фракцию угля размером 3–4 мм предварительно высушивали при температуре 363 К на этом же влагомере в течение 3.5 h с регистрацией потери массы по той же методике. Затем уголь насыщали метаном в камере высокого давления и выдерживали в течение 7–10 d при давлении около 10 МПа. Кривые десорбции метана получены при температурах 323, 343 и 363 К.

При обработке данных с помощью метода наименьших квадратов кривую десорбции аппроксимировали двумя зависимостями:

экспоненциальной

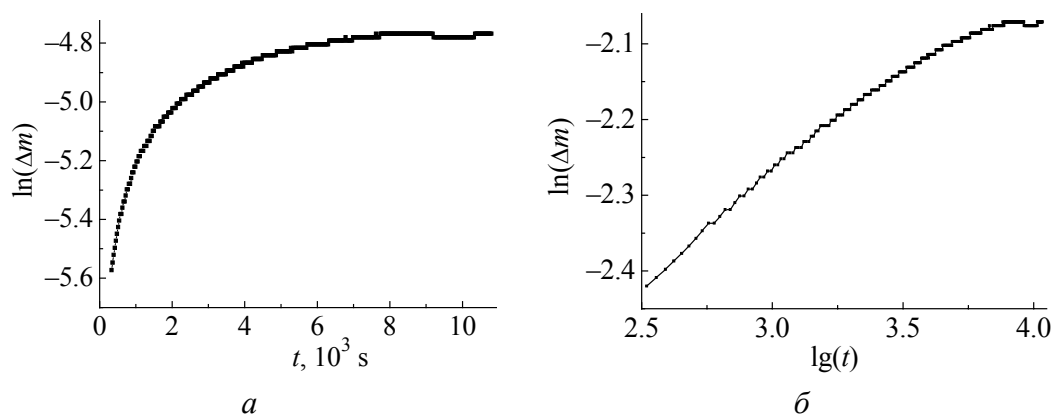
$$\Delta m = \exp(-a_1 t) \quad (4)$$

и степенной

$$\Delta m = t^{-b_1}. \quad (5)$$

Первая зависимость дает возможность вычислить эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$ , который связан с коэффициентом  $a_1$  и радиусом  $R$  фракции образцов угля выражением  $D_{\text{eff}} = a_1 R^2$ . Поскольку наклон кривой, построенной в полулогарифмических координатах, изменяется со временем, величина  $a_1$  дает представление об изменении коэффициента диффузии в процессе выхода метана или воды из угля. Вид кривой десорбции в представлении (4) показан на рис. 1, а. В приближении модели (4) коэффициент  $a_1 = 1.624 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  на конечной стадии процесса сушки.

Из кинетической кривой, построенной в двойных логарифмических координатах (рис. 1, б), видно, что ее значительную часть можно аппроксимировать линейной зависимостью с коэффициентом  $b_1$ . Наклон графика в приближении модели (5) на начальной стадии  $b_1 = 0.298$ ; на стадии, близкой к завершению процесса сушки,  $b_1 = 0.122$ .



**Рис. 1.** Кривая десорбции воды из угля КЖ при  $T = 363 \text{ K}$ : а –  $\ln(\Delta m)$  от  $t$ , б –  $\lg(\Delta m)$  от  $\lg(t)$  (время измерялось в секундах)

Подобные зависимости получены для изменения массы фракций угля в процессе десорбции метана при температурах 323, 343 К. Одновременно с измерениями с помощью влагомера в лабораторной установке регистрировали процесс выхода метана в закрытую емкость при комнатной температуре. Методика этой части эксперимента и метод вычисления количества молекул метана, потерянных фракцией угля массой от 4 до 7 g, содержится в [13].

Для определения энергии активации диффузии метана необходимо вычислять наклон кривой для экспоненциальной зависимости в полулогарифмических координатах на конечной стадии кинетической кривой. Появляется неопределенность в выборе участка кривой, поскольку ее производная быстро меняется со временем. Нами предложен метод, позволяющий выбрать такой участок на каждой кривой, полученной для данной температуры и для одной и той же фракции угля, чтобы согласовать коэффициенты диффузии, необходимые для вычисления энергии активации. Тогда логарифм коэффициента диффузии должен линейно зависеть от аргумента  $1/T$  согласно (1). Поэтому метод наименьших квадратов позволяет найти тангенс угла наклона линейной зависимости:  $\ln(D_{\text{eff}}) = c_0 - c_1/T$ , где  $c_1 = E/k_B$ . Этот метод определения энергии активации является стандартным в физических исследованиях термоактивированных процессов, предполагающих выполнение формулы Аррениуса (1).

При выборе участка кривой десорбции, по которому необходимо находить коэффициент диффузии, предлагается построить кинетическую кривую сначала в двойных логарифмических координатах, затем выделить участок, предшествующий завершающей стадии выхода метана из образцов угля. Эта стадия характеризуется изменением наклона кривой, вызванным снижением потока метана из поровой структуры и включением процесса подкачки влаги из воздуха при длительных измерениях с помощью влагомера. Аналогичной процедуре подвергаются кинетические кривые для метана при трех температурах. Полученные таким образом коэффициенты  $a_1$ , характеризующие коэффициент диффузии, и соответствующие им коэффициенты  $b_1$  (скорость диффузии) представлены в табл. 1, 2 для углей различной стадии метаморфизма.

Таблица 1

Параметры диффузии углей различных марок

Марки угля $T, K$	Д		К		А	
	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$
303	$4.758 \cdot 10^{-5}$	0.269	—	—	—	—
323	$5.342 \cdot 10^{-5}$	0.978	$7.414 \cdot 10^{-6}$	0.098	$1.647 \cdot 10^{-5}$	0.263
343	$1.177 \cdot 10^{-4}$	0.044	$2.077 \cdot 10^{-5}$	0.037	$3.165 \cdot 10^{-5}$	0.256
363	—	—	$2.247 \cdot 10^{-5}$	0.051	$4.255 \cdot 10^{-5}$	0.157
$E, kJ/mol$	19.1		27.4		23.3	

Таблица 2

Параметры диффузии углей марки КЖ различной степени выбросоопасности

Характеристики угля $T, K$	Невыбросоопасный		Выбросоопасный	
	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$
323	$5.108 \cdot 10^{-6}$	0.048	$1.579 \cdot 10^{-5}$	0.152
343	$1.040 \cdot 10^{-5}$	0.087	$1.434 \cdot 10^{-5}$	0.102
363	$1.187 \cdot 10^{-5}$	0.042	$3.158 \cdot 10^{-5}$	0.049
$E, kJ/mol$	20.8		17.4	

### Обсуждение

Полученные значения энергии активации выхода метана из образцов ископаемых углей различной стадии метаморфизма достаточно хорошо совпадают с известными результатами различных исследователей [9,12]. Данные, приведенные в табл. 1, 2, относятся к конечной стадии выхода метана из образцов. Поэтому можно считать, что значения коэффициентов  $a_1$  соответствуют коэффициентам диффузии молекул метана, имеющим наиболее высокие значения энергии связи с угольным веществом, что отвечает случаю проникновения метана в поры малого размера (порядка размеров молекул) при насыщении образцов в камере высокого давления. Эти коэффициенты диффузии можно рассматривать как эффективные коэффициенты твердотельной диффузии в рамках модели закрытых пор [4], из которых метан поступает в систему открытых транспортных каналов, связанных с поверхностью образцов. С учетом размеров фракций угля, используемых в экспериментах ( $d = 3-4 \text{ mm}$ ), все коэффициенты  $D_{\text{eff}}$  находятся в пределах ( $6.2 \cdot 10^{-11} < D_{\text{eff}} < 1.4 \cdot 10^{-9}$ )  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Наименьшее значение получено при  $T = 323 \text{ K}$  для угля марки КЖ (табл. 2), наибольшее – соответствует марке Д и  $T = 343 \text{ K}$  (табл. 1). Заметим, что в зависимости от пористости углей и относительной доли закрытых и открытых пор коэффициент твердотельной диффузии  $D$  может быть на 1–2 порядка меньше, чем  $D_{\text{eff}}$  согласно выражению для  $D$  [14]. Действительно,

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 - \gamma + \gamma/v}, \quad (6)$$

где  $\gamma$  – пористость угля,  $v$  – растворимость метана в угле.

