

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 22
2 2012

Содержание

<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ А.В., КУЗНЕЦОВА В.В.</i> Некоторые аспекты термодинамики устойчивости в флуктуационном представлении	7
<i>ЖУРАВЛЕВ А.В., ДРАГУНОВ И.Е.</i> Четырехспиновый комплекс с анизотропным планарным обменным взаимодействием	31
<i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Влияние примесей на динамический предел текучести наноматериалов	47
<i>НАДТОЧИЙ В.А., УКОЛОВ А.И., НЕЧВОЛОД Н.К.</i> Формирование наноструктур в Ge при условии дислокационно-поверхностной диффузии	54
<i>ХАЧАТУРОВ А.И., БЛОЩИЦКИЙ В.П., ХАЧАТУРОВА Т.А.</i> Влияние давления на дифференциальную проводимость туннельных контактов с ферромагнитным электродом	63

<i>ТЕРЕХОВ С.А., БУКИН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GASPAR A.B., REAL J.A.</i> Спиновый переход в 2D-координационном соединении $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, индуцированный давлением при постоянной (комнатной) температуре	69
<i>ДЗЕНЗЕРСКИЙ В.А., БАШЕВ В.Ф., ТАРАСОВ С.В., КАЗАЧА Ю.И., ЕФИМЕНКО А.Ю., ИВАНОВ В.А.</i> Исследование микроструктуры и механических свойств ленты Pb–Sn–Ca, полученной закалкой из жидкого состояния	79
<i>БЕРЕЖНАЯ Л.В., КРАСНЯКОВА Т.В., ЖИХАРЕВ И.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Влияние давления на магнитные свойства слоистого магнетика $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$	87
<i>МАГОМЕДОВ М.Н.</i> О самодиффузии в кристалле железа при больших давлениях	97
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., ЗАВДОВЕЕВ А.В.</i> Применение прокатки со сдвигом и традиционного волочения для формирования структуры и свойств малоуглеродистых сталей	113
<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛИННИК А.И., КАМЕНЕВ В.И., ТАРЕНКОВ В.Ю., СИДОРОВ С.Л., ТОДРИС Б.М., МИХАЙЛОВ В.И., ДАВЫДЕЙКО Н.В., ЛИННИК Т.А.</i> Особенности магнитных, электрических свойств и магнитно-неоднородное состояние монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$...	125
<i>БУХАНЬКО Ф.Н.</i> Фазовые превращения в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$)-манганитах	134

Contents

<i>SHELEST V.V., KHRISTOV A.V., KUZNETSOVA V.V.</i> Some aspects of thermodynamics of stability in functional representation	7
<i>ZHURAVLEV A.V., DRAGUNOV I.E.</i> Four-spin complex with anisotropic planar exchange interaction	31
<i>MALASHENKO V.V.</i> Impurity effect on the dynamic yield point of nanomaterials	47
<i>NADTOCHY V.A., UKOLOV A.I., NECHVOLOD N.K.</i> Nanostructure formation in Ge under dislocation-surface diffusion	54
<i>KHACHATUROV A.I., BLOSHCHITSKII V.P., KHACHATUROVA T.A.</i> Pressure effect on the differential conductance of tunnel junctions with the ferromagnetic electrode	63
<i>TEREKHOV S.A., BUKIN G.V., LEVCHENKO G.G., GASPARI A.B., REAL J.A.</i> Pressure-induced Spin Transition at room temperature in 2D co-ordination compounds $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	69

<i>DZENZERSKY V.A., BASHEV V.F., TARASOV S.V., KAZACHA Y.I., EFIMENKO A.Y., IVANOV V.A.</i> Investigation of microstructure and mechanical properties of the Pb–Sn–Ca strip, obtained by quenching from the liquid state	79
<i>BEREZHNYAYA L.V., KRASNYAKOVA T.V., ZHIKHAREV I.V., LEVCHENKO G.G.</i> pressure Effect on the magnetic properties of the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ layered magnetic	87
<i>MAGOMEDOV M.N.</i> On the self-diffusion in a crystal of iron under high pressure	97
<i>PASHINSKAYA E.G., ZAVDOVEEV A.V.</i> Use of rolling with shear and traditional drawing for formation of structure and properties of low-carbon steels	113
<i>DOVGII V.T., LINNIK A.I., KAMENEV V.I., TARENKOV V.YU., SIDOROV S.L., TODRIS B.M., MIKHAYLOV V.I., DAVYDEIKO N.V., LINNIK T.A.</i> Peculiarities of magnetic, electrical properties and magnetic inhomogeneous state of single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	125
<i>BUKHANKO F.N.</i> Phase transformations in the $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) manganites	134

Зміст

<i>ШЕЛЕСТ В.В., ХРИСТОВ О.В., КУЗНЕЦОВА В.В.</i> Деякі аспекти термодинаміки стійкості у флуктуаційному уявленні	7
<i>ЖУРАВЛЬОВ О.В., ДРАГУНОВ І.Є.</i> Чотириспіновий комплекс з анізотропною планарною обмінною взаємодією	31
<i>МАЛАШЕНКО В.В.</i> Вплив домішок на динамічну межу текучості наноматеріалів	47
<i>НАДТОЧІЙ В.О., УКОЛОВ О.І., НЕЧВОЛОД М.К.</i> Формування наноструктур в Ge за умови дислокаційно-поверхневої дифузії	54
<i>ХАЧАТУРОВ О.Й., БЛОЩИЦЬКИЙ В.П., ХАЧАТУРОВА Т.О.</i> Вплив тиску на диференціальну провідність тунельних контактів з феромагнітним електродом	63
<i>ТЕРЕХОВ С.О., БУКІН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GASPAR A.B., REAL J.A.</i> Спіновий перехід у 2D-координаційній сполуці $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, індукований тиском при постійній (кімнатній) температурі	69

<i>ДЗЕНЗЕРСЬКИЙ В.О., БАШЕВ В.Ф., ТАРАСОВ С.В., КАЗАЧА Ю.І., ЕФІМЕНКО О.Ю., ІВАНОВ В.А.</i> Дослідження мікроструктури та механічних властивостей стрічки Pb–Sn–Ca, отриманої гартуванням з рідкого стану	79
<i>БЕРЕЖНА Л.В., КРАСНЯКОВА Т.В., ЖИХАРЄВ І.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Вплив тиску на магнітні властивості шаруватого магнетика $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$	87
<i>МАГОМЕДОВ М.Н.</i> Про самодифузію в кристалі заліза при великих тисках	97
<i>ПАШИНСЬКА О.Г., ЗАВДОВЄСВ А.В.</i> Застосування прокатки зі зсувом і традиційного волочіння для формування структури й властивостей маловуглецевих сталей	113
<i>ДОВГИЙ В.Т., ЛІННИК А.І., КАМЕНЄВ В.І., ТАРЕНКОВ В.Ю., СИДОРОВ С.Л., ТОДРІС Б.М., МИХАЙЛОВ В.І., ДАВИДЕЙКО Н.В., ЛІННИК Т.А.</i> Особливості магнітних, електричних властивостей та магнітно-неоднорідний стан монокристала $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	125
<i>БУХАНЬКО Ф.М.</i> Фазові перетворення в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$)-манганітах	134

PACS: 05.40.-a, 05.70.Ce, 05.70.Jk, 05.70.Fh, 64.10.+h, 64.60.-i, 64.60.Bd

В.В. Шелест, А.В. Христов, В.В. Кузнецова

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ УСТОЙЧИВОСТИ В ФЛУКТУАЦИОННОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

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

Статья поступила в редакцию 5 апреля 2012 года

Рассматривается концепция термодинамики устойчивости с позиции допускаемых в системе флуктуационных соотношений. Используется удобное для анализа наиболее общее представление устойчивости в форме так называемой матрицы устойчивости. Выведены компактные соотношения, связывающие дисперсии основных термодинамических переменных. Показано, как и какие флуктуации, определяемые наложенными на систему условиями связи, обуславливают устойчивое состояние системы, характеризуя опосредованно через детерминант устойчивости и тип фазового перехода.

Ключевые слова: термодинамика устойчивости, флуктуации, фазовые переходы, детерминант устойчивости

Введение

Аномальное поведение термодинамической системы, рассматриваемое как фазовое превращение (ФП), является объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [1–10]. В настоящее время накоплен значительный фактический материал, касающийся ФП. Данное явление описывается в основном феноменологически посредством рассмотрения поведения основных термодинамических переменных S , V , T , P и их производных – термодинамических коэффициентов, которые отражают реакцию системы на возмущающие ее факторы. Интерес к изучению ФП объясняется фундаментальными причинами: стремлением, с одной стороны, объяснить природу соответствующего явления, а с другой стороны – оценить перспективы поиска новых методов управления ФП. В этом аспекте особое внимание исследователей привлекают спин-кроссоверные объекты [4–6,9,10], включая металлоорганические системы со спинактивными ионами металла группы железа [9,10].

Стандартное описание ФП опирается на использование уравнений Клапейрона–Клаузиуса и Эренфеста в случаях ФП первого и второго родов со-

ответственно [1,2]. Уравнения, отражая механические, калориметрические свойства термодинамической системы, связаны с формой потенциала Гиббса [1–3,6]. В случае ФП первого рода в окрестности экстремальной точки наблюдается нарушение непрерывности первой производной потенциала Гиббса (имеется характерный разрыв энтропии или объема системы). В случае ФП более высокого порядка наблюдаются непрерывность и гладкость потенциала Гиббса с вытекающими отсюда последствиями. В первую очередь это отсутствие соответствующих скачков энтропии или объема. Современная термодинамика описывает, наряду с ФП традиционного типа, критические превращения, а также ФП смешанного и закритического типов [1,2,5].

Традиционно описание ФП основано на знании поведения термодинамических коэффициентов, которые могут быть выражены через дисперсии основных термодинамических переменных. В этом плане аномальные свойства системы с термодинамических позиций можно описать в терминах флуктуаций. С точки зрения наблюдаемых в системе флуктуаций по определению [1,2,5] закритические превращения (ЗП), по своей природе непрерывные и неточечные, в отличие от ФП традиционного типа, определяются как чисто флуктуационные [2]. Используемый в работе флуктуационный подход, развиваемый в рамках термодинамики устойчивости, является определенной методологической основой для изучения аномальных свойств системы в схеме новых переменных – дисперсий основных термодинамических переменных.

Описание определенного термодинамического состояния системы, в частности ФП, на основе термодинамики устойчивости требует знания детерминанта устойчивости D^{st} , который представляет собой функцию так называемых коэффициентов устойчивости (SC) или просто «термодинамических коэффициентов» в традиционной терминологии [1,2]. Поскольку SC не независимы, D^{st} может быть представлен в диагональной форме – произведением пары SC [1,5]. В этом плане D^{st} как функция, характеризующая состояние системы, обладает большей информационной емкостью, чем каждый SC в отдельности. Традиционная схема изучения термодинамических свойств вещества базируется на исследовании характеризующих термодинамическое состояние системы соответствующих термодинамических потенциалов или определенных через них термодинамических координат и термодинамических сил, а также термодинамических коэффициентов, являющихся производными от соответствующих термодинамических сил и координат. В термодинамике устойчивости используются как SC, так и детерминант устойчивости [1,2,5,8]. Появляются дополнительные возможности описать систему более комплексно. Флуктуационное представление позволяет выразить SC и D^{st} через дисперсии соответствующих переменных, предусматривая возможность использовать комплексный подход при изучении соответствующей термодинамической ситуации. Флуктуационное пред-

ставление термодинамики устойчивости несет свою, характерную для каждого типа ФП информационную нагрузку.

В вышеизложенном контексте в свете развития нанотехнологий (при изучении ФП в наномасштабе) флуктуационное представление термодинамики устойчивости, дополняя основные методики исследований аномальных свойств молекулярных систем, позволяет более качественно и объективно, с одной стороны, описать тип фазового перехода, а с другой – установить вклад в устойчивость состояния системы соответствующих степеней свободы, определяющих движение ее составных компонентов, и пролить свет на роль соответствующих силовых взаимодействий, характеризующих природу того или иного аномального явления. Тем самым можно качественно сориентировать перспективу технологического приложения.

В последнее время интенсивно исследуются так называемые спиновые переходы (СП) [9,10], рассматриваемые как ФП определенного типа [5], которые характеризуются превращениями вида высокий спин–низкий спин. СП индуцируются термически, барически, световым возбуждением, магнитным полем в высокомолекулярных системах, образованных комплексами спинактивных ионов металлов группы железа. Преследуемая цель – создание высокотехнологичных вычислительных устройств с памятью большой мощности, светоизлучающих и сенсорных устройств.

В подавляющем числе конкретных задач флуктуации достаточно характеризовать с помощью средней квадратичной флуктуации (дисперсии) некоторой физической величины x , определяемой формулой $(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2 = \overline{x^2} - (\bar{x})^2$.

Не нарушая общности при рассмотрении среднеквадратичных флуктуаций, ограничимся изотропными телами. В этом случае любая термодинамическая переменная в состоянии термодинамического равновесия является функцией двух других термодинамических переменных, которые могут быть приняты за независимые. В окончательном результате, определяющем значение среднего квадрата той или иной флуктуации, необходимо указать, какая из двух независимых переменных, выбранных для характеристики состояния системы, поддерживается постоянной. Флуктуации рассматриваются в классическом варианте при отсутствии квантовых эффектов.

С физической точки зрения термодинамические флуктуации, не определяя непосредственно такие величины, как энергия, энтропия, объем и т.д. системы, характеризуют их ход, давая представление о скорости изменения одних параметров системы в зависимости от изменения других и при постоянстве третьих, определяющих условия, при которых эти изменения рассматриваются. Флуктуационное представление термодинамики устойчивости открывает соответствующие возможности характеризовать состояние системы, ее устойчивость с позиции флуктуаций. В частности, флуктуации играют важную роль при фазовых переходах, опосредованно определяя их тип [1,2,5], поскольку дисперсии основных термодинамических переменных непосредственно выражаются через термодинамические

коэффициенты. Поведение термодинамических коэффициентов, а значит и флуктуаций, отражает особенности соответствующего фазового превращения.

Дисперсии связаны с термодинамическими коэффициентами, которые, в свою очередь, в концепции термодинамики устойчивости определяют SC . Последние обуславливают так называемый детерминант устойчивости D^{st} [1,2].

Термодинамические коэффициенты, выражаясь через первые производные соответствующих термодинамических сил по термодинамическим координатам, обусловлены, как и квадратичные флуктуации, вторыми производными термодинамических потенциалов. В результате дисперсии оказываются весьма важными величинами, характеризующими состояние системы, позволяя судить о способности системы откликаться на внешние возмущающие ее факторы, оценивать ее термодинамическую устойчивость. Например, в конкретном случае соответствующие дисперсии, выраженные через вторые производные термодинамических потенциалов, характеризуют изменение термодинамических координат S, V в зависимости от обобщенных сил T, P ; или, наоборот, зависимость термодинамических координат системы T, P от изменения S, V при постоянстве тех или иных сил и координат. В частности, приняв за независимые переменные T, P , налагая функциональную связь $S = S(T, P)$, получаем соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(-\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{(\Delta S)_V^2}{kT}. \text{ Аналогично для случая } V = V(T, P)$$

[1–3,7,8,11]. Варианты, когда за независимые переменные, характеризующие систему, берутся величины S, V , а соответствующие параметры T, P являются функциями этих величин, дают другие соотношения [1–3,7,8,11].

Статистическая механика через флуктуационные соотношения позволяет раскрыть связь коэффициентов устойчивости с макроскопическими термомеханическими характеристиками системы и тем самым выявить причины и характер возможных отклонений от равновесия. В определенной мере флуктуационные соотношения и связи косвенно отражают аспекты природного механизма зарождения и развития флуктуаций на микроуровне и влияние микропроцессов в среде на макроскопическое состояние системы.

Характер изменения флуктуационной зависимости SC и D^{st} определяется взаимообусловленными микро- и макросвязями в системе, давая ценную информацию и о силовых взаимодействиях. В частности, это отражается на форме кривых: их непрерывности, плавности и кривизне, наличии разрывов, экстремумов и точек перегибов. В этом качестве флуктуационные соотношения отражают соответствующий физический смысл параметров, которыми оперирует классическая теория термодинамики устойчивости [1,2,5].

Детерминант устойчивости и дисперсионные соотношения

Общему условию устойчивого равновесия однородной системы согласно термодинамическим принципам соответствует минимум энергии Гиббса [1,2]. Относительно небольших отклонений системы от положения равновесия устойчивость равновесного состояния системы описывается в гармоническом приближении изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = \delta G + \frac{1}{2} \delta^2 G > 0. \quad (1)$$

При этом вариация термодинамического потенциала $\delta G = (T - T_0)\delta S - (P - P_0)\delta V = 0$ характеризует необходимое условие равновесия, при котором $T = T_0 = \bar{T}$, $P = P_0 = \bar{P}$ (T_0, P_0 – равновесные значения термодинамических переменных); вторая вариация $\delta^2 G > 0$.

Необходимым и достаточным условием устойчивого равновесия однородной системы является положительность так называемого детерминанта матрицы устойчивости [1–3]:

$$\Delta G = (\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) > 0, \quad (2)$$

где Δ – вариация любого порядка, выводящая систему из равновесия.

Второе слагаемое в (1) – это квадратичная форма, которую можно получить, пользуясь соотношением (2). В энергетическом (S, V) -представлении, когда $\Delta G = \Delta G(S, V)$, соответствующая квадратичная форма выбранных независимых переменных $\Delta S, \Delta V$ согласно (2) приобретает вид [1–3]:

$$\Delta G = D_{11}(\Delta S)^2 + D_{12}\Delta S\Delta V + D_{21}\Delta V\Delta S + D_{22}(\Delta V)^2. \quad (3)$$

Положительность квадратичной формы предопределяет положительность ее детерминанта, составленного из коэффициентов данной формы, и его главных миноров:

$$D^{\text{st}}(S, V) = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} = D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}, \quad D^{\text{st}} > 0, \quad D_{11} > 0, \quad D_{22} > 0. \quad (4)$$

Компоненты детерминанта устойчивости D^{st} – это коэффициенты устойчивости. Они выражаются через основные термодинамические коэффициенты [1,2]. Среди SC выделяют адиабатические коэффициенты устойчивости (ASC) вида $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$, изодинамические коэффициенты устойчивости (ISC) вида $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$. Величины $X_i = \{T, -P, \dots\}$ – интенсивные термодинамические переменные, так называемые термодинамические силы; термодинамические переменные $x_i = \{S, V, \dots\}$ – экстенсивные, так называемые термодинамические координаты.

В энергетическом представлении SC имеют вид

$$\begin{aligned}
 D_{11} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \frac{T}{C_V}; \quad D_{22} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = \frac{K_S}{V}; \\
 D_{12} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right) = \frac{1}{V \alpha_S}; \\
 D_{21} &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) = - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{C_V K_T \alpha_P}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

В силу соотношения Максвелла $D_{21} = D_{12}$.

В диагональной форме детерминант устойчивости равен произведению ASC и ISC:

$$D^{\text{st}} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(- \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right) \tag{8}$$

либо

$$D^{\text{st}} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(- \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \tag{9}$$

В соотношениях (7)–(9) приняты следующие обозначения: C_P , C_V – изобарическая и изохорическая теплоемкости соответственно; α_S , α_P – адиабатический и изобарический коэффициенты теплового расширения; K_S , K_T – адиабатический и изотермический коэффициенты упругости.

Для вычисления дисперсии основных термодинамических переменных S , V , T , P на основе гауссова распределения можно использовать методологию [3], когда функция распределения двух переменных $\omega = A \exp(-\Delta G/2kT)$ (A – нормировочная постоянная). В этом случае ΔG сводится к квадратичной форме флуктуаций (исследуемых переменных (S, V) , (S, T) , (S, P) , (V, T) , (V, P) , (T, P)). В (S, V) -представлении данная квадратичная форма определена выражением (3). Можно показать, что в силу термодинамических соотношений Максвелла для переменных (S, P) , (V, T) соответствующая квадратичная форма из-за сокращения перекрестных членов имеет диагональный вид (именно для данных переменных в детерминанте устойчивости $D_{12} = -D_{21}$). Это позволяет согласно [3] говорить о статистической независимости флуктуирующих переменных и символически писать $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0$, $\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$, поскольку перекрестные члены в соответствующей квадратичной форме сокращаются. В этих случаях вычисление дисперсий производится согласно [3, 7, 8] наиболее просто, поскольку функция вероятности распределения для двух переменных распадается на произведение функций от каждой переменной в отдельности. В результате сокращения перекрестных переменных распределения $\omega(\Delta S, \Delta P) \sim \omega_1(\Delta S)\omega_2(\Delta P)$ и $\omega(\Delta T, \Delta V) \sim \omega_1(\Delta T)\omega_2(\Delta V)$. В итоге получаем:

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta T)_V^2} &= \frac{kT^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \\ \overline{(\Delta P)_S^2} &= -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S, \quad \overline{(\Delta S)_P^2} = kT \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.\end{aligned}\quad (10)$$

В то же время можно применить общий простой прием вычисления величины флуктуаций, основанный на их малости. Поскольку любую функцию термодинамических переменных $f_k(x_i, x_j)$, $f_n(x_i, X_j)$ или $f_m(X_i, X_j)$ можно разложить в ряд по отклонениям $\Delta x_i = x_i - \bar{x}_i$, $\Delta X_i = X_i - \bar{X}_i$, то в линейном приближении $\Delta f_k = \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_i} \right)_{x_i} \Delta x_i + \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_j} \right)_{x_j} \Delta x_j$ и т.д. Составляя затем

квадратичную зависимость $\Delta f_i \Delta f_j$ и усредняя ее, получаем желаемый результат.

При этом для облегчения расчетов традиционно используется понятие статистической независимости переменных V , T и P , S . Например, полагая $f = P(V, T)$, образуем линейную комбинацию $\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T$. Возведем ее в

квадрат $(\Delta P)^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 (\Delta V)^2 + 2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 (\Delta T)^2$. Ус-

реднение данного соотношения без указания условий, при которых оно выполняется, не имеет смысла. Перед усреднением мы обязаны задать состояние системы, а затем выполнить усреднение непосредственно. Поэтому, усредняя данное соотношение с учетом $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0$ при условии связи $T = \text{const}$ или $V = \text{const}$ соответственно, легко получить следующие формулы:

$$\overline{(\Delta P)_T^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2}, \quad \overline{(\Delta P)_V^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \overline{(\Delta T)_V^2}.$$

В более общем случае, когда система находится в состоянии с $S = \text{const}$, находим соотношение $\overline{(\Delta P)_S^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \overline{(\Delta T)_V^2}$. В правильности данных выражений можно убедиться, выполнив непосредственные вычисления. Аналогичные операции можно провести, рассматривая функциональную зависимость $f = S(V, T)$, $f = T(P, S)$ или $f = V(P, S)$.

В принципе, зная затраченные зависимости, вычисляемые прямым путем без каких-либо приближений, $\overline{(\Delta E)_V^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V$ и

$\overline{(\Delta H)_P^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P = kT^2 C_P$, можно определить дисперсии энтропии при

$V = \text{const}$ и $P = \text{const}$: $\overline{(\Delta S)_V^2} = kC_V$ и $\overline{(\Delta S)_P^2} = kC_P$, которые затем можно использовать в расчетах. Отметим, что при установлении определенных дисперсионных соотношений необходимо использовать зависимости между двенадцатью термодинамическими коэффициентами, которые связаны с такими термодинамическими функциями, характеризующими отклик системы на возмущающие ее механические и термические факторы, как α_S , α_P , K_T , K_S , C_P , C_V и др. [6]. При этом напомним, что из этих двенадцати термодинамических коэффициентов только три являются независимыми. Выбор их произволен и диктуется в каждом конкретном случае условиями эксперимента. Опуская детали вычислений, которые можно найти для части вариантов в литературе, отметим лишь отдельные из них. Например, в [3,7,8] были получены: для изотропного тела, помещенного в термостат с температурой T , флуктуации объема $\overline{(\Delta V)_T^2} = -kT(\partial V/\partial P)_T$; в случае, когда вещество (газ или жидкость) было адиабатически изолировано, $\overline{(\Delta V)_S^2} = -kT(\partial V/\partial P)_S$; а также флуктуации объема при постоянном давлении [8] в форме $\overline{(\Delta V)_P^2} = \frac{kT^2}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$. Кроме того, установлена связь $\overline{(\Delta V)_S^2} + \overline{(\Delta V)_P^2} = \overline{(\Delta V)_T^2}$, которая выполняется при условии $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$. Последние два соотношения – это стандартный термодинамический результат связи термодинамических коэффициентов [6]: $\alpha_T - \alpha_S = TV \frac{\alpha_P^2}{C_P}$, где $\alpha_\alpha = \frac{1}{K_\alpha}$ – это сжимаемость в обозначениях [3,7]. В более компактной формулировке получаем $\overline{(\Delta V)_P^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\gamma - 1)$. Здесь коэффициент $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{K_S}{K_T} = \frac{C_P}{C_V}$. Используя определение $\overline{(\Delta V)_T^2}$, легко получить $\overline{(\Delta P)_T^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = kT \frac{K_T}{V}$ [7]. На основе независимости переменных P и S получают зависимость $\overline{(\Delta P)_S^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Рассматривая функциональные зависимости $T(P,S)$, $V(P,S)$, $S(V,T)$, можно получить $\overline{(\Delta T)_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}$, $\overline{(\Delta T)_P^2} = \frac{kT^2}{C_P}$ и т.д. В принципе, используя разные варианты независимых переменных (V,T) , (P,S) , (P,T) , (S,T) , (S,V) , (P,V) , можно выразить средние квадраты флуктуаций термодинамических переменных через термодинамические коэффициенты и определить все встречающиеся комбинации между дисперсиями основных

термодинамических переменных S , V , T , P . Все дисперсионные соотношения, встречающиеся в принципе (только часть из которых можно обнаружить в литературе), можно свести к ограниченному числу компактных связей

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta S)_T^2} \gamma &= \overline{(\Delta S)_P^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta S)_V^2} \gamma (\gamma - 1), \\ \overline{(\Delta P)_V^2} \gamma &= \overline{(\Delta P)_S^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta P)_T^2} \gamma (\gamma - 1), \\ \overline{(\Delta V)_P^2} \gamma &= \overline{(\Delta V)_T^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta V)_S^2} \gamma (\gamma - 1), \\ \overline{(\Delta T)_S^2} \gamma &= \overline{(\Delta T)_V^2} (\gamma - 1) = \overline{(\Delta T)_P^2} \gamma (\gamma - 1).\end{aligned}\tag{11}$$

Данные соотношения можно представить в виде

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta S)_T^2} &= \overline{(\Delta S)_P^2} - \overline{(\Delta S)_V^2}, \quad \overline{(\Delta P)_V^2} = \overline{(\Delta P)_S^2} - \overline{(\Delta P)_T^2}, \\ \overline{(\Delta V)_P^2} &= \overline{(\Delta V)_T^2} - \overline{(\Delta V)_S^2}, \quad \overline{(\Delta T)_S^2} = \overline{(\Delta T)_V^2} - \overline{(\Delta T)_P^2}.\end{aligned}\tag{12}$$

В правильности выведенных соотношений (11), (12) можно убедиться прямыми вычислениями с использованием зависимости между термодинамическими коэффициентами [6]. В упрощенной схеме для этого следует взять линейные разложения вариаций $\Delta S(V, T)$, $\Delta P(V, T)$, $\Delta V(P, S)$, $\Delta T(P, S)$, возвести их в квадрат и усреднить при условиях статистической независимости переменных (V, T) и (P, S) (условия $\overline{(\Delta T \Delta V)} = 0$, $\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$). Полученные соотношения между средними надо согласовать с условиями связи, накладываемыми на систему, – постоянство тех или иных термодинамических переменных. Соотношения (11), (12) демонстрируют перестановочную симметрию в отношении термодинамических переменных. Наблюдается взаимозаменяемость T и P , S и V . Данная перестановочная симметрия в отношении термодинамических переменных – следствие термодинамического подхода, когда при описании взаимодействующих подсистем целой системы, разбиваемой на составные части, пренебрегают интерференционными слагаемыми. Это предполагает независимость поступательного, вращательного и колебательных движений или использование адиабатического принципа, в частности независимости электронных и ядерных степеней свободы движения. С позиции термодинамики это соответствует аддитивности термодинамических потенциалов, которые могут быть представлены при малых изменениях параметров, характеризующих равновесное состояние системы, полными дифференциалами.

Выражая SC через дисперсии основных термодинамических переменных (квадратичные флуктуации $\overline{(\Delta P)^2}$, $\overline{(\Delta S)^2}$, $\overline{(\Delta T)^2}$, $\overline{(\Delta V)^2}$):

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{K_T}{V} = \frac{\overline{(\Delta P)_T^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta V)_T^2}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{\overline{(\Delta T)_V^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta S)_V^2}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} = \frac{\overline{(\Delta T)_P^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta S)_P^2}}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{K_S}{V} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2}}{kT} = \frac{kT}{\overline{(\Delta V)_S^2}}, \end{aligned} \quad (13)$$

функцию D^{st} согласно (9) можно записать в виде

$$\begin{aligned} D^{\text{st}} &= \frac{\overline{(\Delta P)_T^2} \overline{(\Delta T)_V^2}}{(kT)^2} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2} \overline{(\Delta T)_P^2}}{(kT)^2} = \\ &= \frac{(kT)^2}{\overline{(\Delta S)_V^2} \overline{(\Delta V)_T^2}} = \frac{(kT)^2}{\overline{(\Delta S)_P^2} \overline{(\Delta V)_S^2}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Соотношение (14) можно модифицировать, если учесть так называемые термодинамические «соотношения неопределенности»:

$$\begin{aligned} (kT)^2 &= \overline{(\Delta S)_V^2} \overline{(\Delta T)_V^2} = \\ &= \overline{(\Delta S)_P^2} \overline{(\Delta T)_P^2} = \overline{(\Delta V)_S^2} \overline{(\Delta P)_S^2} = \overline{(\Delta V)_T^2} \overline{(\Delta P)_T^2}. \end{aligned}$$

В таком варианте

$$D^{\text{st}} = \frac{\overline{(\Delta P)_T^2}}{\overline{(\Delta S)_V^2}} = \frac{\overline{(\Delta P)_S^2}}{\overline{(\Delta S)_P^2}} = \frac{\overline{(\Delta T)_P^2}}{\overline{(\Delta V)_S^2}} = \frac{\overline{(\Delta T)_V^2}}{\overline{(\Delta V)_T^2}}. \quad (15)$$

Соотношения (14), (15), связывающие детерминант устойчивости с дисперсиями термодинамических переменных, можно рассматривать как связь дисперсий на своеобразном флуктуационном поле. В этом случае D^{st} выступает как некий коэффициент пропорциональности. Величина D^{st} в каждом конкретном случае определяет вес (вклад), вносимый в состояние устойчивости той или иной флуктуации, но не отдельно взятой, а через их соотношение. Флуктуационное представление SC и D^{st} является по сути «перенормировкой» проблемы устойчивости, представляя ее основные параметры в форме новых переменных. При этом наглядно видна характерная для термодинамики симметрия в отношении перестановки переменных (P, V) и (S, T) , а также соответствующих термодинамических сил P , T и координат S , V (см. (11), (12), (15)).

Обсуждение

С математических позиций по определению $0 \leq D^{\text{st}} \leq \infty$. Для реального критического состояния $D^{\text{st}} = 0$. Для фазовых переходов стандартного типа (ФП первого и второго родов) SC терпят разрыв (рис. 1), D^{st} как функция определенных термодинамических переменных в точке перехода может также характеризоваться разрывом [1,2]. Это объясняется тем, что ФП первого рода характеризуется разрывом первых производных потенциала Гиббса (скачки энтропии и объема), а для ФП второго рода характерны скачки вторых производных потенциала Гиббса (скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и коэффициентов сжимаемости) при переходе системы из одной фазы в другую. Для закритического перехода (ЗП) $D^{\text{st}} > 0$ и $SC > 0$ (рис. 2–6). В целом закритические переходы можно характеризовать так [1,2,5]:

$$\begin{aligned} X'_i &= X''_i, \text{ т.е. } (T' = T'', P' = P''), \\ x'_i &= x''_i, \text{ т.е. } (S' = S'', V' = V''), \\ (\partial X_i / \partial x_i)_{X_j} &> 0, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P > 0 \text{ и т.д.}, \\ \left(\partial^2 X_i / \partial x_i^2 \right)_{X_j} &= 0, \text{ т.е. } \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2} \right)_P = 0 \text{ и т.д.} \end{aligned} \quad (16)$$

В закритической области D^{st} и SC непрерывны и положительны, в основном оказываются плавными функциями, проходящими через экстремум [1,2,5]. Рис. 1–6 показывают соответствующие зависимости SC и D^{st} для некоторых веществ и характерные особенности соответствующих ФП. Каждая конкретная точка на кривых характеризуется как численным значением соответствующих SC и D^{st} , так и определенными флуктуационными соотношениями в соответствии с (13)–(15).

Кривые на рис. 1 наглядно демонстрируют докритические, критические и закритические превращения в веществе на примере воды. Вблизи

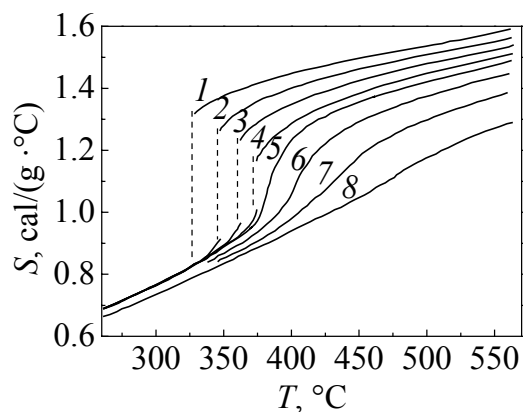


Рис. 1. Изобары термической зависимости энтропии S при докритическом (1–4), критическом и закритическом (5–8) переходах в воде для следующих значений давления P , ат [2]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400, 8 – 600

критической области до критической температуры наблюдается очень резкий подъем – это точечные ФП или ФП первого рода, которые характеризуются скачком энтропии через область полной неустойчивости. После критического перехода наблюдаются неточечные или ЗП, характеризующиеся отсутствием скачков энтропии (объема). Здесь наблюдаются непрерывные, постепенно и все более сглаживаемые кривые с уменьшением угла наклона по мере увеличения давления. Система проходит через область пониженной устойчивости, соответствующей точкам перегиба на графиках.

На рис. 2, 3 демонстрируются типичные температурные зависимости SC для веществ с ЗП. ЗП – это ФП, заключающийся в непрерывных изменениях свойств состояния вещества, которые происходят на некотором интервале температур (давлений). Он сопровождается прохождением через область пониженной устойчивости, соответствующей на графиках окрестности минимума кривой. Сама же величина минимума (ордината графиков в точке ЗП), с одной стороны, характеризует степень «закритичности» состояния вещества при данных термодинамических условиях или величину отклонения от критического состояния вещества, в котором $C_p(T_c) = \infty$, а с другой – степень устойчивости – чем выше минимум кривой над осью абсцисс, тем устойчивее система по отношению к состояниям, расположенным ниже минимума и не принадлежащим кривой. По отношению к другим состояниям, лежащим на кривой выше минимума, равновесие в точке ЗП, являясь флуктуационно динамическим, характеризуется пониженной устойчивостью.

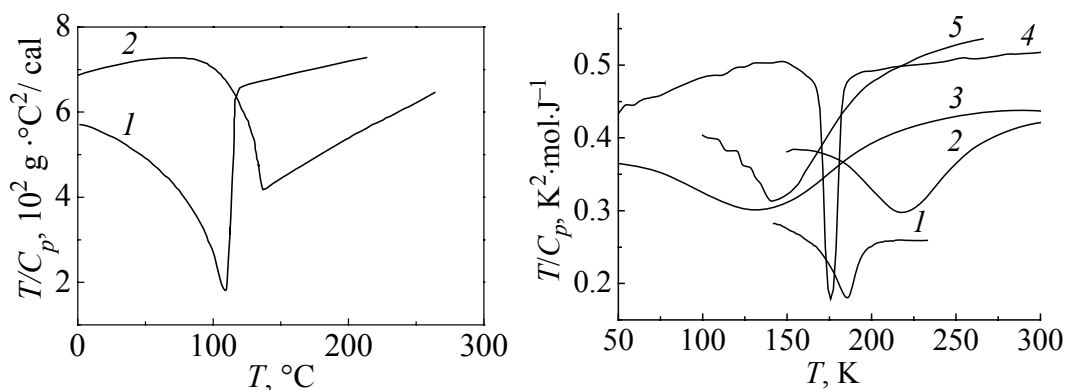


Рис. 2. Термическая зависимость SC для полиэтилена высокого (1) и низкого (2) давления [2], находящегося в закритической области

Рис. 3. Термическая зависимость SC спин-кроссоверных соединений [5]: 1 – $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 4 – $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, 5 – $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Наиболее наглядно изменение устойчивости в закритической области демонстрируют графики на рис. 4–6. Степени устойчивости равновесного состояния при переходе вещества из ферро- в парамагнитное состояние для Ni и Fe различны (рис. 6). У ферромагнетика Fe кривая D^{st} лежит ниже, чем у Ni. Процессы трансформации вещества при изменении температуры также

характеризуются формой кривой D^{st} , изменением ее кривизны, скоростью изменения формы и кривизны.