Между энергией активации и  $D_{\text{eff}}$  наблюдается обратная зависимость, что в наших измерениях хорошо демонстрируют данные для угля марок КЖ-1200 (невыбросоопасный пласт) и КЖ (выбросоопасный пласт). Меньшие значения энергии активации и энергии связи метана с угольным веществом определяют более высокие значения коэффициентов и скорости диффузии, выражаемые через коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$  (табл. 2). Определим из (1) энтропийный сомножитель и изменение энтропии для этих двух случаев ( $T = 323 \text{ K}$ ). Подстановка известных из табл. 2 величин  $a_1$  и  $E$  в равенство  $D_0 = \exp(\Delta S/R)$  (где  $R = 8.31 \text{ J/mol}$  – газовая постоянная) дает значения



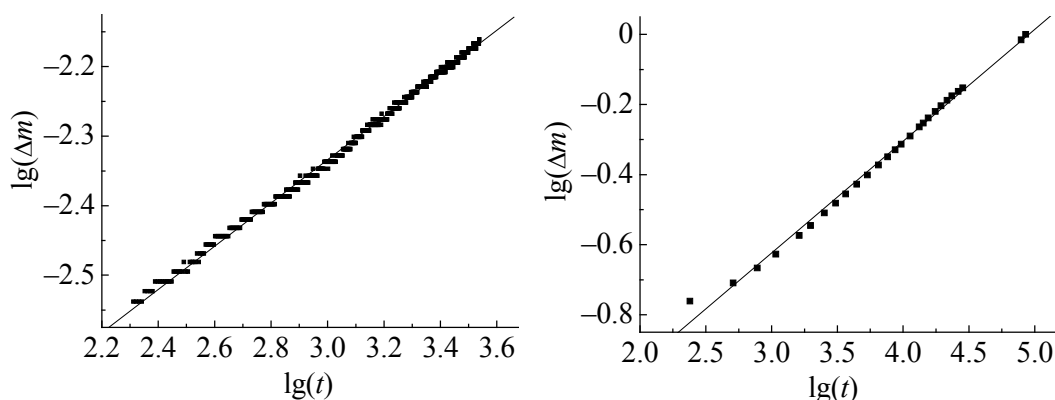
$\Delta S = 1.18 \cdot 10^{-2}$  и  $1.03 \cdot 10^{-2}$  для невыбросоопасного и выбросоопасного пластов соответственно. Если сравнить энтропийные слагаемые с энергией активации, то получим для отношений  $\Delta S/T/E$  значения 0.069 и 0.085 для тех же вариантов пластов. На основании этих значений можно сделать вывод: структура угля выбросоопасного пласта такова, что при истечении метана из него высвобождается больше энергии, чем в случае невыбросоопасного пласта. Этот избыток энергии может быть источником инициирования газодинамического явления в угольном пласте.

Следующее рассмотрение результатов экспериментов по десорбции метана и воды с помощью влагомера и лабораторной установки позволяет сделать выводы о законе изменения массы образцов, а значит, и о количестве вышедших из угля метана и воды. Кинетические кривые в виде зависимости (5) можно связать с представлениями о блуждании частицы на фрактале, а также ее фрактальном блуждании [7,8]. В первом подходе асимптотическое решение уравнения (3) при  $t \rightarrow \infty$  имеет вид  $\psi \sim t^{-\alpha/2\beta}$ . В случае фрактального блуждания частицы реализуется более быстрый режим  $\psi \sim t^{-\alpha/\beta}$ . Тогда при блуждании на фрактале величина  $H$  в показателе степени  $\mu = 2H$  в выражении для коэффициента диффузии будет находиться в интервале  $(0, 1/2)$ . При фрактальном блуждании возможно ускорение переноса частиц ( $H > 1/2$ ). В обоих случаях, исследуя зависимость эмиссии метана по изменению массы образца, давления или количества молекул в закрытой емкости, можно сделать вывод об отклонении диффузии от фиковской, для которой  $H = 1/2$ .

Проведем анализ некоторых кривых, полученных в наших экспериментах. Данные для показателя  $b_1$ , представленные в табл. 1, 2, свидетельствуют о существенно отличном характере диффузии метана из образцов различных марок ископаемых углей. Уменьшение величины  $b_1$  на конечной стадии выхода метана при повышении температуры указывает на увеличение отклонения перемещения молекул от изотропного распределения. При этом процесс выхода метана все более приближается к режиму десорбции молекул с поверхности пористой структуры адсорбента, что соответствует решению диффузионно-фильтрационной задачи выхода метана из пористого твердого тела, приведенному в [14].

Для угля марки Ж одновременно с исследованием процесса эмиссии метана при помощи влагомера проводились эксперименты по воздействию электромагнитного поля радиочастотного диапазона с целью ускорения выхода метана из образцов [13]. На рис. 2 показана кривая десорбции метана, полученная на влагомере. Коэффициент  $b = 0.31$  не превосходит значение 0.5, которое реализуется при фиковской диффузии.

Скорость эмиссии метана в закрытую емкость (рис. 3) при частоте электромагнитного воздействия  $f = 10$  МГц несколько превышает значение, полученное для кривой десорбции на влагомере. Здесь средний коэффициент наклона линейного уравнения связи  $b_1 = 0.319$ , а на конечной стадии воздействия  $b_1 = 0.329$ .



**Рис. 2.** Кривая потери массы образца угля Ж на влагомере при температуре 323 К (начальная фаза)

**Рис. 3.** Кривая десорбции метана из угля марки Ж для опытного образца в лабораторной установке при частоте электромагнитного воздействия  $f = 10$  МГц

Эффект электромагнитного воздействия при изменении частоты генератора с 10 на 30 МГц для другого варианта привел к изменению скорости эмиссии метана и увеличению количества метана, вышедшего из образцов. Для угля Ж при воздействии на частоте 30 МГц наклон прямой на графике в двойных логарифмических координатах на всем отрезке времени составил  $b_1 = 0.234$ , на конечной стадии воздействия  $b_1 = 0.21$ . Полный эффект воздействия, вычисленный по количеству вышедшего метана, нормированного на единицу массы угля, составил 5.9%. При увеличении выходного напряжения генератора с 1 до 10 В для той же фракции среднее значение коэффициента наклона линейного уравнения связи  $b_1 = 0.319$ , как это показано выше. Для контрольного образца скорость выхода метана на всем отрезке времени  $b_1 = 0.294$ . Эффект воздействия электромагнитных колебаний составил в расчете на единицу массы угля 11.4%.

### Заключение

Полученные экспериментальные данные по эмиссии метана из такого природного сорбента, каковым является ископаемый уголь, показывают обоснованность представления кинетических кривых изменения массы метанонасыщенных образцов в виде скейлинговой зависимости с аргументом времени. Поскольку показатель этой зависимости  $b_1 < 0.5$ , можно считать, что при теоретическом рассмотрении процесса массопереноса газа в угольном веществе следует воспользоваться уравнением, позволяющим описать массоперенос в режиме субдиффузии. При таком режиме для функции распределения  $\psi$  и, следовательно, для количества частиц, покинувших замкнутый объем, реализуется зависимость в виде  $\psi \sim t^{-\alpha/2\beta}$ , соответствующая блужданию частиц по фрактальному множеству [15,16].

Использование скейлингового представления кинетической кривой позволяет выделить стадии процесса десорбции метана и воды при различных

температурах и повысить надежность определения энергии активации диффузии из пористого адсорбента для конечных стадий этого процесса.

1. Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, ФТВД **9**, № 1, 91 (1999).
2. Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
3. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, Высшая школа, Москва (1967).
4. A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko, Fuel **79**, 939 (2000).
5. Г.П. Стариков, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина, З.Г. Пастернак, ФТВД **13**, № 4, 107 (2003).
6. А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина, Физико-технические проблемы горного производства **8**, 9 (2005).
7. Л.М. Зеленый, А.В. Милованов, УФН **174**, 809 (2004).
8. В.В. Учайкин, В.В. Саенко, ЖТФ **71**, № 2, 8 (2001).
9. И.Л. Эттингер, И.Б. Ковалева, ДАН СССР **244**, 659 (1979).
10. А.А. Кричко, С.Г. Гагарин, Г.Б. Скрипченко, Структура и свойства углей в ряду метаморфизма, Наукова думка, Киев (1985).
11. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Э.П. Фельдман, Горный информационно-аналитический бюллетень № 7, 206 (2000).
12. С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов, Геотехническая механика **67**, 179 (2006).
13. А.Д. Алексеев, А.К. Кириллов, А.Г. Мнухин, А.М. Брюханов, Физико-технические проблемы горного производства **9**, 5 (2006).
14. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).
15. В.Н. Белоненко, О.Ю. Динариев, А.Б. Мосолов, ЖТФ **56**, 803 (1986).
16. Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, Высокомолекулярные соединения **45**, 1197 (2003).

T.A. Vasylenko, A.K. Kirillov, Ya.V. Shazhko, N.I. Voloshina

## SCALING PRESENTATION OF THE PROCESS OF METHANE DESORPTION FROM NATURAL SORBENT

Curves for methane and water desorption from coals obtained experimentally for three values of temperature have been considered together with desorption from samples treated by electromagnetic field. The mass transfer in porous adsorbent structure is shown to correspond to subdiffusion conditions, it can be described within the theory of particle transfer by a fractal porous medium. The approach has been used to calculate the energy of methane diffusion activation for coals of different metamorphism stages.

**Fig. 1.** Curve for water desorption from КЖ-rank coal for  $T = 363$  K:  $a - \ln(\Delta m)$  of  $t$ ,  $b - \lg(\Delta m)$  of  $\lg(t)$  (the time was measured in seconds)

**Fig. 2.** Curve for coal (rank Ж) mass loss at moisture meter at a temperature of 323 K (initial phase)

**Fig. 3.** Curve for methane desorption from Ж-rank coal for sample tested at a laboratory plant with frequency of electromagnetic action  $f = 10$  MHz

PASC: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

НПП «Станко Маш»

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

E-mail: [stankomash2004@ukr.net](mailto:stankomash2004@ukr.net)

Статья поступила в редакцию 22 марта 2007 года

*Исследованы литейные алюминиевые сплавы, отличающиеся повышенной хрупкостью. Показано, что деформация гидропрессованием в сочетании с термообработкой повышает их прочностные и пластические характеристики.*

### Введение

Технические алюминиевые сплавы подразделяются на две группы: применяемые в деформированном виде (прессованном, катаном, кованом) и в литом. Литейные сплавы не должны содержать много эвтектики, которая ухудшает механические и некоторые технологические свойства. Все они могут упрочняться в результате термической обработки, однако степень упрочнения при этом незначительна [1,2].