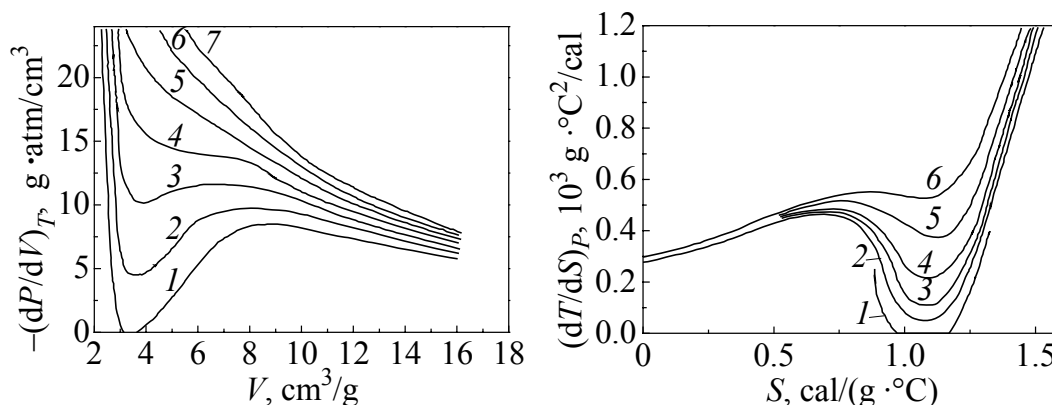


Рис. 4. Зависимость коэффициента устойчивости SC воды (коэффициент упругости) от объема при различных температурах T , °C [2]: 1 – 370, 2 – 380, 3 – 390, 4 – 400, 5 – 410, 6 – 420, 7 – 430. Разрыв на кривой 1 соответствует ФП первого рода. Величины минимумов кривых 2–7 характеризуют меру устойчивости системы в закритической области, где наблюдается максимум развития флуктуаций для данного состояния вещества (точки, в которых вторые производные равны нулю)

Рис. 5. Зависимость SC воды от энтропии при различных давлениях P , at [2]: 1 – 200, 2 – 240, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 600, 6 – 900. Величина $(\partial T/\partial S)_P > 0$ в точке минимума кривой характеризует степень устойчивости закритического превращения. Положительность второй производной соответствует максимальному развитию флуктуаций в закритической области

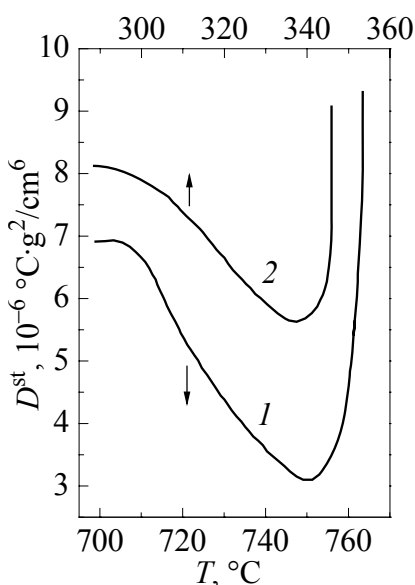


Рис. 6. Термическая зависимость D^{st} ферромагнитных веществ Fe (1) и Ni (2) для ЗП [2]

На рис. 4, 5 отчетливо выделены области пониженной устойчивости, соответствующие минимальным значениям графиков. Показана трансформация SC при переходе от ФП первого рода, когда наблюдается разрыв (при $T_1 = 370^\circ\text{C}$ – рис. 4; при $P_1 = 200$ at – рис. 5), к ЗП с ростом T и P в соответствующих случаях. С повышением величины термодинамических сил T , P наблюдается подъем минимума графика, что соответствует росту устойчивости данного ЗП по отношению к нижней ветви. Иными словами, с ростом термодинамических сил области пониженной устойчивости (минимумы графиков) сдвигаются вверх. Видно, что области пониженной устойчивости, в которых вторые производные графиков равны нулю, с изменением T или P трансформируются – изменяются их условные

границы (что фиксируется изменением графиков и кривизны кривых) таким образом, что область пониженной устойчивости расширяется, утрачивает четкие границы, при этом вторая производная становится отрицательной (рис. 4, 5).

Анализ D^{st} и SC в флуктуационном представлении позволяет более объективно судить о природе фазовых превращений, наблюдаемых в системе при определенных условиях, и более качественно оценивать ее физическое состояние с точки зрения кооперативных эффектов.

Закритические превращения характеризуются непрерывностью, плавностью и экстремальностью D^{st} и SC . Поэтому флуктуации системы хорошо описываются гауссовым распределением. Этого нельзя однозначно сказать о фазовых переходах первого и второго родов.

По сути изучение поведения SC и D^{st} позволяет полнее охарактеризовать тип ФП [1,2]. Например, по графику термической зависимости для одного из SC или D^{st} определяется температура перехода (рис. 2, 3, 6). Для ФП первого рода при этой температуре перехода будут наблюдаться скачки энтропии (рис. 1) и объема, для ФП второго рода – скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. В этих случаях SC и D^{st} также будут изменяться скачком. В то же время в критическом и закритическом переходах скачки термодинамических коэффициентов отсутствуют (рис. 1–3). Коэффициенты устойчивости и детерминант устойчивости в случае критического состояния будут проходить через нули (их экстремумы принадлежат оси абсцисс), а в случае закритического перехода – через минимумы (их экстремумы находятся всегда выше оси абсцисс, расстояние до которой количественно характеризует степень устойчивости системы) (рис. 2–6). SC и D^{st} ведут себя как функции соответствующих термодинамических переменных, поскольку отражают зависимость от них через такие термодинамические функции, как теплоемкость и др. Общее состояние системы, природа ФП отражаются в форме и особенностях кривых SC и D^{st} : в их симметрии/асимметрии относительно оси, перпендикулярной оси абсцисс и проходящей через экстремум данной функции; в их непрерывности, гладкости, плавности и кривизне; в «пространственном» расположении экстремумов относительно осей координат и наличии таких особых точек кривых, как точки перегиба, если они присутствуют [1,2,5]. Поскольку ФП первого и второго родов являются точечными с характерной кривизной SC , то, в отличие от закритических превращений, не являющихся точечными (для SC в закритической области характерно стремление к гауссообразной зависимости [5]), вполне объяснимы мотивы исследовать ЗП с точки зрения флуктуаций, описываемых нормальным распределением.

Прослеживается определенная симметрия в отношении перестановок термодинамических сил P , T и координат S , V , что на самом деле является следствием приближения малости флуктуаций и описания их на основе нормального распределения. Асимметрия в действии на систему термоди-

налических сил T и P состоит в том, что последовательное малое действие их на систему возвращает ее в исходное состояние. В реальности при больших отклонениях от равновесия данная «симметрия» нарушается. В общем случае «равноправие» между T и P не соблюдается, как и между термодинамическими координатами S и V . В принципе этого и следует ожидать, поскольку переменные P , V отвечают за пространственные характеристики системы, а переменные S , T – за временные характеристики. Согласно принципам термодинамики S , V – это экстенсивные переменные, а P , T – интенсивные.

Величины P , V в термодинамике обуславливают работу по изменению расстояний между энергетическими уровнями, тогда как величины S , T характеризуют распределение частиц по этим уровням и способ такого распределения. Энтропия согласно принципу Больцмана отражает число способов реализации данного распределения. Наблюдаемая же симметрия – это следствие термодинамических постулатов, когда пренебрегают взаимодействиями, которые перемешивают считающиеся в термодинамике независимыми определенные степени свободы системы. В термодинамике выделенные объемы взаимодействуют через границу, но при этом граничными взаимодействиями пренебрегается. Данное существенное приближение позволяет наполнить определенные переменные таким конкретным механическим и классическим содержанием, как координаты и силы. Из термодинамических принципов следует, что закон сохранения энергии $dE = TdS + PdV$ в математическом смысле соответствует полному дифференциалу. Это положение эквивалентно условию равенства смешанных производных по переменным S , V , являющимся естественными переменными термодинамического потен-

циала – внутренней энергии $E(S, V)$. Данное условие $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$, демонстрирующее симметрию в перестановке (S, V) , приводит к эквивалентному соотношению Максвелла $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$, которое можно записать, используя свойства якобианов, в виде $\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)}$ или, при условии, что

$\partial(P, V)/\partial(S, V) \neq 0$, в форме калибровки $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = -1$. Соотношение Максвелла или калибровка в энергетическом (S, V) -представлении демонстрирует определенные соотношения симметрии, наблюдаемые в термодинамике (инвариантность полученных соотношений при одновременной замене $P \leftrightarrow V$ и $S \leftrightarrow T$, а также $T \leftrightarrow P$ и $S \leftrightarrow V$).

Необходимо отметить, что при самом общем подходе, согласно рассмотрению Гиббса, определение дисперсии давления включает факторы, неучтенные в данном подходе, которые существенно проявляют себя в замкну-

той системе. В реальности при рассмотрении «газа», заключенного в замкнутом объеме [13]:

$$\overline{(\Delta P)_{S,T}^2} = -kT \left[\left(\frac{\partial \overline{P}}{\partial V} \right)_{S,T} - \left(\frac{\partial \overline{P}}{\partial V} \right)_{S,T} \right]. \quad (17)$$

Обычно обращают внимание на первый член в (17). Тогда как второй член при определенных условиях может быть сколь угодно большим ввиду того, что он зависит от крутизны потенциального барьера, обусловленного границей, а не от уравнивания состояния $P(V,T)$ как для первого слагаемого. Второе

слагаемое в (17), определяемое как $kT \left(\frac{\partial \overline{P}}{\partial V} \right)_{S,T}$, имеет природу, существ-

венно отличную от природы первого члена $-kT \left(\frac{\partial \overline{P}}{\partial V} \right)_{S,T}$, зависящего от

состояния «газа», а не от качества стенок «сосуда» (границ). Рассматриваемые в работе флуктуации давления обусловлены именно первым членом в (17) и только. Второе слагаемое в (17) имеет особое значение для спин-кроссоверных систем, содержащих координированные ионы переходных металлов. По своей природе он имеет знак, противоположный первому члену, а по величине может и превосходить первый. При всем при этом в результате изменения условий первый и второй члены в (17), изменяясь в некотором пространстве термодинамических переменных по собственному закону, могут в принципе компенсировать друг друга, определяя тем самым особое состояние системы в целом. Именно второе слагаемое в (17) и определяет своеобразный характер вибронной связи в металлосодержащих спин-кроссоверных (SCO) системах.

Смысл величины $\frac{\partial \overline{P}}{\partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ можно выяснить только при детальном

рассмотрении закона сил, действующих на «частицы газа» со стороны «стенок сосуда», границы которого можно аппроксимировать потенциалом с очень крутым подъемом. Очевидно, радиус действия этих сил очень мал. В то же время обстоятельства, формирующие эти силы, могут носить кооперативный характер, как, например, в SCO-системах [4,5,9,10]. Роль границы для локальной электронной подсистемы, формирующей спиновое состояние (валентных $3d$ -электронов переходного металла, помещенного в матрицу), играет потенциал, действующий со стороны как внешнего окружения (лиганды первой координационной сферы и другие), так и остова.

Демонстрация примера «газ в сосуде» свидетельствует о роли факторов, ограничивающих свободное передвижение частиц (притяжение между ними, поверхность и др.), которые в определенном смысле можно представить как некий средний потенциал, действующий на частицу. В этом же смысле потенциал можно рассматривать как моделирующий «границу» с определенными свойствами. В принципе условия, накладываемые на движение частиц, можно аппроксимировать самыми экзотическими потенциалами с нелокальными свойствами. Поэтому любая модификация «границы» как ограничивающего свободное движение частиц фактора в форме некоего потенциала – вполне разумная процедура. В этом контексте вполне разумным, по мнению авторов, является положение о роли обменно-корреляционного потенциала, действующего на валентные $3d$ -электроны спинактивного иона металла в спин-кроссоверных системах со стороны остовных электронов. Более того, авторы полагают, что обменно-корреляционные взаимодействия в электронной оболочке переходного металла играют во многих случаях более существенную роль, чем принято считать. А разделение электронов в этих структурных единицах на остовные и валентные более чем условно.

Отсутствие перекрестных членов в квадратичной форме величины ΔG , когда в (2) одни термодинамические переменные зависят от других (в (V,T) -представлении функции $P = P(V,T)$ и $S = S(V,T)$, а также в (P,S) -представлении функции $V = V(P,S)$ и $T = T(P,S)$), говорит об ортогональности (независимости) переменных соответствующей квадратичной формы. В термодинамическом смысле данная ортогональность трактуется как независимость флуктуаций при заданных условиях. Так, равенство $\overline{(\Delta V \Delta T)} = 0$ отражает факт независимости величин $\overline{(\Delta V)}_T$ и $\overline{(\Delta T)}_V$. Аналогично этому в термодинамике независимыми являются флуктуации числа частиц, содержащихся в объеме, и самого объема. В то же время равенство $\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$ отражает факт независимости флуктуаций $\overline{(\Delta P)}_S$ и $\overline{(\Delta S)}_P$, что, в свою очередь, говорит о независимости распределения частиц по энергетическим уровням при изменении расстояний между уровнями, и наоборот.

Общая концепция термодинамики устойчивости, выраженная в положительности так называемого детерминанта матрицы устойчивости $\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0$, позволяет получить объективную информацию о поведении термодинамических коэффициентов при рассмотрении системы в конкретных заданных условиях постоянства каких-либо термодинамических переменных [1]. Подчеркнем, неравенство (2) отражает наиболее общее положение термодинамики устойчивости однородной системы. Условия устойчивости произвольного состояния однородной системы можно найти, используя данное неравенство для определителя матрицы устойчивости, вы-

ражающее необходимое и достаточное условие устойчивости системы. При таком фундаментальном подходе отклонения термодинамических переменных от равновесных (или средних) учитывают степени любого порядка [1]. В то же время квадратичная форма для соответствующих термодинамических переменных (3) учитывает только второй порядок, что является лишь следствием более общего положения. В этом контексте, используя основную формулировку термодинамики устойчивости, можно получить как уже известные условия устойчивости, так и дополнительную информацию о состоянии системы, находящейся в определенных условиях (докритических, критических, закритических) в форме соответствующих неравенств. В принципе данные неравенства можно перевести и на язык флуктуаций.

Приведем примеры использования фундаментального неравенства (2) [1]. Так, если выбрать в качестве независимых переменных параметры V и T , тогда $P = P(V, T)$, и при $T = \text{const}$ из исходного неравенства получим

$$\Delta P \Delta V = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0.$$

Если рассматривать критическое состояние, в котором $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$, то

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0. \text{ Это неравенство будет справедливо при любом } \Delta V \leq 0, \text{ если } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \text{ По сути это определение критической точки в переменных } P, V. \text{ Поэтому, если приближаться к критической точке со стороны закритической области по кривой, которая характеризуется условиями } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0, \text{ то в закритической области большей устойчивости системы соответствует условие } \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0.$$

В то же время у третьей производной может быть и обратный знак неравенства. Это говорит о некоторой асимметрии устойчивости точек в закритической области, которые характеризуются различным знаком третьей производной.

Заметим, что среднеквадратичная флуктуация объема в стандартной ситуации, когда применимо нормальное распределение переменных,

$$\overline{(\Delta V)^2}_T = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \text{ тогда как в критической точке } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ и флуктуации объема стремятся к бесконечности. В этом случае вышеприведенное соотношение для флуктуации не имеет места. В критической точке необходи-}$$

мо учитывать третью производную по давлению и считать

$$\overline{(\Delta V)^2}_T = \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \sqrt{-\frac{6kT}{\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T}} \quad [11].$$

Тем не менее вопрос о применимости ка-

кого-либо разложения в критической точке, по нашему мнению, не снимается и является дискуссионным [1–3, 12–14]. Более того, как следует из формулы (17), правильное описание флуктуаций внутреннего давления требует знания сил короткодействия, которые в критических областях могут вызывать большие изменения физических макроскопических характеристик системы. Задача полноценного описания флуктуационных процессов в областях аномального поведения вещества требует фундаментального подхода, связанного с вопросами корреляций определенных степеней свободы, которые характеризуют кооперативные связи микро- и макросистемы. Это касается не только чисто критического состояния вещества, но и таких явлений, как ФП точечного типа (ФП первого и второго родов), ФП неточечного типа (закритических превращений), а также ФП, которые принято относить к смешанному типу.

Если характеризовать однородную систему независимыми переменными S, P , тогда $T = T(S, P)$, и из неравенства детерминанта матрицы устойчивости

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0 \quad \text{при} \quad P = \text{const} \quad \text{получаем} \quad \Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P (\Delta S)^2 +$$

$$+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P (\Delta S)^4 + \dots > 0.$$

При этом, если $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 0$, то

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P (\Delta S)^4 + \dots > 0.$$

Для того чтобы неравенство было

справедливо, при любом $\Delta S \leq 0$ должно быть $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P = 0$, $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P > 0$. Это

условия устойчивости критической точки. Однако, если первая производная

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0, \quad \text{то при условии} \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_P = 0 \quad \text{возможны оба знака третьей произ-}$$

водной $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_P \leq 0$, что соответствует закритической области. Состояния с

положительным знаком третьей производной более устойчивые. Наблюдается некая асимметрия устойчивости состояний, которые характеризуются разным знаком третьей производной в закритической области.

В заключение подчеркнем, что флуктуации информативны не только как некоторая количественная мера, выраженная через величины термодинамических коэффициентов, определяющих, в свою очередь, SC и D^{st} , отражая

тем самым степень устойчивости состояния вещества. Кроме этого, флуктуации выступают как характеристика внутреннего движения системы, отражая специфику ее внутренних микроскопических свойств. По своей сути флуктуации, будучи проявлением на макроуровне внутренних степеней свободы движения системы, опосредованно через величину и характер зависимости термодинамических переменных и потенциалов раскрывают на макроуровне внутреннее квантово-механическое содержание исследуемых объектов. В то же время использование классического определения флуктуаций неявно предполагает пренебрежение квантовыми флуктуациями. Это означает, что время релаксаций τ или характерное время изменения некоторой величины x , подчиняющееся условию $dx/dt \sim x/\tau$, отвечает такому неравновесному значению Δx , которое удовлетворяет условию квантовой неопределенности $\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}$. Условие $\Delta x \ll x$ приводит к таким ограничениям, накладываемым на изменение энергии и энтропии, что в конечном итоге приводит к условию $\tau \gg \frac{\hbar}{kT}$ [3].

Исследование свойств вещества с точки зрения флуктуационных особенностей затрагивает важные фундаментальные принципы. Термодинамика устойчивости опирается на концепцию аддитивных и неаддитивных переменных, разделяя их на обобщенные координаты и термодинамические силы, отвечающие, в свою очередь, за механические свойства и временные зависимости. Основное допущение термодинамики состоит в пренебрежении или исключении энергии взаимодействия между двумя подсистемами, хотя именно она является единственной причиной, обуславливающей обмен энергией между подсистемами и установление между ними термодинамического равновесия. Подразумевается наличие некоторой энергии взаимодействия, однако столь малой, что ею можно пренебречь, считая подсистемы в некотором смысле независимыми. Понятно, что существование взаимодействий и связей с разной инерционной способностью себя реализовывать предполагает существование в системе корреляционных связей, приводящих к перемешиванию внутренних степеней свободы. В этом случае подобное состояние системы должно быть отражено через флуктуации перекрестного типа. Но с точки зрения термодинамических концепций некоторые флуктуации при определенных условиях считаются ортогональными или в статистическом смысле – статистически независимыми. Многие физические явления предполагают участие корреляционных связей в системе, которые должны быть отражены через флуктуации перекрестного типа, обусловленные перемешиванием внутренних степеней свободы.

В принципе особенности внутреннего состояния системы, обуславливающие ее макроскопические свойства, в той или иной мере отражены SC и D^{st} . В том числе специфика внутренних связей может быть отображена графически через их функциональную зависимость от одних термодинамиче-

ских переменных при постоянстве других. При этом форма кривых обладает большой информативностью, раскрывая свойства соединений с точки зрения термодинамики устойчивости через их симметрию относительно прямых, проходящих через минимумы исходных графиков параллельно осям ординат; наличие экстремумов и точек перегиба на кривых, их относительное расположение; кривизну кривых.

Флуктуационный подход в концепции термодинамики устойчивости обладает существенной мобильностью. Существует шесть квадратичных форм вариаций двух термодинамических переменных, выбираемых из четырех (S , V , T , P). Каждая квадратичная форма – это одно из шести представлений, отличающихся выбором двух независимых переменных. Каждой из них соответствует определенный детерминант устойчивости. Последний определяется через три коэффициента устойчивости, которые можно принять за независимые. Остальные девять SC находятся согласно существующим соотношениям между термодинамическими коэффициентами.

Выводы

Определена компактная связь между основными термодинамическими квадратичными флуктуациями (11), (12). Выявлена симметрия в флуктуационных соотношениях (11), (12) по отношению к перестановкам интенсивных (T , P) и экстенсивных (S , V) переменных. Подобная симметрия является следствием таких термодинамических принципов, как рассмотрение системы с позиции независимости внутренних степеней свободы движения системы (независимости поступательного, вращательного, колебательного движения) и их аддитивного вклада в ее макроскопические характеристики (термодинамические и калориметрические коэффициенты – коэффициент объемного расширения, теплоемкость и т.д.). С позиций статистической физики это следствие применения в расчетах нормального гауссового распределения и пренебрежения корреляционными связями, что влечет независимость флуктуаций давления энтропии ($\overline{(\Delta P \Delta S)} = 0$), объема и температуры ($\overline{(\Delta V \Delta T)} = 0$).

В выведенных соотношениях (14), (15), связывающих детерминант устойчивости с дисперсиями термодинамических переменных, D^{st} можно рассматривать как определенный коэффициент пропорциональности или связи между дисперсиями. Величина D^{st} в каждом конкретном случае определяет вес (вклад), вносимый в состояние устойчивости той или иной флуктуации, но не отдельно взятой, а через их парное соотношение. Это является следствием определения D^{st} в диагональной форме как произведения двух SC, каждый из которых определяется через соответствующий термодинамический коэффициент, связанный с определенной квадратичной флуктуацией (13).

Анализ D^{st} и SC в флуктуационном представлении позволяет более объективно оценивать принадлежность определенного фазового превращения к

соответствующему типу [1,2,5] (рис. 1–6). По определению устойчивости $0 \leq D^{\text{st}} \leq \infty$. Для закритических переходов $D^{\text{st}} > 0$ и $SC > 0$ [2,5]. Системы с закритическими переходами рассматриваются как «газ» соответствующих флуктуирующих зародышевых состояний, превращающихся друг в друга и находящихся по отношению друг к другу в определенном термодинамическом равновесии, характерном для соответствующей однородной среды [2,5]. В точке критического перехода $D^{\text{st}} = 0$, $SC = 0$. Для ФП первого и второго родов D^{st} в точке перехода может быть не определен и может иметь разрыв совместно с некоторыми SC [2]. Это обусловлено характерными обстоятельствами: для ФП первого рода – разрыв первых производных энергии Гиббса (скачки энтропий и объема); для ФП второго рода – разрыв вторых производных энергии Гиббса (скачки теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и сжимаемости).

Флуктуационное представление параметров, характеризующих термодинамическую устойчивость системы, оттеняет те качественные особенности системы, которые проявляются при ее аномальном поведении. С позиции термодинамики устойчивости анализ особенностей таких аномальных состояний, как ФП докритического, критического, закритического и смешанного типов становится наглядным, объективно предметным, приобретая в большей степени фундаментальный смысл.

1. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. *В.К. Семенченко*, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
3. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
4. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко*, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **11**, № 4, 42 (2001); ФТВД **16**, № 2, 28 (2006); ФТВД **18**, № 2, 42 (2008); Тезисы Междунар. конф. «Высокие давления – 2008», 196 (2008); Proc. of First Inter. Symp. «Supramolecular and nanochemistry: toward applications. SNCTA–2008», 20 (2008).
5. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Труды Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2009», 243 (2009); ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
6. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
7. *М.А. Леонтович*, Введение в термодинамику. Статистическая физика, Наука, Москва (1983).
8. *Задачи по термодинамике и статистической физике*, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
9. *Г.Г. Левченко, А.В. Христов*, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, «Ноулидж», Донецк (2010).
10. *P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering*, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994); *P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin*, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
11. *К.Б. Толпыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киев. ун-та, Киев (1966).

12. Уравнения состояния газов и жидкостей. Сб. статей АН СССР, Наука, Москва (1975).
13. Я.П. Терлецкий, Статистическая физика, Высшая школа, Москва (1973).
14. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).

В.В. Шелест, О.В. Христов, В.В. Кузнецова

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ТЕРМОДИНАМІКИ СТІЙКОСТІ У ФЛУКТУАЦІЙНОМУ УЯВЛЕННІ

Розглядається концепція термодинаміки стійкості з позицій, які допускаються в системі флуктуаційних співвідношень. Використовується додатне для аналізу найбільш загальне уявлення стійкості у формі так би мовити матриці стійкості. Виведено компактні співвідношення, що зв'язують дисперсії основних термодинамічних змінних. Показано, яким чином і які флуктуації, що визначаються накладеними на систему умовами зв'язку, обумовлюють стійкий стан системи, характеризуючи опосередковано через детермінант стійкості і тип фазового переходу.

Ключові слова: термодинаміка стійкості, флуктуації, фазові переходи, детермінант стійкості

V.V. Shelest, A.V. Khristov, V.V. Kuznetsova

SOME ASPECTS OF THERMODYNAMICS OF STABILITY IN FUNCTIONAL REPRESENTATION

The concept of thermodynamic stability is considered from the point of view of fluctuation relations allowed in the system. The most common view for stability is used in the easily analyzed form of so-called matrix of stability. We derive compact relations connecting the dispersion of the basic thermodynamic variables. It is shown, how and what fluctuations, defined by conditions of bonds imposed on the system, cause the steady state of the system, describing it indirectly through the determinant of stability and the type of the phase transition.

Keywords: stability thermodynamics, fluctuation, phase transitions, stability determinant

Fig. 1. Isobars of thermal dependence of the entropy S under subcritical (1–3), critical (4) and post-critical (5–8) transitions in the water for the following values of pressure P , at [2]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400, 8 – 600

Fig. 2. The thermal dependence of the SC for polyethylene of high (1) and low (2) pressure [2] in the post-critical region

Fig. 3. The thermal dependence of the SC spin crossover compounds [5]: 1 – $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 4 – $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, 5 – $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Fig. 4. The volume dependence of stability factor of the water SC (the coefficient of elasticity) at different temperatures T , °C [2]: 1 – 370, 2 – 380, 3 – 390, 4 – 400, 5 – 410, 6 –

420, 7 – 430. The break in the curve 1 corresponds to the first order phase transition. The values of the minima of curves 2–7 characterize the measure of stability of the system in the supercritical region, where the maximum of evolution of fluctuations is observed for the given state of substance (the points where the second derivatives are equal to zero)

Fig. 5. The entropy dependence of the water SC at different pressures P , at [2]: 1 – 200, 2 – 240, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 600, 6 – 900. The value $(\partial T/\partial S)_P > 0$ at the minimum of the curve characterizes the degree of stability of the supercritical transformation. The positivity of the second derivative corresponds to the maximum evolution of fluctuations in the supercritical region

Fig. 6. The thermal dependence of D^{st} of ferromagnetic substances Fe (1) and Ni (2) for post-critical transition [2]

PACS: 75.10.Jm, 75.30.Gw, 75.40.Mg, 75.50.Xx

А.В. Журавлев, И.Е. Драгунов

ЧЕТЫРЕХСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС С АНИЗОТРОПНЫМ ПЛАНАРНЫМ ОБМЕННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 5 июня 2012 года

В четырехспиновом комплексе (ЧСК) плоской геометрии исследовано влияние анизотропного планарного обменного взаимодействия спинов $s = 1/2$ при учете как ближайших, так и следующих за ними соседей. Получены выражения для элементов матрицы энергии, вызывающих смешивание волновых функций с одинаковой симметрией. Обнаружена однотипность эволюции этих смешанных волновых функций под влиянием как анизотропии, так и взаимодействия с соседями, следующими за ближайшими. Установлено, что спиновые состояния центрального уровня ЧСК с энергией $E \cong 0$ жестко связаны с состояниями верхнего и нижнего уровней спектра таким образом, что усредненные значения их спинов изменяются комплементарно. Показано, что анизотропное обменное взаимодействие соседей, следующих за ближайшими, нарушает симметрию энергетического спектра и усиливает смешивание спиновых состояний комплекса.

Ключевые слова: спиновая решетка, основное состояние, анизотропия, точная диагонализация

Введение

Исследования молекулярных комплексов, содержащих несколько ионов переходных металлов, в последние годы приобрели широкий размах благодаря ряду крайне необычных магнитных свойств [1,2]. Данные соединения относят как к широким классам молекулярных магнетиков (single molecular magnets) и молекулярных наноманетиков (molecular nanomagnets), так и к более узким группам кольцевидных спиновых структур (КСС, spin wheels), спиновых решеток (spin greeds) и объемных (пирамидальных, октаэдрических и др.) комплексов.

Экспериментальные исследования молекулярных магнетиков Mn_{12} и Fe_8 обнаружили явления квантовой интерференции и туннелирования намагниченности [3–7]. Еще больший интерес вызвали соединения с довольно правильным кольцевым расположением ионов переходных металлов (КСС), прототипом которых считается комплекс $Fe(III)_{10}$ [8,9]. К настоящему вре-

мени исследованы КСС с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Mn(II) и V(III) с различными лигандами [10–13]. «Ступени» намагнитченности [14–19], локализованные спиновые волны [20], кроссоверные явления [21–25] и туннелирование вектора Нееля в КСС, имеющих антиферромагнитный характер взаимодействия [26,27], – лишь основные эффекты, интенсивно исследуемые как теоретически, так и экспериментально.

Необычный кроссовер, обнаруженный в КСС с четным числом ионов Cr(III) или Fe(II), обязан своим появлением смешиванию волновых функций с разным спином (смешиванию спиновых состояний) и хорошо описывается при учете в спиновом гамильтониане антисимметричного взаимодействия [21–25]. Смешивание спиновых мультиплетов обнаружено также в нейтронографических и ЭПР-исследованиях спиновой решетки $[3 \times 3]$ ионов Mn(II) [28,29]. Причину сильного смешивания спиновых состояний авторы [28,29] видят в значительной величине недиагональных компонент тензора начального расщепления спинового гамильтониана, обязанного своим появлением нарушению обменной симметрии ниже аксиальной [28–31]. Существенно, что смешивание спиновых состояний может происходить только в случае, когда волновые функции принадлежат к одной группе неприводимых представлений. Иными словами, состояния с $S = 0$ и $S = 1$ не могут смешиваться, а смешивание волновых функций с $S = 0$ и $S = 2$ допустимо и приводит к «антикроссоверу» уровней энергии и соответствующим изменениям спектра ЭПР [21–25,30–32].

Интерпретация причин смешивания спиновых состояний авторами перечисленных работ сводится либо к определенным видам анизотропии, вызывающим начальное расщепление спектра, либо к взаимодействиям, имеющим недиагональные компоненты. Исследование взаимодействий с недиагональными компонентами, в частности антисимметричного обменного (взаимодействия Дзялошинского), является актуальной задачей, но предполагает низкую симметрию парамагнитного ядра КСС, тогда как реальные объекты демонстрируют довольно высокую симметрию, подтверждаемую данными рентгено- и нейтронографии. Отклонение же обменной симметрии системы спинов от аксиальной, вызывающее начальное расщепление спектров ЭПР, имеет всеобщий характер, по крайней мере как эффект второго порядка. Для уверенного выявления слабых эффектов спинового смешивания и для исследований спинового комплекса при конечных температурах совершенно необходимо изучение полного энергетического спектра КСС [33]. Такие исследования спектров энергии молекулярных магнетиков затруднены наличием большого $((2s + 1)^N)$ количества собственных значений гамильтониана [41]. В то же время малые спиновые кольца (если ограничиться случаем систем с четным числом ионов, то $N = 4$), обладая основными свойствами КСС и спиновых решеток, обеспечивают минимальные трудности при расчете и прозрачность в представлении данных. К настоящему времени синтезировано большое количество соединений, содержащих 4 ио-

на ($N = 4$): Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) (так называемые спиновые решетки $[2 \times 2]$). Данные соединения с 4 переходными ионами в парамагнитном ядре проявляют лишь слабые отклонения от изотропной гейзенберговской модели либо, по крайней мере, от случая аксиальной анизотропии. Обе эти модели хорошо изучены теоретически и для спиновых решеток, и для КСС – собственно, все упомянутые выше работы изучают или цитируют исследования данных моделей. Их свойства в основном повторяют общие особенности кольцевых комплексов с $N > 4$ (см. [42–44], а также обзоры [45,46]). КСС с анизотропным планарным обменным взаимодействием исследованы намного слабее [49,50]. Существующие спиновые кольца и решетки не проявляют свойства планарных систем, однако для объемных магнетиков известно, что одноионная анизотропия ионов со спином более 1 в соединениях с галогенидами может играть определяющую роль [51,52].

В данной работе исследуется плоский четырехспиновый $s = 1/2$ комплекс – спиновая решетка $[2 \times 2]$ с анизотропным обменным взаимодействием в ее плоскости (анизотропная планарная модель). Основное внимание уделяется смешиванию волновых функций мультиплетов под воздействием «ромбической анизотропии» и его влиянию на формирование спиновых состояний системы (spin states) [28–32].

1. Матрица энергий и микроскопические состояния анизотропного ЧСК

Система спинов $s = 1/2$, расположенных в вершинах квадрата и связанных анизотропным обменным взаимодействием, описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{r=1}^{r_{\text{lim}}} J_{xx}^{(r)} \hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} + J_{yy}^{(r)} \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)} \right), \quad (1)$$

где суммирование выполняется по узлам комплекса i и по всем обменным связям данного спина (r); r_{lim} – предельный порядок учитываемых связей ($r_{\text{lim}} = 1$ – для взаимодействия ближайших соседей, $r_{\text{lim}} = 2$ – следующих за ближайшими^{*}); $\hat{s}_j^{(i)}$ – спиновый оператор j -й проекции спина ($j = x, y$); $J_{xx}^{(r)}$ и $J_{yy}^{(r)}$ – константы обменного взаимодействия проекций i -го спина с соседними ($r = 1, 2$). Операторы $\hat{s}_j^{(i+r)} = \hat{s}_j^{(1)}$ при $i = 4, r = 1$ и $\hat{s}_j^{(i+r)} = \hat{s}_j^{(2)}$ при $i = 4, r = 2$. За ось OZ принято направление, перпендикулярное плоскости комплекса. Всюду константа $J_{xx}^{(1)}$, задающая величину изотропного обмена в плоскости ЧСК, полагается постоянной, а $J_{xx}^{(2)}$ изменяется в широких (от -1 до 1) пределах для выявления эффектов влияния вторых соседей, даже если они слабы.

^{*} Для удобства ближайших соседей условно назовем первыми, а следующих за ближайшими – вторыми.

Нарушение обменной изотропии в плоскости XOY , описываемое разностью $J_{xx}^{(r)} - J_{yy}^{(r)}$, вызывает смешивание спиновых состояний [28–32]. Так как последнее является предметом данного исследования, удобно в (1) перейти к обменным интегралам

$$J_+^{(r)} = \frac{1}{2} \left(J_{xx}^{(r)} + J_{yy}^{(r)} \right), \quad J_-^{(r)} = \frac{1}{2} \left(J_{xx}^{(r)} - J_{yy}^{(r)} \right), \quad (2)$$

совпадающим с константами аксиальной и ромбической анизотропии соответственно [28–32]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{r=1}^{n_{\text{im}}} J_+^{(r)} \left(\hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} + \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)} \right) + J_-^{(r)} \left(\hat{s}_x^{(i)} \hat{s}_x^{(i+r)} - \hat{s}_y^{(i)} \hat{s}_y^{(i+r)} \right) \right). \quad (3)$$

Все величины, входящие в (3), нормированы на константу изотропного планарного взаимодействия ближайших соседей ($J_+^{(1)}$), и результаты приводятся в безразмерных, так называемых «энергетических» единицах.

Воздействие гидростатического давления, а также замещение эквивалентных органических лигандов, окружающих парамагнитное ядро, неэквивалентными могут вызывать отклонения от совершенной аксиальной симметрии, что действительно наблюдается для реальных КСС и ЧСК [46]. В рамках спинового гамильтониана такие воздействия возможно имитировать вариацией $J_-^{(r)}$ в окрестности нулевых значений. Изменение в данной работе константы $J_-^{(r)}$ в довольно широких (от 0 до 1) пределах представляет в основном теоретический интерес, так как в реальных прототипах ЧСК физические причины столь сильной анизотропии в плоскости комплекса отсутствуют и $J_-^{(r)} \cong 0$. Тем не менее, поскольку расчеты выполняются без каких-либо приближений или упрощений (за исключением присущих собственно спиновому гамильтониану), интервал варьирования не играет принципиальной роли.

Каждая из смешанных волновых функций (1) отыскивается в гильбертовом пространстве \mathcal{H} одночастичных функций, связанных с так называемыми изинговскими спиновыми конфигурациями $|m_1^{(\alpha)} m_2^{(\alpha)} m_3^{(\alpha)} m_4^{(\alpha)}\rangle$ с $m_j^{(\alpha)} = \pm 1/2$:

$$\langle \psi^{(\alpha)} | = | m_1^{(\alpha)} m_2^{(\alpha)} m_3^{(\alpha)} m_4^{(\alpha)} \rangle, \quad \alpha \leq 2^4. \quad (4)$$

В аксиально-симметричной системе операторы полного спина $\hat{S}_Z = \sum_{j=1}^4 \hat{s}_z$ с собственными значениями $-2 \leq M \leq 2$ ($M = \sum_{j=1}^4 m_j$) и квадрата полного спина

\hat{S}^2 коммутируют с \hat{H} . Пространство \mathcal{H} при этом возможно разложить на ортогональные подпространства \mathcal{H}_M с различными значениями M . Состояния с

одинаковым модулем, но разными знаками целочисленных M принадлежат одному уровню энергии, обеспечивая, как минимум, двукратное вырождение состояний с $M \neq 0$, которое снимается только магнитным полем [47]. При появлении неаксиальной анизотропии \hat{S}^2 перестает коммутировать с \hat{H} , и описанные закономерности формирования состояний ЧСК [47,48] нарушаются.

Прежде чем обсуждать влияние неаксиальной анизотропии на энергетический спектр ЧСК, имеет смысл изучить вопрос о влиянии на систему обменного взаимодействия вторых соседей ($r = 2$). На рис. 1 представлены зависимости энергии уровней изотропно-планарного комплекса ($J_-^{(r)} = 0$, $J_{xx}^{(r)} = J_{yy}^{(r)}$, $J_{zz}^{(r)} = 0$) от величины $J_+^{(2)}$ (рис. 1,а) и предельно-анизотропного ЧСК от величины константы $J_{xx}^{(2)}$, $J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$ ($J_{yy}^{(r)} = J_{zz}^{(r)} = 0$) (рис. 1,б).

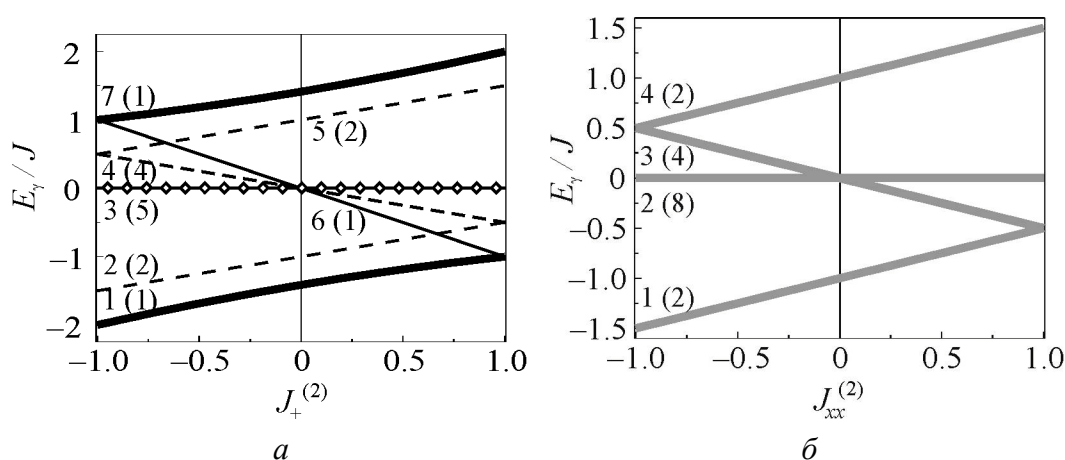


Рис. 1. Влияние констант планарного взаимодействия вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) изотропной планарной ($J_-^{(r)} = 0$) (а) и предельно-анизотропной ($J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$, $J_{yy}^{(r)} = 0$) (б) систем на энергетический спектр ЧСК: — — уровни с преобладанием пар однонаправленных спинов ($M = 0$); — — уровни с совокупностью всех состояний с $M = 0$; --- — с $|M| = 1$; \diamond — с $|M| = 2$. Широкие серые линии соответствуют уровням с заполнением всеми «изинговскими» волновыми функциями. Степень вырождения уровней указана в скобках

Взаимодействие вторых соседей по-разному проявляется в изотропной и предельно-анизотропной планарных системах. В изотропном планарном ЧСК (рис. 1,а) взаимодействие вторых соседей не влияет на 5-кратно вырожденный уровень E_3 , заполненный последовательностями с максимальным спином $|M| = 2$ — так называемыми параллельными спиновыми конфигурациями ($|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$) и последовательностями спинов с $M = 0$, в их числе так называемые антипараллельные конфигурации ($|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$) и пары однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$). Здесь и далее, наряду с указанными, подразумевается наличие физически эквивалентных в отсутствие магнитного поля зеркально-симметричных конфигураций ($|\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$, ($|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$).