Для обеспечения долговечности и надежности насосов высокого давления к их деталям и гидромоторам, изготовленным из литейных алюминиевых сплавов, предъявляются требования повышенной прочности и пластичности. В условиях серийного производства корпуса, отлитые в кокиль из этих сплавов, подвергаются термообработке, которая практически не повышает их эксплуатационные характеристики. Легирующие элементы, упрочняющие алюминий с образованием твердых растворов и хрупких выделений, понижают способность к деформированию при обработке давлением.

Как известно, гидропрессование в определенном сочетании с термообработкой повышает прочностные и пластические характеристики материала. Благоприятная схема напряженно-деформированного состояния, реализуемая при гидропрессовании, позволяет не только деформировать такие малопластичные материалы, как литейные алюминиевые сплавы, но и повышать их эксплуатационные свойства [3].

Целью данной работы было изучение влияния холодного гидропрессования на прочностные и пластические характеристики литейных алюминиевых сплавов.

### Методика эксперимента

Для изготовления корпусных деталей насосов и гидромоторов высокого давления применяются литейные алюминиевые сплавы АЛ9, АК7МЗЦ2Мг и АМО7-3.

В условиях серийного производства корпуса, отлитые в кокиль из сплава АЛ9, подвергают термообработке: закалке при температуре 535°C с выдержкой в течение 4 h, охлаждением в воде при температуре 60–80°C и последующим старением при 150°C, 2 h. В результате такой обработки сплав имеет предел прочности на разрыв  $\sigma_b = 210$  МПа, относительное удлинение  $\delta = 2\%$ , твердость 60 НВ.

Сплав АК7МЗЦ2Мг также отливают в кокиль и термообработывают – отжигают при 170°C в течение 7 h. При этом  $\sigma_b = 200$  МПа,  $\delta \geq 0.5\%$ , твердость 90–110 НВ.

Из алюминиевого антифрикционного сплава АМО-7-3 изготавливают подшипники скольжения шестеренчатых насосов. Сплав, отлитый в кокиль, имеет невысокую твердость 75–115 НВ, временное сопротивление разрыву  $\sigma_b = 170$  МПа.

Гидропрессование образцов проводили на прессе усилием 100 tf в контейнере с диаметром рабочей камеры 21 mm через матрицу диаметром 12.5 mm со степенями деформации от 10 до 60% (через каждые 10%). Перед гидропрессованием образцы фосфатировали в следующем растворе: ортофосфорная кислота – 330 ml/l, фтористый натрий – 3 g/l, двуххромовокислый калий (хромпик) – 34 g/l, рабочая температура – 55°C, время выдержки – 35 min. После фосфатирования заготовки погружали на 5–10 s в 0.1%-ный раствор хромового ангидрида при температуре 18–20°C, высушивали теплым воздухом до образования фосфатной пленки-покрытия коричневого цвета толщиной 20–30  $\mu\text{m}$ . В качестве смазки применяли раствор:  $\text{MoS}_2$  – 25 g, клей БФ2 – 75 g, ацетон – 0.5 l. Для сравнения эффективности покрытий и смазок на алюминиевых сплавах гидропрессование со степенью деформации 50% осуществляли без фосфата и смазки. Давление в контейнере при этом не колебалось, задиры и налипания не наблюдались, процесс гидропрессования был устойчив и составлял 0.54 МПа, как и в случае для гидропрессования заготовок с фосфатом и покрытиями. Давление в контейнере повышали монотонно от 0.18 до 0.63 МПа и определяли по формуле  $P = \frac{P_{\text{man}} d_{\text{cyl}}^2}{d_{\text{cont}}^2}$ , где

$P_{\text{man}}$  – показания манометра, МПа;  $d_{\text{cyl}}$ ,  $d_{\text{cont}}$  – диаметры соответственно цилиндра пресса и контейнера, см.

С целью изучения влияния гидропрессования на свойства сплава АЛ9 было предложено три варианта технологических приемов обработки образцов:

- I – литое состояние + деформация + закалка,
- II – литое состояние + деформация + закалка + старение,
- III – литое состояние + закалка + деформация + старение.

Для определения влияния режимов гидропрессования в различном сочетании с термообработкой на свойства сплавов проводили испытания образцов на растяжение по стандартным методикам. Изготавливали круглые пропорциональные короткие образцы диаметром  $d_0 = 6$  mm и с расчетной длиной  $5d_0$ .

Кроме того, исследовали микроструктуру на металлографическом микроскопе и определяли изменение твердости на твердомере по Бринеллю (диаметр шарика 10 mm, нагрузка 1 tf).

### **Влияние гидропрессования на структуру и свойства алюминиевых сплавов**

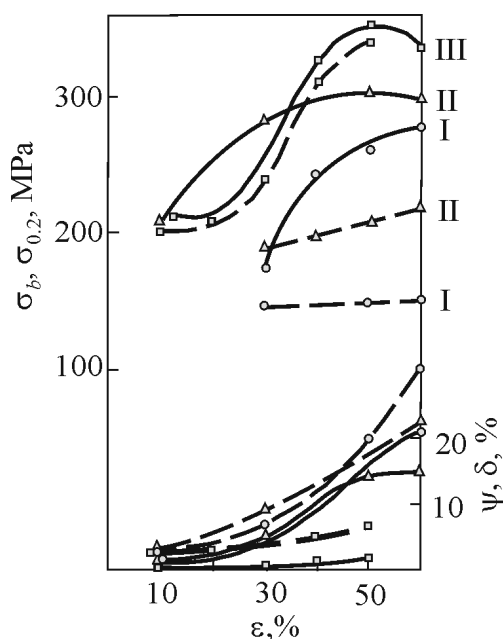
Сплав АЛ9 (силумин) относится к числу доэвтектических алюминиевых сплавов. Структура его представляет собой первичные кристаллы  $\alpha$  и эвтектику ( $\alpha + \text{Si}$ ). Кремний имеет переменную растворимость в алюминии, которая возрастает от 0.1% при комнатной температуре до 1.65% при эвтектической ( $577^\circ\text{C}$ ). Нагревом сплава до температуры, близкой к эвтектической, и быстрым охлаждением можно получить пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, который при последующем старении распадается с выделением дисперсных частиц кремния, имеющих вид иголок, пластин или сфероидов. При этом упрочняющий эффект незначителен [4]. Таким образом, двойные силумины относятся к числу термически неупрочняемых, обладающих невысокими прочностными характеристиками.

Закалка образцов из АЛ9 при температуре  $535 \pm 10^\circ\text{C}$  и времени выдержки 4 h с охлаждением в воде при температуре  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  имеет твердость 70.6 НВ. Старение при температуре  $150 \pm 10^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 h и охлаждение на воздухе повышают твердость до 78.3 НВ, а твердость литого состояния составляет 60.9 НВ.

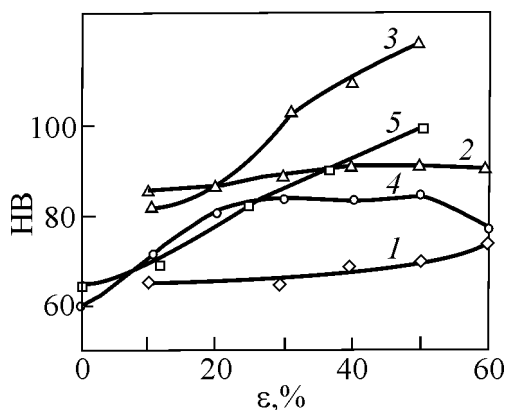
Таким образом, твердость термообработанного силумина как при закалке, так и при старении повышается незначительно, поэтому на практике этот сплав часто только закалывают.

Взросшие эксплуатационные параметры деталей гидросистем требуют повышения прочности алюминиевых сплавов. Поэтому гидропрессование алюминиевых сплавов типа силуминов может оказаться эффективным методом повышения прочностных характеристик, обеспечивающих измельчение структурных хрупких составляющих [5].

Результаты испытания образцов на растяжение из АЛ9 приведены на рис. 1. Как видно, изменение прочностных и пластических характеристик происходит по-разному. Для I и II вариантов обработки эти изменения аналогичны, только старение несколько увеличивает прочностные характеристики с одновременным уменьшением пластичности. Однако с повышением степени деформации образцов при этих вариантах обработки увеличиваются как прочность, так и пластичность. Прочность возрастает в 1.6 раза, пластичность – почти в 5–6 раз. Технологический III вариант повышает прочность



**Рис. 1.** Зависимости прочностных характеристик  $\sigma_b$  (сплошные кривые) и  $\sigma_{0.2}$  (штриховые), а также пластических  $\delta$  (сплошные) и  $\psi$  (штриховые) алюминиевого сплава АЛ9 от степени деформации  $\varepsilon$  и от варианта обработки:  $\circ$  – I вариант,  $\Delta$  – II,  $\square$  – III



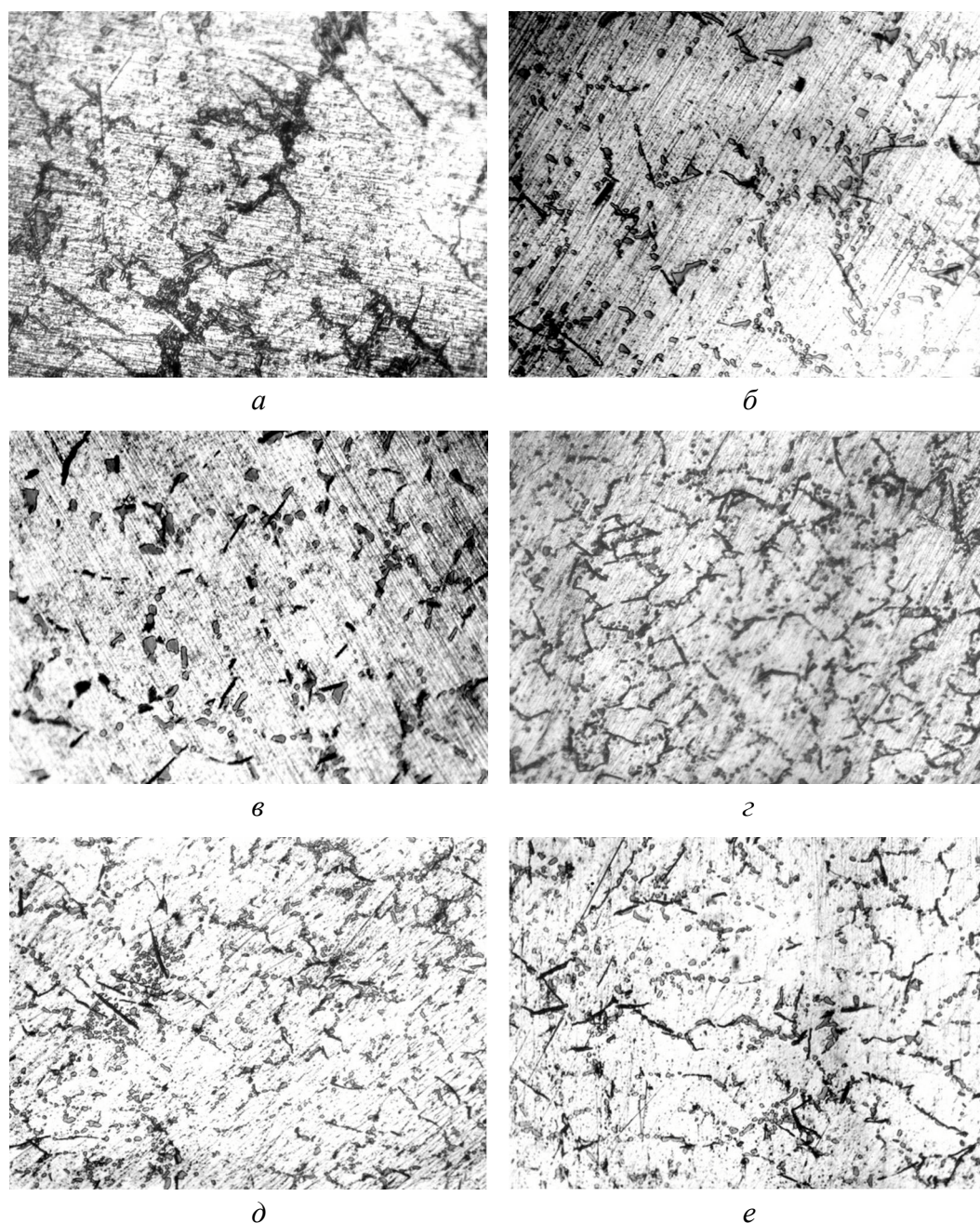
**Рис. 2.** Зависимости твердости от степени деформации для алюминиевых сплавов: 1, 2, 3 – АЛ9, обработанный по технологическим вариантам соответственно I, II, III; 4 – АК7М3Ц2Мг; 5 – АМО-7-3

АЛ9 почти в 2 раза, а пластичность практически не увеличивает по сравнению с I и II вариантами. Изменение твердости для всех вариантов аналогично изменению условного предела текучести (рис. 2).

Изменение прочностных и пластических характеристик существенно взаимосвязано с изменением структурного состояния материала (рис. 3). Изучение структуры силумина показало, что в литом состоянии наблюдается наличие твердого раствора  $\alpha$  и эвтектики ( $\alpha + \text{Si}$ ) темного цвета, образующей каркас в виде пластин и иголок. После термообработки каркас разбивается, меняя свою форму и распределение частиц кремния. Частицы кремния в основном округлой формы распределяются по границам зерен, наблюдаются также частицы в виде иголок и пластин. Деформация вносит существенный вклад в структурные изменения силумина АЛ9. Частицы чистого кремния в виде как сферических, так и иглоподобных выделений измельчаются и равномерно-прерывистой цепочкой выделяются по границам измельченных зерен. По всей видимости, выделение этих дисперсных твердых включений кремния предопределяет повышение прочностных и пластических характеристик сплава.

Гидропрессование сплава АМО-7-3 аналогично, как и предыдущего сплава, позволило повысить прочностные и пластические свойства. Перед гидропрессованием образцы из АМО-7-3 гомогенизировали при температуре 450–470°C в течение 8 h. Гидропрессование проводили по обычной технологии со степенью деформации 30–40%, но скорость истечения металла при этом контролировали в пределах 4–6 mm/s, что позволило повысить прочность в 1.5 и пластичность в 2–3 раза.





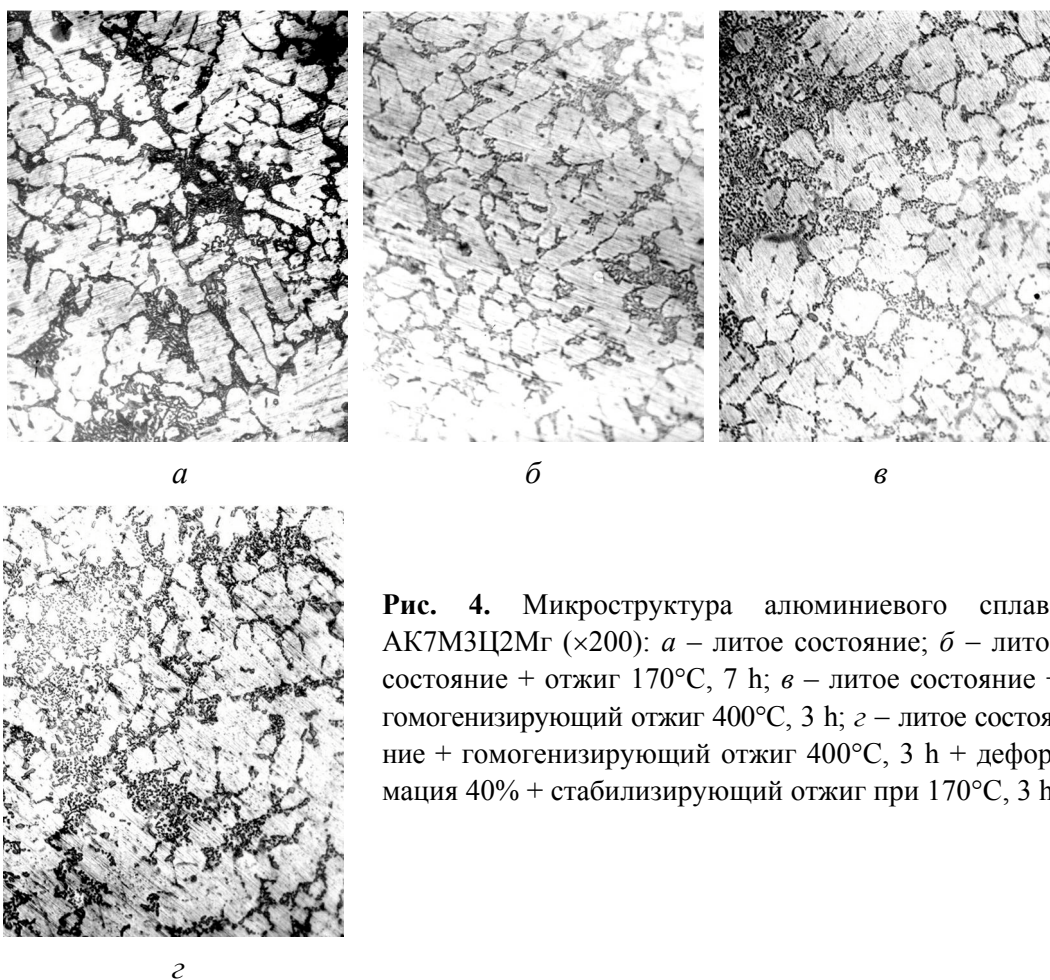
**Рис. 3.** Микроструктура алюминиевого сплава АЛ9 при различных вариантах термообработки и деформации ( $\times 200$ ): *а* – литое состояние, *б* – литое состояние + закалка, *в* – литое состояние + закалка + старение, *г* – литое состояние + деформация 50% + закалка, *д* – литое состояние + деформация 50% + закалка + старение, *е* – литое состояние + закалка + деформация 50% + старение