Синглетные уровни E_1 и E_7 с $M = 0$ повышают энергию с ростом $J_+^{(2)}$. Для уровней с $|M| = 1$ взаимодействие вторых соседей увеличивает энергетическую невыгодность для дублетов E_2 и E_5 и уменьшает — для квартета E_4 . В то же время для уровня E_6 только с парными последовательностями однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$) имеет место довольно сильное падение энергии при увеличении $J_+^{(2)}$.

Рост константы изотропно-планарного взаимодействия через спин приводит к линейному изменению присутствия каждой из последовательностей с $M = 0$ на нижнем уровне спектра E_1 от равновероятного при $J_+^{(2)} = -1$ до четырехкратного преобладания антипараллельных конфигураций при $J_+^{(2)} = 1$. На верхнем уровне E_7 эволюция спиновых последовательностей происходит в обратном порядке. Под описанные зависимости пентет E_3 не подпадает. Будучи представлен пятью волновыми векторами с соотношением вероятностей присутствия $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ и $|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$ как 2:1:1:1, он не подвержен влиянию взаимодействия вторых соседей и демонстрирует неизменное значение $E_3 = 0$.

Полная индифферентность спиновых состояний по отношению к предельно-анизотропному взаимодействию вторых соседей ($J_-^{(r)} = 1$, $J_{yy}^{(r)} = 0$, рис. 1,б) говорит в первую очередь о неудачном выборе оси квантования OZ для исследования взаимодействий \hat{s}_x -компонент спинов. Однако в данной работе предельно-анизотропный ЧСК интересует нас лишь как предельный случай анизотропной планарной системы. Тем не менее следует учитывать критическое снижение дифференциации спиновых состояний по мере уменьшения $J_{yy}^{(r)}$.

Появление одноионной анизотропии, диполь-дипольного, антисимметричного обменного и ряда других взаимодействий при преобладающем изотропном гейзенберговском вкладе сопровождается смешиванием одночастичных волновых функций, принадлежащих разным подпространствам \mathcal{H}_M [28–32]. Выясним, как проявляется смешивание спиновых состояний в матрице энергии анизотропного планарного ЧСК (табл. 1).

В планарном случае при $J_{zz}^{(r)} = 0$ матричные элементы на главной диагонали отсутствуют. Матричные элементы компонент аксиального обменного взаимодействия $J_+^{(r)}$ смешиваются в пределах одного подпространства \mathcal{H}_M (в таблице выделено жирными рамками). И только компоненты с константой $J_-^{(r)}$ смешиваются за пределами своих подпространств. Все элементы матрицы, смешивающие состояния из разных \mathcal{H}_M , имеют одну и ту же величину $J_-^{(r)} / 2$. Для ближайших соседей ($r = 1$) смешиваются параллельные конфигурации ($|M| = 2$) с последовательностями пар однонаправленных спинов ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $M = 0$). Вторые соседи ($r = 2$) смешивают волновые

Таблица 1

Матрица энергии ЧСК*

Конфигурации	↓↓↓↓	↓↓↓↑	↓↓↑↓	↓↑↓↓	↑↓↓↓	↑↓↓↑	↑↑↓↓	↑↓↑↓
↓↓↓↓						$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$
↓↓↓↑			$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$			
↓↓↑↓		$1/2 + J_+^{(1)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$			
↓↑↓↓		$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$			
↑↓↓↓		$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$				
↑↓↑↓	$J_-^{(1)}/2$						$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↑↑↓↓	$J_-^{(1)}/2$					$J_+^{(2)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↑↓↑↓	$J_-^{(2)}/2$					$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$	
↓↑↑↓	$J_-^{(2)}/2$					$1/2 + J_+^{(1)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$	
↓↓↑↑	$J_-^{(1)}/2$					$J_+^{(2)}/2$		$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↓↑↑↓	$J_-^{(1)}/2$						$J_+^{(2)}/2$	$1/2 + J_+^{(1)}/2$
↓↑↑↑		$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$				
↑↓↑↑		$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$		$J_-^{(1)}/2$			
↑↑↓↑		$J_-^{(1)}/2$		$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$			
↑↑↑↓			$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$	$J_-^{(1)}/2$			
↑↑↑↑						$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(1)}/2$	$J_-^{(2)}/2$

* Половина матрицы с конфигурациями, зеркально-симметричными приведенным, опущена.

функции параллельных и антипараллельных ($|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$) конфигураций. Кроме того, имеется смешивание волновых функций с $M = -1$ и $M = 1$ и для ближайших, и для вторых соседей.

Таким образом, даже на уровне матрицы возмущения без анализа энергетического спектра и спиновых состояний ЧСК обнаруживается существенное смешивание волновых функций, отсутствующее как в спиновых кольцах с аксиально-симметричным обменным взаимодействием, так и в линейных спиновых цепочках [41,47,48].

2. Энергетический спектр и спиновые состояния системы с анизотропным планарным обменным взаимодействием

В отсутствие магнитного поля усреднение спина по волновым функциям каждого уровня дает нуль, поскольку состояния с одинаковым модулем, но разными знаками M представлены симметрично. Поэтому для характеристики микроскопических (спиновых) состояний уровня γ , реализующихся в ЧСК, воспользуемся среднеквадратичным значением проекции спинового момента на ось OZ :

$$\langle M^2 \rangle_\gamma = \sum_j m_{j\gamma}^2, \quad (4)$$

где суммирование выполняется по всем волновым функциям уровня γ .

Рассмотрим изменения энергетического спектра и спиновых состояний с учетом обменного взаимодействия только ближайших соседей ($r_{\text{lim}} = 1$) при эволюции ЧСК от изотропно-планарного ($J_-^{(1)} = 0$) к предельно-анизотропному случаю ($J_-^{(1)} = 1$) (рис. 2). В общем случае спектр состоит из семи уровней, шесть из которых – синглеты и один ($E_4 = 0$) десятикратно вырожденный. Общая вероятность присутствия спиновых последовательностей на уровнях дана в табл. 2.

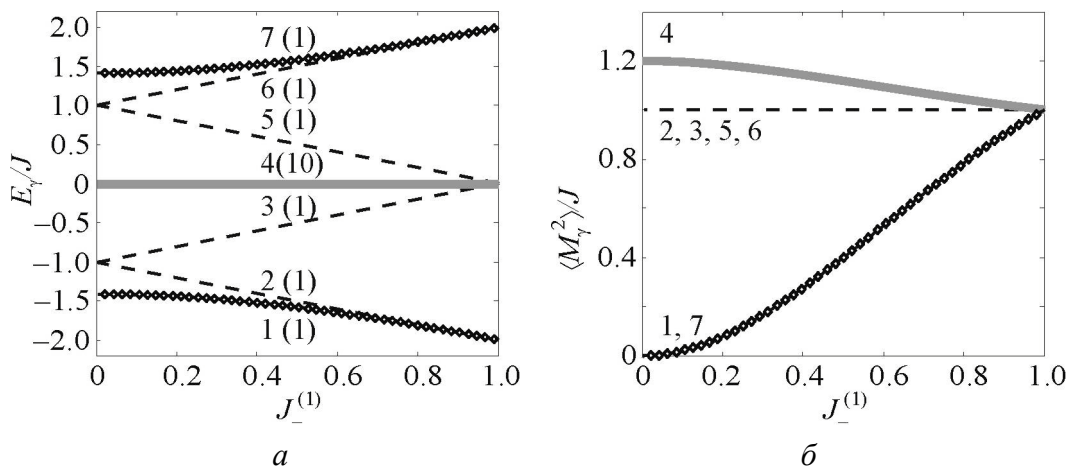


Рис. 2. Эволюция энергетического спектра (а) и спиновых состояний (б) спинового комплекса ($r_{\text{lim}} = 1$) под влиянием планарной анизотропии $J_-^{(1)}$. Номера уровней даны цифрами, в скобках указана кратность вырождения уровней. Обозначения линий соответствуют рис. 1

Таблица 2

Спиновые состояния ЧСК с анизотропным планарным взаимодействием*

γ	M		
	$ 0\rangle$	$ \pm 1\rangle$	$ \pm 2\rangle$
1 (7)	1–3/4	0	0–1/4
4	4–9/2	4	2–3/2
2 (3, 5, 6)	0	1	0

* В интервалах первые числа приведены для $J_-^{(1)} = 0$, вторые – для $J_-^{(1)} = 1$.

Заметим, что обычное для линейных спиновых цепочек и гейзенберговских кольцевых комплексов условие целочисленности M на уровнях E_1 , E_4 и E_7 не выполняется (рис. 2, б). Выполняется оно с точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ лишь для суммы по E_1 , E_4 и E_7 . Уменьшение суммарных значений $\langle M^2 \rangle_\gamma$ на E_4 (в

сумме от 12 до 10 при $J_-^{(1)} = 0-1$) строго компенсируется их суммой на E_1 и E_7 (от 0 до 1 для каждого).

Отметим, что смешивание спиновых состояний с $M = +1$ и $M = -1$ (хотя оно и имеется, и его нельзя назвать слабым) не приводит к взаимосогласованным нелинейностям на зависимостях энергии связанных спиновым смешиванием уровней («отталкивание» уровней, антикроссовер).

Взаимодействие вторых соседей вносит в ЧСК дополнительное смешивание спиновых состояний (см. табл. 1). Количество элементов матрицы энергии, смешивающих волновые функции, принадлежащие различным подпространствам \mathcal{H}_M , для $r = 2$ вдвое меньше, чем для ближайших соседей ($r = 1$). Кроме того, в реальных ЧСК величина обменных интегралов для второй координационной сферы, как минимум, на порядок меньше, чем в первой сфере. Тем не менее интересен характер проявления подобного дополнительного смешивания.

Рассмотрим эволюцию ЧСК от изотропно-планарного ($J_-^{(1)} = 0$) к предельно-анизотропному ($J_-^{(1)} = 1$) случаю с учетом обменного взаимодействия и ближайших, и следующих за ними соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) при величине соответствующих им констант обмена $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$ (рис. 3).

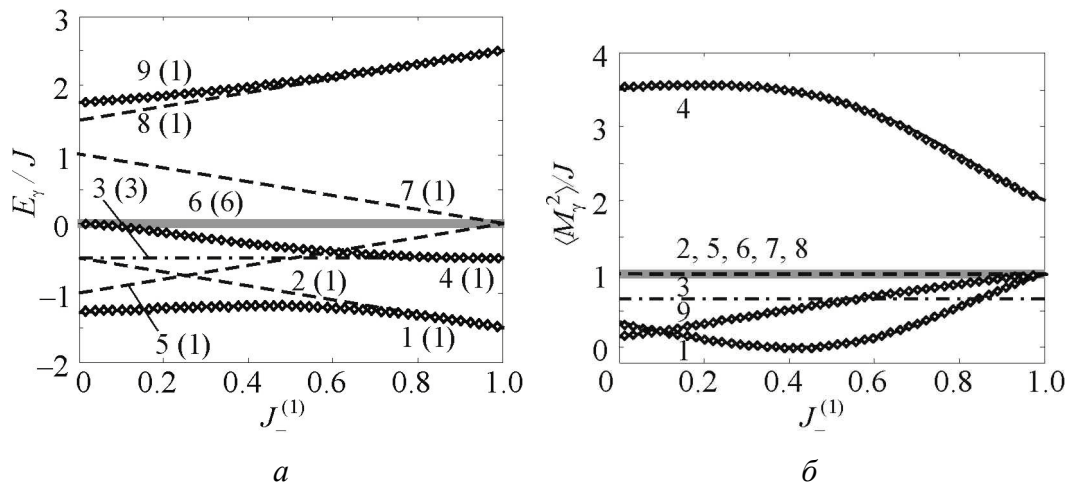


Рис. 3. Эволюция энергетического спектра (а) и спиновых состояний (б) спинового комплекса под влиянием планарной анизотропии $J_-^{(1)}$ при учете взаимодействия первых и вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$, $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$). Номера уровней даны цифрами, в скобках указана кратность вырождения уровней. Обозначения линий соответствуют рис. 1, 2, кроме уровня 3(3) с $M = 0$ и $|M| = 1$ (— · —)

Энергетический спектр ЧСК при взаимодействии вторых соседей ($r_{\text{lim}} = 2$) повторяет спектр при $r_{\text{lim}} = 1$ со следующими поправками. Во-первых, для уровней с $M = \pm 1$ (с волновыми функциями $|\pm 1\rangle$) имеется начальное расщепление – они не совпадают попарно при $J_-^{(1)} = 0$. Во-вторых, от центрального

уровня $E = 0$ отщепляются: высокоспиновый синглет E_4 со смесью состояний с $M = 0$ и $M = \pm 2$ ($|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ соответственно) и триплет E_3 с одной волновой функцией $|0\rangle$ и двумя $|\pm 1\rangle$. Энергия триплета не зависит от степени планарной анизотропии.

Смешивание спиновых состояний в системе с $J_{+,-}^{(2)} \neq 0$ для случая $r_{\text{lim}} = 2$, выраженное в единицах среднеквадратичного спина, оказывается намного сильнее, чем для $r_{\text{lim}} = 1$ (рис. 3,б). Причина состоит в выделении части состояний с максимальным спином $|M| = 2$ в отдельный уровень E_4 , на котором эти состояния преобладают (от 1 до 1/2 при $J_-^{(1)} = 0-1$). При этом значение $\langle M^2 \rangle_\gamma$ достигает величины 3.6 вблизи $J_-^{(1)} = 0.2$. Отметим, что состояния с максимальным (2) и минимальным (0) спинами не реализуются ни в виде отдельных уровней энергетического спектра, ни в виде волновых функций ЧСК.

3. Обсуждение полученных результатов

Сам по себе факт смешивания состояний из различных гильбертовых подпространств \mathcal{H}_M изотропной одномерной системы, который обнаруживается в матрице возмущения (табл. 1), не проясняет характер изменения усредненных спинов определенных уровней энергетического спектра ЧСК из-за непрозрачности процедуры диагонализации матрицы энергии. Некоторый свет на данную ситуацию может пролить изучение распределения вероятностей присутствия индивидуальных спиновых конфигураций в волновых функциях уровней, подверженных смешиванию спиновых состояний.

Обсудим эволюцию спиновых состояний ЧСК в наиболее простом случае изотропно-планарного комплекса с изменяющимся взаимодействием вторых соседей (рис. 1,а). Рост $J_+^{(2)}$ (смещение взаимодействия через спин в антиферромагнитную «сторону») вызывает уменьшение энергии уровня E_6 , заполненного одним типом последовательностей ($|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$) с антипараллельной ориентацией вторых соседей, что вполне логично. Примесь «невыгодных» при $J_+^{(2)} > 2$ конфигураций типа $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ на уровнях E_1 и E_7 обеспечивает противоположный характер их зависимости от $J_+^{(2)}$.

Изменение соотношения между антипараллельными и прочими последовательностями спинов с $M = 0$ усложняет ситуацию. На уровне E_1 вероятность присутствия «выгодных» при $J_+^{(2)} > 2$ однонаправленных пар увеличивается с ростом $J_+^{(2)}$, что приводит к уменьшению наклона зависимости $E_1(J_+^{(2)})$ в области $J_+^{(2)} \cong 1$. Эволюция вероятностей состояний $|0\rangle$ для E_7 противоположна таковой для E_1 . Соотношение вероятностей последовательностей $|\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ и $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ на пентете E_3 обеспечивает у равнове-

шивание влияния вторых соседей на различные конфигурации и неизменность энергии уровня.

Причины описанной эволюции спиновых состояний в случае изменения анизотропии $J_-^{(1)}$ планарного взаимодействия ближайших соседей (рис. 2, 3) менее очевидны. Рассмотрим соотношение удельных весов спиновых конфигураций на трех уровнях, подверженных спиновому смешиванию в отсутствие взаимодействия вторых соседей. Характерно, что сумма вероятностей состояний $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ равна кратности вырождения уровней: для E_1, E_9 – по 1, для E_4 – 4. Такое соотношение может быть вызвано только комплементарными изменениями удельных весов $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$.

Изменение вероятностей присутствия состояний $|0\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ ($P(|0\rangle)$, $P(|\pm 2\rangle)$), рис. 4) на крайних уровнях спектра E_1, E_9 (в сумме), с одной стороны, и на E_4 – с другой, под влиянием планарной анизотропии подчиняется некоторой двойной закономерности. Изменение присутствия волновых функций $|\pm 2\rangle$ на крайних уровнях (рис. 4, кривая \blacklozenge) противоположно таковому для $|0\rangle$ (кривая \blacksquare). Зависимости для состояний $|\pm 2\rangle$ и $|0\rangle$ в сумме на E_4 также противоположны. Изменение $P(E_1) + P(E_9)$ для состояний $|0\rangle$ точно совпадает с изменением $P(E_4)$ для $|\pm 2\rangle$. Кроме того, направление изменения вероятностей состояний $|0\rangle$ на E_4 противоположно таковому на E_1 и E_9 . Последнее справедливо и для волновых функций $|\pm 2\rangle$.

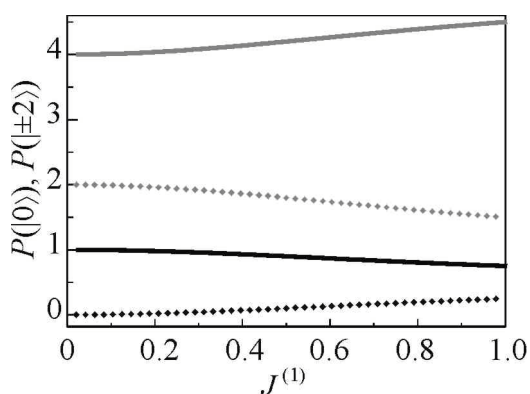


Рис. 4. Эволюция суммарной вероятности присутствия состояний спинового комплекса при изменении константы $J_-^{(1)}$ планарной анизотропии с $M = 0$ (\blacksquare , \square) и с $|M| = 2$ (\blacklozenge , \lozenge) на уровнях E_4 (линии и значки серого цвета), E_1 или E_9 (линии и значки черного цвета)

Обобщая, отметим, что симметрия системы уровней, свойственная изотропно-планарному ЧСК ($J_-^{(r)} = 0$), не нарушается при появлении и росте анизотропии. Перенос спиновых состояний при этом также осуществляется симметрично: с центрального уровня $E = 0$ на крайние уровни спектра – для состояний $|\pm 2\rangle$ и в обратном направлении – для $|0\rangle$. Такая симметрия анизотропно-планарного комплекса свидетельствует о невозможности приписать ему ни ферромагнитный, ни антиферромагнитный характер обменного взаимодействия.

Стоит подчеркнуть, что сильная нелинейность зависимости энергий верхнего и нижнего уровней от параметра $J_-^{(1)}$, значительные изменения среднеквадратичных спинов уровней и жесткая связь спиновых состояний

свидетельствуют о сильном смешивании волновых функций уровней с изменяющимся среднеквадратичным спином.

Обменное взаимодействие вторых соседей ($J_{+,-}^{(2)} \neq 0$) в анизотропном планарном ЧСК нарушает симметрию энергетического спектра относительно знаков E_γ . Появление в системе связи через спин демонстрирует некоторые артефакты взаимодействия с антиферромагнитным характером. Так, энергия уровня E_9 (рис. 3,а) уменьшается с нарастанием анизотропии, что энергетически выгодно ввиду падения его спинового числа при положительных («антиферромагнитных») значениях $J_+^{(r)}$. Значение $\langle M^2 \rangle_\gamma$ на нижнем уровне E_1 нарастает гораздо медленнее, чем на E_9 , что также закономерно при антиферромагнитном взаимодействии. Неожидаанными являются очень слабые изменения спиновых состояний при существенных вариациях обменного взаимодействия вторых соседей. Зависимости вероятностей присутствия $|0\rangle, |\pm 2\rangle$ при константах $J_{+,-}^{(2)} = 0.5J_{+,-}^{(1)}$ едва ли не совпадают с аналогичными при $J_{+,-}^{(2)} = 0$, причем максимальные отклонения значений $\langle M^2 \rangle_\gamma$ для $J_{+,-}^{(2)} = 0$ и $J_{+,-}^{(2)} = 0.5$ не превышают по абсолютной величине ± 0.12 .

4. Выводы

В заключение сформулируем общие закономерности эволюции спиновых состояний в четырехспиновом комплексе с анизотропным планарным обменным взаимодействием. Нарастающая анизотропия $J_-^{(r)}$ планарного обменного взаимодействия индуцирует постепенный переход высокоспиновых состояний $|\pm 2\rangle$ с центрального уровня E_4 на верхний и на нижний уровни одновременно при учете взаимодействия как ближайших, так и следующих за ними соседей. Влияние вторых соседей проявляется в выделении смеси состояний с нулевым и максимальным значениями спина в центральной области энергетического спектра на отдельном уровне, что приводит к видимому увеличению смешивания спиновых состояний ЧСК.

Стоит подчеркнуть, что сильная нелинейность зависимости энергий верхнего и нижнего уровней от параметра анизотропии $J_-^{(1)}$, значительные изменения среднеквадратичных спинов уровней и жесткая связь спиновых состояний свидетельствуют о сильном смешивании волновых функций уровней с изменяющимся среднеквадратичным спином. Такое смешивание должно приводить к весьма необычным свойствам планарных ЧСК в термодинамическом пределе, в частности при низких температурах. На реальных объектах, относящихся к линейным спиновым цепочкам, кольцам и решеткам с симметрией обменных взаимодействий не ниже аксиальной, наблюдаются «плато» на низкотемпературных полевых зависимостях намагничен-

ности, кратные в общем случае полужелтым значениям спинового момента на элементарную ячейку. Данный квантовомеханический эффект связан с возможностью реализации спиновых состояний таких систем лишь с фиксированными величинами M . ЧСК с анизотропным планарным обменным взаимодействием на ряде уровней энергии демонстрирует промежуточные, не кратные $1/2$ значения намагниченности в расчете на молекулу комплекса. Последнее делает возможным существование полевых зависимостей намагниченности с не кратными $1/2$ и не соразмерными друг другу скачками магнитного момента между «плато». Кроме того, влияние гидростатического давления или замещения органических лигандов анизотропного ЧСК на промежуточные значения намагниченности на «плато» должно быть очень заметным, что представляет собой актуальный способ управления магнитными свойствами вещества.

1. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **265**, 1054 (1994).
2. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).
3. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).
4. J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
5. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* (London) **383**, 145 (1996).
6. W. Wernsdorfer and R. Sessoli, *Science* **284**, 133 (1999).
7. D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
8. K.L. Taft, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9629 (1990).
9. K.L. Taft, C.D. Delfs, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 823 (1994).
10. R.W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 2482 (1997).
11. I.M. Atkinson, C. Benelli, M. Murrie, S. Parsons, R.E.P. Winpenny, *Chem. Commun.* 285 (1999).
12. A.L. Dearden, S. Parsons, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 151 (2001).
13. J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A.A. Smith, M. Helliwell, R.E.P. Winpenny, A. Cornia, A.L. Barra, A.G.M. Jansen, E. Rentschler, G.A. Timco, *Chem. Eur. J.* **8**, 277 (2002).
14. K.L. Taft, C.D. Delfs, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 823 (1994).
15. A. Cornia, M. Affronte, A.G.M. Jansen, G.L. Abbati, and D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 2264 (1999).
16. A. Cornia, A.G.M. Jansen, and M. Affronte, *Phys. Rev.* **B60**, 12177 (1999).
17. O. Waldmann, J. Schölein, R. Koch, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, H.P. Andres, H.U. Güdel, and P. Allenspach, *Inorg. Chem.* **38**, 5879 (1999).
18. O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schölein, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, F. Hampel, and E. Balthes, *Inorg. Chem.* **40**, 2986 (2001).
19. M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A.G.M. Jansen, and M.H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167201 (2002).

20. O. Waldmann, T. Guidi, S. Carretta, C. Mondelli, and A.L. Dearden, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 237202 (2003).
21. H. Nakano, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2151 (2001).
22. H. Nakano, S. Miyashita, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 1519 (2002).
23. M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A.G.M. Jansen, M.-H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167201 (2002).
24. F. Cinti, M. Affronte, A.G.M. Jansen, *Eur. Phys. J.* **B30**, 461 (2002).
25. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.G.M. Jansen, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *Phys. Rev.* **B68**, 104403 (2003).
26. O. Waldmann, C. Dobe, H. Mutka, A. Furrer, and H.U. Güdel, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057202 (2005).
27. P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, T. Guidi, R. Caciuffo, A. Caneschi, D. Rovai, Y. Qiu, and J.R.D. Copley, *Phys. Rev.* **B71**, 184405 (2005).
28. E. Livioti, S. Carretta, and G. Amoretti, *J. Chem. Phys.* **117**, 3361 (2002).
29. O. Waldmann and H.U. Güdel, *Phys. Rev.* **B72**, 094422 (2005).
30. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.G.M. Jansen, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *Phys. Rev.* **B68**, 104403 (2003).
31. M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A.A. Smith, R.E.P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1050 (2004).
32. S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Livioti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A.L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C.D. Frost, R.E.P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, R. Caciuffo, *Phys. Rev.* **B67**, 094405 (2003).
33. Y. Sanakis, A.K. Boudalis, J.-P. Tuchagues et al., *C. R. Chimie* **10**, 116 (2007).
34. Y.V. Rakitin, Y.V. Yablokov, V.V. Zelentsov, *J. Magn. Reson.* **43**, 288 (1981).
35. A. Caneschi, A. Cornia, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.* **34**, 4660 (1995).
36. Ю.В. Яблоков, В.А. Гапоненко, А.В. Аблов, Т.Н. Жихарева, *ФТТ* **15**, 337 (1973).
37. H. Nishimura, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 395 (1985).
38. M. Honda, M. Morita, M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3773 (1992).
39. A. Vlachos, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, N. Laloti, Y. Sanakis, G. Diamantopoulos, M. Fardis, M. Karayanni, G. Papavassiliou, A. Terzis, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3162 (2004).
40. X.M. Liu, M.P. de Miranda, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* 59 (2004).
41. А.В. Журавлев, И.М. Крыгин, *ФНТ* **36**, 272 (2010).
42. L.K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Magnetism: Molecules to Material IV*, Wiley/VCH, 173 (2002).
43. M. Ruben, J. Rojo, F.J. Romero-Salguero, L.H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3644 (2004).
44. L.K. Thompson, *Coordin. Chem. Rev.* **233–234**, 193 (2002).
45. N.P. Konstantinidis, A. Sundt, J. Nehr Korn, A. Machens, and O. Waldmann, *J. Phys.: Conf. Ser.* **303**, 012003 (2011).
46. L.N. Dawe, K.V. Shuvaev, and L.K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2334 (2009).

47. K. Bärwinkel, H.-J. Schmidt, and J. Schnack, Eur. Phys. J. **B33**, 285 (2003).
48. G. Kamieniarz, P. Kozłowski, G. Musiał, W. Florek, M. Antkowiak, M. Haglauer, A. Caramico D'Auria, F. Esposito, Chim. Acta **361**, 3690 (2008).
49. D.J.J. Farnell, S.E. Krüger, and J.B. Parkinson, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7601 (1997).
50. K.E. Feldman, Int. J. Inf. Syst. Sci. **4**, 101 (2008).
51. В.С. Островский, В.М. Локтев, Письма в ЖЭТФ **26**, 139 (1977).
52. В.С. Островский, В.М. Локтев, Препринт ИТФ-77-105Р, Киев (1977).

О.В. Журавльов, І.Є. Драгунов

ЧОТИРИСПІНОВИЙ КОМПЛЕКС З АНІЗОТРОПНОЮ ПЛАНАРНОЮ ОБМІННОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

У чотириспіновому комплексі (ЧСК) плоскої геометрії досліджено вплив анізотропної планарної обмінної взаємодії спінів $s = 1/2$ з урахуванням як найближчих, так і наступних за ними сусідів. Отримано вирази для елементів матриці енергії, що викликають змішування хвильових функцій з однаковою симетрією. Виявлено наявність однотипної еволюції таких змішаних хвильових функцій під впливом як анізотропії, так і взаємодії наступних сусідів. Встановлено, що спінові стани центрального рівня ЧСК з енергією $E \cong 0$ жорстко пов'язані зі станами верхнього та нижнього рівнів спектру таким чином, що усереднені значення їх спінів змінюються комплементарно. Показано, що анізотропна обмінна взаємодія сусідів, наступних за найближчими, порушує симетрію енергетичного спектру й підсилює змішування спінових станів комплексу.

Ключові слова: спінова ґратка, основний стан, анізотропія, точна діагоналізація

A.V. Zhuravlev, I.E. Dragunov

FOUR-SPIN COMPLEX WITH ANISOTROPIC PLANAR EXCHANGE INTERACTION

In a four-spin complex (FSC) of planar geometry, the effect of anisotropic planar exchange interaction of spins $s = 1/2$, subject to both the nearest and the next nearest neighbors, is studied. The expressions for the elements of the energy matrix have been obtained that cause mixing of the wave functions with the same symmetry. It has been found that being stimulated by both anisotropy and interaction with the next nearest neighbors, the evolution of spin states represented by these wave functions is uniform. It was established that mixed spin states of the central level of the four-spin complex with the $E \cong 0$ are rigidly bound with the states of the upper and lower levels of the spectrum, so their average values M are measured complementary. It was shown that anisotropic exchange interaction of the next nearest neighbors causes symmetry breakdown and intensifies mixing of the spin states of the complex.

Keywords: spin lattice, ground state, anisotropy, numerical diagonalization

Fig. 1. Effect of planar interaction constants of the second neighbors ($r_{\text{lim}} = 2$) of the isotropic planar system ($J_-^{(r)} = 0$) (a) and the maximum anisotropic one ($J_-^{(r)} = J_+^{(r)}$, $J_{yy}^{(r)} = 0$) (б) on the energy spectrum of FSC: — – the levels with dominating unidirectional spins ($M = 0$); — – the levels with the totality of the states with $M = 0$; --- – with $|M| = 1$; \diamond – with $|M| = 2$. Wide gray lines correspond to the levels occupied by all Ising wave functions. The degeneracy factor of the levels is in parentheses

Fig. 2. Evolution of energy spectrum (a) and spin states (б) of the spin complex ($r_{\text{lim}} = 1$) affected by planar anisotropy one $J_-^{(1)}$. The numbers of the levels are marked by figures, with the degeneracy order in parentheses. The line designations are as in Fig. 1

Fig. 3. Evolution of energy spectrum (a) and spin states (б) of the spin complex affected by planar anisotropy $J_-^{(1)}$, subject to the interaction of the first and the second neighbors ($r_{\text{lim}} = 2$, $J_-^{(2)} = 0.5J_-^{(1)}$, $J_+^{(2)} = 0.5J_+^{(1)}$). The numbers of the levels are marked by figures, with the degeneracy order in parentheses. The line designations are as Figs. 1, 2 except level 3(3) with $M = 0$ and $|M| = 1$ (– · –)

Fig. 4. Evolution of the total probability of the presence of spin complex states at the change of the constant of planar anisotropy $J_-^{(1)}$ with $M = 0$ (—, —) and $|M| = 2$ (\diamond , \blacklozenge) at the levels E_4 (the lines and symbols are gray, E_1 or E_7 (the lines and the symbols are black)

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk, 61.46.-w, 61.72.Mm, 62.25.-g

В.В. Малашенко

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

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

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2011 года

Рассмотрены условия применения дислокационных представлений для исследования неупругих свойств мелкозернистых материалов. Получено аналитическое выражение вклада динамического взаимодействия дислокаций с примесными атомами в величину динамического предела текучести. Выполнены численные оценки для нанокристаллической меди.

Ключевые слова: дислокация, предел текучести, примеси, наноматериалы

Введение

Интенсивная пластическая деформация значительно расширила возможности получения новых наноматериалов, под которыми подразумеваются объекты с характерным размером структурных элементов менее 100 nm [1,2]. Важная роль в решении проблемы создания перспективных функциональных нанокристаллических материалов, сочетающих высокую прочность с высокой пластичностью, принадлежит методу гидроэкструзии [3,4]. Достаточно часто в нанокристаллах содержатся примеси, попавшие в них в процессе получения либо специально добавленные для повышения термостабильности исходного структурного состояния. Примесные добавки позволяют не только стабилизировать ультрамелкое зерно, но и сохранить высокий уровень предела текучести ультрамелкозернистых материалов [5,6]. При дальнейшем использовании эти заготовки могут быть подвергнуты высокоскоростному нагружению, в частности, при высокоскоростной обработке, ковке, формовке. При этом для многих металлов зависимость напряжения течения от скорости деформирования резко усиливается, что связывается с изменением механизма движения дислокаций, а именно с их переходом в динамический режим преодоления барьеров, создаваемых структурными несовершенствами кристалла [7]. Присутствие примеси в этом случае может

оказать влияние на величину динамического предела текучести. Поведение нанокристаллических материалов при высокоскоростном деформировании исследовалось в целом ряде работ [7–10], однако влияние примесей на величину динамического предела текучести не изучалось. Целью настоящей работы является получение аналитического выражения примесного вклада в динамический предел текучести наноматериалов.

Основные уравнения

Многочисленные исследования показали, что традиционный дислокационный подход к изучению закономерностей пластической деформации нанобъектов нуждается в серьезном пересмотре [11]. Количество дислокаций в нанопленках и наночастицах весьма ограничено, что обусловлено двумя основными причинами [12]: во-первых, характерный размер нанобъекта может оказаться меньше размера петли Франка–Рида (обычно 20–2000 nm), являющейся одним из главных источников дислокаций; во-вторых, близость границ раздела приводит к выходу дислокаций из объема нанокристаллов под действием сил изображения. Авторами [13] было получено выражение для оценки минимального размера нанокристаллита, ниже которого вероятность наличия дислокаций весьма мала. Согласно их оценкам характерный размер устойчивости краевых дислокаций для меди, никеля, железа и нитрида титана составляет соответственно 25, 10, 2 и 1 nm, что не противоречит имеющимся экспериментальным данным. Так, авторам [14] удалось получить изображение нескольких краевых дислокаций в нанокристаллите размером около 10 nm, что согласуется с выводами авторов [13].

Многочисленные эксперименты, теоретические оценки и компьютерное моделирование позволили сделать вывод о том, что в наноматериалах важным источником дислокаций является их испускание границами зерен в процессе пластической деформации [15].

Одним из аргументов в пользу недислокационного механизма деформации наноматериалов является отсутствие дислокаций при электронно-микроскопических исследованиях деформированных материалов *in situ* [16]. Однако, как было отмечено автором [17], трудности наблюдения дислокаций при пластической деформации связаны с тем, что дислокации, испущенные из границы зерна, после перемещения по нему исчезают в противоположной границе. При прохождении одной дислокации на поверхности образца образуется ступенька величиной порядка модуля вектора Бюргерса, так что наблюдать ее в экспериментах *in situ* не представляется возможным. Хотя в зернах ультрамелкозернистых материалов содержится обычно не более одной дислокации, тем не менее дислокационная плотность в процессе пластической деформации может быть довольно высокой: $\rho \approx d^{-2}$, где d – размер зерна. Так, для $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$ плотность дислокаций $\rho = 10^{12} \text{ m}^{-2}$, а если $d = 10 \text{ nm}$, получим значение $\rho = 10^{16} \text{ m}^{-2}$.

Возможность дислокационного скольжения в нанокристаллических материалах с размером зерна до 3.5 nm была продемонстрирована в ходе компьютерных экспериментов по пластическому деформированию нанокристаллического никеля и других металлов, проведенных путем моделирования их структуры на основе метода молекулярной динамики [18–20].

По мнению авторов [11], описание механического поведения нанокристаллов в рамках классических дислокационных моделей может быть наиболее успешным при анализе пластической деформации «крупных» нанокристаллов, размеры зерен которых приближаются к 100 nm. Это подтверждается результатами работы [17], автору которой на основании развитого им дислокационно-кинетического подхода удалось описать зависимость предела текучести от степени деформации и размера зерна и получить численные оценки, согласующиеся с экспериментальными данными.

Как было отмечено в обзоре [17], при анализе процесса пластической деформации кристаллических, в том числе и поликристаллических материалов в рамках дислокационного подхода предполагается, что именно взаимодействие дислокаций друг с другом и с иными структурными несовершенствами определяет напряжение пластического течения τ . Величина этого напряжения согласно [21] может быть получена с помощью соотношения Тейлора для деформационного упрочнения кристалла

$$\tau = \tau_f + \alpha \mu b \rho^{1/2}, \quad (1)$$

где μ – модуль сдвига, α – постоянная взаимодействия дислокаций друг с другом, ρ – их средняя плотность, b – модуль вектора Бюргерса дислокации, τ_f – напряжение трения при взаимодействии движущихся дислокаций с дефектами решетки (в том числе примесями) и препятствиями недеформационного происхождения. Как было отмечено в работах [21,22], справедливость соотношения (1) проверена для большого количества монокристаллов и поликристаллических материалов вплоть до плотностей дислокаций $10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Подчеркнем, что в приведенном соотношении использована однородная средняя плотность дислокаций в кристалле. Если дислокации распределены неравномерно, как это имеет место при возникновении ячеистой или фрагментированной (блочной) дислокационных структур, формула (1) тоже справедлива при условии, что постоянная взаимодействия дислокаций α заменяется ее эффективным значением [23].

Как известно, работа дислокационных источников и размножение дислокаций приводят к увеличению плотности дислокаций в кристалле. С другой стороны, при всех температурах деформации имеет место процесс аннигиляции дислокаций, ограничивающий скорость накопления дислокаций в материале. Как было отмечено в обзоре [17], поликристалличность материала усиливает процесс аккумуляции дислокаций, а в случае ультрамелкозернистых материалов способствует интенсификации процесса зернограницной аннигиляции, поскольку соотношение поверхности зерен и их объема значи-

тельно возрастает, а диффузионные расстояния в границах существенно снижаются.

Воспользовавшись соотношением, приведенным в работе [9], мы можем оценить вклад примесного торможения в величину динамического предела текучести по формуле

$$\sigma_d = \frac{\dot{\epsilon}}{\rho b^2} B_d, \quad (2)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации наноматериала, B_d – коэффициент динамического торможения дислокации примесями.