Для изготовления корпусных деталей шестеренчатых насосов гидромоторов применяется также специальный сплав повышенной прочности АК7М3Ц2Мг. Элементы Cu, Zn, Si, Mg, упрочняющие алюминий за счет образования твердых растворов и мелких выделений, понижают его способность деформироваться при обработке давлением [4]. Поэтому при гидро-

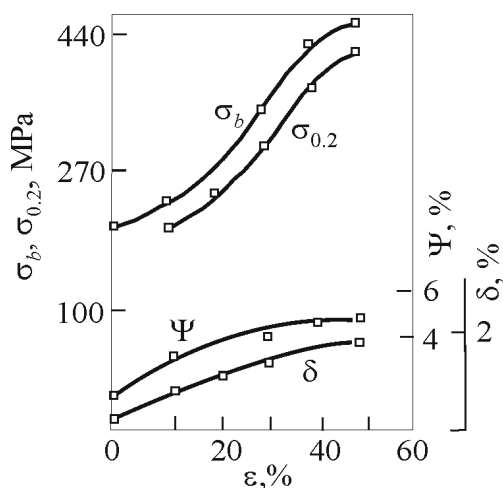


прессовании данного сплава, отличающегося повышенной хрупкостью, практически невозможно было получить качественные прессовки – они не только растрескивались, но и просто рассыпались. В связи с этим предварительно перед гидропрессованием проводили стабилизирующий отжиг при температуре 170°C в течение 7 h с охлаждением на воздухе. Однако это не улучшило способность сплава к деформированию, и при гидропрессовании отожженные образцы также рассыпались.

Как известно, способность таких сплавов к формоизменению улучшается с ростом температуры отжига и достигает максимума в интервале 370–455°C. С учетом этого обстоятельства был применен гомогенизирующий отжиг для сплава АК7МЗЦ2Мг при температуре  $400 \pm 20^\circ\text{C}$  с различной выдержкой (3 и 5 h). Твердость исходного материала составляла 81 НВ, а после отжига понижалась до 61 НВ при выдержке как в течение 3 h, так и 5 h. Поэтому предварительно проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 400°C в течение 3 h. Перед гидропрессованием образцы покрывали смазкой  $\text{MoS}_2$  и омыливали, процесс гидропрессования шел стабильно, образцы получались качественными без трещин и расслоений. После гидропрессования образцы подвергали стабилизирующему отжигу при температуре



**Рис. 4.** Микроструктура алюминиевого сплава АК7МЗЦ2Мг ( $\times 200$ ): *a* – литое состояние; *б* – литое состояние + отжиг 170°C, 7 h; *в* – литое состояние + гомогенизирующий отжиг 400°C, 3 h; *г* – литое состояние + гомогенизирующий отжиг 400°C, 3 h + деформация 40% + стабилизирующий отжиг при 170°C, 3 h



**Рис. 5.** Зависимости прочностных и пластических характеристик сплава АК7МЗЦ2Мг от степени деформации

кам дендритов имеется каркас хрупкой фазы сложного состава, к примеру  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_2Mg_3Zn_3$  и др.

Стабилизирующий отжиг уменьшает в некоторой степени внутридендритную ликвацию, хрупкие фазы растворяются, увеличивая концентрацию твердого раствора. Гомогенизация сплава при  $400^\circ C$  увеличивает однородность материала, дендриты приобретают округлую форму, происходит перераспределение хрупких фаз, по границам дендритов выделяются еще небольшие светлые включения, по всей вероятности, содержащие кремний. Существенное влияние на структуру оказывает деформация. Так, при деформации 40% дендриты измельчаются, приобретают более круглую форму. Участки хрупкой фазы уменьшаются и равномерно обволакивают измельченные дендриты.

Результаты прочностных испытаний сплава АК7МЗЦ2Мг после гидропрессования при различных степенях деформации приведены на рис. 5. С повышением степени деформации прочность сплава монотонно повышается и при  $\varepsilon = 50\%$  увеличивается вдвое. С ростом степени деформации повышаются также и пластические характеристики материала в 3–4 раза. Однако даже при таком повышении прочностных и пластических характеристик этот сплав остается довольно хрупким и с трудом может конкурировать с алюминиевым сплавом АЛ9, который обладает более высокой пластичностью при равнозначной прочности.

#### Оценка динамической прочности при циклическом нагружении упрочненных алюминиевых сплавов

Особое значение для исследуемых алюминиевых сплавов имеет динамическая прочность, т.е. способность материала быть устойчивым к образованию трещин при циклических нагружениях. Обычно для конструкций жела-

$170 \pm 20^\circ C$  в течение 3 h. Исследования изменения твердости показали, что с повышением степени деформации наблюдается упрочнение алюминиевого сплава до деформации 50% (см. рис. 2). При степени деформации 60% заметно разупрочнение, что, по всей видимости, связано с рекристаллизацией этого материала.

Изучение структуры сплава АК7МЗЦ2Мг проводили на всех технологических стадиях. Структура исходного литого материала (рис. 4) представляет собой первичные дендриты твердого раствора, неоднородные по составу и размерам. По границам дендритов имеется каркас хрупкой фазы сложного состава, к примеру

тельные материалы, которые способны упрочняться в процессе циклического деформирования. Склонность металлических материалов при этом к упрочнению или разупрочнению определяется отношением временного сопротивления к условному пределу текучести ( $\sigma_b/\sigma_{0.2}$ ). По литературным данным [6], все материалы с  $\sigma_b/\sigma_{0.2} < 1.2$  при циклическом деформировании разупрочняются, а материалы с  $\sigma_b/\sigma_{0.2} > 1.4$  – упрочняются.

При  $1.2 < \sigma_b/\sigma_{0.2} < 1.4$  может происходить либо упрочнение, либо разупрочнение. Пользуясь этим положением, можно сказать, что в процессе циклического нагружения упрочненные сплавы АК7МЗЦ2Мг и АЛ9, обработанный по технологии III варианта, будут разупрочняться, а сплав АЛ9, обработанный по технологии I и II вариантов, будет упрочняться (таблица).

Таблица

**Характеристики упрочнения и разупрочнения  
в процессе циклического нагружения цветных алюминиевых сплавов**

Сплав	Вариант обработки	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_b/\sigma_{0.2}$
АЛ9	I	276	140	1.97
	II	306	203	1.5
	III	349	336	1.04
АК7МЗЦ2Мг		312	287	1.08

Анализируя приведенные расчеты, можно утверждать, что сплав АЛ9, обработанный по II варианту, наиболее полно отвечает требованиям, предъявляемым к корпусным деталям, работающим при циклических нагружениях.

**Выводы**

1. Литейные алюминиевые сплавы могут успешно подвергаться гидропрессованию со степенью деформации до 50% благодаря схеме напряженно-деформированного состояния.
2. Деформация гидропрессованием позволяет существенно изменять структурное состояние исследуемых сплавов, повышать их прочность в 1.7–2 раза и пластичность в 3–5 раз.
3. Деформация гидропрессованием в сочетании с термообработкой повышает динамическую прочность сплава АЛ9 при циклическом нагружении.

1. *Алюминиевые сплавы*, М.Е. Дриц, Л.Х. Райтбарг (ред.), Мир, Москва (1979).
2. *А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.П. Белов*, Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник, Мир, Москва (1974).
3. *В.П. Саакьянц, Е.Н. Высоцкий, А.С. Горбунов, А.В. Чернышов, В.С. Ковико*, Всесоюзн. научн.-техн. конф. исполнителей программы «Металл», Абакан, 26–30 сент. 1988 г.

4. Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин, Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1972).
5. В.С. Ковико, Е.Н. Высоцкий, В.П. Саакьянц, XIV научн. семинар «Влияние высоких давлений на вещество», Киев, 1991 г.
6. В.М. Горицкий, В.Ф. Тереньтьев, Структура и усталостное разрушение металлов, Металлургия, Москва (1980).

*E.N. Vysotsky*

## STRAIN HARDENING OF CASTING ALUMINIUM ALLOYS

Casting aluminium alloys of different promoted fragility have been investigated. It is shown that deformation by hydropressing combined with heat treatment improves their strength and plasticity characteristics.

**Fig. 1.** Dependences of strength  $\sigma_b$  (solid curves) and  $\sigma_{0.2}$  (dashed) as well as of plastic  $\delta$  (solid) and  $\psi$  (dashed) characteristics of aluminium alloy АЛ9 on deformation ratio  $\varepsilon$  and on treatment variant:  $\circ$  – I variant,  $\Delta$  – II,  $\square$  – III

**Fig. 2.** Dependences of hardness on deformation ratio for aluminium alloys: 1, 2, 3 – АЛ9 treated by technological variants I, II, III, respectively; 4 – АК7М3Ц2Мг; 5 – АМО-7-3

**Fig. 3.** Microstructure of aluminium alloy АЛ9 at different variants of heat treatment and deformation ( $\times 200$ ): *a* – cast state, *б* – cast state + quenching, *в* – cast state + quenching + ageing, *г* – cast state + 50% deformation + quenching, *д* – cast state + 50% deformation + ageing, *е* – cast state + quenching + 50% deformation + ageing

**Fig. 4.** Microstructure of aluminium alloy АК7М3Ц2Мг ( $\times 200$ ): *a* – cast state; *б* – cast state + 170°C annealing, 7 h; *в* – cast state + 400°C homogenization annealing, 3 h + 40% deformation + 170°C stabilization annealing, 3 h

**Fig. 5.** Dependences of strength and plasticity characteristics of alloy АК7М3Ц2Мг on deformation ratio

# Авторский указатель за 2007 год

<b>Абрамов В.С., Бусов В.Л.</b> О влиянии импульсного магнитного поля на пластическую деформацию в ферромагнетиках .....	4	80
<b>Алибеков А.Г.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	127
<b>Анциферов А.В.</b> (см. Метлов Л.С.) .....	2	20
<b>Арсланов Р.К.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	127
<b>Арсланов Р.К.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Арсланов Т.Р.</b> (см. Даунов М.И.) .....	1	80
<b>Бабушкин А.Н.</b> (см. Савина О.В.) .....	2	64
<b>Баронин Г.С., Столин А.М., Ольхов Ю.А., Шапкин К.В., Пугачев Д.В., Крутов А.Ю., Иванов С.А., Канищева Ю.В.</b> Сравнительные молекулярно-релаксационные и структурные характеристики АБС-сополимера жидко- и твердофазной экструзии .....	2	45
<b>Батдалов А.Б.</b> (см. Даунов М.И.) .....	1	80
<b>Башев В.Ф.</b> (см. Белецкая О.Е.) .....	3	27
<b>Беженар Н.П., Божко С.А., Гарбуз Т.А., Криштова Е.В., Белявина Н.Н.</b> Спекание при высоких давлениях порошков cBN с добавками тугоплавких соединений .....	2	86
<b>Беженар Н.П., Шульженко А.А., Божко С.А., Олейник Г.С.</b> Спекание поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора из субмикронных порошков, содержащих фракции нанодиапазона .....	1	21
<b>Бейгельзимер Я.Е., Прилепо Д.В., Сынков С.Г.</b> Полунепрерывная винтовая экструзия .....	2	100
<b>Белецкая О.Е., Башев В.Ф., Куцева Н.А., Доценко Ф.Ф., Рябцев С.И.</b> Особенности фазообразования и физические свойства пленок Al–Nb и Al–Ta, полученных методом ионно-плазменного напыления .....	3	27
<b>Белоголовский М.А.</b> (см. Хачатурова Т.А.) .....	4	41
<b>Белоусов Н.Н., Венгеров И.Р.</b> Теплофизические аспекты получения и применения деформируемых наноматериалов. II. Предварительные результаты .....	4	64
<b>Белоусов Н.Н., Венгеров И.Р., Пашинская Е.Г.</b> Теплофизические аспекты получения и применения деформируемых наноматериалов. I. Краткий обзор .....	3	103
<b>Белявина Н.Н.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	2	86
<b>Белятинская И.В.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126
<b>Богатырева Г.П.</b> (см. Новиков Н.В.) .....	2	96

<b>Божко С.А.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	1	21
<b>Божко С.А.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	2	86
<b>Бойченко В.А.</b> (см. Бойченко Д.И.) .....	4	46
<b>Бойченко Д.И., Дьяченко А.И., Таренков В.Ю., Бойченко В.А., Гавриш И.Г.</b> Эффекты электрического поля и тока в манганитах лантана .....	4	46
<b>Борисова Г.В.</b> (см. Лысенко А.Б.) .....	3	52
<b>Борисовская Е.М., Вербило Д.Г., Писаренко В.А., Подрезов Ю.Н., Назаренко В.А., Евич Я.И., Копылов В.И.</b> Особенности структурообразования и механические свойства деформированного титана ....	2	110
<b>Бородин В.А., Дорошев В.Д., Каменев В.И., Мазур А.С., Тарасенко Т.Н.</b> Магнитные и транспортные свойства самодопированных манганитов лантана при нормальном и высоком давлениях .....	1	52
<b>Бородина Т.А.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126
<b>Бородина Т.И.</b> (см. Соколов С.Н.) .....	2	59
<b>Букин Г.В., Левченко Г.Г., Gaspar A., Real J.A.</b> Фазовый переход в модельном соединении $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ , индуцированный давлением .....	4	12
<b>Бурлаков И.А.</b> (см. Поклад В.А.) .....	2	119
<b>Буря А.И.</b> (см. Козлов Г.В.) .....	4	74
<b>Бусов В.Л.</b> (см. Абрамов В.С.) .....	4	80
<b>Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н.</b> Первопринципные расчеты электронных свойств узких углеродных нанотрубок .....	4	58
<b>Валиев Р.З.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Вальков В.И.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	1	86
<b>Варнавский С.А.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	3	126
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Пащенко В.П.) .....	1	42
<b>Варюхин В.Н.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Василенко Т.А.</b> (см. Слюсарев В.В.) .....	1	155
<b>Василенко Т.А.</b> Влияние размера пор на параметры спектров ЯМР метана и воды, сорбированных на силикагелях .....	3	38
<b>Василенко Т.А., Кириллов А.К., Шажко Я.В., Волошина Н.И.</b> Скейлинговое представление процесса десорбции метана из природного сорбента .....	4	91
<b>Венгеров И.Р.</b> (см. Белоусов Н.Н.) .....	3	103
<b>Венгеров И.Р.</b> (см. Белоусов Н.Н.) .....	4	64
<b>Вербило Д.Г.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110
<b>Вербило Д.Г.</b> (см. Гогаев К.А.) .....	1	103
<b>Волкова Г.К.</b> (см. Носолев И.К.) .....	2	32
<b>Волошина Н.И.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	4	91
<b>Воропаев В.С.</b> (см. Гогаев К.А.) .....	1	103

<b>Высоцкий Е.Н.</b> Деформационное упрочнение литейных алюминиевых сплавов .....	4	100
<b>Высоцкий Е.Н.</b> Технологические особенности получения крупногабаритных изделий из литой оловянной бронзы .....	3	137
<b>Вяль Е.Ю.</b> (см. Лаптев А.М.) .....	3	97
<b>Гавриш И.Г.</b> (см. Бойченко Д.И.) .....	4	46
<b>Гарбуз Т.А.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	2	86
<b>Гогаев К.А., Воропаев В.С., Вербило Д.Г., Подрезов Ю.Н., Даниленко М.И.</b> Применение асимметричной прокатки для упрочнения компактного и пористого титана .....	1	103
<b>Головчан А.В.</b> (см. Грибанов И.Ф.) .....	1	86
<b>Гончаров В.С.</b> (см. Рыжковский В.М.) .....	2	53
<b>Горбанко Е.Е.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	4	17
<b>Горбенко Е.Е.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	3	14
<b>Горбенко Е.Е., Троицкая Е.П., Чабаненко В.В.</b> Критерии образования новых состояний в условиях высокого давления. Кристаллы инертных газов .....	2	26
<b>Гохфельд В.М.</b> Неравновесная намагниченность вырожденного электронного газа .....	3	43
<b>Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Вальков В.И.</b> Магнитное поведение некоторых железо-марганцевых пниктидов при сжатии решетки. Вычислительный эксперимент .....	1	86
<b>Гундеров Д.В., Пушин В.Г., Прокофьев Е.А., Лукьянов А.В., Поляков А.В., Уксусников А.Н., Валиев Р.З.</b> Исследование природы высокой прочности и пластичности ультрамелкозернистого сплава TiNi, полученного методом равноканального углового прессования ....	2	41
<b>Гурецкий С.А.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	2	76
<b>Гурский Л.И.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	1	98
<b>Гуртовой В.Г.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	2	76
<b>Гусев А.А.</b> (см. Бутько В.Г.) .....	4	58
<b>Даниленко И.А.</b> (см. Носолев И.К.) .....	2	32
<b>Даниленко М.И.</b> (см. Гогаев К.А.) .....	1	103
<b>Даунов М.И., Камилов И.К., Арсланов Т.Р., Батдалов А.Б., Харкунова Д.М.</b> О теплопроводности и термоэдс в области полиморфного и сверхпроводящего переходов .....	1	80
<b>Динисламов А.Р.</b> (см. Савина О.В.) .....	2	64
<b>Дорошев В.Д.</b> (см. Бородин В.А.) .....	1	52
<b>Доценко Ф.Ф.</b> (см. Белецкая О.Е.) .....	3	27
<b>Дьяченко А.И.</b> (см. Бойченко Д.И.) .....	4	46
<b>Евич Я.И.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110
<b>Жерноклетов Д.М.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126
<b>Жерноклетов Д.М.</b> (см. Соколов С.Н.) .....	2	59
<b>Жук А.З.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126