Рассмотрим движение краевой дислокации под действием постоянного внешнего напряжения σ_0 в поле точечных дефектов, хаотически распределенных в объеме зерна. Линия дислокации параллельна оси OZ , вектор Бюргера параллелен оси OX , в положительном направлении которой дислокация скользит с постоянной скоростью v . Плоскость скольжения дислокации совпадает с плоскостью XOZ , а ее положение определяется функцией

$$X(y=0, z, t) = vt + w(y=0, z, t), \quad (3)$$

где функция $w(y=0, z, t)$ является случайной величиной, описывающей колебания элементов краевой дислокации в плоскости скольжения относительно невозмущенной дислокационной линии. Для описания исследуемого процесса воспользуемся подходом, развитым в работах [25–28]. Уравнение движения дислокации имеет вид

$$m \left\{ \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right\} = b \left[\sigma_0 + \sigma_{xy}(vt + w, z) \right] - B \frac{\partial X}{\partial t}. \quad (4)$$

Здесь m – масса единицы длины дислокации; B – константа демпфирования, обусловленная фононными, магнонными, электронными либо иными механизмами диссипации, характеризующимися линейной зависимостью силы торможения дислокации от скорости ее скольжения; c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле; σ_{xy} – компонента тензора

напряжений, создаваемых примесями на линии дислокации, $\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^N \sigma_{xy,i}$,

где N – число примесей в кристалле. Будем рассматривать примеси как дефекты типа центра дилатации. Используем плавное обрезание поля напряжений примеси на расстояниях порядка ее радиуса:

$$\sigma_{xy}(r) = \mu R^3 \chi \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{1 - \exp(-r/R)}{r}, \quad (5)$$

где R – радиус примеси, χ – параметр несоответствия, μ – модуль сдвига.

Как следует из работ [25–28], примеси в случае больших концентраций взаимодействуют с дислокацией коллективным образом, в результате чего

спектр дислокационных колебаний становится нелинейным – в нем появляется щель Δ_d :

$$\omega^2 = c^2 p_z^2 + \Delta_d^2. \quad (6)$$

Выражение для Δ_d является решением следующего уравнения:

$$\Delta_d^2 = \frac{nb^2}{8\pi^3 m^2} \iiint d^3 p \frac{p_x^2 |\sigma_{xy}(p)|^2}{\Delta_d^2 + c^2 p_z^2 - p_x^2 v^2}, \quad (7)$$

где n – объемная концентрация примесей. Спектральная щель может быть описана приближенным выражением

$$\Delta_d = \frac{c}{b} (n_0 \chi^2)^{1/3}, \quad (8)$$

здесь n_0 – безразмерная концентрация примесей, $n_0 = nR^3$.

Производя необходимые вычисления, окончательно для примесного вклада в динамический предел текучести наноматериала получим

$$\sigma_d = \frac{\pi n_0^{1/3} \mu^2 \chi^{2/3} b^2 \dot{\epsilon}}{3mc^3 R\rho} \approx \frac{\mu \dot{\epsilon} (n_0 \chi^2)^{1/3}}{\rho b c}. \quad (9)$$

Выполним численные оценки для нанокристаллической меди, воспользовавшись данными работ [10,17,29,30]. Так, для $\mu = 4.8 \cdot 10^{10}$ Па, $n_0 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\rho = 10^{11} \text{ м}^{-2}$, $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, $b = 2.55 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ примесный вклад в динамический предел текучести примерно равен 40 МПа, что составляет 10% предела текучести меди с размером зерна 100 нм и 5% – для меди с размером зерна 25 нм.

Выводы

В представленной работе описано и проанализировано влияние примесей на механические свойства нанокристаллических материалов в результате их коллективного воздействия на динамическое движение дислокаций, в частности влияние на динамический предел текучести. Показано, что при высоких значениях концентрации примеси данный механизм может быть существенным и приводить к росту предела текучести на 10% и более.

1. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
2. *H. Gleiter*, Acta Mater. **48**, 1 (2000).
3. *V. Varyukhin, Y. Beygelzimer, R. Kulagin, O. Prokof'eva, A. Reshetov*, Mater. Sci. Forum **667–669**, 31 (2011).
4. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov*, Mater. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).

5. В.В. Шнейцман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.В. Ветров, С.А. Пульнев, В.И. Копылов, ФТТ **40**, 1639 (1998).
6. A.B. Lebedev, S.A. Pulnev, V.I. Kopylov, Yu.A. Burenkov, V.V. Vetrov, O.V. Vylegzhanin, Scripta Mater. **35**, 1033 (1996).
7. В.С. Красников, А.Ю. Куксин, А.Е. Майер, А.В. Янилкин, ФТТ **52**, 1295 (2010).
8. И.Н. Бородин, А.Е. Майер, ФТТ **54**, 759 (2012).
9. А.Ю. Куксин, А.В. Янилкин, ДАН **413**, 615 (2007).
10. Г.И. Канель, В.Е. Фортков, С.В. Разоренов, УФН **177**, 809 (2007).
11. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, УФН **179**, 337 (2009).
12. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля, Наноструктурные материалы, Академия, Москва (2005).
13. V.G. Gryznov, I.A. Polonsky, A.E. Romanov, L.I. Trusov, Phys. Rev. **B44**, 42 (1991).
14. Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский, ФТТ **42**, 741 (2000).
15. J. Schiøtz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, Nature **391**, 561 (1998).
16. Н.И. Носкова, Е.Г. Волкова, ФММ **91**, 100 (2001).
17. Г.А. Малыгин, ФТТ **49**, 961 (2007).
18. J. Schiøtz, T. Vegge, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, Phys. Rev. **B60**, 11971 (1999).
19. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, and D. Farkas, Phys. Rev. **B60** 22 (1999).
20. H. Van Swygenhoven, D. Farkas, and A. Caro, Phys. Rev. **B62**, 831 (2000).
21. P. Ambrosi, W. Homeier, Ch. Schwink, Scripta Met. **14**, 183 (1980).
22. Г.А. Малыгин, ФТТ **48**, 651 (2006).
23. Г.А. Малыгин, УФН **169**, 979 (1999).
24. H. Conrad, Nanotechnology **18**, 325701 (2007).
25. В.В. Малащенко, ФТТ **53**, 2204 (2011).
26. В.В. Малащенко, ЖТФ **9**, 67 (2011).
27. V.V. Malashenko, Physica **B404**, 3890 (2009).
28. V.V. Malashenko, Modern Phys. Lett. **B23**, 2041 (2009).
29. P.G. Sanders, J.A. Eastman, and J.R. Weertman, Acta Mater. **45**, 4019 (1997).
30. S. Cheng, E. Ma, Y.M. Wang, L.J. Kecskes, K.M. Youssef, C.C. Koch, U.P. Trociewitz, K. Han, Acta Mater. **53**, 1521 (2005).

В.В. Малащенко

ВПЛИВ ДОМІШОК НА ДИНАМІЧНУ МЕЖУ ТЕКУЧОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Проаналізовано можливість застосування дислокаційних уявлень для дослідження непружних властивостей дрібнозернистих матеріалів. Отримано аналітичний вираз вкладу динамічної взаємодії дислокацій з домішковими атомами в величину динамічної межі текучості. Виконано чисельні оцінки для нанокристалічної міді.

Ключові слова: дислокація, межа текучості, домішки, наноматеріали

V.V. Malashenko

IMPURITY EFFECT ON THE DYNAMIC YIELD POINT OF NANOMATERIALS

The possibility of application of dislocation concepts to study the inelastic properties of fine-grained materials is investigated. An analytical expression for the contribution of dynamic interaction of dislocations with impurity atoms to the value of dynamic yield stress is obtained. Numerical estimates for nanocrystalline copper are performed.

Keywords: dislocation, yield stress, impurities, nanomaterials

PACS: 81.10.Aj, 64.60.Qb, 66.30.Fq

В.А. Надточий, А.И. Уколов, Н.К. Нечволод

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В Ge ПРИ УСЛОВИИ ДИСЛОКАЦИОННО-ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Славянский государственный педагогический университет
ул. Генерала Батюка, 19, г. Славянск, Донецкая обл., 84116, Украина
E-mail: Ukolov_aleksei@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2012 года

Исследовано явление низкотемпературной диффузии в Ge вдоль выходящих на поверхность дислокационных полупетель при создании градиентов напряжения под действием деформации изгиба или сжатия. Показана возможность создания на поверхности низкоразмерных атомных структур, свойства которых изучены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: диффузия, дислокация, поверхность, наноструктура

1. Введение

Деформирование монокристаллов Ge и Si при температуре ниже $0.35T_{\text{melt}}$ (где T_{melt} – температура плавления) способствует проявлению диффузии вблизи поверхности, в результате чего в приповерхностном слое толщиной до 5 μm генерируются дислокационные петли, а глубже (до 100 μm) образуются вакансионно-примесные кластеры [1,2], упрочняющие приповерхностный слой и уменьшающие подвижность дислокаций [2,3]. Зарождение дефектов структуры начинается на различного рода концентраторах (ступеньках на поверхности, вблизи выделений второй фазы, ростовых включений и краев образца), создающих градиенты напряжений. Наличие градиентов напряжения может стимулировать диффузионное перемещение точечных дефектов и при определенных условиях привести к их выходу на внешнюю поверхность кристалла [4].

В данной работе ставилась задача изучить явление диффузии вдоль выходящих на поверхность дислокационных полупетель при создании градиента напряжения и выяснить возможности ее практического использования. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования диффузии вдоль дислокаций и малоугловых границ свидетельствуют о наличии в них ускоренного переноса. Ускорение диффузии вдоль дислокации чаще

всего объясняют наличием вакансий, концентрация которых значительно выше, чем в объеме [5].

2. Модель диффузии вдоль дислокации

Рассмотрим дислокационную полупетлю (рис. 1), концы которой ориентированы под большим углом в местах выхода на поверхность под действием сил зеркального изображения и линейного натяжения. Если дислокация создана в кристалле германия деформированием при 300 К, то она закреплена точечными дефектами, практически не содержит примесной атмосферы [1,2,6,7], а ее поле напряжений $\sigma(r)$ простирается на расстояние $r \leq 0.5 \mu\text{m}$ [7]. Направление диффузионных потоков вакансий и междоузельных атомов в кристалле может определяться внешним механическим воздействием. В таком случае роль силы \bar{f} , выделяющей преимущественное направление диффузии точечных дефектов в твердом теле, играет величина, пропорциональная градиенту напряжения $\nabla\sigma$. Действующая на вакансию сила направлена к градиенту напряжения, т.е. в сторону более сжатой части кристалла, а сила, действующая на междоузельный атом, имеет обратное направление [4].

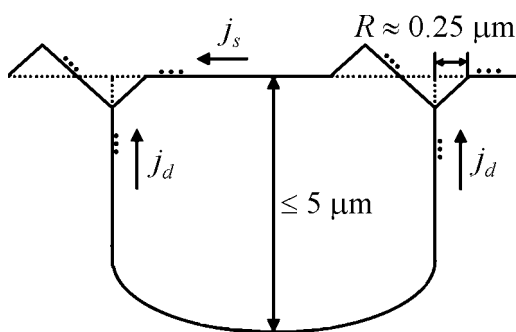


Рис. 1. Стабилизированная дислокационная полупетля у поверхности

При изгибе кристалла появляется возможность диффузионного перемещения междоузельных атомов вдоль дислокации на поверхность, испытывающую растяжение; в обратном направлении будет происходить перемещение вакансий. Неоднородное распределение и повышение концентрации напряжений при сжатии часто наблюдается у ребер образца.

Поскольку междоузельный атом является переносчиком атомного объема $(+a^3)$, а вакансия – переносчиком объема $(-a^3)$, плотность суммарного «потока объема вещества» имеет вид [4]:

$$j = c_v \bar{U}_v + c_i \bar{U}_i \sim \frac{a^3}{kT} (c_v D_v + c_i D_i) \nabla \sigma, \quad (1)$$

где c_v и c_i – равновесные концентрации соответственно вакансий и междоузельных атомов в кристалле; \bar{U}_v и \bar{U}_i – их средние дрейфовые скорости; D_v и D_i – соответствующие коэффициенты диффузии. Если положить $c_v D_v + c_i D_i = cD$, то плотность диффузионного «потока объема вещества» будет определяться по порядку величины формулой [4]:

$$j \sim cD \left(\frac{a^3 \sigma}{kT} \right). \quad (2)$$

Здесь

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

где Q – энергия активации диффузии. Для кристаллов с очень малым содержанием примеси величина D имеет смысл коэффициента самодиффузии. При внешнем механическом воздействии на кристалл могут создаваться градиенты напряжений и соответственно потоки объема вещества как вдоль дислокации на поверхность j_d , так и вдоль поверхности j_s (рис. 1).

Рассмотрим вначале возможность использования формул (1) и (2) для оценки j_d вдоль участков дислокации, ориентированных под большим углом к поверхности. Для этого потребуется дополнительно принять во внимание ряд особенностей структурного состояния приповерхностного слоя [6], наличие градиента напряжения в месте выхода упругого поля дислокации на поверхность [2], отличительную особенность структуры ядра в дислокационных областях кристаллов с рыхлой упаковкой типа Ge и Si [8]. Количественные исследования диффузии вдоль дислокаций в германии и кремнии показали [9], что, как и в случае обычной объемной диффузии (3), коэффициент диффузии вдоль дислокации экспоненциально зависит от температуры:

$$D_d = D_{0d} \exp(-Q_d/kT). \quad (4)$$

Однако предэкспоненциальный множитель D_{0d} в этом случае на три порядка больше, чем для объемной диффузии, а энергия активации $Q_d \approx 0.8Q$ (где Q – энергия активации в объеме); при $T > 650^\circ\text{C}$ D_d превышает D на четыре-пять порядков. Поэтому в [9] отмечается, что в литературе отсутствуют надежные количественные данные о канальной диффузии, которые можно было бы использовать для конкретных расчетов. Вместе с тем можно предположить, что при наличии градиента напряжений диффузионный поток j_d способен значительно превышать j_v в объеме вследствие нарушений кристаллической структуры вблизи дислокации [5], а также более высокой равновесной концентрации точечных дефектов и коэффициента диффузии в приповерхностном слое [6]. Если кристалл подвергать статическому нагружению и одновременно обрабатывать ультразвуком (УЗ), то коэффициенты диффузии в его приповерхностном слое можно увеличить дополнительно на 1–2 порядка [6]. Например, в приповерхностном слое монокристалла Ge при деформации сжатием $D_s = 10^{-4} \exp(-0.2/kT)$ и при $T = 300$ К составляет $4.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Поэтому можно ожидать, что в деформируемом кристалле будет существовать диффузионный перенос вещества суммарным потоком $j = j_d + j_s$ при наличии градиента напряжений вдоль дислокации и вдоль поверхности.

3. Методика эксперимента

Использовали монокристаллы германия p -типа проводимости марки ГДГ-40 в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $2 \times 4 \times 20 \text{ mm}$ с кристаллографическими плоскостями (111), (112) и (110). Перед испытанием

кристаллы подвергали механической и химико-динамической полировке с целью удаления дефектного слоя и получения высокой чистоты обработки не хуже $\nabla 14a$. Деформирование осуществляли трехпорным изгибом при максимальном напряжении $\sigma_m = 80$ МПа посередине образца, где $\sigma_m = 1.5Pl/bh^2$ (P – давление, l , b и h – соответственно длина, ширина и толщина образца). Одновременно образец подвергали УЗ-облучению с частотой 22.5 kHz при плотности мощности 5 W/cm^2 . Во второй серии образцов использовали n -Ge ГЭ-45ГЗ с такой же формой, чистотой обработки, типами плоскостей, но с размерами $3 \times 4 \times 10 \text{ mm}$. Образцы испытывали одноосным сжатием вдоль направления $[110]$ при напряжении $\sigma_m = 80$ МПа в течение 24 h с одновременным УЗ-облучением в том же режиме. Тонкую структуру на поверхности деформированных образцов германия исследовали на зондовом микроскопе Nano Scope IIIa Demension 300TM (Veeco Inc.).

4. Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения диффузионных потоков j_d и j_s вещества можно получить разные по форме структуры на поверхности.

1. Обеспечивали условие $j_d \gg j_s$ при комнатной температуре для дислокаций в приповерхностном слое на стороне растяжения образца вблизи бокового ребра. В месте выхода дислокации на поверхность образовалась лунка (рис. 2,а) за счет выхода атомов на поверхность (112) и одновременно вдоль поверхности по направлению $[111]$ спада напряжения (указано стрелкой) от бокового ребра. В результате в перенапряженной области на поверхности рядом с лункой произошел самоорганизованный рост островка пирамидальной формы (рис. 2,а). Контур дислокационной ямки на поверхности и островок в основании на данной плоскости (112) имеют гексагональную форму. В результате сканирования зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) через дно лунки и вершину островка установлено равенство площадей между прямой среднего уровня поверхности и линиями границ ямки и островка (рис. 2,б). Равенство объемов дислокационной ямки и пирамидального островка свидетельствует о том, что самоорганизованный рост последнего происходил в результате его достройки в основном атомами кристалла, находившимися в объеме дислокационной ямки. Поэтому роль составляющей диффузионного потока j_s в этом процессе была незначительной, а действие горизонтальной составляющей силы проявилось в создании перенапряженной области рядом с ямкой, служившей концентратором напряжения. Такое перенапряжение может расти до некоторого предела по мере углубления ямки.

Распределение напряжений вблизи углубления круговой формы в макрообразце является сложной задачей теории пластичности. Для настоящей задачи может быть принята упрощенная модель, если рассматривать лишь тонкий слой образца с отверстием, а влияние упругого поля дислокации при достаточной глубине ямки не учитывать. Существует решение подобной задачи для тонкой пластины с круговым вырезом по краям, которая растягивается

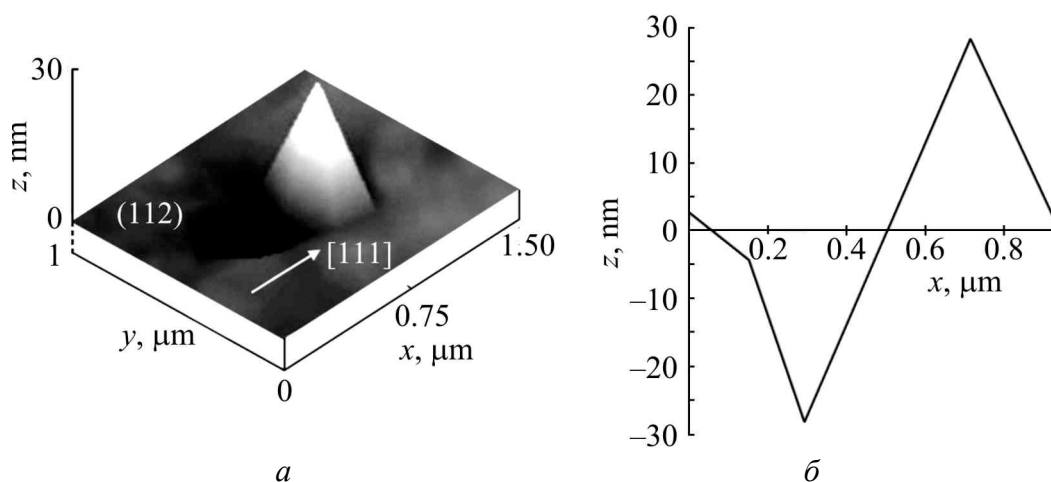


Рис. 2. Структура на поверхности Ge после деформирования изгибом при $\sigma_m = 80$ МПа в течение 24 h (a) и профилограмма при сканировании зонда АСМ через дно лунки и вершину островка (б)

(или сжимается) внешней силой F [10]. Ее аналитическое решение показывает, что при условии текучести Мизеса вблизи круговой части выреза деформируемой пластины поле напряжений распространяется от границы выреза на расстояние, равное приблизительно диаметру выреза. Выводы этой теории хорошо согласуются с результатами эксперимента, представленными на рис. 2.

Таким образом, можно полагать, что рост островка происходил на деформируемой поверхности кристалла, поэтому движущей силой его образования было различие в постоянных решетки перенапряженной части поверхности вблизи ямки и наращиваемого островка [11]. По нашим оценкам, параметр рассогласования (различие в постоянных решетки в системе островок–подложка) с учетом концентрации напряжений вблизи ребра и ямки составлял $\Delta a > 2\%$, его было достаточно для формирования трехмерных островков нанометровых размеров – квантовых точек [11,12]. Известно [13], что использование изгиба для испытаний на механическую прочность при комнатной температуре удобно тем, что позволяет достигать весьма значительных упругих деформаций полупроводниковых кристаллов, в частности для кремния и германия – порядка 2% и более. Типичными представителями полупроводниковых структур с рассогласованием $\Delta a > 2\%$, используемых в электронике и оптике, являются гетеросистемы типа Ge/Si(100) ($\Delta a \approx 4\%$) [11,14], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ ($\Delta a \approx 3.5\%$) [15], которые выращиваются в режиме Странского–Крастанова [14]. Если параметр рассогласования достаточно велик, то релаксация упругих напряжений через образование трехмерных островков происходит раньше, чем образование дислокаций несоответствия [11].

Измерение остаточных напряжений после снятия нагрузки нами было проведено на гребнях, сформированных из совокупности трехмерных на-

ноостровков на стадии созревания при $T = 300$ К [16]. Использовали методику рамановского комбинационного рассеяния света (КРС) [17,18]. Спектры микро-КРС были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 с конфокальным микроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX41. Возбуждение спектров КРС осуществляли Ar–Kr-лазером (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 488$ нм). При измерениях КРС лазерный луч фокусировали на образце в пятно < 1 μm . Латеральное картографирование фоновых спектров КРС структуры обеспечивали перемещением пьезоэлектрически управляемого столика с шагом ~ 0.1 μm поперек гребня. Точность определения частоты фоновой линии составляла 0.15 cm^{-1} . В наблюдаемых нами спектрах КРС не было обнаружено существенного сдвига максимума интенсивности полосы по частоте, что свидетельствует об отсутствии остаточных напряжений в выращенной структуре.

2. Во втором эксперименте образец испытывали в условиях изгиба при разных температурах. На первом этапе получали структуру типа лунка–островков (рис. 2,а) при комнатной температуре, а затем продолжали деформировать при повышенной $T = 490$ К. Деформирование образца с одновременным УЗ-облучением способствовало появлению шероховатости поверхности [12], возрастанию коэффициента диффузии D_s и выполнению условия $j_s > j_d$. Этот процесс вызывал зарастание ямки вблизи островка (рис. 3).

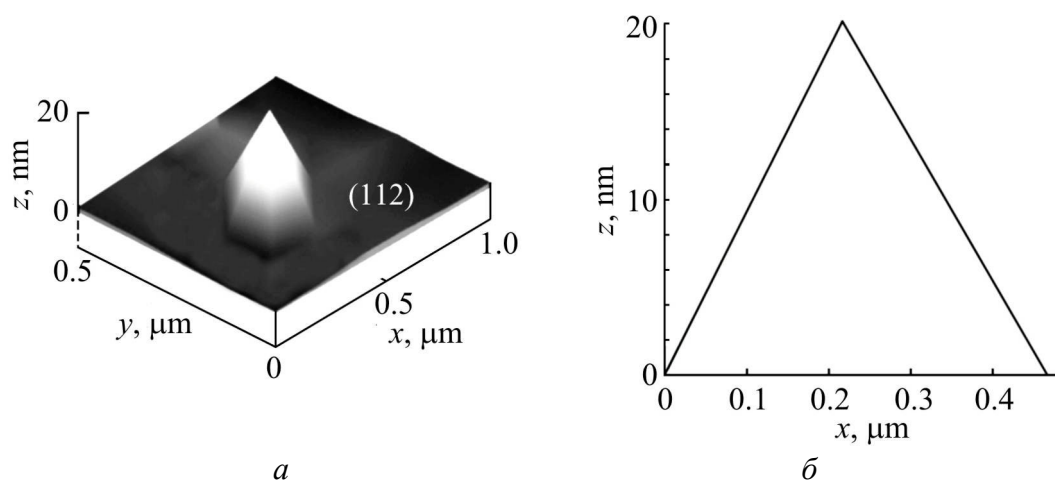


Рис. 3. Островок на поверхности Ge, образовавшийся после деформирования изгибом при $\sigma_m = 80$ МПа и комнатной температуре в течение 10 h и затем при $T = 490$ К в течение 3 h при том же напряжении (а); профилограмма островка (б)

3. На образцах Ge, деформированных одноосным сжатием при более высокой температуре ($T = 570$ К), происходило дальнейшее увеличение шероховатости поверхности, потоков j_s и j_d , что приводило к срыву нуклеации островка вблизи лунки. Диффундирующие вдоль дислокации атомы после выхода на поверхность без закрепления под действием градиента напряже-

ния сразу уносились на значительные расстояния. На рис. 4,а видны только ямки в местах выхода полупетли, и отсутствует островок. Форма ямок искажена вследствие интенсивной поверхностной диффузии, что проявляется и на профилограмме рис. 4,б.

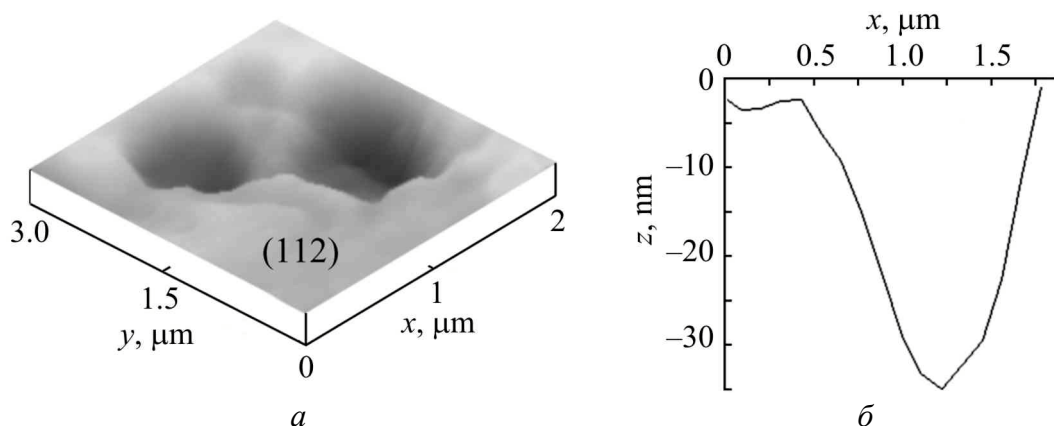


Рис. 4. Лунки в местах выхода дислокационной полупетли, образовавшиеся на боковой поверхности образца Ge у торца после одноосного сжатия (а) и профилограмма лунки (б)

Среди ряда требований, предъявляемых к массивам полупроводниковых квантовых точек для приборного применения, существенным является уменьшение их дисперсии – разброса размеров вокруг среднего радиуса. Массивы островков, в которых зарождение и рост лимитируются дислокационной диффузией, могут иметь более узкое распределение по размерам, что наблюдалось в эксперименте [19,20] и обсуждалось в [21]. На рис. 5 приведен массив наностроек, полученный нами на основе использования дислокационного массопереноса при наличии градиента механического напряжения. Подобного вида структуры можно получать в температурном интервале 300–500 К при сохранении неизменной морфологии.

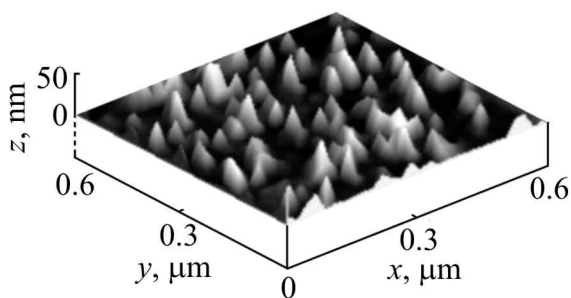


Рис. 5. Массив наностроек, образовавшихся на стороне растяжения образца Ge при изгибе с одновременным УЗ-облучением при 490 К (один из островков этого массива показан на рис. 3,а)

5. Выводы

1. Показано, что деформирование монокристаллов Ge с одновременным УЗ-облучением при температурах ниже $0.35T_{\text{melt}}$ приводит к зарождению дислокационных петель, вдоль которых при наличии градиента напряжений происходит ускоренный перенос атомов на поверхность. Этот диффузион-

ный массоперенос сопровождается образованием лунки в месте выхода дислокации и ростом на перенапряженной поверхности пирамидального островка из атомов перенесенного материала. Движущей силой такого самоорганизованного роста является упругое напряжение, возникающее при рассогласовании параметров решетки на перенапряженной поверхности вблизи ямки и в основании островка.

2. Использование рамановского комбинационного рассеяния света позволило установить, что после снятия внешнего давления, деформирующего кристалл, остаточные напряжения в наноструктурах не обнаруживаются.

3. Предложенная методика дислокационно-поверхностной диффузии может быть использована в технологиях создания низкоразмерных полупроводниковых структур, в которых проявляются квантовые эффекты.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института полупроводников им. В.Е. Лашкарева докт. физ.-мат. наук В.В. Стрельчуку и канд. физ.-мат. наук О.С. Литвин за помощь в снятии спектров КРС и в проведении структурных исследований методом АСМ.

1. *V. Nadtochy, I. Zhikharev, M. Golodenko, M. Nechvolod*, Sol. Stat. Phenomena **94**, 253 (2003).
2. *В.О. Надточій*, Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат наук, ХНУ, Харків (2006).
3. *И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.В. Надточий*, ФТП **34**, 257 (2000).
4. *А.М. Косевич*, УФН **114**, 509 (1974).
5. *Р. Баллуфи*, в сб.: Термически активные процессы в кристаллах, Мир, Москва (1973).
6. *В.П. Алехин*, Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов, Наука, Москва (1983).
7. *В.А. Надточий, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко*, Вісник Харківського національного ун-ту, серія «Фізика» **600**, 101 (2003).
8. *Э.В. Доброхотов*, ФТТ **47**, 2166 (2005).
9. *Р. Petroff*, Inst. Phys. Conf. **23**, 73 (1975).
10. *Г.С. Писаренко, Н.С. Можаровский*, Уравнения и краевые задачи теории пластичности и ползучести, Наукова думка, Киев (1975).
11. *О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер*, ФТП **34**, 1281 (2000).
12. *В.Г. Дубровский*, ФТП **40**, 1153 (2006).
13. *Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов*, Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур, Радио и связь, Москва (1982).
14. *С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, F. Schmitt, P. Hess*, ФТП **36**, 1177 (2002).
15. *В.М. Устинов*, ФТП **38**, 963 (2004).
16. *А.И. Уколов, В.А. Надточий*, Материалы X Международной конференции «Физические явления в твердых телах», ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков (2011), с. 103.
17. *П. Ю, М. Кардона*, Основы физики полупроводников, Физматлит, Москва (2002).

18. В.В. Стрельчук, В.П. Кладько, Е.А. Авраменко, А.Ф. Коломыс, Н.В. Сафрюк, Р.В. Конакова, Б.С. Явич, М.Я. Валах, В.Ф. Мачулин, А.Е. Беляев, ФТП **44**, 1236 (2010).
19. D.E. Jesson, G. Chen, K.M. Chen, S.J. Pennycook, Phys. Rev. Lett. **80**, 5156 (1998).
20. F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **80**, 984 (1998).
21. Р.Д. Венгреневич, Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема, ФТП **35**, 1440 (2001).

В.О. Надточій, О.І. Уколов, М.К. Нечволод

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР В Ge ЗА УМОВИ ДИСЛОКАЦІЙНО-ПОВЕРХНЕВОЇ ДИФУЗІЇ

Досліджено явище низькотемпературної дифузії в Ge уздовж спрямованих на поверхню дислокаційних напівпетель при створенні градієнтів під дією деформації згинання або стискання. Показано можливість утворення на поверхні низькорозмірних атомних структур, властивості яких вивчено за методами атомно-силової мікроскопії та раманівської спектроскопії комбінаційного розсіювання світла.

Ключові слова: дифузія, дислокація, поверхня, наноструктура

V.A. Nadtochy, A.I. Ukolov, N.K. Nechvolod

NANOSTRUCTURE FORMATION IN Ge UNDER DISLOCATION-SURFACE DIFFUSION

The phenomenon of low-temperature diffusion in Ge along dislocation semi-loops emerging on the surface at creation of stress gradients under the deformation of bend or compression was investigated. Possibility of creation of low-dimensional atomic structure on the surface is shown. Their properties are studied by atomic force microscopy and Raman spectroscopy technique.

Keywords: diffusion, dislocation, surface, nanostructure

Fig. 1. Stabilized dislocation semi-loop at the surface

Fig. 2. Structure on the Ge surface after bending deformation at $\sigma_m = 80$ MPa during 24 h (a) and profile record of scanning by the probe of AFM through the bottom of the pit and the top of the island (b)

Fig. 3. Island on the Ge surface formed after bending deformation at $\sigma_m = 80$ MPa and room temperature during 10 h and then at $T = 490$ K during 3 h at the same stress (a); profile record of the island (b)

Fig. 4. Pits in the places of output of dislocation semi-loop formed on the side of the Ge sample at the butt after uniaxial compression (a) and profile record of the pit (b)

Fig. 5. Array of nanoislands formed on the side of tension of the Ge sample at bending with simultaneous US irradiation at 490 K (one island from the array is presented in Fig. 3,a)

PACS: 73.40.Gk, 75.50.Cc, 85.30.Mn

А.И. Хачатуров¹, В.П. Блощицкий², Т.А. Хачатурова¹

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТУННЕЛЬНЫХ КОНТАКТОВ С ФЕРРОМАГНИТНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

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

²Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: khach@hsts.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2012 года

В рамках полуклассического приближения рассчитаны зависимости дифференциальной проводимости туннельных контактов ферромагнитный металл–изолятор–металл от напряжения смещения в зависимости от толщины изолятора. Показано, что их туннельные характеристики отражают особенности электронной структуры ферромагнитного электрода, хотя соответствующие плотности состояний электродов не входят непосредственно в расчетные формулы. В частности, при напряжении, соответствующем энергии Ферми зоны со спином вниз, на кривой дифференциальной проводимости возникает излом, форма которого меняется при приложении давления.

Ключевые слова: дифференциальная проводимость, туннельный контакт, ферромагнитный металл, зонная структура

Создание новых устройств, основанных на явлении спин-зависимого туннелирования, требует более детального изучения электронных свойств ферромагнитных металлических (FM) электродов в магниторезистивных контактах. Так, например, в работе [1] исходя из первых принципов были рассчитаны параметры зонной структуры железа. Было установлено, что в структурах Fe–Al₂O₃–Fe в переносе туннельного тока принимают участие две почти сферические *d*-зоны, причем энергия Ферми электронной зоны со спином вверх $E_{F_1} = 2.25$ eV, а зоны со спином вниз – $E_{F_2} = 0.35$ eV. Последующий анализ [2,3] продемонстрировал, что наличие на уровне Ферми малой группы носителей является необходимым условием для того, чтобы изучаемые структуры обладали отличным от нуля значением магнетосопротивления. В работах [2–4] расчеты, выполненные в рамках приближения Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ) для параболических зон, показали, что с ростом напряжения смещения *V* магнетосопротивление изучаемых туннельных структур должно убывать в соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

ми (см., напр., [5]). Однако эти данные лишь косвенно подтверждают результаты зонных расчетов [1]. В настоящей работе мы показываем, что туннельные эксперименты с использованием высоких гидростатических сжатий могут служить непосредственным доказательством наличия на уровне Ферми ферромагнитного металла малой электронной группы.

Рассмотрим туннельную структуру ферромагнитный металл–изолятор–металл (FM–I–M) и вычислим зависимость ее дифференциальной проводимости $\sigma(V) = dJ(V)/dV$ от напряжения смещения V на переходе. При этом не будем выходить за рамки приближений работы [2], т.е. температуру T полагаем равной нулю, а туннелирование электронов считаем зеркальным с сохранением как полной энергии туннелирующего электрона E , так и компоненты его квазиимпульса $k_{||}$, которая параллельна плоскости туннельного перехода. Кривая $\sigma(V)$, которую обычно называют барьерной характеристикой, как правило, полностью определяется параметрами потенциального барьера. Однако, как показано ниже, в случае контактов металл–изолятор–ферромагнитный металл это утверждение не выполняется, и наряду с барьерными свойствами $\sigma(V)$ отражает еще и особенности электронной структуры ферромагнитных электродов.

Считаем, что в металлическом электроде имеется одна вырожденная параболическая зона, энергия Ферми которой больше соответствующих величин для обеих зон ферромагнитного металла. Для определенности полагаем ее значение $E_F = 4.0$ eV, а эффективную массу электрона в такой зоне принимаем равной массе свободного электрона, $m = m_0$. Вслед за авторами работ [2,3] полагаем, что в ферромагнитном электроде участие в туннелировании принимают две зоны: со спином вверх с $E_{F_1} = 2.25$ eV и со спином вниз $E_{F_2} = 0.35$ eV. Для простоты полагаем эффективную массу электрона в металлическом электроде m , в обеих зонах ферромагнитного электрода m_1 и m_2 , а также в диэлектрической прослойке m_1 равной массе свободного электрона, т.е. $m = m_1 = m_2 = m_1 = m_0$.

Поскольку интересующие нас эффекты являются широкомасштабными по напряжению, то целесообразно положить температуру равной нулю. Полагаем, что процессы, приводящие к перевороту спина туннелирующего электрона, маловероятны. Тогда можно считать, что туннелирование в контакте FM–I–M осуществляется в двух независимых каналах и общий туннельный ток представляет собой сумму двух слагаемых

$$J(V) = J_1(V) + J_2(V), \quad (1)$$

где $J_1(V)$, $J_2(V)$ – туннельные токи, связанные с зоной со спином соответственно вверх и вниз. Считаем, что энергия Ферми металлического электрода E_F должна превышать энергии Ферми E_{F_1} и E_{F_2} ферромагнитного электрода. Учитывая это, запишем для полярности, при которой электроны из ферромагнетика туннелируют в металл:

$$J_i(V) = \int_{E_{F_i}-eV}^{E_{F_i}} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_0^{E_{F_i}-eV} eVP(E_z, V) dE_z \text{ при } eV < E_{F_i}, \quad (2)$$

$$J_i(V) = \int_0^{E_{F_i}} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z \text{ при } eV > E_{F_i},$$

где $P(E_z, V)$ – вероятность туннелирования, равная в полуклассическом приближении ВКБ

$$P(E_z, V) = \exp \left(-2 \int_0^d k_z(z) dz \right). \quad (3)$$

Для противоположной полярности, при которой электроны туннелируют из металла в ферромагнитный электрод, формулы для тока имеют вид

$$J_i(V) = \int_{E_F-eV}^{E_F} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_{E_F-E_{F_i}-eV}^{E_F-E_{F_i}} eVP(E_z, V) dE_z \text{ при } eV < E_F - E_{F_i},$$

$$J_i(V) = \int_{E_F-eV}^{E_F} P(E_z, V) (E_{F_i} - E_z) dE_z + \int_0^{E_F-E_{F_i}} eVP(E_z, V) dE_z \text{ при } E_F - E_{F_i} < eV < E_F, \quad (4)$$

$$J_i(V) = \int_0^{E_F} P(E_z, V) (E_F - E_z) dE_z \text{ при } eV > E_F,$$

Дифференцируя (2) и (4) по напряжению смещения V , находим выражения для дифференциальной проводимости $\sigma(V)$:

$$\sigma_i(V) = \int_{E_{F_i}-eV}^{E_{F_i}} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z + e \int_0^{E_{F_i}-eV} \left[P(E_z, V) + V \frac{\partial P}{\partial V} \right] dE_z \text{ при } eV < E_{F_i}, \quad (5)$$

$$\sigma_i(V) = \int_0^{E_{F_i}} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z \text{ при } eV > E_{F_i}.$$

Для обратной полярности

$$\sigma_i(V) = \int_{E_F-eV}^{E_F} (E_{F_i} - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z + e \int_{(E_F-E_{F_i}-eV)\theta(E_F-E_{F_i}-eV)}^{E_F-E_{F_i}} \left[P(E_z, V) + V \frac{\partial P}{\partial V} \right] dE_z + eV^2 P(E_F - E_{F_i} - eV, V) \theta(E_F - E_{F_i} - eV) \text{ при } E_F - E_{F_i} < eV < E_F, \quad (6)$$

$$\sigma_i(V) = \int_0^{E_F} (E_F - E_z) \frac{\partial P}{\partial V} dE_z \text{ при } eV > E_F,$$

где $\theta(E_F - E_{F_i} - eV)$ – ступенчатая функция Хевисайда, равная нулю при отрицательных значениях аргумента, и единице – при положительных. Аналитическое выражение для прозрачности трапецеидального барьера приведено в работе [6]. Результаты расчетов по формулам (5) и (6) для прямоугольного потенциального барьера с фиксированной высотой $\phi_L = \phi_R = 4$ eV и переменной толщиной d представлены на рисунке. Они носят явно выраженный аномальный характер из-за отсутствия симметрии относительно нуля напряжений, хотя сам потенциальный барьер является симметричным.

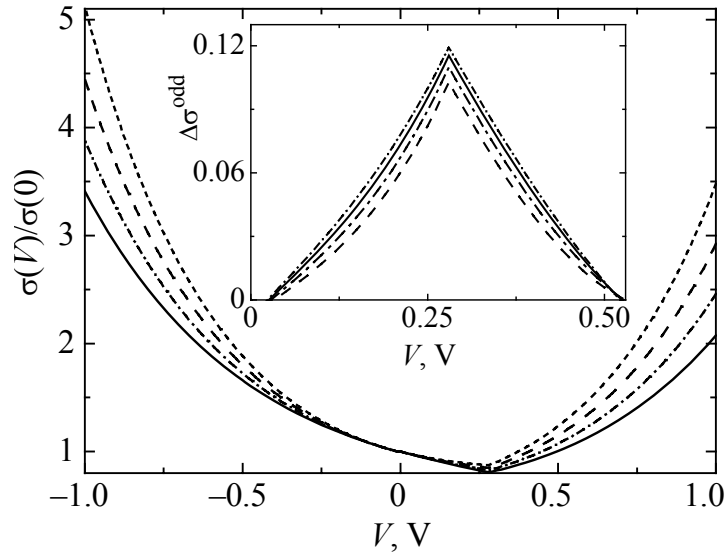


Рис. Дифференциальная проводимость FM–I–M-контакта с симметричным прямоугольным барьером $\phi_L = \phi_R = 4$ eV и фермиевскими энергиями $E_{F_1} = 2.25$ eV, $E_{F_2} = 0.35$ eV, $E_F = 4.0$ eV. На вставке показано предсказываемое увеличение амплитуды особенности, соответствующей границе электронной зоны со спином вниз в FM-электроре. Толщины туннельного барьера d составляли 1, 1.2 и 1.4 nm (сплошная, штрихпунктирная и штриховая линии соответственно)

Анализ несимметричных по напряжению эффектов удобно проводить, рассчитывая нечетную по напряжению часть дифференциальной туннельной проводимости

$$\sigma^{\text{odd}}(V) = [\sigma(V) - \sigma(-V)]/2, \quad (7)$$

поскольку для контактов металл–изолятор–металл в случае прямоугольного барьера она должна обращаться в нуль. Согласно приближенной формуле (7) [7]:

$$\frac{\sigma(V)}{\sigma(0)} = 1 - \left(\frac{A_0 \Delta \phi}{1\bar{\phi}^{3/2}} \right) eV + \left(\frac{9}{128} \frac{A_0^2}{\bar{\phi}} \right) (eV)^2, \quad (8)$$

где $\Delta \phi = \phi_2 - \phi_1$, $A_0 = 4(2m)^{1/2} d/3\hbar$ и $\sigma(0) = (3.16 \cdot 10^{10} \bar{\phi}^{1/2} / d) \exp(-1.25 d \bar{\phi}^{1/2})$.

Однако, как следует из рисунка, для контактов FM–I–M нечетная часть

$\sigma^{\text{odd}}(V)$ существенно отличается от нуля и в области напряжений, не превышающих нескольких сотен милливольт, растет примерно по линейному закону. На вставке к рисунку приведена зависимость $\Delta\sigma^{\text{odd}} = \sigma^{\text{odd}} - \sigma_{\text{linear}}^{\text{odd}}$, где $\sigma_{\text{linear}}^{\text{odd}}$ – член, учитывающий указанный линейный рост нечетной части.

На основе вышеприведенных расчетов можно сделать вывод о том, что поведение кривых $\sigma(V)$ для контактов FM–I–M отражает особенности электронного строения ферромагнитного электрода. На первый взгляд это утверждение противоречит общепринятому положению туннельной спектроскопии о том, что в модели независимых электронов и параболических зон особенности плотности состояний не могут проявляться в туннельных характеристиках [8]. Действительно, плотности состояний электродов исследуемой туннельной структуры не входят в выражения для туннельного тока (2) и (4). При малых напряжениях $eV \ll \phi$ прозрачность барьера $P(E_z, V)$ можно считать постоянной величиной и вынести за знак интегралов, которые будут представлять собой поток частиц, падающих на плоскость потенциального барьера. Как было показано ранее [9,10], из-за зеркального характера туннелирования скорость изменения потока частиц из малой зоны в области напряжений от нуля до $eV = E_{F_i}$ линейно убывает до нуля, в то время как скорость изменения потока частиц из большой зоны в малую растет вплоть до $eV = E_F - E_{F_i}$. Это обстоятельство и является той причиной, благодаря которой особенности электронного спектра электродов проявляются в туннельных характеристиках исследуемых контактов.

Что касается контактов FM–I–M, то проведенные нами расчеты туннельных характеристик дают основание утверждать, что наличие малой зоны в электронном спектре ферромагнитного металла должно отчетливо проявлять себя в зависимости дифференциальной проводимости от напряжения как пик проводимости при напряжении $\tilde{V} = E_{F_2} / e$. Как видно из рисунка, обсуждаемый эффект достаточно чувствителен к толщине диэлектрической прослойки d , поэтому эксперименты при высоких давлениях могли бы быть хорошим методом исследования особенностей электронного спектра ферромагнитного электрода.

1. *W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess, M. MacLarren*, Phys. Rev. **B63**, 054416 (2001).
2. *A.H. Davis, J.M. MacLarren*, J. Appl. Phys. **87**, 5224 (2000).
3. *А.И. Хачатуров*, Письма в ЖЭТФ **82**, 728 (2005).
4. *А.И. Хачатуров*, ЖТФ **76**, 79 (2005).
5. *G. Feng, S. van Dijken, J.F. Feng, J.M.D. Coey, T. Leo, D.J. Smith*, J. Appl. Phys. **105**, 03916 (2009).
6. *R.B. Floyd, D.G. Walmsley*, J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 4601 (1978).
7. *W.F. Brinkman, R.C. Dynes, J.M. Rowell*, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970).

8. *W.A. Harrison*, Phys. Rev. **123**, 85 (1961).
9. *В.М. Свистунов, А.И. Хачатуров, М.А. Белоголовский, О.И. Черняк*, ФНТ **22**, 605 (1996).
10. *А.И. Хачатуров*, ФНТ **31**, 109 (2005).

О.И. Хачатуров, В.П. Блощицкий, Т.О. Хачатурова

ВПЛИВ ТИСКУ НА ДИФЕРЕНЦІАЛЬНУ ПРОВІДНІСТЬ ТУНЕЛЬНИХ КОНТАКТІВ З ФЕРОМАГНІТНИМ ЕЛЕКТРОДОМ

У рамках напівкласичного наближення розраховано залежності диференціальної провідності тунельних контактів феромагнітний метал–ізолятор–метал від напруги зсуву в залежності від товщини ізолятора. Показано, що їх тунельні характеристики відображають особливості електронної структури феромагнітного електрода, хоча відповідні щільності станів електродів не входять безпосередньо в розрахункові формули. Зокрема, при напрузі, що відповідає енергії Фермі зони зі спіном вниз, на кривій диференціальної провідності виникає злам, форма якого змінюється під тиском.

Ключові слова: диференціальна провідність, тунельний контакт, феромагнітний метал, зонна структура

A.I. Khachaturov, V.P. Bloshchitskii, T.A. Khachaturova

PRESSURE EFFECT ON THE DIFFERENTIAL CONDUCTANCE OF TUNNEL JUNCTIONS WITH THE FERROMAGNETIC ELECTRODE

In the framework of semiclassical approximation, the dependences of the differential conductance of tunnel junctions of ferromagnetic metal–insulator–metal type on the bias voltage for different insulator thicknesses were calculated. It is shown that their tunnel characteristics reflect particular features of the electronic structure of the ferromagnetic electrode, although the related densities of states of the electrodes are not included directly in the formulas. In particular, there is a kink in the differential conductance curve at the voltage corresponding to the Fermi energy of spin-down band which shape is changed under pressure.

Keywords: differential conductance, tunnel contact, ferromagnetic metal, band structure

Fig. Differential conductance of the FM–I–M-contact with the symmetrical rectangular potential barrier $\varphi_L = \varphi_R = 4$ eV and Fermi energies $E_{F_1} = 2.25$ eV, $E_{F_2} = 0.35$ eV, $E_F = 4.0$ eV. The expected increase of the amplitude of the singularity corresponding to the bottom of the spin-down electron band in the FM-electrode is shown in the inset. Potential barrier thicknesses d were equal to 1, 1.2 and 1.4 nm (solid, dashed-dotted, and dashed curves, respectively)

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

С.А. Терехов¹, Г.В. Букин¹, Г.Г. Левченко¹, А.В. Gaspar², J.A. Real²

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В 2D-КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ
 $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ
ПРИ ПОСТОЯННОЙ (КОМНАТНОЙ) ТЕМПЕРАТУРЕ

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

²Institut de Ciencia Molecular, Departament de Química Inorgànica Universitat de València
Valencia, Spain

Статья поступила в редакцию 17 января 2012 года

Методом поглощения света в оптическом диапазоне исследован фазовый переход высокий спин–низкий спин (ВН-переход), индуцированный давлением при постоянной температуре 300 К в координационном полимере $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ 2D-гофмановского типа. Показано, что имеет место полностью завершённый обратимый фазовый ВН-переход с давлением перехода $P_{1/2} = 0.612 \text{ GPa}$ и гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = 0.082 \text{ GPa}$. Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия Γ и изменения энтальпии ΔH , определенных для двух подобных по структуре и свойствам 2D-полимеров $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (3-Clpy и 3-Fpy – галогенные производные пиридина). Установлено, что замена галогенного атома в лиганде не влияет на Γ , в то время как существенно изменяет энтальпию и давление перехода.

Ключевые слова: комплексные соединения, фазовый переход высокий спин–низкий спин, высокие давления, параметр взаимодействия, изменение энтальпии

Введение

В последнее время широко исследуются металлоорганические координационные соединения, содержащие ионы переходных металлов, которые обладают неустойчивыми электронными конфигурациями. Если эти полимеры подвергнуть внешнему воздействию (температура, давление, свет), то возникает переход между высокоспиновым (ВС) и низкоспиновым (НС) состояниями, стабильными при определенных физических условиях. Также при этих воздействиях составы показывают изменение цвета и структуры в НС- и ВС-состояниях, различие магнитных и оптических свойств [1–4]. Поэтому явление нестабильности в молекулярных материалах представляет

особый интерес при изучении свойств спин-кроссоверных соединений. Имеются публикации, где говорится о применении спин-кроссоверных материалов, содержащих Fe^{2+} , как датчиков и устройств памяти [4–7]. Различие свойств во многом определяется размерностью исследуемого соединения. Отсюда изучение поведения спинового перехода в системах различной размерности имеет большое значение для понимания роли внутримолекулярного, межплоскостного и объемного взаимодействий в формировании основного спинового состояния.

При исследовании свойств координационных соединений, в которых присутствует фазовый ВН-переход, возникает необходимость количественно определять изменение энтальпии ΔH , энтропии ΔS , упругой энергии Δ_{elast} , энергии взаимодействия высокоспиновых молекул Γ . Это становится возможным при воздействии на соединение давлением P или температурой T . Гидростатическое давление позволяет изменять внутри- и межмолекулярные расстояния, меняя тем самым величину и симметрию кристаллического поля, и выяснять роль и участие этих расстояний в спиновом переходе. В литературе имеется ряд исследований, где проводилось изучение влияния давления на температурно-индуцированный [1,8–16] и индуцированный давлением спиновый переход при постоянной (комнатной) температуре [17–21]. В спин-кроссоверных соединениях ВН-переход сопровождается изменением цвета комплекса, что позволяет получить дополнительную и важную информацию при использовании абсорбционной спектроскопии [23,24].

Целью этой работы является: экспериментальное исследование влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в координационном полимере 2D-гофмановского типа $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$; определение параметров взаимодействия ВС-комплексов; проведение сравнительного анализа полученных данных с результатами более ранних экспериментов по изучению ВН-перехода, индуцированного давлением, в образце $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при постоянной (комнатной) температуре.

Материалы и методика исследования

Исследуемым образцом в данной работе является 2D-координационный полимер $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, где 3-Clpy – лиганд, состоящий из галогенного атома хлора и пиридина. Измерения проводили при комнатной температуре $T = 300 \text{ K}$ в твердотельной оптической камере высокого давления [24]. Образцы помещали в камеру в виде тонкого слоя микрокристаллов и подвергали внешнему гидростатическому давлению от атмосферного P_{atm} до $P_{\text{max}} = 1.43 \text{ GPa}$. Спектры пропускания образцов регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ рассчитывали по спектрам пропускания.

На рис. 1 приведены зависимости $D(\lambda)$ при дискретном повышении и понижении давления. Из рис. 1,а видно, что с ростом приложенного внешнего давления изменяется величина оптической плотности, а в интервале давлений от 0.68 до 1.43 GPa она остается практически постоянной.

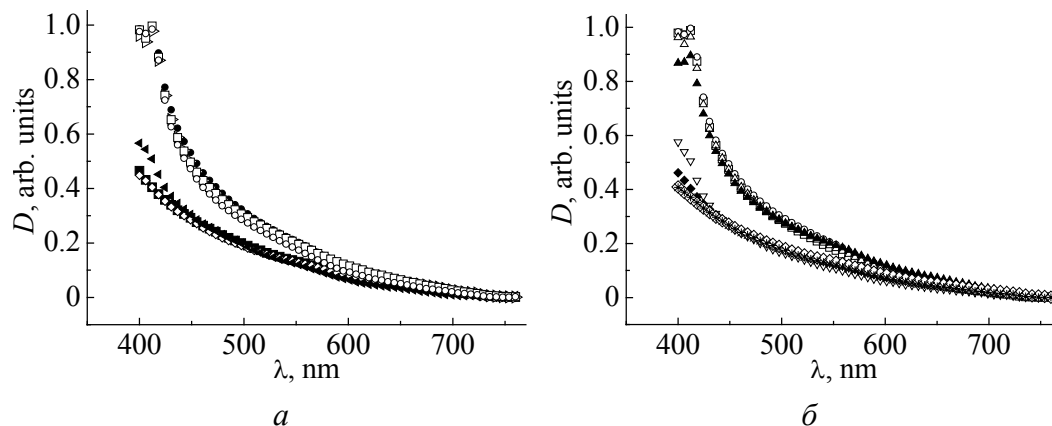


Рис. 1. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: ■ – 10^{-4} , ◇ – 0.446, ◀ – 0.61, ● – 0.70, ▷ – 1.035, □ – 1.243, ○ – 1.43; б: * – 10^{-4} , ◇ – 0.184, ◆ – 0.389, ▽ – 0.561, ▲ – 0.680, △ – 0.890, ○ – 1.21, □ – 1.43

На рис. 2 представлены зависимости $D(\lambda)$ для исследуемого образца, полученные при атмосферном давлении, комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота $T_N = 77$ К. В этом образце ВН-переход был исследован ранее в экспериментах по изучению спинового перехода, индуцированного температурой [21]. То есть нам заведомо известно, что при температуре T_N образец находится в НС-состоянии. Сравнение спектральных зависимостей $D(\lambda)$, представленных на рис. 1,а при $P > 0.68$ GPa и рис. 2, позволяет сделать вывод, что они идентичны, и заключить, что под давлением наблюдается заверченный переход в НС-состояние.

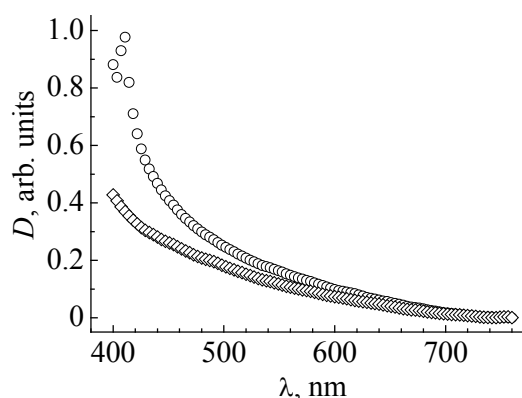


Рис. 2. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при комнатной (◇) и азотной (○) температурах

При повышении и понижении давления соединение демонстрирует прямой и обратный ВН-переходы (см. рис. 1), т.е. имеет место обратимый спиновый переход, индуцированный давлением при комнатной температуре.

Как известно [19,20,22], при переходе ионов Fe^{2+} в НС-состояние вместе с полосой пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ возникает полоса пропускания, связанная с разрешенным по спину $d-d$ -переходом $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$.

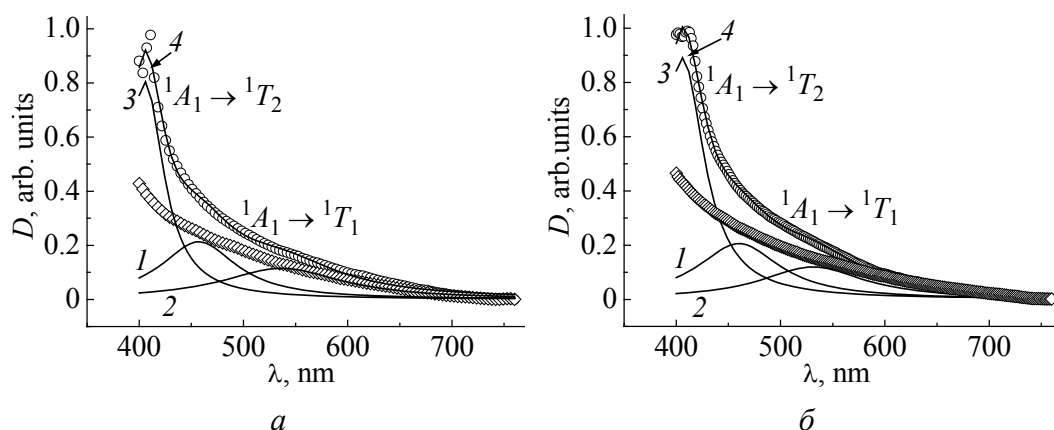


Рис. 3. Спектральная зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: *a* – при атмосферном давлении и температурах, К: \circ – 77, \diamond – 300; 1–3 – линии спектрального анализа оптической плотности образца при 77 К, 4 – суммарная кривая линий 1–3; *б* – при $T = 300$ К в условиях атмосферного (\diamond) и максимального $P_{\text{max}} = 1.43$ ГПа (\circ) давления; 1–3 – линии спектрального анализа оптической плотности образца при 300 К и P_{max} , 4 – суммарная кривая линий 1–3

На рис. 3 отчетливо видно, что в исследуемом соединении полоса пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ с максимумом около 400 нм имеет большую интенсивность, по сравнению с интенсивностью полосы пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ с максимумом около 530 нм. В область максимальной спектральной чувствительности (400–750 нм) экспериментальной установки менее интенсивная полоса пропускания попадает полностью, а более интенсивная находится на границе этой области, где измерения оптической плотности имеют большую погрешность и обычно не используются. В этом случае наиболее точно рассчитать долю НС-фазы в соединениях при фиксированном давлении можно по интегральным значениям оптических плотностей в области максимальной спектральной чувствительности, где присутствуют обе полосы пропускания. Полученная таким способом зависимость доли НС-фазы γ_{LS} от давления P приведена на рис. 4.

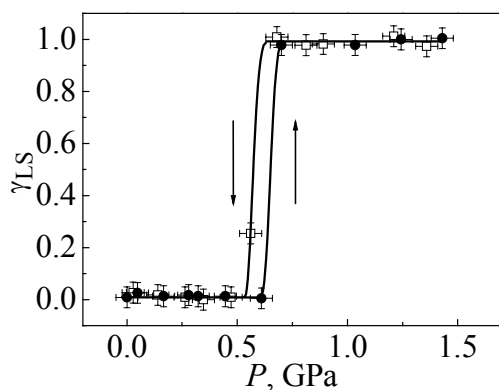


Рис. 4. Зависимость доли НС-фазы от давления для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: \square – от P_{max} до 0, \bullet – от 0 до P_{max}

Давления переходов $P_{1/2}$ при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow) давления определяли при равновесной концентрации доли НС- (γ_{LS}) и ВС-фаз (γ_{HS}), т.е. $\gamma_{\text{HS}} = \gamma_{\text{LS}} = 1/2$. Спин-овый переход происходит достаточно резко с гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = P_{1/2\uparrow} - P_{1/2\downarrow}$ при давлениях

$$P_{1/2} = \frac{P_{1/2\uparrow} + P_{1/2\downarrow}}{2}.$$

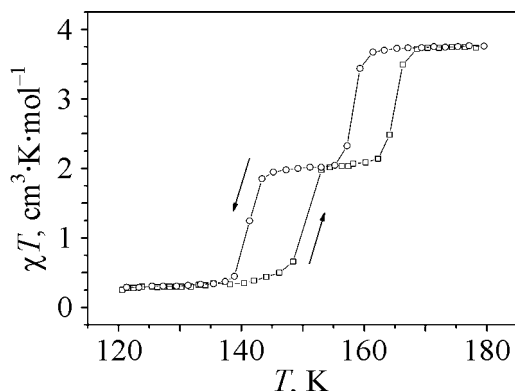


Рис. 5. Температурно-индуцированный спиновый переход при P_{atm} для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ при внешнем давлении 10^{-4} GPa была получена на микрокристаллическом образце в области температур от 5 до 300 K со скоростью 2 K/min в магнитном поле напряженностью 1 Т. Все измерения выполняли в режимах нагрева и охлаждения. Из рис. 5 видно, что при нагревании соединение демонстрирует завершённый двухступенчатый переход из ВС- в НС-состояние, а при охлаждении – завершённый обратный переход из НС- в ВС-состояние [21].

Параметры температурно-индуцированного перехода при атмосферном давлении и индуцированного давлением при комнатной температуре для соединений $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ представлены в табл. 1 и табл. 2 соответственно.

Таблица 1

Параметры температурно-индуцированного (К) спинового перехода при атмосферном давлении

Соединение	$T_{c1}\uparrow$	$T_{c1}\downarrow$	T_{c1}	ΔT_{c1}	$T_{c2}\uparrow$	$T_{c2}\downarrow$	T_{c2}	ΔT_{c2}
$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	148.4	141.4	144.9	7	164.5	159.6	162.1	4.9
$\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	248	217.7	232.9	30.3	—	—	—	—

Таблица 2

Параметры индуцированного давлением (GPa) спинового перехода при комнатной температуре

Соединение	$P\uparrow$	$P\downarrow$	$P_{1/2}$	$\Delta P_{1/2}$
$\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	0.653	0.571	0.612	0.082
$\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	0.39	0.27	0.33	0.11

Результаты эксперимента и их обсуждение

О синтезе, структуре и характеристиках образцов $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ сообщалось ранее [21]. Для данных образцов на рис. 6 и 7 представлены соответственно строение железосодержащих комплексов и фрагмент объемной структуры соединений.

Из этих рисунков видно, что соединения состоят из слоев, содержащих ионы двухвалентного железа, окруженные шестью атомами азота, которые связаны в этой плоскости мостиками 3-Мpy (М – F, Cl) лигандов через атомы N_1 . Экваториальные позиции заняты атомами азота цианистых групп $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

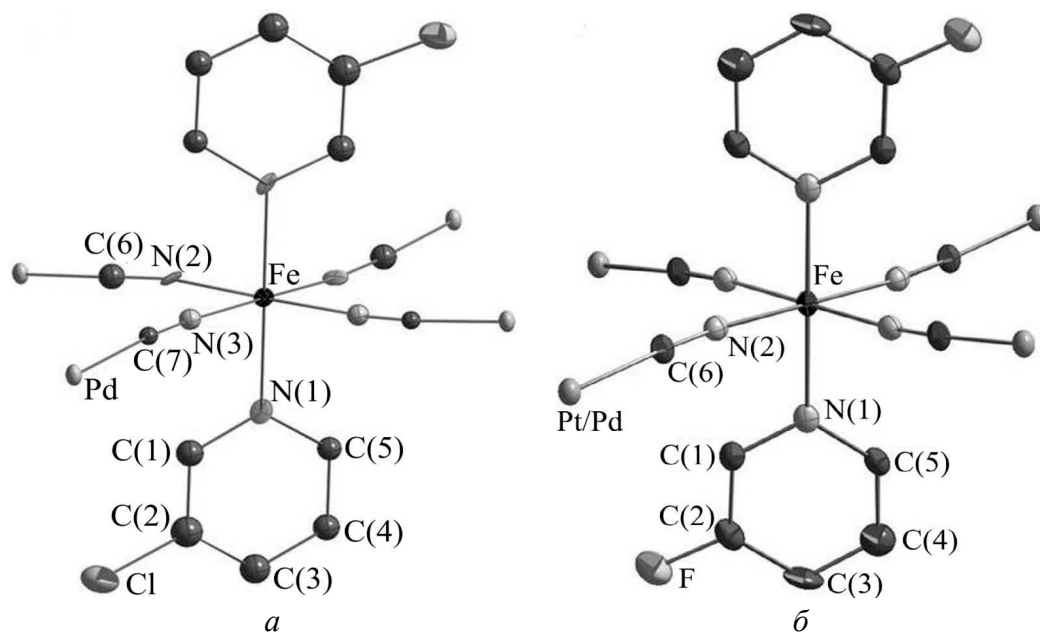


Рис. 6. Характерное строение железосодержащих комплексов соединений $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б)

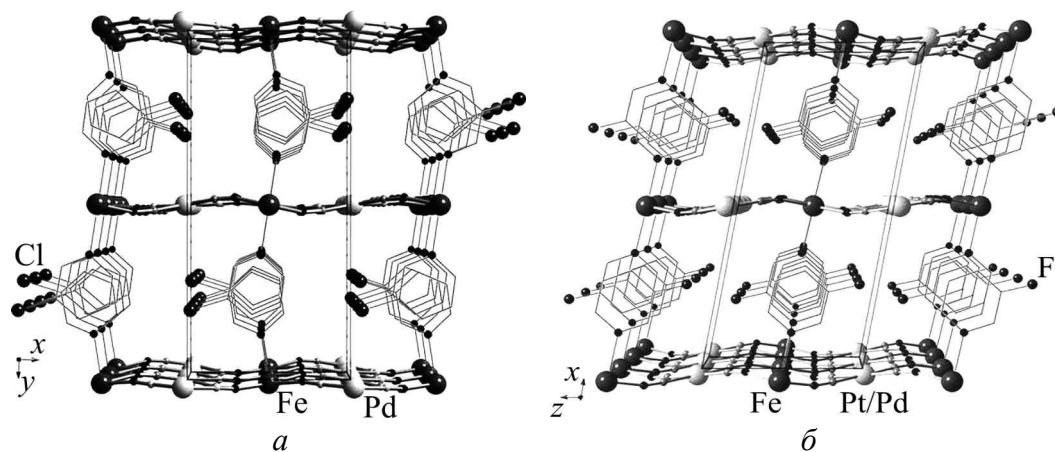


Рис. 7. Фрагмент объемной структуры полимерных соединений $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б)

В отличие от соединения $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (пространственная группа $C2/m$), имеющего моноклинную структуру, полимер $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (пространственная группа $Pnc2$) кристаллизуется в орторомбической сингонии независимо от спинового состояния. Однако у $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ при 150 К меняется пространственная группа $Pnc2$ на $Pmna$, когда система находится только на середине двухступенчатого перехода, где присутствуют 50% ВС- и 50% НС-состояния [21,25]. Несмотря на это два состава показывают подобные структуры.

Спиновый переход, индуцированный давлением при постоянной (комнатной) температуре, для образца $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ был исследован ранее

методом абсорбционной спектроскопии [26]. Также наблюдалось изменение цвета с давлением перехода $P_{1/2} = 0.33$ GPa и шириной гистерезиса $\Delta P_{1/2} = 0.11$ GPa. Сравнивая данные, полученные для $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (см. табл. 2), видим, что спиновый переход в первом соединении происходит при давлении перехода $P_{1/2}$, почти в два раза больше, и с меньшей шириной гистерезиса $\Delta P_{1/2}$.

Чтобы определить характерные термодинамические параметры спинового перехода, вызванного давлением, мы использовали следующее выражение для энергии Гиббса:

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

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

В случае систем, содержащих НС- и ВС-комплексы, влияние давления и температуры на ВН-переход описывается с использованием уравнения для потенциала Гиббса в виде [25]:

$$G(\gamma_{\text{HS}}, T, P) = (1 - \gamma_{\text{HS}})G_{\text{LS}}(P, T) + \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}}(P, T) + P\Delta V_{\text{HL}} + G_{\text{int}} - TS_{\text{mix}}, \quad (2)$$

где G_{LS} , G_{HS} – потенциалы Гиббса соответственно НС- и ВС-фаз системы с невзаимодействующими комплексами; γ_{HS} – приведенная доля ВС-комплексов в системе; ΔV_{HL} – изменение объема при ВН-переходе; S_{mix} – энтропия перемешивания, $S_{\text{mix}} = -k_{\text{B}} [\gamma_{\text{HL}} \ln \gamma_{\text{HL}} + (1 - \gamma_{\text{HL}}) \ln (1 - \gamma_{\text{HL}})]$; G_{int} – энергия взаимодействия спинактивных комплексов в модели упругих взаимодействий, $G_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}} \gamma_{\text{HS}} - \Gamma \gamma_{\text{HS}}^2$ (где Δ_{elast} – изменение упругой энергии, Γ – параметр взаимодействия). В результате для ВН-переходов, индуцированных давлением при постоянной температуре, уравнение равновесия двух спиновых состояний имеет вид [26]:

$$\Delta H_{\text{HL}}(P) - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} - 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma(P) - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] = 0, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{HL}}(P)$ – изменение энтальпии при изменении давления, содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast} . Из уравнения (3) связь между давлением и долей ВС-фазы в соединениях будет следующей:

$$P = \frac{T \left\{ k_{\text{B}} \ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] + \Delta S \right\} - \Delta H_{\text{HL}}(P) + 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma(P)}{\Delta V_{\text{HL}}}. \quad (4)$$

Величины ΔV_{HL} и ΔS можно взять из экспериментов по изучению влияния температуры на ВН-переход при атмосферном давлении [21]. Для соединения $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ $\Delta S = 93.4$ J/(K·mol) и $\Delta V = 35.4$ Å³. Тогда в эксперименте по изучению спинового перехода, индуцированного давлением при постоянной температуре, изменение энтальпии $\Delta H(P)$ и параметр взаимодействия Γ можно получить подгонкой уравнения (4) к экспериментальной

кривой $\gamma_{HL}(P)$, представленной на рис. 4. Значения ΔH и Γ для образца $\text{Fe}(\text{3Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ были определены этим же методом (см. табл. 3).

Таблица 3

Управляющие параметры ΔH и Γ для индуцированных давлением
ВН-переходов при комнатной температуре

Соединение	ΔH , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Γ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{3Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	22.01	7.473
$\text{Fe}(\text{3Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$	28.4	7.835

Заключение

В данной работе методом поглощения света в оптическом диапазоне были проведены экспериментальные исследования влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в соединении с формулой $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$.

Проведя сравнительный анализ полученных параметров, определенных из экспериментов по изучению ВН-перехода, индуцированного давлением при постоянной температуре, для полимеров $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, имеющих подобную структуру, было установлено, что:

- давление перехода $P_{1/2}$ у первого соединения почти в два раза больше, чем у второго, а энергии взаимодействия Γ приблизительно равны;
- ширина гистерезиса ΔP и изменение энтальпии ΔH , содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast} , для $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, как и ожидалось, отличаются.

1. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, Coord. Chem. Rev. **236**, 121 (2003).
2. A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Serebyuk, P. Gutlich, Coord. Chem. Rev. **249**, 2661 (2005).
3. P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **106**, 2109 (1994).
4. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
5. P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33**, 2024 (1994).
6. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, Coord. Chem. Rev. **236**, 121 (2003).
7. J.A. Real, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, Dalton Trans. 2062 (2005).
8. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin, Inorg. Chem. **23**, 1896 (1984).
9. E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson, Inorg. Chem. **33**, 837 (1994).
10. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
11. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gutlich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
12. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Adv. Mater. **17**, 2949 (2005).

13. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B108**, 7723 (2004).
14. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
15. A.B. Gaspar, G. Agusti, C.J. Martinez, G.G. Levchenko, J.A. Real, Inorg. Chim. Acta **358**, 4089 (2005).
16. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real, Inorg. Chem. **45**, 9670 (2006).
17. H.G. Drickamer, C.W. Frank, C.P. Slichter, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **69**, 933 (1972).
18. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **54**, 4825 (1971).
19. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Gaspar, J.A. Real, ФТВД **17**, № 4, 12 (2007).
20. Г.Г. Левченко, Г.В. Букин, А.Б. Гаспар, Дж.А. Реал, ЖФХ **83**, 1085 (2009).
21. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).
22. A. Hauser, Adv. Polym. Sci. **233**, 49 (2004).
23. V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Munoz, J.A. Real, Chem. Eur. J. **11**, 2047 (2005).
24. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ № 5, 170 (1982).
25. Г.В. Букин, С.А. Терехов, А.Б. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко, ФТВД **20**, № 2, 31 (2010).
26. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Munoz, and J.A. Real, J. Phys. Chem. **B115**, 8176 (2011).

С.О. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А.Б. Gaspar, J.A. Real

СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД У 2D-КООРДИНАЦІЙНІЙ СПОЛУЦІ Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄, ІНДУКОВАНИЙ ТИСКОМ ПРИ ПОСТІЙНІЙ (КІМНАТНІЙ) ТЕМПЕРАТУРІ

Методом поглинання світла в оптичному діапазоні досліджено фазовий перехід високий спін–низький спін (ВН-перехід), індукований тиском при постійній температурі 300 К в координаційному полімері Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄ 2D-гофманівського типу. Показано, що має місце повністю закінчений оборотний фазовий ВН-перехід з тиском переходу $P_{1/2} = 0.612$ GPa і гістерезисом шириною $\Delta P_{1/2} = 0.082$ GPa. Проведений порівняльний аналіз параметра взаємодії Γ і зміни ентальпії ΔH , визначених для двох подібних за структурою і властивостям 2D-полімерів Fe(3-Clpy)₂Pd(CN)₄ і Fe(3-Fpy)₂Pd(CN)₄ (3-Clpy і 3-Fpy – галогенні похідні піридину). В результаті встановлено, що заміна галогенного атома в ліганді не впливає на Γ , тоді як істотно змінює ентальпію і тиск переходу.

Ключові слова: комплексні сполуки, фазовий перехід високий спін–низький спін, високий тиск, параметр взаємодії

S.A. Terekhov, G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.B. Gaspar, J.A. Real

PRESSURE-INDUCED SPIN TRANSITION AT ROOM TEMPERATURE IN 2D CO-ORDINATION COMPOUNDS $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

The method of absorption of visible light was used to study high spin–low spin phase transition (HL-transition) induced by pressure at the constant temperature of 300 K in the 2D coordinating polymer $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$. It is shown that fully complete convertible phase HL-transition with the pressure of transition $P_{1/2} = 0.612$ GPa and hysteresis of $\Delta P_{1/2} = 0.082$ GPa in width takes place. The comparative analysis of interaction parameter Γ and of change enthalpy ΔH was made, which were determined from experiments on the study of HL-transitions in two 2D polymers $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ and $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (3-Clpy and 3-Fpy are substituted halogenopyridine) that are similar in structure and properties. It is found, that replacement of halogen atom in a ligand does not affect G , but substantially changes enthalpy and pressure of transition.

Keywords: complex compounds, high spin–low spin phase transition, high pressures, interaction parameter, enthalpy change

Fig. 1. $D(\lambda)$ spectrum of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ for discretely increasing (a) and decreasing (b) pressure, GPa: a : $\blacksquare - 10^{-4}$, $\diamond - 0.446$, $\blacktriangleleft - 0.61$, $\bullet - 0.70$, $\triangleright - 1.035$, $\square - 1.243$, $\circ - 1.43$; b : $* - 10^{-4}$, $\diamond - 0.184$, $\blacklozenge - 0.389$, $\nabla - 0.561$, $\blacktriangle - 0.680$, $\triangle - 0.890$, $\circ - 1.21$, $\square - 1.43$

Fig. 2. $D(\lambda)$ spectrum of $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ at room (\diamond) and nitrogen (\circ) temperatures

Fig. 3. $D(\lambda)$ spectrum of the $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ sample: a – at atmospheric pressure and temperatures, K: $\circ - 77$, $\diamond - 300$; $1-3$ lines of spectral analysis of the optical density of the sample at 77 K, 4 – summary curve of lines $1-3$, b – at $T = 300$ K under atmospheric P_{atm} (\diamond) and maximum $P_{\text{max}} = 1.43$ GPa (\circ) pressure; $1-3$ lines of spectral analysis of the optical density of the sample at 300 K and P_{max} , 4 – summary curve of lines $1-3$

Fig. 4. Pressure dependences of the LS-phase share for $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$: \square – from P_{max} to 0, \bullet – from 0 to P_{max}

Fig. 5. Temperature-induced spin transition at P_{atm} for $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$

Fig. 6. Characteristic structure of ferruginous complexes of the $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) and $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (b) compounds

Fig. 7. Fragment of volume structure of the polymeric compounds $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) and $\text{Fe}(\text{3-Clpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (b)

PACS: 81.05.Bx

В.А. Дзензерский¹, В.Ф. Башев², С.В. Тарасов³, Ю.И. Казача¹,
А.Ю. Ефименко³, В.А. Иванов³

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕНТЫ Pb–Sn–Ca, ПОЛУЧЕННОЙ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

¹Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

²Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
пр. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49010, Украина

³Институт транспортных систем и технологий НАН Украины
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

Статья поступила в редакцию 27 апреля 2012 года

Исследованы механические свойства и структура ленты из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, предназначенной для положительного токоотвода свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Проведен сравнительный анализ лент, полученных промышленным методом прокатки и экспериментальным способом, основанным на закалке расплава из жидкого состояния (ЗЖС). Показано влияние искусственного старения и рекристаллизации на механические свойства и структуру сплава.