<b>Жук А.З.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	36
<b>Жук А.З.</b> (см. Соколов С.Н.) .....	2	59
<b>Заика Т.П.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Заиков Г.Е.</b> (см. Козлов Г.В.) .....	4	74
<b>Зайцева И.Н.</b> (см. Новиков В.Н.) .....	2	96
<b>Залибеков У.З.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Иванов С.А.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Ильницкая Г.Д.</b> (см. Невструев Г.Ф.) .....	2	81
<b>Ильницкая Г.Д.</b> (см. Новиков В.Н.) .....	2	96
<b>Исламгалиев Р.К., Кулясова О.Б., Курманаева Л.Р.</b> Структурные особенности и механические свойства магниевых сплавов, подвергнутых равноканальному угловому прессованию .....	1	110
<b>Казанцева Н.В., Ригмант М.Б., Пирогов А.Н.</b> Исследование магнитного структурно-фазового перехода при деформации никелевых суперсплавов .....	1	74
<b>Каланда Н.А., Гурецкий С.А., Лугинец А.М., Фадеева Е.А., Шелег А.У., Гуртовой В.Г.</b> Особенности трансформации дефектной структуры кристаллов $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ под воздействием давления кислорода и условий выращивания .....	2	76
<b>Каланда Н.А., Гурский Л.И., Янушкевич К.И., Шишонок Н.А., Колесова И.М.</b> Влияние давления на критическую плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниковых композитах .....	1	98
<b>Каменев В.И.</b> (см. Бородин В.А.) .....	1	52
<b>Камилов И.К.</b> (см. Даунов М.И.) .....	1	80
<b>Камилов И.К.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Канищева Ю.В.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Касатка Н.Г.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Кириллов А.К.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	4	91
<b>Кисель Н.Г.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Козлов Г.В., Буря А.И., Заиков Г.Е. Чайка Л.В.</b> Диффузия газов в радиационно-привитых сополимерах полиэтилена: фрактальная модель ..	4	74
<b>Колесова И.М.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	1	98
<b>Константинова Т.Е.</b> (см. Носолев И.К.) .....	2	32
<b>Копылов В.И.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110
<b>Коштовный Р.И., Орел С.М.</b> Расчет распределения переменного магнитного поля в проводящем волокнистом композите конечных размеров .....	3	7
<b>Кравец О.Л.</b> (см. Лысенко А.Б.) .....	3	52
<b>Кривошея Ю.Н.</b> (см. Новиков В.Н.) .....	1	7
<b>Криштова Е.В.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	2	86
<b>Крутов А.Ю.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Кузовой Н.В.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	3	14
<b>Кузовой Н.В.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	4	17



<b>Кулясова О.Б.</b> (см. Исламгалиев Р.К.) .....	1	110
<b>Курманаева Л.Р.</b> (см. Исламгалиев Р.К.) .....	1	110
<b>Куцева Н.А.</b> (см. Белецкая О.Е.) .....	3	27
<b>Лаптев А.М., Вяль Е.Ю.</b> Влияние конфигурации штампа на напряжения и деформации при равноканальном угловом прессовании ...	3	97
<b>Левченко Г.Г.</b> (см. Букин Г.В.) .....	4	12
<b>Левченко Г.Г.</b> Перераспределение энергий при фазовом переходе высокий спин–низкий спин под давлением .....	4	7
<b>Лобановский Л.С.</b> Синтез и физические свойства твердого раствора $\text{Ni}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{MnO}_3$ со структурой ильменита .....	2	122
<b>Лоладзе Л.В.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Лугинец А.М.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	2	76
<b>Лукьянов А.В.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Лысенко А.Б., Кравец О.Л., Борисова Г.В.</b> Моделирование параметров микроструктуры быстрозакристаллизованных металлов .....	3	52
<b>Любчанский И.Л.</b> (см. Шишмаков А.Л.) .....	4	28
<b>Мазур А.С.</b> (см. Бородин В.А.) .....	1	52
<b>Маренкин С.Ф.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Матросов Н.И., Павловская Е.А., Сенникова Л.Ф., Медведская Э.А., Чишко В.В., Шевченко Б.А.</b> Большие немонотонные деформации сплава NbTi: реализация, структура и свойства .....	3	121
<b>Матросов Н.И., Сенникова Л.Ф., Медведская Э.А., Павловская Е.А., Чишко В.В.</b> Деформационно-термическая обработка проволоки на основе сплава NbTi .....	4	86
<b>Медведская Э.А.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	3	121
<b>Медведская Э.А.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	4	86
<b>Метлов Л.С.</b> Термодинамика сильных воздействий на вещество .....	3	71
<b>Метлов Л.С., Анциферов А.В.</b> Неравновесная термодинамика сильных воздействий на вещество .....	2	20
<b>Милявский В.В.</b> (см. Соколов С.Н.) .....	2	59
<b>Милявский В.В., Сазонова Л.В., Белятинская И.В., Бородина Т.И., Жерноклетов Д.М., Соколов С.Н., Жук А.З.</b> Ударный метаморфизм плагиоклаза и амфибола при ступенчатом ударно-волновом нагружении горных пород .....	1	126
<b>Милявский В.В., Уткин А.В., Хищенко К.В., Якушев В.В., Жук А.З., Фортон В.Е.</b> Ударная адиабата и уравнение состояния фуллерита $\text{C}_{60}$ .....	2	36
<b>Мирошниченко С.В., Сынков В.Г.</b> Оценка предельного состояния инструмента для винтовой экструзии материалов .....	2	105
<b>Митюк В.И.</b> (см. Рыжковский В.М.) .....	1	137
<b>Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Алибеков А.Г., Сайпулаева Л.А.</b> Удельное электросопротивление и коэффициент Холла в $n\text{-CdTe}$ в области фазового перехода под давлением .....	2	127

<b>Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А.</b> Барические и температурные зависимости кинетических коэффициентов в ферромагнитном полупроводнике $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ .....	2	68
<b>Нагорный В.В.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Назаренко В.А.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110
<b>Невструев Г.Ф.</b> (см. Новиков Н.В.) .....	2	96
<b>Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д., Соколов А.Н.</b> Получение термостабильных порошков кубического нитрида бора повышенной однородности .....	2	81
<b>Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д., Зайцева И.Н.</b> Зависимость прочности алмазных шлифпорошков от структуры кристаллов алмаза .....	2	96
<b>Новиков Н.В., Шведов Л.К., Кривошея Ю.Н.</b> Аппаратура для исследования структурных и фазовых превращений в материалах в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций .....	1	7
<b>Новоторцев В.М.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	68
<b>Нога И.В., Шаталов В.М.</b> Рост кислотности среды под давлением как фактор инактивации микроорганизмов .....	2	131
<b>Носолев И.К., Токий В.В., Волкова Г.К., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Фомченко В.А.</b> Влияние обжата гидростатическим давлением нанопорошков на основе диоксида циркония на неупругие свойства керамики .....	2	32
<b>Огородников В.А.</b> Влияние гидростатического давления на пластичность металлов .....	2	7
<b>Олейник Г.С.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	1	21
<b>Ольхов Ю.А.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Орел С.М.</b> (см. Коштовный Р.И.) .....	3	7
<b>Павловская Е.А.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	3	121
<b>Павловская Е.А.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	4	86
<b>Пашинская Е.Г.</b> (см. Белоусов Н.Н.) .....	3	103
<b>Пашинская Е.Г., Толпа А.А., Варюхин В.Н., Столяров В.В.</b> Изучение структурной наследственности катанки из стали 70, полученной горячей прокаткой со сдвигом при последующих отжиге и холодной деформации .....	3	126
<b>Пашенко А.В.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Пашенко В.П., Ревенко Ю.Ф., Пашенко А.В., Шемяков А.А., Варюхин В.Н., Касатка Н.Г., Прилипко С.Ю., Прилипко Ю.С., Кисель Н.Г., Нагорный В.В.</b> Влияние высоких гидростатических давлений на свойства магниторезистивных нанопорошковых прессовок $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	1	42
<b>Пирогов А.Н.</b> (см. Казанцева Н.В.) .....	1	74
<b>Писаренко В.А.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110

<b>Подрезов Ю.Н.</b> (см. Борисовская Е.М.) .....	2	110
<b>Подрезов Ю.Н.</b> (см. Гогаев К.А.) .....	1	103
<b>Поклад В.А., Самойлов О.И., Бурлаков И.А.</b> Изготовление заготовок из никелевого сплава ЭП741НП методом изотермического многопереходного деформирования .....	2	119
<b>Поляков А.В.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Прилепо Д.В.</b> (см. Бейгельзимер Я.Е.) .....	2	100
<b>Прилипко С.Ю.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Прилипко Ю.С.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Прокофьев Е.А.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Прокофьева О.В.</b> Определение высоты канала матрицы для винтовой экструзии .....	3	147
<b>Пугачев Д.В.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Пушин В.Г.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Рааб Г.И.</b> Разработка методов интенсивной пластической деформации для получения длинномерных наноструктурных титановых полуфабрикатов .....	3	89
<b>Ревенко Ю.Ф.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Ригмант М.Б.</b> (см. Казанцева Н.В.) .....	1	74
<b>Рыжковский В.М., Гончаров В.С.</b> Кристаллоструктурное состояние сплавов $Mn_{1+x}Sb$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) после термобарической обработки ..	2	53
<b>Рыжковский В.М., Митюк В.И.</b> Влияние термобарической обработки на структурное состояние интерметаллического соединения $CuMnSb$ .....	1	137
<b>Рябичева Л.А., Усатюк Д.А.</b> Повышение геометрической точности осесимметричных поковок на основе метода функций Ляпунова .....	1	147
<b>Рябцев С.И.</b> (см. Белецкая О.Е.) .....	3	27
<b>Савина О.В., Бабушкин А.Н., Динисламов А.Р.</b> Влияние высоких давлений на термоэлектрические свойства свинца .....	2	64
<b>Сазонова Л.В.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126
<b>Сайпулаева Л.А.</b> (см. Моллаев А.Ю.) .....	2	127
<b>Самойлов О.И.</b> (см. Поклад В.А.) .....	2	119
<b>Сенникова Л.Ф.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	3	121
<b>Сенникова Л.Ф.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	4	86
<b>Слюсарев В.В., Василенко Т.А., Янчев А.И., Шуляк А.В.</b> Определение общей пористости ископаемых углей с использованием высокого давления (до 2 GPa) .....	1	155
<b>Смирнов Л.И., Щеголева Т.А.</b> Растворимость водорода и других двухатомных газов в металлах при высоких давлениях .....	3	63
<b>Соколов А.Н.</b> (см. Невструев Г.Ф.) .....	2	81
<b>Соколов С.Н.</b> (см. Милявский В.В.) .....	1	126