Ключевые слова: аккумуляторный сплав системы Pb–Ca–Sn, закалка из жидкого состояния, механические свойства, структура, рекристаллизация

Введение

В последние годы для улучшения структуры и эксплуатационных характеристик сплавов на практике активно используются прогрессивные методы их получения, связанные с ускоренным охлаждением расплавов, в частности ЗЖС. Эти методы сопровождаются значительным переохлаждением расплава, измельчением морфологических составляющих и существенным повышением концентрационной однородности структур, что способствует улучшению физико-химических свойств получаемых материалов [1].

Метод ЗЖС может найти свое применение в технологии производства аккумуляторных батарей свинцово-кислотной электрохимической системы. Особое внимание в этих батареях уделяется эксплуатационным характери-

стикам положительного токоотвода (анода). Повышенные требования к сплаву положительного токоотвода объясняются, с одной стороны, высоким уровнем коррозионного воздействия со стороны активной массы и электролита, с другой – механическими нагрузками в процессе работы: изменением удельного объема активной массы в процессе заряда/разряда, соответствующими знакопеременными нагрузками, а также вибрациями в ходе эксплуатации батарей в автомобильном и железнодорожном транспорте. Применение методов ускоренного охлаждения при производстве лент для токоотводов позволит повысить прочностные и эксплуатационные характеристики за счет измельчения структуры и увеличения коррозионной стойкости за счет повышения однородности структуры сплава.

Поэтому целесообразным представляется исследование влияния закалки из жидкого состояния на механические свойства и структуру лент для положительного токоотвода из сплава $Pb-0.05\% Ca-1.1\% Sn$, а также сравнение свойств лент, получаемых экспериментальным способом и в промышленных условиях.

1. Методика эксперимента

В ходе исследований образцы лент из сплава состава (mass %): $Pb-0.05Ca-1.1Sn$ получали в соответствии с действующей промышленной технологией, включающей отливку непрерывной заготовки и ее прокатку в ленту толщиной 0.85 mm со степенью деформации 93% (промышленная лента), а также методом ЗЖС струи расплава с температурой 700 K между вращающимися со скоростью 120 rev/min стальными валками с зазором 0.5 mm.

Поскольку сплавы данной системы имеют склонность к дисперсионному твердению, проводили измерения механических свойств промышленных и ЗЖС-лент в процессе непрерывного искусственного старения при температуре 80°C. Указанная температура близка к условиям эксплуатации аккумуляторных батарей в автомобильном транспорте.

Механические испытания образцов на разрыв производили в соответствии с требованиями ГОСТ 11701–84 на разрывной машине Р-0.5. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 g. Фотоснимки микроструктуры были получены на оптическом микроскопе МИМ-6 и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Размеры зерна в структуре определяли методом секущих. Рентгеноструктурные исследования осуществляли в монохроматизированном $Cu K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2.0.

2. Анализ тепловых режимов охлаждения в процессе жидкой прокатки

При рассмотрении условий охлаждения тонкого слоя жидкости между двумя массивными стальными теплопроводящими валками для случая неизменности температуры стальных поверхностей и избыточной температуры, представляющей собой разность между температурой свинцовой ленты и температурой среды (валков), использовали уравнение теплопроводности Фурье:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где θ – разность между температурой ленты и температурой среды; a , τ – соответственно температуропроводность и время охлаждения ленты; x – толщина ленты.

При малых толщинах ленты теплофизический критерий Био (Bi) может быть представлен как $Bi = \alpha \delta / \lambda$ (где α – коэффициент теплоотдачи, λ – теплопроводность, δ – половина толщины ленты). Наибольшие проблемы в этом случае возникают с определением коэффициента теплоотдачи α на границе лента–поверхность валков. Анализ уравнения Фурье, значений критерия Био (для толщин свинцовой ленты в 0.25 mm он примерно равен 1.6), а также имеющиеся экспериментальные данные [2] позволяют принять коэффициент теплоотдачи свинцовой ленты на уровне 200 kW/(m²·K). При малых значениях критерия Био уравнение для определения скорости охлаждения ϑ приводится после решения дифференциального уравнения к виду

$$\vartheta = \frac{\alpha \theta}{c \rho \delta}, \quad (2)$$

где c , ρ – соответственно удельная теплоемкость и плотность свинца.

При подстановке значений параметров, входящих в уравнение (2), скорость охлаждения можно оценить величиной $\vartheta \sim 3.8 \cdot 10^5$ K/s. Такие скорости охлаждения уже могут эффективно воздействовать на кинетику процесса кристаллизации расплава и приводить к измельчению зерна в структуре, формированию в материале различных неравновесных состояний, включая получение однофазных пересыщенных твердых растворов. Это, в свою очередь, способствует увеличению равномерности распределения и уменьшению размеров фаз, образующихся в ходе дисперсионного твердения.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования механических свойств лент из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, проведенные в день их изготовления, показали более высокие значения предела прочности и микротвердости и более низкие пластические свойства промышленных лент по сравнению с ЗЖС-лентой (рис. 1). Рентгеноструктурные исследования фазового состава свидетельствуют, что структура ЗЖС-ленты представляет собой однородный пересыщенный твердый раствор Sn и Ca на базе кристаллической решетки свинца. В ходе последующей выдержки сплавов при 80°C (рис. 1, а, б) имеет место повышение их прочностных и снижение пластических характеристик. Дисперсионное твердение ЗЖС-ленты сопровождается более интенсивным ее упрочнением, и уже после 25 h старения ее предел прочности достигает значений σ_b прокатанной ленты. При этом независимо от времени старения ЗЖС-лента обладает более высокой пластичностью (рис. 1, б).

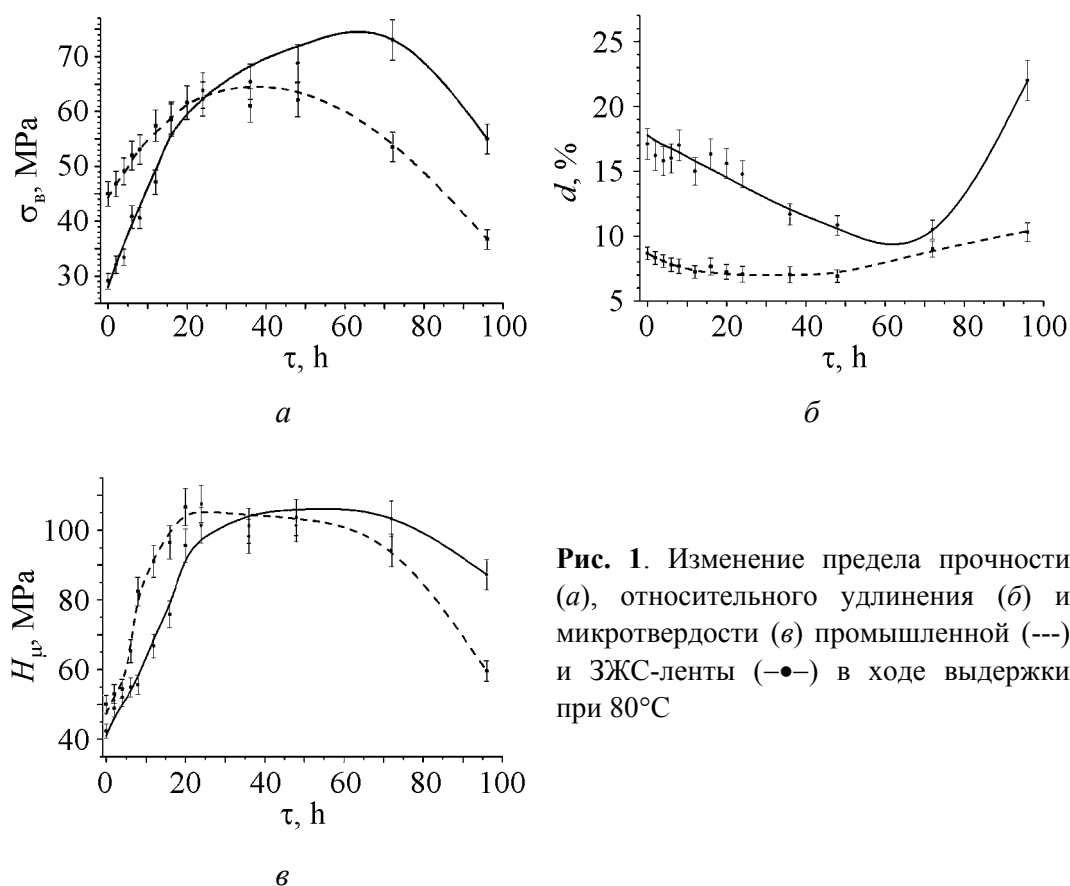


Рис. 1. Изменение предела прочности (а), относительного удлинения (б) и микротвердости (в) промышленной (---) и ЗЖС-ленты (—•—) в ходе выдержки при 80°C

Обращает на себя внимание изменение механических свойств лент в ходе выдержки при 80°C в течение 48–96 h. На этом отрезке времени старения имеет место разупрочнение лент, сопровождающееся повышением пластичности. Для промышленной ленты разупрочнение сопровождается снижением предела прочности до значений, более низких, чем сразу после прокатки. Разупрочнение ЗЖС-лент начинается только после 72 h дисперсионного твердения.

Микротвердость H_{μ} лент (рис. 1, в) изменяется практически идентично, отличие состоит только в незначительном (4–6 h старения) сдвиге во времени. Так, микротвердость промышленной ленты после 6 h дисперсионного твердения составляет 65.3 МПа. Близкое значение микротвердости ЗЖС-ленты в 66.8 МПа достигается после 12 h старения. Максимальная величина H_{μ} (107 МПа) промышленной ленты достигается за 23 h старения, а ЗЖС-ленты – за ~ 50 h.

Как показывают рентгеноструктурные исследования, интенсивный рост прочностных характеристик в процессе старения объясняется выделением из структуры пересыщенного твердого раствора мелкодисперсных частиц фазы состава Sn_3Ca , обладающей повышенными твердыми характеристиками. При этом интенсивное разупрочнение вследствие рекристаллизационного укрупнения структуры промышленной ленты начинается после 48 h старения, а ЗЖС-ленты – после 72 h.

С целью определения влияния способа получения ленты на размеры зерна в структуре материала были изготовлены шлифы промышленной и ЗЖС-лент. На рис. 2 представлена исходная, близкая к полигональной микроструктура ЗЖС-ленты (сразу после получения). Изменение структуры промышленной ленты в ходе ускоренного искусственного старения при 120°C показано на рис. 3.

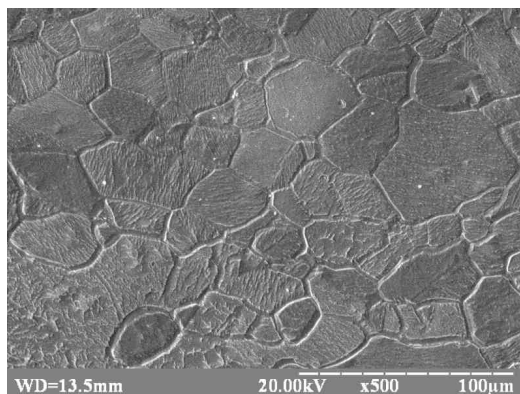
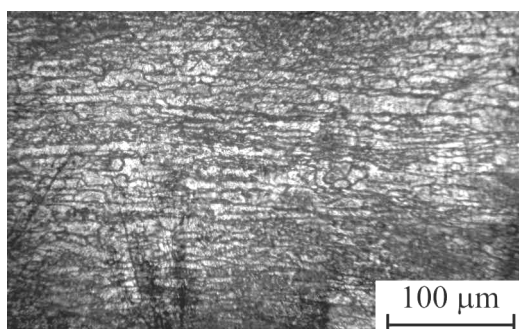
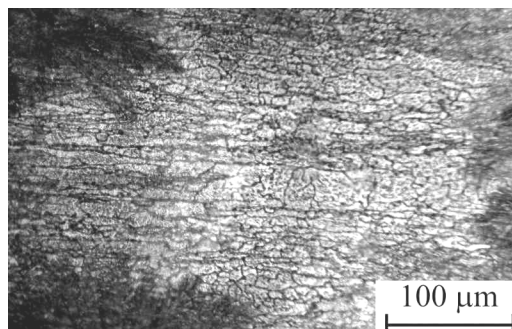


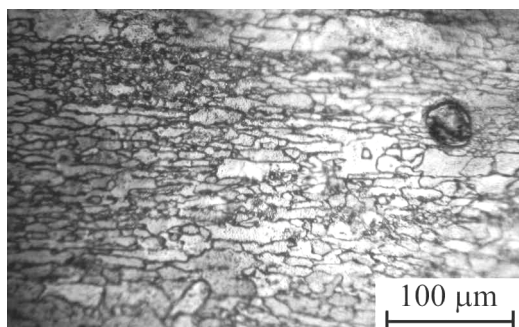
Рис. 2. Микроструктура ЗЖС-ленты сразу после получения (без старения), $d_{\text{grain avg}} = 26 \pm 1 \mu\text{m}$



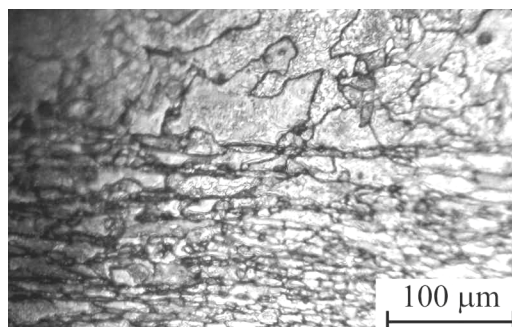
a



б



в



г

Рис. 3. Микроструктура промышленной деформированной ленты в зависимости от времени ускоренного искусственного старения при 120°C в течение t, h : *a* – 0, $d_{\text{grain avg}} = 10 \pm 2 \mu\text{m}$; *б* – 10, $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$; *в* – 20, $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$; *г* – 30, $d_{\text{grain avg}} = 23 \pm 4 \mu\text{m}$

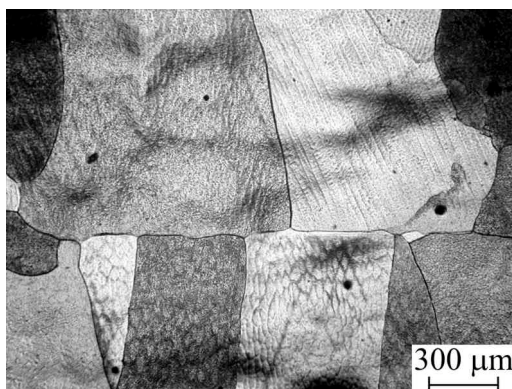


Рис. 4. Микроструктура литого сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn ($d_{\text{grain avg}} = 450 \pm 48 \mu\text{m}$) [3]

Полученные результаты исследований микроструктуры свидетельствуют о значительном измельчении зерна в структуре ЗЖС-сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn по сравнению с его структурой в литом состоянии (рис. 4) [3]. Обращает также на себя внимание измельчение зерна в структуре промышленной ленты, в которой под действием высокодеформационной прокатки происходит ориентация и дробление зерна в направлении прокатки, при этом зернистость сплава существенно увеличивается.

Проведенные исследования микроструктуры показали, что в процессе *ускоренного* искусственного старения промышленной ленты при 120°C наблюдаются изменения в структуре сплава, которые проявляются в неравномерном увеличении размеров зерен, а также в изменении механических свойств (см. рис. 1, после 48 h выдержки). Наблюдаемое снижение прочностных и повышение пластических свойств свидетельствуют о том, что происходит процесс рекристаллизации, наступающий вслед за процессом дисперсионного твердения. В ходе рекристаллизации снижаются прочностные и повышаются пластические свойства сплавов, что через определенное время приводит к возврату закаленного (быстроохлажденного) и прокатанного сплава к свойствам материала, отлитого в равновесных условиях.

Решетка токоотвода из сплава, прошедшего рекристаллизацию и соответственно деградацию прочностных свойств, не способна в достаточной мере сопротивляться знакопеременным нагрузкам, воздействующим на нее в процессе заряда–разряда, а также вибрациям при эксплуатации. В конечном итоге это может приводить к преждевременному выходу аккумуляторной батареи из строя.

Исследования микроструктуры при искусственном старении сплава осуществляли при 120°C, что выше реальных эксплуатационных условий токоотвода. Выбор указанной температуры объясняется необходимостью ускорения процессов рекристаллизации и соответственно уменьшения времени, затраченного на проведение эксперимента.

Как известно [4], температурный порог рекристаллизации для технических сплавов составляет $\sim (0.5-0.6)T$, где T – температура плавления (К). Таким образом, диапазон порога рекристаллизации для свинцового сплава можно оценить в 27–87°C. Следует отметить, что температурный порог рекристаллизации снижается пропорционально увеличению степени деформации и уровня внутренних напряжений в материале. Применительно к исследованным сплавам системы Pb–Ca–Sn, полученным со степенями деформа-

ции более 90% либо в результате неравновесных условий охлаждения, температурный интервал рекристаллизационных процессов, естественно, снижается.

Выводы

Проведенные исследования лент для токоотводов из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, полученных закалкой сплава из жидкого состояния со скоростями охлаждения порядка $3.8 \cdot 10^5$ K/s и изготовленных промышленным способом, основанным на прокатке сплава, позволяют сделать следующие выводы:

1. Ленты, полученные методом ЗЖС, обладают аналогичными прочностными, но более высокими пластическими свойствами по сравнению с лентами, произведенными традиционным промышленным методом деформационного упрочнения сплавов (прокаткой).

2. Структура ЗЖС-ленты отличается более мелкими размерами зерна по сравнению с литым образцом, что положительно сказывается на уровне прочностных свойств и может способствовать повышению такой важной характеристики, как коррозионная стойкость.

3. В ходе искусственного старения промышленной и ЗЖС-лент обнаружено, что в Pb–Ca–Sn-сплаве под действием повышенных температур, соответствующих эксплуатационным условиям работы аккумуляторных батарей, имеют место процессы рекристаллизации, приводящие к снижению прочностных и повышению пластических свойств лент.

Одним из возможных способов снижения негативных явлений, связанных с процессом рекристаллизации в сплаве Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, является дополнительное легирование его барием, который по данным [5–7] позволяет значительно замедлить указанный процесс.

1. О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.А. Ильин, А.В. Шульга, В.Н. Мартынов, Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов, МАИ, Москва (2007).
2. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. В.Ф. Башев, Н.Е. Житник, В.А. Иванов, Д.А. Рыбалка, Вестник Днепропетровского национального университета **2**, № 17, 45 (2010).
4. Ю.М. Лахтин, Основы металловедения, Металлургия, Москва (1988).
5. L. Albert, A. Goguelin, E. Jullian, J. Power Sources **78**, 23 (1999).
6. E. Jullian, L. Albert, J.L. Callerie, J. Power Sources **116**, 185 (2003).
7. J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga, J. Power Sources **133**, 25 (2004).

В.О. Дзензерський, В.Ф. Башев, С.В. Тарасов, Ю.І. Казача, О.Ю. Ефіменко, В.А. Іванов

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТІЧКИ Pb–Sn–Ca, ОТРИМАНОЇ ГАРТУВАННЯМ З РІДКОГО СТАНУ

Досліджено механічні властивості й структура стрічки зі сплаву Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, призначеної для позитивного струмовідводу свинцево-кислотної акумуляторної батареї. Наведено порівняльний аналіз стрічок, отриманих промисловим методом прокатки й експериментальним шляхом, заснованим на гартуванні сплаву з рідкого стану (ГРС). Показано вплив штучного старіння й рекристалізації на механічні властивості та структуру сплаву.

Ключові слова: акумуляторний сплав системи Pb–Ca–Sn, гартування з рідкого стану, механічні властивості, структура, рекристалізація

V.A. Dzenzersky, V.F. Bashev, S.V. Tarasov, Y.I. Kazacha, A.Y. Efimenko, V.A. Ivanov

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE Pb–Sn–Ca STRIP, OBTAINED BY QUENCHING FROM THE LIQUID STATE

The mechanical properties and the structure of the Pb–0.05% Ca–1.1% Sn strips used as the positive electrodes of industrial lead-acid battery. The comparative analysis was carried out for the strips obtained by industrial method of rolling and an experimental method based on quenching the alloy from the liquid state (QLS). The influence of artificial aging and recrystallization on the mechanical properties and structure of the alloy is shown.

Keywords: battery alloy of the Pb–Ca–Sn system, quenching from the liquid state, mechanical properties, structure, recrystallization

Fig. 1. Tensile strength (σ), elongation (δ) and microhardness (ρ) of the industrial (---) and QLS-strip (—●—) during heating at 80°C

Fig. 2. Microstructure of the QLS strip immediately after receiving (without aging), $d_{\text{grain avg}} = 26 \pm 1 \mu\text{m}$

Fig. 3. Microstructure of the deformed industrial strip vs the time of accelerated artificial aging at 120°C during t , h: $a - 0$, $d_{\text{grain avg}} = 10 \pm 2 \mu\text{m}$; $b - 10$, $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$; $c - 20$, $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$; $d - 30$, $d_{\text{grain avg}} = 23 \pm 4 \mu\text{m}$

Fig. 4. Microstructure of the cast Pb–0.05% Ca–1.1% Sn alloy ($d_{\text{grain avg}} = 450 \pm 48 \mu\text{m}$) [3]

PACS: 75.10.-b, 75.25.+z, 75.30.Et, 75.40.Mg

Л.В. Бережная¹, Т.В. Краснякова², И.В. Жихарев^{1,2}, Г.Г. Левченко¹

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО МАГНЕТИКА $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$

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

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

Статья поступила в редакцию 16 мая 2012 года

Исследовано влияние высокого гидростатического давления на магнитные свойства слоистого гибридного соединения $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ с расстоянием между магнитными слоями до 39 Å. Показано, что температура ферромагнитного упорядочения линейно понижается с увеличением давления. Путем измерений парамагнитной восприимчивости определены взаимодействия внутри и между слоями с использованием двух моделей обменного взаимодействия в слоях (гейзенберговского и изинговского). Рассчитаны дипольные взаимодействия между слоями и показано, что их величина согласуется с моделью изинговских взаимодействий в слоях, а понижение T_c под давлением вызвано уменьшением внутрислоевых взаимодействий. Показано, что для создания высокотемпературного ферромагнетизма в слоистых соединениях достаточно получить большие взаимодействия ионов в плоскостях даже при слабых взаимодействиях между ними.

Ключевые слова: слоистые магнетики, ферромагнитное упорядочение, давление, магнитная восприимчивость, низкоразмерные структуры

1. Введение

В последнее время магнитные материалы с низкоразмерной структурой вызывают возрастающий интерес [1]. Среди низкоразмерных магнетиков перспективными материалами являются мультислоистые структуры с одинокими ферромагнитными слоями и обменным взаимодействием между ними [2–11]. Эти материалы позволяют получать высокотемпературное магнитное упорядочение с контролируемой температурой и магнитной анизотропией.

Другим путем получения низкоразмерных магнетиков является создание молекулярных или молекулярно-подобных магнитных материалов

типа мультислоистых [12–17]. В этом случае можно синтезировать материалы со слоями, включающими магнитные ионы, и межслоевым пространством, содержащим органические радикалы. В зависимости от расстояния между слоями можно получить обменное или чисто дипольное взаимодействие между ними [18–20]. Поэтому важное значение приобретает изучение природы магнитного упорядочения – антиферромагнитного или ферромагнитного – в слоистых материалах. Для такого экспериментального исследования слоистые соединения с общей формулой $M_2(OH)_3(X)mH_2O$ (где M – Ni, Cu, Co; X – NO_3 , Cl, CH_3COO) можно рассматривать как модельные системы [12–15]. Исходное соединение $M_2(OH)_4$ состоит из 2D-треугольников, образованных ионами двухвалентного металла, которые находятся в октаэдрическом окружении шести лигандов OH. Расстояние между слоями 4.6 Å. Гидроксидные нитраты и n -алкил-карбоксилаты получают замещением OH на NO_3 или CH_3COO . Замещение OH на n -алкил-карбоксилаты дает возможность увеличить расстояние между слоями до 40 Å. Магнитные свойства этих соединений весьма интересны. Например, $Cu_2(OH)_3(C_nH_{2n+1}CO_2)mH_2O$ существует в виде двух структурных полиморфов α и β с различными структурными конфигурациями. β -полиморф упорядочен ферромагнитно, α – антиферромагнитно. Дальний ферромагнитный порядок наблюдается даже при очень больших расстояниях между слоями (вплоть до 40 Å для $n = 12$), а температура упорядочения T_c находится в пределах от 20 до 15 К для n , изменяющегося от 7 до 12 [14].

Особый интерес представляет изучение влияния гидростатического давления на магнитные свойства этих соединений, которое заключается в плавном сокращении расстояния между слоями под давлением. Это позволяет изучать изменение спин-спиновых взаимодействий внутри слоя и между слоями при изменении расстояний между слоями и влияние давления на характер магнитного упорядочения и поведение температуры перехода.

В настоящей работе представлены результаты исследования воздействия давления до 10 kbar на магнитные свойства слоистого магнетика $Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$ и проанализировано влияние кристаллической симметрии и связей в слоях и между ними на характер магнитного упорядочения в слоистых соединениях. Особое внимание уделено изучению влияния диполь-дипольных взаимодействий на характер магнитного упорядочения в слоистых соединениях.

2. Эксперимент

Слоистое соединение двухвалентной меди $Cu_2(OH)_3(C_{10}H_{21}CO_2)mH_2O$ было синтезировано по методике, описанной ранее [14,19], которая, по сути, есть реакция обмена для порошка ацетата гидроксида меди и соответствующих натриевых солей в воде. С точки зрения структуры в этих соединениях

ионы двухвалентной меди образуют 2D-треугольники. Анионы ацетата располагаются между слоями. Расстояние между слоями определяется выражением $d = 2.54n\cos\alpha + 14.2$ (где $\alpha = 35^\circ$ – угол наклона по отношению нормали к плоскости) и составляет для данного соединения 39 \AA .

Температурные зависимости намагниченности под давлением в магнитных полях 0.6 и 500 Ое для соединения $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ измеряли на магнитометре Foner PAR 151 в интервале температур 4–150 К. Измерения проводили при фиксированных давлениях с использованием камеры высокого давления оригинальной конструкции [21,22]. В качестве среды, передающей давление, применяли силиконовое масло. Камера имеет следующие характеристики: вес 8 г, диапазон давлений $0 < P < 13 \text{ kbar}$, точность измерения давления $\sim 0.25 \text{ kbar}$, негидростатичность меньше 0.5 kbar, размеры цилиндрического образца 1 mm в диаметре и 5–7 mm в длину. Давление калибровали по температуре перехода сверхпроводящего олова чистоты 0.9999.

Результаты измерений в виде температурной зависимости произведения намагниченности и температуры MT при фиксированных давлениях приведены на рис. 1.

При температурах ниже 20 К максимум MT определяет 3D-ферромагнитное упорядочение. Температура ферромагнитного упорядочения, определяемая как температура максимума MT , понижается с возрастанием давления. На рис. 2 хорошо видна линейная зависимость температуры перехода от давления.

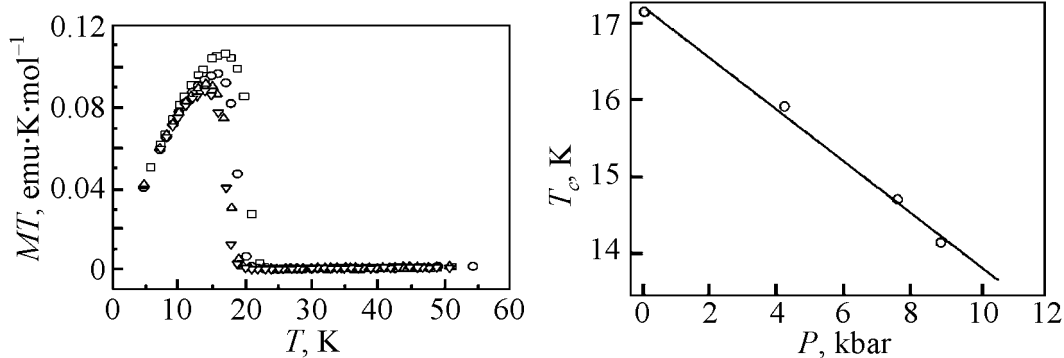


Рис. 1. Температурные зависимости MT для $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ во внешнем поле $H = 0.6 \text{ Oe}$ при различных фиксированных давлениях P , kbar: \square – 0, \circ – 4.2, \triangle – 7.6, ∇ – 8.9

Рис. 2. Зависимости температуры упорядочения от давления для $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$

Для выяснения характера влияния давления на спиновые взаимодействия мы провели измерения намагниченности в парамагнитной температурной области в магнитном поле 500 Ое. Результаты этих измерений приведены на рис. 3 как функция MT от температуры для трех значений давления. Видно,

что намагниченность в парамагнитной области очень мала и резко возрастает только вблизи T_c .

На рис. 4 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ , определенной как частное от деления намагниченности на измерительное магнитное поле $\chi = M/H$, при температуре выше 25 К. Видно, что с понижением температуры восприимчивость возрастает во всей области температур, а с повышением давления – уменьшается.

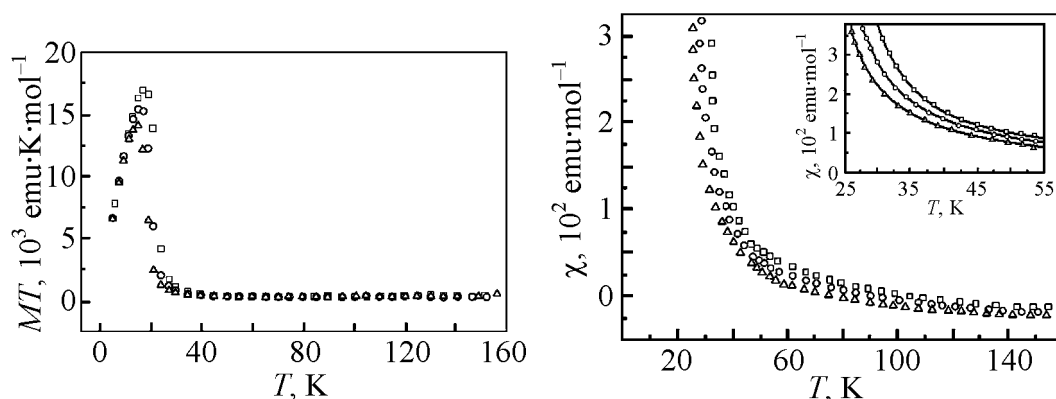


Рис. 3. Температурная зависимость MT для $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ во внешнем поле $H = 500$ Ое при различных фиксированных давлениях P , kbar: \square – 0, \circ – 5, \triangle – 10

Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO})m\text{H}_2\text{O}$ во внешнем поле $H = 500$ Ое при различных фиксированных давлениях P , kbar: \square – 0, \circ – 5, \triangle – 10. На вставке показана подгонка экспериментальной зависимости $\chi(T)$ в модели Изинга

Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры при различных давлениях показана на рис. 5. Из рисунка отчетливо видно, что при температуре выше 60 К восприимчивость подчиняется закону Кюри, а при температуре ниже 60 К начинают проявляться межслоевые взаимодействия. Величины парамагнитной температуры Кюри θ , определенные из анализа обратной восприимчивости при $25 < T < 60$ К, представлены в таблице.

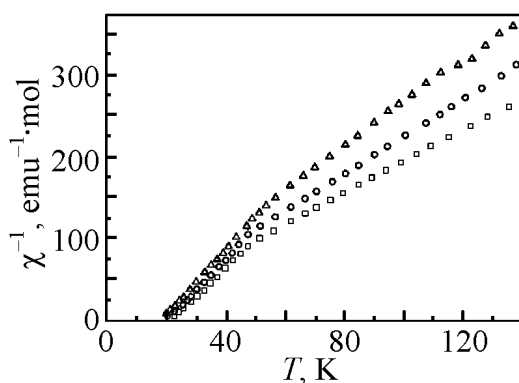


Рис. 5. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ во внешнем поле $H = 500$ Ое при различных фиксированных давлениях P , kbar: \square – 0, \circ – 5, \triangle – 10

Таблица

Значения параметров T_c , g , J и J_{int} для гейзенберговского и изинговского обмена внутри слоя, а также парамагнитной температуры Кюри θ для $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$

P , kbar	T_c , K	Параметры для моделей						θ , K
		Гейзенберга			Изинга			
		g	J , K	J_{int} , K	g	J , K	J_{int} , K	
0	17.5	1.9	26.0	1.0	2.0	20.0	0.36	20.9
5	16.0	2.0	23.6	1.0	2.1	17.6	0.5	19.6
10	14.3	1.9	22.2	1.0	2.1	16.4	0.5	18.2

Примечание. Параметры получены подгонкой экспериментальных данных по магнитной восприимчивости с использованием высокотемпературного разложения и выражения (6).

3. Анализ и обсуждение

Для выяснения роли взаимодействий внутри и между магнитными слоями мы провели анализ магнитной восприимчивости в парамагнитном температурном интервале (рис. 4). Ранее в [15] для описания магнитного упорядочения в слоистых системах использовалась модель изотропного гейзенберговского магнитного обмена в слоях с диполь-дипольным взаимодействием между ними. Однако для чисто гейзенберговских взаимодействий магнитное упорядочение двумерных слоев невозможно, так как оно предполагает наличие анизотропии в слое. Действительно, аппроксимация температурной зависимости намагниченности выражением $M = M_0 \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^\gamma$ при

$T < T_c$ дает значение критического индекса $\gamma = 0.2-0.25$, которое ближе к значению, получаемому из модели Изинга, чем к значению из модели Гейзенберга. С другой стороны, ион меди является изотропным магнитным ионом с преимущественно гейзенберговским обменом. Из измерений намагниченности при температурах ниже T_c трудно определить, какие взаимодействия (гейзенберговские или изинговские) играют главную роль. В этом случае для описания магнитных взаимодействий внутри слоев лучше применить обе модели и сравнить результаты. Такое сравнение поможет определить преимущества одной из моделей.

Поскольку магнитное упорядочение наблюдается при расстояниях между слоями вплоть до 40 Å, можно предположить, что взаимодействия между слоями имеют дипольную природу, как это указывалось в [23]. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = H_{\text{intra}} + \sum_{l,m} \frac{(\mu_B g)^2}{r_{lm}^3} \left(1 - 3 \frac{(\mathbf{r}_{lm} \cdot \mathbf{S}_l)(\mathbf{r}_{lm} \cdot \mathbf{S}_m)}{r_{lm}^2} \right), \quad (1)$$

где H_{intra} – обменные взаимодействия внутри слоя; g – фактор Ланде; μ_b – магнетон Бора; \mathbf{r}_{lm} – вектор, связывающий l -й и m -й ионы; s_l, s_m – l -й и m -й спины. Суммирование по l и m охватывает все ионы системы.

Для гейзенберговского обмена

$$H_{\text{intra}} = -J_H \sum_k \sum_{i,j} s_{ik} s_{jk}, \quad (2)$$

где J_H – обменный параметр для гейзенберговских взаимодействий внутри слоя; i, j охватывают все ионы в слое; суммирование по k охватывает все слои.

Для изинговского обмена

$$H_{\text{intra}} = -J_I \sum_k \sum_{i,j} s_{ik}^z s_{jk}^z, \quad (3)$$

где J_I – обменный параметр для модели Изинга; s_{ik}^z, s_{jk}^z – z -е компоненты спинов.

На первом этапе мы определили восприимчивость внутри слоя, используя высокотемпературное разложение для треугольной решетки. Для модели Гейзенберга [24]:

$$\chi_0 = \frac{N_A \mu_b^2 g^2 s(s+1)}{3kT} \left(1 + \sum_{n \geq 1} a_n \left(\frac{J_H}{T} \right)^n \right), \quad (4)$$

где s – значение спина, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана.

Для изинговской модели [24]:

$$\chi_0 = \frac{N_A \mu_b^2 g^2 s(s+1)}{3kT} \left(1 + \sum a_n w^n \right), \quad (5)$$

где $w = \text{th} \left(\frac{J_I}{kT} \right)$.

На втором этапе мы ввели влияние межслоевых взаимодействий в приближении молекулярного поля. Выражение для восприимчивости можно записать следующим образом [25]:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \frac{2zJ_{\text{int}}}{N_A g^2 \mu_b^2} \chi_0}, \quad (6)$$

где χ_0 – χ_{0H} или χ_{0I} соответственно для гейзенберговской и изинговской моделей; z – число ближайших соседей; J_{int} – межслоевое взаимодействие.

Экспериментальные данные для $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ при температурах $25 \leq T \leq 55$ К аппроксимировались выражением (6). Аппроксимация для изинговской модели представлена на вставке рис. 4.

Значения параметров g , J , J_{int} для обеих моделей найдены при трех фиксированных значениях давления и приведены в таблице.

Несмотря на то, что мы использовали довольно грубое приближение молекулярного поля, тем не менее можно сделать несколько выводов. Из приведенных результатов видно, что обменные взаимодействия внутри слоя для гейзенберговской модели больше, чем для изинговской, и энергия взаимодействия в обеих моделях больше, чем ферромагнитная критическая температура. Эти два факта хорошо согласуются с существующими представлениями о флуктуациях в системах с малыми и сильными анизотропными взаимодействиями. В обоих случаях межслоевые взаимодействия очень малы. С увеличением давления внутрислоевые взаимодействия уменьшаются в обоих случаях, как и величины температуры перехода, а взаимодействия между слоями практически не изменяются.

Из этих расчетов можно заключить, что изинговская модель дает более близкое значение внутрислоевых взаимодействий к параметру θ и что в обоих случаях зависимость T_c от давления обусловлена изменением внутрислоевых взаимодействий.

Также из вышеизложенного анализа вытекает, что с уменьшением анизотропии в слоях требуется более сильное взаимодействие в них, чтобы получить ту же температуру упорядочения.

Для проверки нашего предположения о чисто дипольном типе взаимодействий между слоями мы рассчитали диполь-дипольные взаимодействия согласно второй сумме гамильтониана (1) и сравнили с взаимодействием между слоями (6). Выражение, связывающее параметр среднего поля J_{int} и диполь-дипольное взаимодействие для $s = 1/2$, следующее [26]:

$$J_{\text{int}} = \frac{\mu_b^2 g^2}{N_A z k} \sum_{l,m,\alpha,\beta} \frac{1}{r_{lm}^3} - \frac{3r_{lm}^\alpha r_{lm}^\beta}{r_{lm}^5}, \quad (7)$$

где r_{lm}^α – α -компонента \mathbf{r}_{lm} .

Сумма (7) была рассчитана при атмосферном давлении для сфер диаметром от 200 до 400 Å. Параметр молекулярного поля J_{int} асимптотически изменяется от 0.44 до 0.295 К. Второе значение хорошо совпадает с параметром межслоевого взаимодействия в изинговской модели при атмосферном давлении (таблица).

Для гейзенберговской модели значение J_{int} больше, чем диполь-дипольный параметр. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействия между слоями в соединении $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)_m\text{H}_2\text{O}$ являются чисто диполь-дипольными взаимодействиями в изинговской модели, а для обеспечения 3d-ферромагнитного упорядочения в гейзенберговской модели должен присутствовать некий обмен между слоями.

Наблюдаемое уменьшение температуры перехода под давлением не является общей закономерностью. Под давлением расстояния между магнитны-

ми ионами уменьшаются, и можно ожидать возрастания температуры перехода. Как видно из таблицы, понижение температуры перехода сопровождается уменьшением внутрислоевых взаимодействий. Такое возможно за счет либо изменения углов обмена, либо конкуренции взаимодействий разных знаков внутри слоя. Весьма вероятно, что уменьшение взаимодействий под давлением вызвано изменением углов обмена, но для подтверждения этого требуются дополнительные рентгеноструктурные исследования.

Общий вывод при изучении влияния давления на магнитные свойства $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ состоит в том, что температура перехода понижается под давлением, что обусловлено уменьшением внутрислоевых взаимодействий. В то же время небольшие изменения расстояния между слоями существенно не влияют на взаимодействия между ними, которые имеют дипольный характер.

Для получения высокотемпературных ферромагнитно-упорядоченных систем достаточно образовать слоистую структуру с большими, желательно анизотропными, взаимодействиями внутри слоев. При этом можно иметь слабые взаимодействия между слоями.

1. *S.J. Blundell and F.L. Pratt*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, R771 (2004).
2. *K. Baberschke*, Phys. Status Solidi **B236**, 233 (2003).
3. *K. Eftimova, A.M. Blixt, B. Hjörvarsson, and P. Svedlindh*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 12575 (2002).
4. *O. Eriksson, L. Bergqvist, E. Holmström, A. Bergman, O. LeBacq, S. Frota-Pessoa, B. Hjörvarsson, and L. Nordström*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 599 (2003).
5. *M. Marcellini, M. Pärnaste, B. Hjörvarsson, G. Nowak, and H. Zabel*, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1214 (2009).
6. *S. Schwieger and W. Nolting*, Phys. Rev. **B69**, 224413 (2004).
7. *S. Schwieger, J. Kienert, and W. Nolting*, Phys. Rev. **B71**, 17 (2005).
8. *L. Bergqvist and O. Eriksson*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 4853 (2006).
9. *P. Sengupta, A.W. Sandvik, and R.P. Singh*, Phys. Rev. **B68**, 944231 (2003).
10. *A. Liebig, P.T. Korelis, M. Ahlberg, and B. Hjörvarsson*, Phys. Rev. **B84**, 024430 (2011).
11. *M. Ahlberg, M. Marcellini, A. Taroni, G. Andersson, M. Wolff, and B. Hjörvarsson*, Phys. Rev. **B81**, 214429 (2010).
12. *E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, and C. Martí-Gastaldo*, CrystEngComm **11**, 2143 (2009).
13. *E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, and S. Tatay*, Appl. Surface Science **254**, 225 (2007).
14. *S. Takeda, G. Maruta, K. Terasawa, N. Fukuda, and K. Yamaguchi*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **335**, 11 (1999).
15. *M. Drillon, P. Panissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov, and P. Gutlich*, Phys. Rev. **B65**, 104404 (2002).
16. *F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, and L. Ouahab*, Chem. Eur. J. **16**, 11926 (2010).

17. *M. Rancan, F. Sedona, M. Di Marino, L. Armelao, and M. Sambì*, Chem. Commun. **47**, 5744 (2011).
18. *M. Kurmoo, P. Day, A. Derory, C. Estournes, R. Poinso, M.J. Stead, and C. Kepert*, J. Solid State Chem. **145**, 452 (1999).
19. *P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick, and M. Drillon*, Chem. Commun. 1107 (1996).
20. *G. Fujita and K Awaga*, Inorg. Chem. **35**, 1915 (1996).
21. *В.П. Дьяконов, Г.Г. Левченко*, ПТЭ № 5, 236 (1983).
22. *M. Baran, G.G. Levchenko, V.P. Dyakonov, and G. Shymchak*, Phys. **C241**, 383 (1995).
23. *M. Drillon and P. Panissod*, J. Magn. Magn. Mater. **188**, 93 (1998).
24. *L.J. Jongh and A.R. Miedema*, Adv. Phys. **23**, 1 (1974).
25. *R.L. Carlin*, Magnetochemistry, Springer Verlag, Berlin (1986).
26. *J.M. Daniels*, Proc. Phys. Soc. **66**, 673 (1953).

Л.В. Бережна, Т.В. Краснякова, І.В. Жихарев, Г.Г. Левченко

ВПЛИВ ТИСКУ НА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТОГО МАГНЕТИКА $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$

Досліджено вплив високого гідростатичного тиску на магнітні властивості шаруватої гібридної сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ з відстанню між магнітними шарами до 39 Å. Показано, що температура феромагнітного упорядкування лінійно знижується зі збільшенням тиску. Шляхом вимірів сприйнятливості в парамагнітній області визначено взаємодії всередині й між шарами з використанням квантової моделі Гейзенберга і моделі обмінної взаємодії Ізінга в шарах і дипольної взаємодії між шарами. Розраховано дипольні взаємодії й показано, що їх значення узгоджується з моделлю ізінгових взаємодій у шарах, а зниження T_c під тиском викликано зменшенням внутрішньоплощинних взаємодій. Показано, що для отримання високотемпературного феромагнетизму в шаруватих сполуках достатньо досягти великих внутрішньоплощинних взаємодій іонів у площинах і слабких дипольних взаємодій між площинами.

Ключові слова: шаруваті магнетики, феромагнітне упорядкування, тиск, магнітна сприйнятливість, низькорозмірні структури

L.V. Berezhnaya, T.V. Krasnyakova, I.V. Zhikharev, G.G. Levchenko

PRESSURE EFFECT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ LAYERED MAGNETIC

High hydrostatic pressure effect on the magnetic properties of the layered hybrid compound $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ with the distance of 39 Å between magnetic layers is studied. It is shown that the temperature of the ferromagnetic ordering decreases linearly with pressure increase. From measurements of susceptibility in paramagnetic region with using both quantum Heisenberg and Ising exchange coupling models in layers

and dipole interaction between the layers, the in- and interlayer interactions are deduced. The dipole interactions between the layers are calculated and it is shown that they coincide with the model of Ising interactions in layers. The value and decrease of T_c under pressure are mainly driven by the value and decrease of the in-plane interactions. As a conclusion is suggested that for designing the high temperature ferromagnetism in layered compounds, it is enough to have large in-plane interactions of ions in layers even with weak dipole interactions between layers.

Keywords: layered magnetics, ferromagnetic ordering, pressure, magnetic susceptibility, low-dimensional structures

Fig. 1. Temperature dependence of MT for $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ under different fixed pressures (applied field $H = 0.6$ Oe) P , kbar: $\square - 0$, $\circ - 4.2$, $\Delta - 7.6$, $\nabla - 8.9$

Fig. 2. Pressure dependence of the ordering temperature of $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. Temperature dependence of MT for $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ under different fixed pressures (applied field 500 Oe)

Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi = M/H$ for $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ at different fixed pressures P , kbar: $\square - 0$, $\circ - 5$, $\Delta - 10$. Applied field $H = 500$ Oe. The insert shows the fitting of experimental behaviour of $\chi(T)$ by expression (6) for Ising model

Fig. 5. Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility χ^{-1} for $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2)m\text{H}_2\text{O}$ at different fixed pressures P , kbar: $\square - 0$, $\circ - 5$, $\Delta - 10$. Applied field = 500 Oe

PASC: 61.72.Ji, 62.50.+p, 66.30.Hs, 68.35.Md

М.Н. Магомедов

О САМОДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ БОЛЬШИХ ДАВЛЕНИЯХ

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
пр-т Шамиля, 39а, г. Махачкала, 367030, Россия

Статья поступила в редакцию 23 августа 2011 года

На основе парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса рассчитаны зависимости параметров образования вакансий и самодиффузии от величины сжатия ОЦК-железа вдоль изотерм 300 и 3000 К. Показано, что при относительном изменении объема в области $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ происходит уменьшение коэффициента самодиффузии при изотермическом сжатии и его усиление при изохорическом нагреве. Но при $V/V_0 = (V/V_0)_{\min} = 0.0549$ коэффициент самодиффузии достигает минимума. При $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ происходит усиление самодиффузии, причем здесь коэффициент самодиффузии не зависит от температуры. Это обусловлено квантовым подбарьерным туннелированием атомов по объему кристалла. Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, причем $(V/V_0)_{fr} > (V/V_0)_{\min}$. Оценена изотермическая зависимость давления в ОЦК-железе при его сжатии до $V/V_0 = 0.001$. На основе полученных изотерм оценены давления в характерных точках барических зависимостей параметров самодиффузии и поверхностной энергии.

Ключевые слова: самодиффузия, давление, вакансии, температура Дебая

1. Введение

Известно, что с ростом давления P коэффициент самодиффузии D_f в кристалле уменьшается. Это уменьшение характеризуется величиной объема самодиффузии v_d , который экспериментально определяется в виде [1]:

$$v_d \cong -k_b T \left[\frac{\partial \ln D_f}{\partial P} \right]_T, \quad (1)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – температура. Знак приближенности обусловлен тем, что точное выражение $v_d = (\partial g_d / \partial P)_T$ можно заменить формулой

(1), только если предэкспоненциальный множитель в зависимости Аррениуса не изменяется с давлением при изотермическом сжатии. Здесь g_d – термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса) самодиффузии атомов в объеме кристалла.

Известные на сегодня величины v_d определены при невысоких давлениях и температурах, ибо исследование параметров самодиффузии при высоких P – T -параметрах очень сложно как экспериментально, так и теоретически. Теоретическое изучение проблематично ввиду того, что с ростом давления усиливается роль квантовых эффектов из-за сильного повышения характеристической температуры при сжатии [2]. Те методы расчета, которые хорошо работают при низких давлениях, оказываются непригодными при высоких давлениях: одни не могут корректно описать изменение энергии колебаний решетки с ростом давления [1], а другие содержат в своем формализме такие подгоночные константы, изменение которых с ростом P – T -параметров трудно предугадать. В подавляющем большинстве теоретических работ (см. обзор [3]) зависимость v_d от температуры вообще пренебрегают.

В данной работе предложена аналитическая методика расчета активационных (образования вакансий и самодиффузии) параметров с ростом давления, не содержащая никаких подгоночных констант и полностью учитывающая квантовые эффекты. На основе данной методики будут рассчитаны зависимости активационных параметров железа как от давления, так и от температуры.

2. Метод расчета образования вакансий и самодиффузии атомов

Представим систему как структуру из $N + N_v$ ячеек одинакового размера, в которой N_v ячеек вакантны. Кроме того, аналогично тому, как это было сделано в [4–6], будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (Л-) и делокализованном (Д-). В Л-состоянии атом локализован в ячейке виртуальной решетки и имеет только колебательные степени свободы. В Д-состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атом переходит из Л- в Д-состояние (т.е. начинается миграция), когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания в Л-состоянии ($\tau/2$) пройти расстояние, равное радиусу области доступности для Д-атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре: $\lambda/2 = c_0 / (2k_p^{1/3})$, где c_0 – размер ячейки в безвакансионной системе:

$$c_0 = (6k_p/\pi\rho)^{1/3}, \quad (2)$$

k_p – коэффициент упаковки структуры из $N + N_v$ ячеек, $\rho = N/V$ – плотность числа атомов. Релаксация системы в активированное вакансиями состояние приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = \left[\frac{6k_p V}{\pi(N + N_v)} \right]^{1/3} = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}, \quad (3)$$

где ϕ_v – вероятность обнаружить вакансию в виртуальной структуре из $N + N_v$ ячеек [4,6]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

Энергия создания вакансии в виртуальной решеточной структуре E_v равна

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d [(C_D E_L / k_b T) - 1]}. \quad (5)$$

Здесь

$$E_L = \left(\frac{m}{k_n^0} \right) \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{2\hbar} \right)^2 f_w(y), \quad C_D = \frac{4k_n^0}{3k_p^{2/3}},$$

где k_n^0 – число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому; \hbar – постоянная Планка; m – масса атома; Θ_{e0} – температура Эйнштейна в безвакансионном (т.е. при $\phi_v = 0$, ибо λ определяется для такой системы) кристалле;

$$f_w(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}, \quad y = \frac{\Theta_{e0}}{T} = \frac{3\Theta_0}{4T}. \quad (6)$$

(Θ – температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна [7]: $\Theta = (4/3)\Theta_e$).

Доля атомов в Д-состоянии определяется как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения энергии делокализации E_d , т.е. энергии, необходимой для перехода атома из Л- в Д-состояние [5; 6, гл. 5]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (7)$$

Для того чтобы атом перешел из Л- в Д-состояние, его скорость должна быть не менее чем $v_m = \lambda/(\tau/2)$. Для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре равен: $\tau = 2\pi\hbar/(k_b\Theta_{e0})$. Поэтому функцию E_d определим в виде

$$E_d = \left(\frac{3}{2} \right) m v_m^2 f_w(y) = \left(\frac{3}{2} \right) m \left(\frac{\lambda}{\tau} \right)^2 f_w(y) = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right) m \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_w(y) = C_{ld} E_L, \quad (8)$$

где введено обозначение

$$C_{ld} = \frac{3k_n^0}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2} \right) C_D. \quad (9)$$

Выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла имеет вид [5,6]:

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho) x_d(\rho, T), \quad D_d(\rho) = f_{\text{cor}} (4/\pi) \left(c/k_p^{1/3} \right)^2 (k_b \Theta_0 / 8\pi \hbar). \quad (10)$$

Здесь f_{cor} – «фактор корреляции», возникающий из-за того, что ушедший в вакансию атом может сразу же вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [8]. Множитель $D_d(\rho)$ – это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может иметь кристалл при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех его атомов:

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T) / x_d(\rho, T) = \lim_{\substack{x_d=1 \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T). \quad (11)$$

Как показано в [6], данный метод позволяет хорошо описать функции $\phi_v(\rho, T)$ и $D_f(\rho, T)$ как в области плавления, так и при $T = 0$. Но расчеты в [5,6] были выполнены при низком давлении, где и были получены экспериментальные данные, по которым тестировалась методика. Здесь же расчеты проведены при высоких P – T -параметрах.

3. Метод расчета температуры Дебая

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса, имеющего вид [6, гл. 3; 9]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{b-a} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (12)$$

где D и r_0 – соответственно глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a – параметры.

Тогда температуру Дебая и параметр Грюнайзена при $T = 0$ и при произвольной плотности можно определить в виде [6, гл. 2; 10]:

$$\Theta_{T=0} = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (13)$$

$$\gamma_{T=0} = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_{T=0}}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6 \left[1 + (A_w \xi / \Theta_{T=0}) \right]}, \quad (14)$$

где функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}, \quad k_n = k_n^0 (1 - \phi_v). \quad (15)$$

Выражения (13) и (14) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [6, гл. 2; 10]. Поэтому при расчетах активационных параметров мы используем выражения (13)–(15), полагая, что температура Дебая не зависит от температуры: $\Theta_0(\rho, T) = \Theta_0(\rho) = \Theta(k_n^0, c_0)_{T=0}$.

Из (13) следует, что при сверхсильном сжатии значение Θ не стремится к бесконечности, а достигает при $V/V_0 = 0$ максимума:

$$\Theta(0) = \Theta_{\max} = 4D/(\xi k_b) = 4k_n^0 D/(9k_b), \quad (16)$$

при этом $\gamma(0) = \gamma_{\min} = 0$.

4. Поверхностная энергия и барическая фрагментация кристалла

При изучении активационных процессов при больших давлениях необходимо учесть, что при высоких степенях сжатия может начаться процесс фрагментации кристалла, при котором его поверхностная энергия отрицательна [6, гл. 6; 11]. Например, по оценкам из [12], для ОЦК-железа при $T = 0$ поверхностная энергия становится отрицательной при $V/V_0 < 0.59$ – 0.63 . Здесь V/V_0 – отношение молярных объемов кристалла соответственно при P , T и при $P = 0$, $T = 0$: $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_0^3$, где N_A – число Авогадро.

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, межатомный потенциал (12) и формулы (13)–(15), для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла получили выражение [6, гл. 6; 11]:

$$\sigma(100) = -\frac{k_n D R^2 L_e}{12\alpha_3^{2/3} r_0^2}, \quad (17)$$

где введены обозначения: $R = r_0/c$ – относительная линейная плотность, $\alpha_3 = \pi/(6k_p)$,

$$L_e = U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_b \Theta_e}{Dk_n} E_w\left(\frac{\Theta_e}{T}\right), \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{\exp(y) - 1},$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}. \quad (18)$$

Формула (17) была апробирована при $P = 0$ и температурах от 0 до температуры плавления и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов [6, гл. 6]. Поэтому мы используем ее для оценки тех пределов сжатия, где $\sigma < 0$ и где кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) площадь поверхности: либо свободной, либо межкристаллитной.

Как было показано в [6, гл. 6; 11; 12], при изотермическом сжатии кристалла при определенном значении $(V/V_0)_{fr}$ функция $\sigma(T, V/V_0)$ переходит в область отрицательных значений: $\sigma(T, V/V_0)_{fr} = 0$. Легко понять, что при $\sigma < 0$ кристалл стремится распасться на дендритные осколки с максимальной удельной площадью поверхности. Иными словами, при $V/V_0 < (V/V_0)_{fr}$ возможен процесс экзотермической барической фрагментации кристалла, что необходимо учитывать при изучении вещества при высоких давлениях.

5. Свободная энергия и термическое уравнение состояния

Удельную (на атом) свободную энергию (или свободную энергию Гельмгольца) определим в виде [6, гл. 1]:

$$f = f_i + f_s + f_w + f_d. \quad (19)$$

Здесь

– f_i – свободная энергия трансляционного движения Д-атомов:

$$f_i = -x_d k_b T \ln \left[\left(\frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \quad A_d = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_b} \right) \left(\frac{N}{V_0 e} \right)^{2/3}; \quad (20)$$

– f_s – свободная энергия «статического взаимодействия» всех атомов между собой в приближении «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$f_s = \left(\frac{k_n^0}{2} \right) (1 - \phi_v) DU(R), \quad (21)$$

где $R = r_0/c$;

– f_w – свободная энергия «колебательного движения» Л-атомов в приближении эйнштейновского спектра их колебаний:

$$f_w = 3(1 - x_d) k_b T \{ 0.5y + \ln [1 - \exp(-y)] \}, \quad (22)$$

где $y = \Theta_e/T = 3\Theta/4T$;

– f_d – это удельная свободная энергия «динамического взаимодействия Д-частиц» в приближении «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$f_d = \frac{x_d k_n^0 (1 - \phi_v) abD}{b - a} \left\{ R^b \left[\frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - R^a \left[\frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (23)$$

где $\xi_p = (0.5/3^{1/2})(1/k_p)^{1/3}$, $l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1$.

Термическое уравнение состояния $P = -(\partial f / \partial V)_T$ рассчитывали путем численного дифференцирования результатов расчета изотермической зависимости функции f/D по аргументу V/V_0 .

6. Результаты расчетов для ОЦК-железа

Для проведения конкретных расчетов возьмем кристалл железа ($m = 55.847$ ату) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n^0 = 8$, $k_p = 0.6802$. Тогда структурные параметры решеточной модели будут следующими: $C_D = 13.791$ из (5), $C_{ld} = 1.572$ из (9), $\xi = 1.125$ из (15), $\alpha_3 = 0.7698$ из (18). ОЦК-структура железа была выбрана потому, что при высоких P - T -условиях железо переходит в β -фазу, структура которой менее плотная, чем гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура γ -фазы или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура ε -фазы [13]. Тройная (γ - ε - β) точка имеет параметры: $P = 37$ ГПа и $T = 1550$ К [13]. Отметим, что ядро Земли на 94% состоит из железа.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (14) для железа, определенные по методу, описанному в [6, гл. 3; 9], равны:

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_b = 12576.7 \text{ К}, \quad a = 3.58, \quad b = 8.26. \quad (24)$$

Тогда термодинамические константы модели будут равны: $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{мол}$ из (2), $K_R = 0.1415 \text{ К}$ и $A_w(1) = 2.3 \text{ К}$ из (15), $\Theta_e(1) = 358.85 \text{ К}$, $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$, $\gamma(1) = 1.701$ из (13) и (14), $\Theta_{\max} = 44717.16 \text{ К}$ из (16). Значение 1 у функций A_w , Θ и γ указывает, что они определены из (13)–(15) при $V/V_0 = 1$.

На рис. 1, а, б, в показаны зависимости соответственно температуры Дебая Θ , первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена от аргумента V/V_0 для ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формулам (13)–(15). При этом второй параметр Грюнайзена рассчитывали по формуле, которая следует из (14):

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X(1+2X)}{1+X}, \quad (25)$$

где $X = \frac{A_w \xi}{\Theta}$.

Другие линии показывают общеупотребляемые зависимости вида [13,14]:

$$q = \text{const}, \quad \gamma = \gamma(1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^q, \quad \Theta = \Theta(1) \exp \left\{ \frac{\gamma(1)}{q} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \right] \right\}, \quad (26)$$

где $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$ и $\gamma(1) = 1.701$ взяты равными полученным нами при $V/V_0 = 1$, а второй параметр Грюнайзена брался: $q = 0.69$ – рис. 1, штриховые, $q = 1$ – пунктирные, $q = 1.7$ – штрихпунктир, ибо экспериментальная оценка величины q изменяется в этом интервале [13,14]. Зависимость из (26) имеет максимум при $\Theta(0) = \Theta(1) \exp[\gamma(1)/q]$, т.е.: $\Theta(0) = 5629.5 \text{ К}$ для $q = 0.69$, $\Theta(0) = 2621.7 \text{ К}$ для $q = 1$, $\Theta(0) = 1301.4 \text{ К}$ для $q = 1.7$.

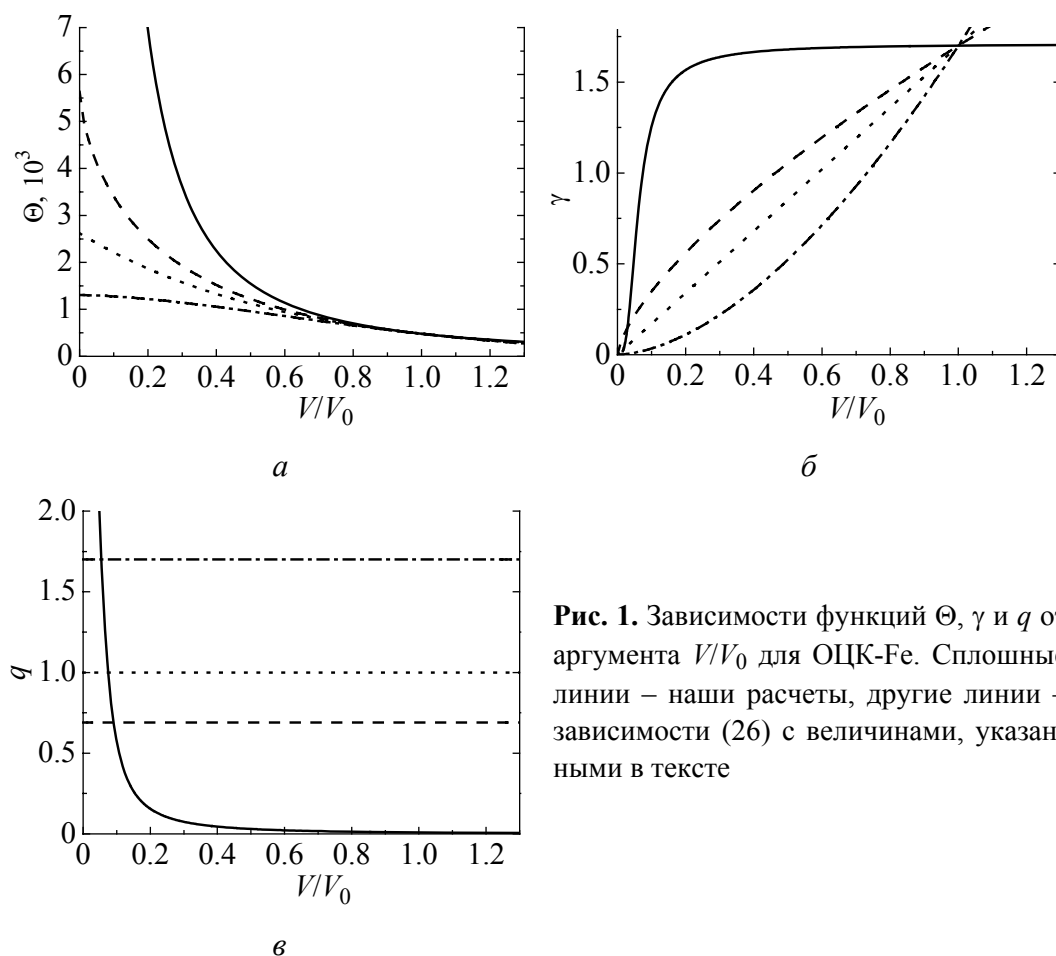


Рис. 1. Зависимости функций Θ , γ и q от аргумента V/V_0 для ОЦК-Fe. Сплошные линии – наши расчеты, другие линии – зависимости (26) с величинами, указанными в тексте

Экспериментальные значения Θ и γ при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P = 0$) лежат в интервале [6, стр. 52]: $\Theta = 420\text{--}478$ К, $\gamma = 1.4\text{--}1.81$, что хорошо согласуется с нашими оценками. Наша зависимость $q(V/V_0)$ при $V/V_0 = 0$ достигает максимума, равного

$$q(0) = q_{\max} = (b + 2)/3 = 3.42. \quad (27)$$

Отметим, что здесь мы не учитываем электронный вклад в параметр Грюнаизена, ибо рассчитываем температуру Дебая для решетки нейтральных атомов.

Расчет изотермической зависимости функций ϕ_v , x_d , D_f и σ от аргумента V/V_0 был проведен соответственно по формулам (3), (7), (10) и (17). В табл. 1 представлены результаты расчетов логарифмов активационных параметров и поверхностной энергии при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24).

Оценки других авторов для $\lg \phi_v$, $\lg D_f$ и $\sigma(100)$ при $P = 0$ и температурах, близких к температуре плавления железа ($T_m = 1810$ К), лежат в интервале [6, стр. 250, 367, 416]:

$$-\lg \phi_v = 2.43\text{--}3, \quad -\lg(D_f/[\text{cm}^2/\text{s}]) = 7.1\text{--}8.7, \quad \sigma(100) = 1720\text{--}2480 \text{ мДж/м}^2.$$

Таблица 1

Результаты расчетов логарифмов активационных параметров
и поверхностной энергии при $V/V_0 = 1$ (т.е. при $P \cong 0$),
полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24)

T, K	$-\lg \phi_v$	$-\lg x_d$	$-\lg(D_f/[cm^2/s])$	$\sigma(100), mJ/m^2$
300	38.083	56.842	59.579	2223.16
3000	4.867	5.807	8.545	2045.43

Легко видеть, что согласие рассчитанных значений с экспериментальными вполне хорошее. При этом необходимо учесть, что при изобарическом ($P \cong 0$) нагреве железа до предплавительных температур (при которых обычно и определяются в эксперименте активационные параметры) отношение V/V_0 будет больше единицы.

Оказалось, что изотермические зависимости функций ϕ_v , x_d и D_f от V/V_0 образуют минимумы при $(V/V_0)_{\min} = 0.0549$, после чего они растут при дальнейшем сжатии. При $V/V_0 < 0.1$ данные функции уже не зависят от температуры. На рис. 2 показана зависимость $\lg D_f$ от V/V_0 при 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая). Параметры минимумов для логарифмов других активационных функций, полученные с потенциалом (24), представлены в табл. 2, где указаны также оценки давления для данных сжатий.

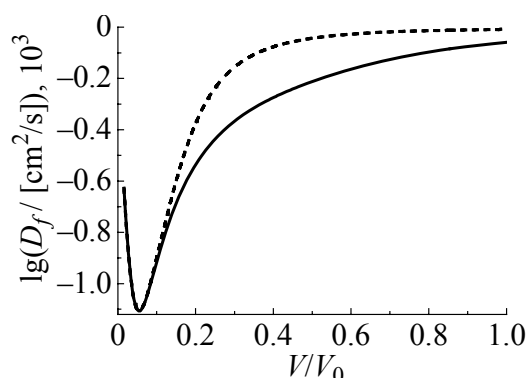


Рис. 2. Изотермические зависимости логарифма коэффициента самодиффузии от величины сжатия ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формуле (10). Сплошная линия – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К

Таблица 2

Параметры минимумов для логарифмов активационных функций,
полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24)

T, K	$(V/V_0)_{\min}$	$-\lg(\phi_v)_{\min}$	$-\lg(x_d)_{\min}$	$-\lg(D_f/[cm^2/s])_{\min}$	$P(V/V_0)_{\min}, Mbar$
300	0.0549	705.7	1104.7	1106.4	67520.0
3000	0.0549	705.4	1104.2	1105.9	67648.0

Примечание. $P(V/V_0)_{\min}$ – давления в указанных точках, рассчитанные из выражений (19)–(23).

На рис. 3 приведены изотермы сжатия удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) ОЦК-железа с учетом образования вакансий и делокализации атомов, рассчитанные с потенциалом (24) по формуле (17).

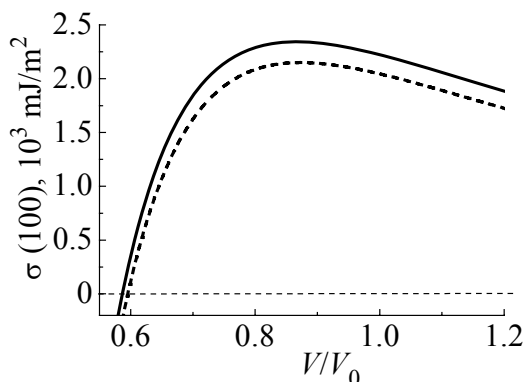


Рис. 3. Изотермические зависимости удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Fe от величины сжатия: сплошная кривая – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К. Видно, что с ростом температуры условие фрагментации (т.е. $\sigma \leq 0$) достигается при меньших сжатиях

Функция $\sigma(V/V_0)$ достигает максимума при небольших сжатиях $(V/V_0)_{\max}$, после чего резко уменьшается, переходя при $(V/V_0)_{\text{fr}}$ в область отрицательных значений. Именно такое поведение поверхностной энергии и было получено другим методом в работах А.И. Темрокова и др. [15,16] при $T = 0$.

В табл. 3 представлены координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и фрагментации $(V/V_0)_{\text{fr}}$ на изотермах зависимости $\sigma(V/V_0)$. Там же указаны и соответствующие данным точкам давления на изотермах 300 и 3000 К (см. рис. 3), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (24) из выражений (19)–(23). В столбцах 7 и 8 приведены давления, соответствующие точке $(V/V_0)_{\text{fr}}$, полученные из экспериментальной зависимости (28) для ГПУ-ε-Fe и ГЦК-γ-Fe.

Таблица 3

Координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и фрагментации $(V/V_0)_{\text{fr}}$ на изотермах зависимости $\sigma(V/V_0)$, а также соответствующие данным точкам давления на изотермах 300 и 3000 К, полученные для железа как из выражений (19)–(23), так и из (28)

$T, \text{ К}$	$(V/V_0)_{\max}$	$\sigma_{\max}, \text{ мДж/м}^2$	$P(\sigma_{\max}), \text{ кбар}$	$(V/V_0)_{\text{fr}}$	$P(\sigma = 0)$	$P_{\varepsilon}(V/V_0)_{\text{fr}}$	$P_{\gamma}(V/V_0)_{\text{fr}}$
					Мбар		
1	2	3	4	5	6	7	8
300	0.866	2343.54	465.10	0.587	5.31	4.18	3.09
3000	0.874	2150.11	607.41	0.595	5.21	3.89	2.91

На рис. 4 показаны изотермы сжатия ОЦК-железа, рассчитанные с потенциалом (24). Там же представлены экспериментальные зависимости для хлорной (упругой) составляющей давления, взятые из обзора [13]:

$$P_x = \rho_0 C_0^2 \left[(V/V_0)^{-n} - 1 \right] / n. \quad (28)$$

Ввиду отсутствия параметров для высокобарической фазы ОЦК-β-Fe, мы использовали параметры, которые приведены в обзоре А.И. Фунтикова [13]:

– для ГПУ-ε-Fe (полученные до ~ 2.5 Мбар): $\rho_0 = 8.3 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4.444 \text{ км/с}$, $n = 4.88$;

– для ГЦК-γ-Fe (полученные до ~ 0.4 Мбар): $\rho_0 = 7.98 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4.57 \text{ км/с}$, $n = 4.0$.

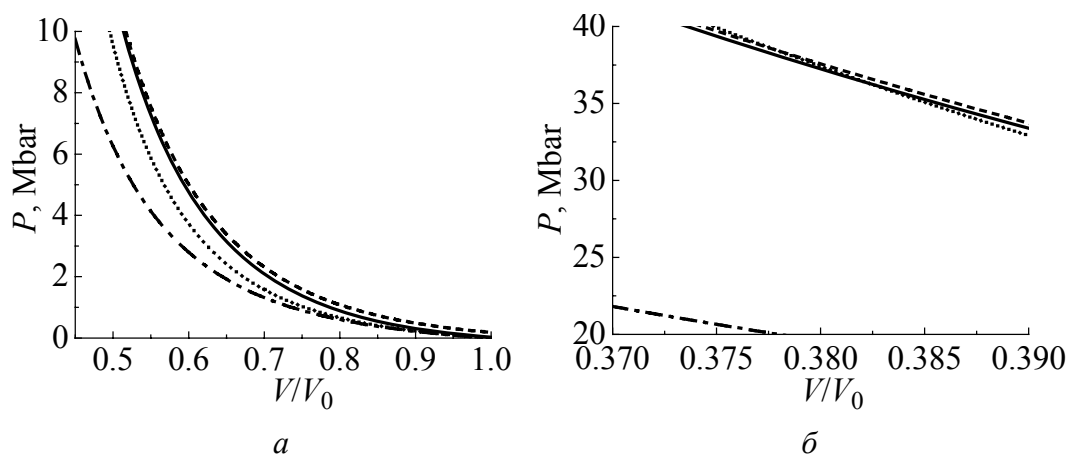


Рис. 4. Изотермы сжатия термического уравнения состояния ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (24) по формулам (19)–(23) (а) и область пересечения расчетной изотермы с упругой (28) для ГПУ-ε-Fe (б): сплошная линия – изотерма $T = 300$ К, штриховая – изотерма $T = 3000$ К, пунктирная – упругая изотерма (28) для ГПУ-ε-Fe, штрихпунктирная – для ГЦК-γ-Fe из [13]. Описание кривых см. в тексте

Как видно из рис. 4,а, при небольших сжатиях наши зависимости $P(V/V_0)$ для 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая) лежат несколько выше, чем экспериментальные зависимости упругих изотерм: пунктирная линия – упругая изотерма (28) для ГПУ-ε-Fe, штрихпунктирная линия – упругая изотерма (28) для ГЦК-γ-Fe [13]. Поэтому значения давления, полученные из (28) для точки $(V/V_0)_{\text{fr}}$, более реальны (табл. 3). Но, как видно из рис. 4,б, при больших степенях сжатия наши зависимости пересекают зависимость $P_x(V/V_0)$ для ГПУ-ε-Fe: при $V/V_0 = 0.382$, $P = 36.3$ Мбар для 300 К и при $V/V_0 = 0.377$, $P = 38.5$ Мбар для 3000 К. Поэтому давления в точках минимума зависимостей активационных параметров $(V/V_0)_{\text{min}}$ для ОЦК-железа (см. табл. 2) были оценены из изотерм, полученных на основе (19)–(23).

7. Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 1, при $V/V_0 = 0$ величина температуры Дебая достигает максимума, что обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии (т.е. при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{min}}$ или при $P > P(V/V_0)_{\text{min}}$) растет роль энергии «нулевых колебаний», т.е. при $A_w \rightarrow \infty$ следует $k_b \Theta/D \rightarrow 4/\xi$. Поэтому при $P \rightarrow \infty$ возрастания функции $\Theta(P)$ до бесконечности не происходит. Это объясняется тем, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{min}}$ (или при $P > P(V/V_0)_{\text{min}}$) межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннельному переносу атомов по объему кристалла. Усиление туннельной миграции атомов вызывает рост эффективного числа пустующих узлов решетки. Рост вероятности подбарьерного туннельного активационного процесса при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{min}}$ (или при $P > P(V/V_0)_{\text{min}}$) приводит к усилению активационного процесса в кристалле при сжатии и к

независимости активационных параметров от температуры, что ясно видно из рис. 2. Такой же эффект независимости активационных параметров от температуры наблюдается в квантовых кристаллах гелия при $T \cong 0$ [6, 287; 17]. В них самодиффузия обусловлена уже не тепловым возбуждением атомов, а уменьшением межатомного расстояния при $T \rightarrow 0$ и соизмеримостью его с амплитудой «нулевых колебаний» атомов. При этом функция $E_d/k_b T$, определяющая изменение величины x_d по формуле (7), имеет вид

$$\lim_{\frac{\Theta_{e0}}{T} \rightarrow \infty} \left(\frac{E_d}{k_b T} \right) = \frac{2E_{d1}}{k_b \Theta_{e0}} = \frac{3mc_0^2 k_b \Theta_{e0}}{(2\pi\hbar k_p^{1/3})^2}. \quad (29)$$

Аналогичное сближение амплитуды тепловых колебаний атомов с величиной межатомного расстояния происходит и при сжатии кристалла в области $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$. Но здесь квантовые эффекты усиливаются не за счет изобарического уменьшения температуры в отношении Θ_{e0}/T , а вследствие сильного роста величины Θ_{e0} при изотермическом сжатии кристалла. Однако при барическом туннелировании функция $c_0^2 \Theta_{e0}$ уменьшается при сжатии в области $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$.

Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой жидкости при сверхсильном сжатии кристалла в области низких температур было указано в работе В.И. Марченко [18].

Вместе с тем при сжатиях до величин $(V/V_0)_{\min} < V/V_0 < (V/V_0)_{\text{fr}}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение. В таких условиях кристалл стремится любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность, свободную или межкристаллитную, что вызывает усиление процессов, приводящих к фрагментации кристалла. Флуктуационно отделившийся от кристалла и образовавший поверхность нанокристалл в таких условиях будет испытывать дополнительное «поверхностное» давление [6, гл. 6; 19], которое еще более сожмет флуктуационно отделившийся нанокристалл. Это приведет к самосжатию образующихся при фрагментации нанокристаллов и к освобождению некоторого пространства между нанокристаллами. Образующееся при этом «нанодисперсное» состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится. Таким образом, при сверхвысоких давлениях реализуется экзотермический процесс диспергирования макрокристалла на нанокристаллы, который, с одной стороны, приводит к резкому росту плотности образующихся нанокристаллов, а с другой – к резкому уменьшению вязкости образовавшейся «нанодисперсной» среды [20].