<b>Соколов С.Н., Милявский В.В., Бородин Т.И., Жерноклетов Д.М., Жук А.З.</b> Фазовые превращения фуллерена $C_{70}$ при ударноволновом нагружении .....	2	59
<b>Столин А.М.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Столяров В.В.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	3	126
<b>Сынков В.Г.</b> (см. Мирошниченко С.В.) .....	2	105
<b>Сынков С.Г.</b> (см. Бейгельзимер Я.Е.) .....	2	100
<b>Сынков С.Г.</b> Комбинированная деформационная обработка меди .....	3	143
<b>Тарасенко Т.Н.</b> (см. Бородин В.А.) .....	1	52
<b>Таренков В.Ю.</b> (см. Бойченко Д.И.) .....	4	46
<b>Токий В.В.</b> (см. Носолев И.К.) .....	2	32
<b>Толпа А.А.</b> (см. Пашинская Е.Г.) .....	3	126
<b>Троицкая Е.П.</b> (см. Горбенко Е.Е.) .....	2	26
<b>Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В.</b> Теплоемкость ГЦК-Хе под давлением .....	4	17
<b>Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е., Кузовой Н.В.</b> Энергия нулевых колебаний в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe .....	3	14
<b>Тютенко В.С.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Тягур Ю.И.</b> Физические свойства кристаллов $Sn_2P_2S_6$ при изменении уровня давления и температуры .....	1	93
<b>Уксусников А.Н.</b> (см. Гундеров Д.В.) .....	2	41
<b>Усатюк Д.А.</b> (см. Рябичева Л.А.) .....	1	147
<b>Уткин А.В.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	36
<b>Фадеева Е.А.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	2	76
<b>Фомченко В.А.</b> (см. Носолев И.К.) .....	2	32
<b>Фортов В.Е.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	36
<b>Хаймович П.А.</b> Низкотемпературная квазигидроэкструзия .....	2	12
<b>Харкунова Д.М.</b> (см. Даунов М.И.) .....	1	80
<b>Хачатуров А.И.</b> (см. Хачатурова Т.А.) .....	4	41
<b>Хачатурова Т.А., Белоголовский М.А., Хачатуров А.И.</b> Влияние валентной зоны изолятора на барьерные характеристики туннельных контактов полуметалл–изолятор–металл .....	4	41
<b>Хищенко К.В.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	36
<b>Чабаненко В.В.</b> (см. Горбенко Е.Е.) .....	2	26
<b>Чабаненко В.В.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	3	14
<b>Чабаненко В.В.</b> (см. Троицкая Е.П.) .....	4	17
<b>Чайка Л.В.</b> (см. Козлов Г.В.) .....	4	74
<b>Чишко В.В.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	3	121
<b>Чишко В.В.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	4	86
<b>Шажко Я.В.</b> (см. Василенко Т.А.) .....	4	91
<b>Шапкин К.В.</b> (см. Баронин Г.С.) .....	2	45
<b>Шаталов В.М.</b> (см. Нога И.В.) .....	2	131
<b>Шведов Л.К.</b> (см. Новиков Н.В.) .....	1	7

<b>Шевцова Т.Н.</b> (см. Бутько В.Г.) .....	4	58
<b>Шевченко Б.А.</b> (см. Матросов Н.И.) .....	3	121
<b>Шелег А.У.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	2	76
<b>Шемяков А.А.</b> (см. Пашенко В.П.) .....	1	42
<b>Шишкова Н.В.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Шишмаков А.Л., Любчанский И.Л.</b> Анализ энергии магнитокристаллографической анизотропии кубических ферромагнетиков с использованием представления базисов Гребнера .....	4	28
<b>Шишенок Н.А.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	1	98
<b>Шульженко А.А.</b> (см. Беженар Н.П.) .....	1	21
<b>Шуляк А.В.</b> (см. Слюсарев В.В.) .....	1	155
<b>Щеголева Т.А.</b> (см. Смирнов Л.И.) .....	3	63
<b>Эфрос Б.М.</b> (см. Эфрос Н.Б.) .....	1	141
<b>Эфрос Н.Б., Лоладзе Л.В., Заика Т.П., Шишкова Н.В., Тютенко В.С., Эфрос Б.М., Варюхин В.Н.</b> Структура и механизмы упрочнения высокоазотистых аустенитных сталей .....	1	141
<b>Якушев В.В.</b> (см. Милявский В.В.) .....	2	36
<b>Янушкевич К.И.</b> (см. Каланда Н.А.) .....	1	98
<b>Янчев А.И.</b> (см. Слюсарев В.В.) .....	1	155
<b>Akbari Mousavi S.A.A., Shahab A.R., Mastoori M.</b> Three-dimensional numerical analysis of twist extrusion process for annealed copper .....	1	117
<b>Babushkin A.N.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Babushkin A.N., Perevalova S.V., Mollaev A.Y., Saypulaeva L.A., Marenkin S.F., Morozova V.A.</b> ZnAs <sub>2</sub> electrical conductivity at cyclic pressure treatment in the 22–50 GPa range .....	1	67
<b>Bondarenko A.V.</b> (см. Vovk R.V.) .....	3	83
<b>Bykov A.I., Timofeeva I.I., Kovalev A.V., Isayeva L.P., Ragulya A.V., Zaulychny Ya.V., Khyzhun O.Yu.</b> X-ray emission and photoelectron spectroscopy studies of interaction of nanocrystalline TiN and TiB <sub>2</sub> after high-pressure sintering .....	1	32
<b>Chroneos A.I.</b> (см. Vovk R.V.) .....	3	83
<b>Gaspar A.</b> (см. Букин Г.Б.) .....	4	12
<b>Goulatis I.L.</b> (см. Vovk R.V.) .....	3	83
<b>Grechnev G.E., Logosha A.V., Panfilov A.S., Svechkarev I.V., Musil O., Svoboda P.</b> Magnetovolume effect in Ce(Ni <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> alloys .....	1	59
<b>Isayeva L.P.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32
<b>Khyzhun O.Yu.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32
<b>Korionov I.V., Trefilova A.N., Babushkin A.N., Korionova I.G., Shumina U.N., Lojkowski W., Opalinska A.</b> Electrical properties of ZrO <sub>2</sub> in nano- and polycrystalline states at high pressure .....	1	70
<b>Korionova I.G.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Kovalev A.V.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32

<b>Logosha A.V.</b> (см. Grechnev G.E.) .....	1	59
<b>Lojkowski W.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Marenkin S.F.</b> (см. Babushkin A.N.) .....	1	67
<b>Mastoori M.</b> (см. Akbari Mousavi S.A.A.) .....	1	117
<b>Mollaev A.Y.</b> (см. Babushkin A.N.) .....	1	67
<b>Morozova V.A.</b> (см. Babushkin A.N.) .....	1	67
<b>Musil O.</b> (см. Grechnev G.E.) .....	1	59
<b>Obolenskii M.A.</b> (см. Vovk R.V.) .....	3	83
<b>Opalinska A.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Panfilov A.S.</b> (см. Grechnev G.E.) .....	1	59
<b>Perevalova S.V.</b> (см. Babushkin A.N.) .....	1	67
<b>Ragulya A.V.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32
<b>Real J.A.</b> (см. Букин Г.В.) .....	4	12
<b>Saypulaeva L.A.</b> (см. Babushkin A.N.) .....	1	67
<b>Shahab A.R.</b> (см. Akbari Mousavi S.A.A.) .....	1	117
<b>Shumina U.N.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Svechkarev I.V.</b> (см. Grechnev G.E.) .....	1	59
<b>Svoboda P.</b> (см. Grechnev G.E.) .....	1	59
<b>Timofeeva I.I.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32
<b>Trefilova A.N.</b> (см. Korionov I.V.) .....	1	70
<b>Vovk R.V., Obolenskii M.A., Bondarenko A.V., Goulatis I.L., Chronos A.I.</b> 2D–3D crossover of the in-plane paraconductivity in optimal doped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = Y, Ho) single crystals .....	3	83
<b>Zaulychny Ya.V.</b> (см. Bykov A.I.) .....	1	32

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2008 ГОД**

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

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

**Тематика журнала**

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

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

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

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

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

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 7-й или 97-й версий шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

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

**1. Текст статьи.** На первой странице указываются:

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

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

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

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

**3. Формулы** желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «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. Подписуточные подписи** так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

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

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

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

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

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

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

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2008 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

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

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

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

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

**Адрес редакции журнала:**

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

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.