Исходя из данного эффекта барической фрагментации, мы выдвинули гипотезу, согласно которой наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли (на глубине 2900 km) эффекты (резкое увеличение плотности, рост электропроводности с одновременным падением скорости

сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом вещества в «нанодисперсное» текучее состояние под влиянием высоких P – T -условий [6, гл. 6; 12].

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкуристаллитной самодиффузии [8, гл. 4], что неизбежно ведет к увеличению эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК-структурой отношение энергий активации самодиффузии по границам зерен (E_g) и в объеме равно [8, гл. 4]: $E_g/E_d = 0.55$ – 0.7 . Причем при плавлении всех металлов при $P = 0$ величина коэффициента межкуристаллитной самодиффузии практически равна коэффициенту самодиффузии в объеме жидкого металла: $D_g \cong 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При переходе к нанокристаллическим средам коэффициент самодиффузии еще более возрастает [8, гл. 6].

Поэтому полученные здесь результаты для изотерм $D_f(V/V_0)$ при $V/V_0 < (V/V_0)_f$ можно считать минимально возможными, справедливыми при отсутствии барической фрагментации кристалла. Отклонение измеренной изотермической зависимости $D_f(P)$ от зависимости, полученной здесь, можно использовать как для индикации барической фрагментации, так и для оценки роли межкуристаллитной самодиффузии в эффективной подвижности атомов по дисперсной среде.

8. Выводы

1. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости активационных параметров для образования вакансий и для самодиффузии в ОЦК-железе при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ при $T = 300$ и 3000 К .

2. Показано, что если при $V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ происходит подавление активационных процессов при изотермическом сжатии и их усиление при изохорическом нагреве, то при $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ активационные процессы в кристалле при изотермическом сжатии усиливаются, и активационные параметры не зависят от температуры. Это обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннелированию атома в соседние ячейки.

3. Рассчитаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии для ОЦК-железа при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$ и при $T = 300$ и 3000 К . Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_f$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся нанокристаллов, а с другой – к уменьшению вязкости образовавшейся нанодисперсной среды и к росту в ней подвижности атомов.

4. Оценена изотермическая зависимость давления в ОЦК-железе при его сжатии до $V/V_0 = 0.001$ при температурах $T = 300$ и 3000 К . На основе полученных изотерм оценены давления в характерных точках зависимостей активационных параметров и поверхностной энергии ОЦК-железа.

5. Указано, что наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли эффекты (резкое увеличение плотности и электропроводности с одновременным падением скорости сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом кристаллического вещества в «нанодисперсное» текучее состояние при высоких давлениях и температурах, присущих границе нижней мантии и верхнего ядра Земли.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

1. *Твердые тела под высоким давлением*, В. Пол и Д. Варшауэр (ред.), Мир, Москва (1966) [*Solids under Pressure*, W. Paul, D.M. Warschauer (eds.), McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1963)].
2. *С.М. Стишов*, УФН **171**, 229 (2001).
3. *И.В. Валикова, А.В. Назаров*, ФММ **109**, 237 (2010).
4. *М.Н. Магомедов*, Физика и техника полупроводников **42**, 1153 (2008).
5. *М.Н. Магомедов*, Физика и техника полупроводников **44**, 289 (2010).
6. *М.Н. Магомедов*, Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах, Физматлит, Москва (2010).
7. *Л. Жирифалько*, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975) [*L.A. Girifalco*, Statistical Physics of Materials, J. Wiley and Sons Ltd., N.-Y. (1973)].
8. *Б.С. Бокиштейн, А.Б. Ярославцев*, Диффузия атомов и ионов в твердых телах, МИСИС, Москва (2005).
9. *М.Н. Магомедов*, Теплофизика высоких температур **44**, 518 (2006).
10. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **45**, 33 (2003).
11. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **46**, 924 (2004).
12. *М.Н. Магомедов*, Альтернативная энергетика и экология № 11, 127 (2007); № 6, 82 (2010).
13. *А.И. Фунтиков*, Теплофизика высоких температур **41**, 954 (2003).
14. *В.Н. Жарков, В.А. Калинин*, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, Наука, Москва (1968) [*V.N. Zharkov, V.A. Kalinin*, Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures, Consultants Bureau, N.Y. (1971)].
15. *А.И. Темроков*, в сб.: Экстремальные состояния вещества, В.Е. Фортов, Е.А. Кузьменков (ред.), ИВТАН, Москва (1991).
16. *А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев*, Теплофизика высоких температур **35**, 386 (1997).
17. *М.Н. Магомедов*, Письма в ЖТФ **28**, № 10, 64 (2002).
18. *В.И. Марченко*, Письма в ЖЭТФ **87**, 245 (2008).
19. *М.Н. Магомедов*, ФТТ **52**, 1206 (2010).
20. *Е.Г. Фатеев*, ЖТФ **75**, № 2, 53 (2005).

М.Н. Магомедов

ПРО САМОДИФУЗИЮ В КРИСТАЛЛЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЕЛИКИХ ТИСКАХ

На основе парного потенциала межатомной взаимодействия типа Ми–Ленарда–Джонса рассчитано зависимости параметров образования вакансий и самодиффузии от величины сжатия ОЦК-железа вдоль изотерм 300 и 3000 К. Показано, что при относительном изменении объема в области $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$ происходит уменьшение коэффициента самодиффузии при изотермическом сжатии и его увеличения при изохорическом нагреве. Але при $V/V_0 = (V/V_0)_{\min} = 0.0549$ коэффициент самодиффузии достигает минимума. При $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ происходит усиление самодиффузии, причому тут коэффициент самодиффузии не зависит от температуры. Это обусловлено квантовым подбарьерным туннелированием атомов по объему кристалла. Показано, что при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{fr}}$ поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, причому $(V/V_0)_{\text{fr}} > (V/V_0)_{\min}$. Оценено изотермическую зависимость давления в ОЦК-железе при его сжатии до $V/V_0 = 0.001$. На основе полученных изотерм оценено давление в характерных точках барических зависимостей параметров самодиффузии и поверхностной энергии.

Ключевые слова: самодиффузия, давление, вакансии, температура Дебая

M.N. Magomedov

ON THE SELF-DIFFUSION IN A CRYSTAL OF IRON UNDER HIGH PRESSURE

On the basis of the pair Mie–Lennard–Jones interatomic interaction potential, the compression dependences (V/V_0) of the parameters of the creation of vacancies and self-diffusion for bcc iron along the isotherms at 300 K and 3000 K were calculated. It is shown that in the range of $1 > V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$, the self-diffusion coefficient is reduced at the isothermal compression, and it is increased at the isochoric heating. But at $(V/V_0)_{\min} = 0.0549$, the self-diffusion coefficient reaches the minimum. Below $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$, the increase of self-diffusion occurs at compression, moreover the self-diffusion coefficient does not depend on the temperature here. This fact is determined by the quantum under-barrier tunneling of atoms through the volume of the crystal. It is shown that below $V/V_0 \leq (V/V_0)_{\text{fr}}$, the surface energy is negative, so the process of the crystal fragmentation should be stimulated at $(V/V_0)_{\text{fr}} > (V/V_0)_{\min}$. The isothermal dependence of the pressure for bcc iron is evaluated under compression to $V/V_0 = 0.001$. On the base of the received isotherms, the pressure at the characteristic points of the baric dependences of the parameters of self-diffusion and surface energy are evaluated.

Keywords: self-diffusion, pressure, vacancies, the Debye temperature

Fig. 1. The dependences of Θ , γ and q functions versus V/V_0 for bcc-Fe. The solid lines are our calculations. The other lines are the dependences from (26) with the values mentioned in the text

Fig. 2. The isothermal compression dependence of the logarithm of the self-diffusion coefficient of bcc-Fe calculated with using potential (24) by Eq. (10). The solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K

Fig. 3. The isothermal compression dependence of the specific (per unit of surface) surface energy for (100) plane of bcc-Fe: the solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K. It is seen that with the increase of the temperature, the fragmentation condition (i.e. $\sigma \leq 0$) is achieved under smaller compression

Fig. 4. The compression isotherms of the thermal state equation for bcc-Fe calculated with potential (24) by Eqs. (19)–(23) (α) and the region of intersection of the calculated isotherms with the elastic isotherm (28) for HCP- ϵ -Fe (δ): the solid line is the isotherm at $T = 300$ K, the dashed line is the isotherm at $T = 3000$ K, the dotted line is the elastic isotherm (28) for HCP- ϵ -Fe, the dash-dotted line is the elastic isotherm (28) for FCC- γ -Fe from [13]. The description of curves see in the text

PACS: 61.72.-y, 62.20.Fe, 81.40.Ef

Е.Г. Пашинская, А.В. Завдоев

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОКАТКИ СО СДВИГОМ И ТРАДИЦИОННОГО ВОЛОЧЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

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

Статья поступила в редакцию 25 июня 2012 года

На примере малоуглеродистой стали, деформированной прокаткой со сдвигом, показано, что горячая интенсивная пластическая деформация (ИПД) приводит к формированию структур с мелким, однородным, изотропным, равноосным зерном с преимущественно большеугловыми границами и низкой плотностью дислокаций в теле зерна. Особенности структуры наследуются при дальнейших деформационных воздействиях. Показано, что применение прокатки со сдвигом, совмещенной с холодным волочением, позволяет получить проволоку малых сечений без промежуточного отжига благодаря большому запасу пластичности.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, интенсивная пластическая деформация, границы зерен, свойства, структура

Введение

Интенсивные пластические деформации металлов являются признанным инструментом для формирования мелкодисперсных структур. Под ИПД понимается деформация в условиях действия нескольких сил или моментов сил. К таким схемам деформации, активно развивающимся в последнее время, относится ИПД с применением высокого давления и сдвига. Для различных классов материалов накопилось значительное количество данных о совместном влиянии сдвиговых напряжений и давления на процессы структурообразования [1–7]. Совокупность этих двух факторов дает возможность осуществить процесс холодной пластической деформации с накоплением степени деформации [8,9]. Получены материалы с высоким уровнем прочности при сохранении пластичности, однако известные схемы не позволяют изготавливать эти материалы в количестве, достаточном для широкого применения в хозяйственной деятельности.

Именно поэтому особый интерес вызывают схемы непрерывной ИПД, которые дают возможность получить материалы с измененным соотношением прочность–пластичность в объемах, пригодных для промышленного использования. Наиболее распространенными схемами горячей (теплой) ИПД являются

всесторонняя изотермическая ковка [10], используемая для промышленного изготовления слитков из сплавов титана, и прокатка со сдвигом – для деформации слитков сталей [11]. Горячая ИПД позволяет сформировать мелкое, однородное, изотропное, равноосное зерно с преимущественно большеугловыми границами и низкой плотностью дислокаций в его теле (хотя размеры этого зерна существенно больше, чем у полученного при холодной ИПД).

Следствием формирования такой структуры являются:

1) возможность получения сталей с высоким уровнем прочности и пластичности одновременно. Так, в работе [12] на примере углеродистой стали 70 показана возможность изготовления такого материала;

2) формирование структуры без анизотропии по отношению к оси деформации [13]. Это дает возможность получить высокий уровень запаса пластичности (σ_y/σ_b) в случае дальнейших холодных обработок [14,15].

Цель данной статьи – проведение анализа структуры и свойств малоуглеродистой стали после горячей прокатки со сдвигом и традиционного холодного волочения в сравнении со стандартной прокаткой и холодным волочением.

Методика эксперимента

В качестве исследуемого материала была выбрана малоуглеродистая конструкционная сталь марки 08Г2С (табл. 1). Использовались такие деформационные методы, как горячая традиционная прокатка (ТП) и горячая прокатка со сдвигом (ПС) (обе в комбинации с холодным волочением). Для анализа свойств и структуры применяли различные методики, такие как: испытания на растяжение и изгиб, определение микротвердости и плотности, рентгеноструктурный анализ, трансмиссионная и сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, фрактография, а также дифракция обратнорассеянных электронов (ДОЭ).

Таблица 1

Химический состав стали 08Г2С

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	N ₂
0.08	1.87	0.82	0.020	0.022	0.02	0.02	0.02	0.007

Анализ текстуры образцов был выполнен с помощью метода ДОЭ. В отличие от традиционных рентгеновских методов, которые позволяют анализировать большую площадь образца, применяя ДОЭ, можно исследовать локальные участки. Таким образом, ДОЭ позволяет проводить детальные измерения текстуры в выбранных участках при различных обработках.

Реализуется схема горячей ПС со значительными разовыми обжатиями. Ее особенностью является создание значительных сдвиговых деформаций в процессе формоизменения в калибрах. При этом пластическую деформацию металла осуществляют не менее двух раз при температуре ниже температуры нижней критической точки фазовых превращений, с частичным обжатием не менее 0.10 в парах калибров, где первый в паре является пластовым, а второй – ребровым простой формы. Следующее охлаждение проводят в любой из охла-

ждающих сред со скоростью не менее 1.5°C/min до температуры конца структурных преобразований. Особенностью схемы является то, что прокатку в ребровых калибрах осуществляют при смещении их ручьев относительно друг друга вдоль оси валков (рис. 1) на расстоянии 0.05–0.20 ширины ручья [11].

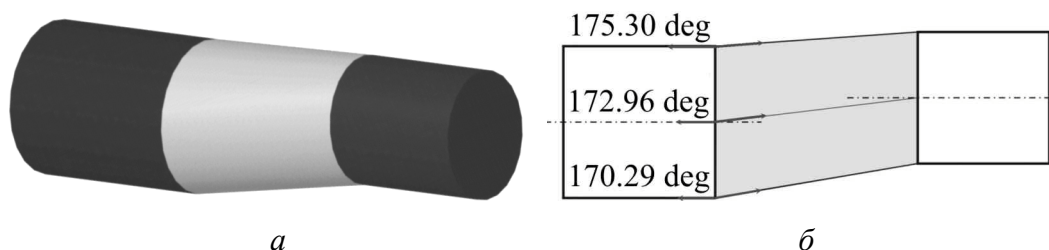


Рис. 1. Очаг деформации в сдвиговом калибре при прокатке со сдвигом: *а* – изометрия (общий вид), *б* – схема очага

Для оценки деформации, накопленной при прокатке со сдвигом, воспользуемся схемой, представленной на рис. 1, *б*. Так, при ПС деформацию можно разложить на деформацию прокатки и деформацию сдвига. Для определения степени деформации прокатки воспользуемся формулой $e = \ln(S/S_0)$, что в нашем случае даст $e = 0.36$.

Деформацию сдвига рассчитаем по формуле, предназначенной для определения деформации при РКУП, а именно $e = 2 \frac{\text{ctg}\theta}{\sqrt{3}}$ [16]. Ввиду неоднородности

очага деформации необходимо проинтегрировать данное выражение по всем углам θ . Для упрощения расчетов возьмем 3 точки, как показано на схеме рис. 1, *б*, и, усреднив накопленную деформацию, получим оценку среднего значения накопленной деформации в сдвигающем калибре $e = 0.14$. Таким образом, общая накопленная деформация будет $e = 0.36 + 0.14 = 0.5$, что на 40% больше, чем в случае прокатки без сдвига. Данные оценки удовлетворительно согласуются с экспериментальными измерениями мощности, потребляемой двигателями сдвигающих валков [13]. Как известно, мощность прямо пропорционально связана с давлением на рабочий инструмент и накопленной деформацией. В работе [13] установленная экспериментально разница потребляемой мощности составляет 30%, что на 10% меньше, чем изменение деформации в наших оценках. Таким образом, оценка степени деформации, выполненная расчетным путем, расходится на 10% с экспериментально установленной величиной, что является вполне допустимым с учетом того, что для ее оценки использовалась формула для расчета деформации при РКУП.

Результаты и их обсуждение

1. Влияние прокатки со сдвигом на свойства и структуру малоуглеродистой стали

Эксперименты показали, что прочностные свойства металла при ПС и ТП сопоставимы. В то же время пластические характеристики имеют особенно-

сти. Технологическая пластичность металла при ПС на 60% выше, чем в случае применения традиционной прокатки (табл. 2).

Таблица 2

Свойства малоуглеродистой стали 08Г2С после прокатки

Вид обработки	ρ , g/cm ³	σ_b , МПа	ψ
Традиционная прокатка	7.75	690	45
Прокатка со сдвигом	7.76	620	75

Такие отличия в пластических характеристиках можно объяснить, проанализировав структуру металла. При ПС средний диаметр перлитных колоний в два раза меньше среднего диаметра колоний при ТП. Следует отметить, что по данным оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии структура металла после прокатки со сдвигом характеризуется изотропностью структуры в поперечном и продольном сечениях. Для ПС-металла наблюдаются равноосность зерен и отсутствие разнотерности (рис. 2), в отличие от ТП-технологии.

К тому же материал, обработанный по схеме ПС, обладает относительно чистым от дислокаций ферритным зерном (плотность дислокаций в теле зерна

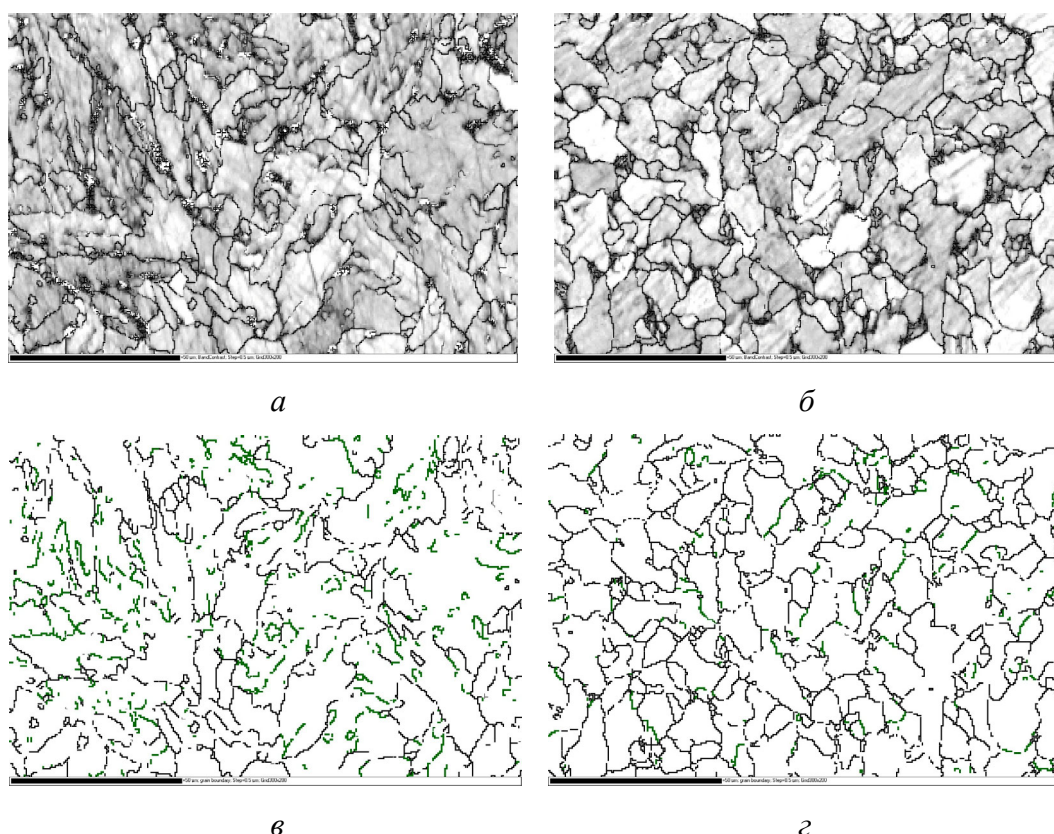


Рис. 2. ДОЭ карты горячекатаной малоуглеродистой стали 08Г2С, полученной по разным технологиям (поперечное сечение): а, в – ТП; б, г – ПС; а, б – карты контрастов; в, г – карты границ зерен (зеленые – малоугловые границы, черные – большеугловые)

на 3 порядка меньше, чем при ТП) и более утолщенными границами зерен (рис. 3). Кроме того, видны следы стока дислокаций на границы зерен. Это свидетельствует о том, что при деформации прокаткой со сдвигом происходят интенсификация движения дефектов и их активный сток на границы зерен, вследствие чего последние утолщаются. Высокая подвижность дислокаций обусловлена тем, что при прокатке со сдвигом в материале преобладают дислокации с винтовой компонентой, которые в процессе деформации могут менять свою плоскость скольжения [13].

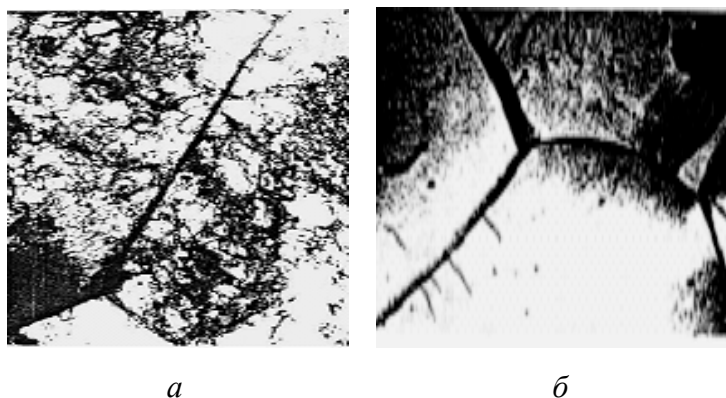


Рис. 3. Тонкая структура малоуглеродистой горячекатаной стали 08Г2С (поперечное сечение), $\times 20000$: *а* – ТП, *б* – ПС

На рис. 4 приведены данные по количеству большеугловых и малоугловых границ в малоуглеродистой стали, полученной по разным технологиям. Хорошо видно, что стандартная схема деформации формирует большое (70%) количество малоугловых границ, а прокатка со сдвигом – в основном (90%) большеугловые границы.

Анализ текстуры, выполненный с помощью ДОЭ, показал, что применяя ПС-технологию, мы получаем материал с менее выраженной аксиальностью текстуры, т.е. с меньшей анизотропностью структуры. При горячей прокатке формируется характерная текстура прокатки (рис. 5, *а*, плоскости (110) – характерные для ОЦК-материалов), в то время как с применением ПС-технологии такого не наблюдается, и в целом полюсные фигуры имеют меньшую остроту пиков (рис. 5, *б*).

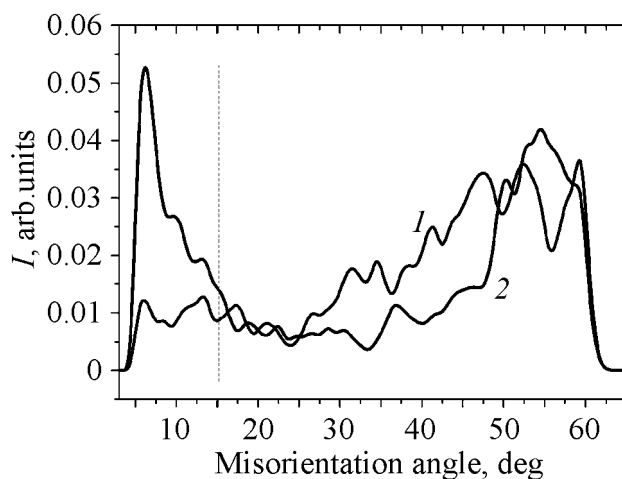


Рис. 4. Распределение разориентировок границ зерен горячекатаной малоуглеродистой стали 08Г2С, полученной по разным технологиям (поперечное сечение): *1* – ПС, *2* – ТП

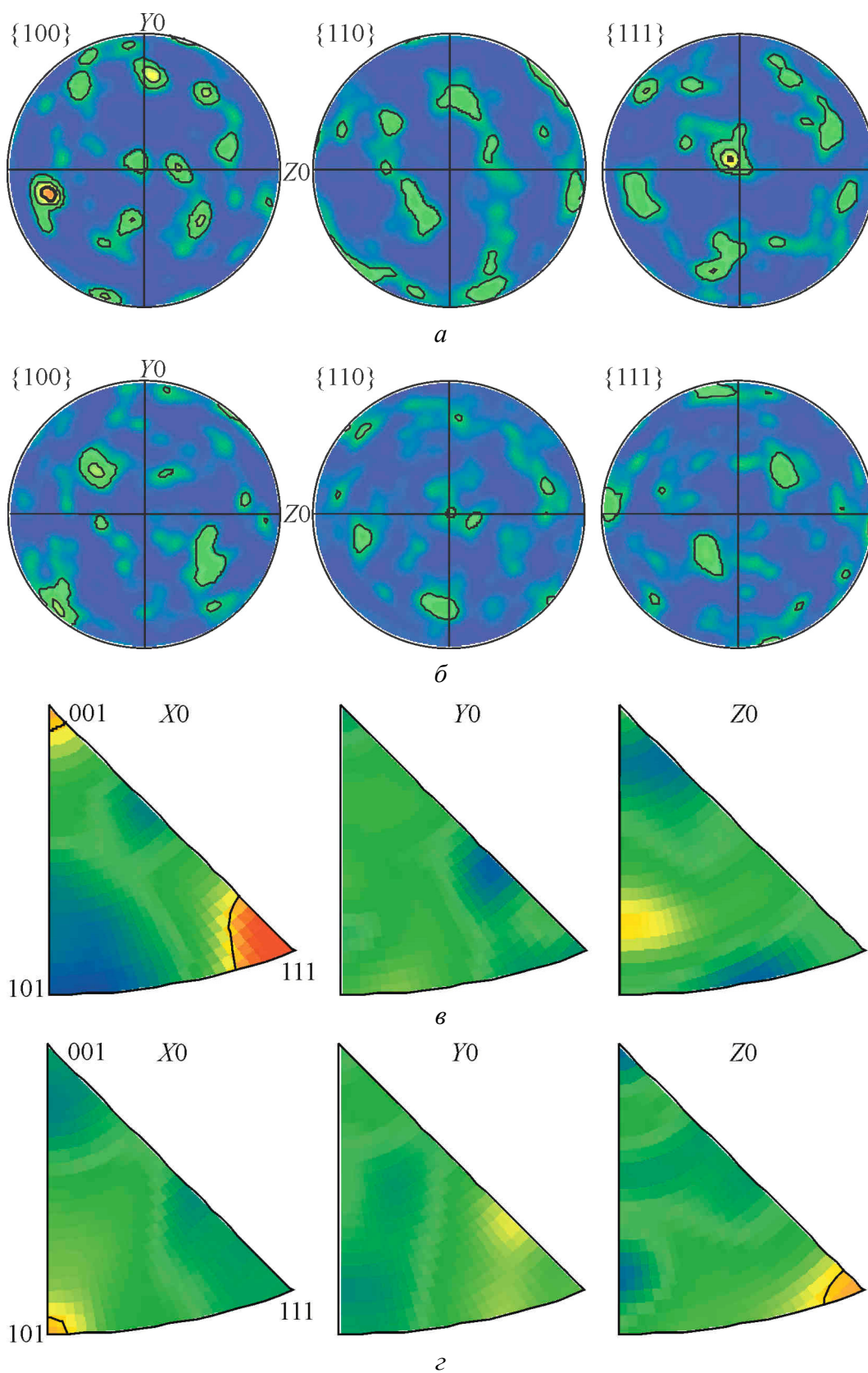


Рис. 5. Прямые (*а, б*) и обратные (*в, г*) полюсные фигуры рекристаллизованных зерен: *а, в* – исходные состояния; *б, г* – после ВЭ

Анализ обратных полюсных фигур может давать информацию не только о наличии текстуры в образце, но и о механизмах, протекающих в процессе обработки (рис. 5, в, г). Как видно из рисунка, в плоскости, перпендикулярной прокатке (Z0), имеются отличия. Так, для ТП полюсная плотность сосредоточена между направлениями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 101 \rangle$, в то время как при ПС максимальная полюсная плотность сосредоточена у направления $\langle 111 \rangle$. Ввиду того, что основной системой скольжения для ОЦК-материалов является $\{110\}\langle 111 \rangle$, можно говорить о том, что при ПС активно развито скольжение в направлении, поперечном оси деформации. Такое поведение материала можно связать с активным поперечным перетеканием стали в деформирующих калибрах.

2. Влияние комбинации прокатки со сдвигом и последующего волочения на свойства и структуру малоуглеродистой стали

Анализируя изменения физико-механических характеристик малоуглеродистой стали при комбинации прокатки со сдвигом и последующим холодным волочением (ПСВ) (рис. 6) в сравнении с традиционной технологией прокатки, совмещенной с холодным волочением (ТПВ), можно сказать следующее:

1) в изменениях плотности и микротвердости ТПВ-материала (рис. 6, а) проявляется классическое поведение. С увеличением степени деформации микротвердость растет, а плотность падает. Некоторый рост плотности при степени деформации $e = 0.4$ обусловлен применением смягчающего отжига ($T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ h) ввиду невозможности дальнейшего деформирования. Спад микротвердости на заключительном этапе обусловлен накоплением пористости и микротрещинами;

2) при использовании ПСВ (рис. 6, а) меняется характер поведения плотности и микротвердости. Если для классического случая с ростом микротвердости плотность падает, то в данном случае наблюдается абсолютно иная картина. На первом этапе ($e = 0-0.5$) микротвердость и плотность уменьшаются, а на втором этапе ($e = 0.5-1.5$) с ростом микротвердости повышается и плотность. Данный эффект увеличения плотности стали с ростом деформации волочением наблюдался также другими авторами [17] при волочении малоуглеродистой стали, полученной предварительным деформированием РКУП.

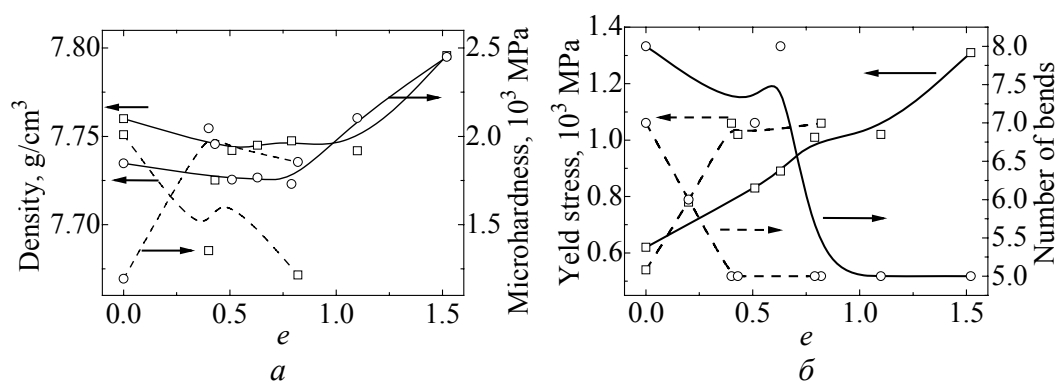


Рис. 6. Свойства образцов горячекатаной малоуглеродистой стали, полученной по разным технологиям: - - - - ТПВ, — — — — ПСВ

Такое поведение материала может быть объяснено эффектом интенсификации движения дефектов [13] при деформации со сдвигом. При ИПД в материале аккумулируется большее количество энергии, которая диссипирует за счет образования дислокаций с винтовыми компонентами и увеличения их подвижности. Поэтому при дальнейшей деформации дислокации аннигилируют. Это может происходить вследствие двух процессов. Первый по механизму близок к эффекту Баушингера, так как меняется знак приложения нагрузки и металл течет в направлении, перпендикулярном последнему такту деформации. Второй процесс – это активный сток вакансий и дислокаций на границы зерен вследствие интенсифицированного движения дефектов;

3) при увеличении степени деформации имеются особенности в изменении прочностных и пластических характеристик (рис. 6,б). Процесс упрочнения и потери пластичности при традиционной прокатке и последующем волочении происходит более интенсивно. С предварительным применением ПС-технологии упрочнение идет не так интенсивно, однако при предельной степени деформации $e = 1.5$ значение $\sigma_y = 1320$ МПа (в отличие от обработки ТПВ, для которой $\sigma_y = 900$ МПа). Значение технологической пластичности при ПСВ на 25% больше, чем при ТПВ. Следует отметить, что при одинаковых показателях пластических характеристик ПС-технология обеспечивает на 25% большее значение предела текучести.

Оптимальные значения прочности и пластичности при применении ПС-технологии достигаются с минимумом показателя анизотропии микротвердости ($e = 0.6$) (рис. 7). Для ТПВ на I этапе волочения до $e = 0.38$ наблюдается значительный рост анизотропии в отличие от схемы ПСВ, где на первых этапах анизотропия микротвердости не растет, а убывает.

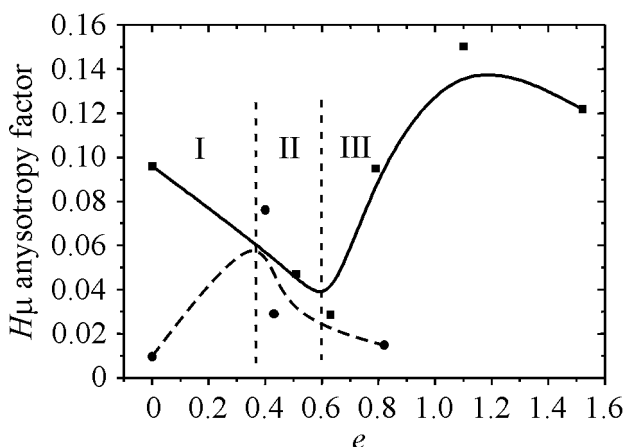


Рис. 7. Анизотропия микротвердости образцов горячекатаной малоуглеродистой стали, полученной по разным технологиям: ● – ТПВ, ■ – ПСВ. Римские цифры обозначают этапы волочения

На II этапе волочения для схемы ТПВ происходит резкое снижение анизотропии микротвердости вследствие отжига. На III этапе для ТПВ наблюдается дальнейшее снижение анизотропии микротвердости вследствие формирования пор и микротрещин. На начальных этапах волочения анизотропия микротвердости определяется анизотропией зеренной структуры, т.е.

плотностью границ зерен и дислокаций в теле зерна, в то время как при развитой деформации большее влияние на уровень микротвердости оказывают объемные дефекты – поры и микротрещины. Это хорошо иллюстрирует рис. 7, кривая для ПСВ, III этап. Таким образом, на III этапе деформации поведение деформируемого материала совпадает для ТПВ и ПСВ и отличается принципиально для I и II этапов.

На III этапе деформации ПСВ происходит снижение анизотропии микротвердости по той же причине, что и при ТПВ, т.е. вследствие образования пор и микротрещин. Это подтверждается фрактограммами поверхностей изломов, которые представлены на рис. 8. На них видно, что в горячекатаном состоянии материал не содержит таких дефектов, как микропоры и микронесплошности, наблюдается картина хрупкого излома с образованием фасеток разрушения большого размера. В случае же дальнейшего волочения излом меняет свой характер с фасеточного на пластинчатый и остается хрупким, однако фиксируется незначительное количество микропор.

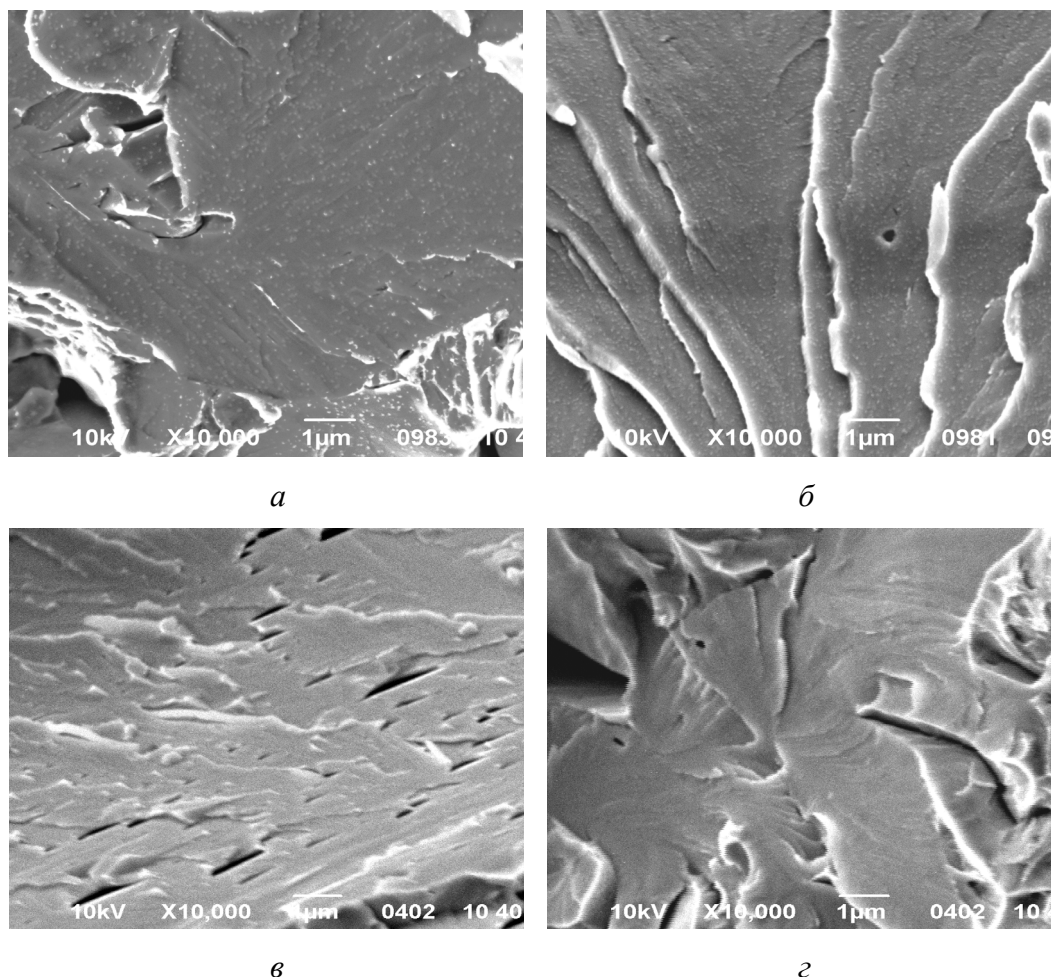


Рис. 8. Фрактограммы поверхностей излома: *а* – ПС ($e = 2.7$), *б* – ПСВ ($e = 3.5$), *в* – ТП ($e = 2.7$), *г* – ТПВ ($e = 3.5$)

На фрактограммах образцов после ПСВ пор существенно меньше, чем в ТПВ-материале, а поверхность разрушения имеет более развитый рельеф, характеризующийся большим количеством бороздок и значительно меньшим размером участков хрупкого разрушения, что свидетельствует о немотонном характере развития трещины. Эти же особенности характерны и для поверхностей разрушения образцов в состоянии после волочения. Из рис. 8,2 видно, что высота рельефа бороздок на поверхности разрушения увеличивается, отдельные фасетки разрушения имеют различную пространственную ориентацию, а сама поверхность фасеток имеет волнистую морфологию. Это означает, что материал имеет повышенное сопротивление хрупкому разрушению, что подтверждается и на макроуровне. При волочении материала ПСВ достигается предельная степень деформации $e = 1.53$, тогда как для материала ТПВ значение степени деформации составляет 0.82.

Выводы

Путем сравнительного анализа показано, что применение прокатки со сдвигом, совмещенной с холодным волочением, позволяет получить проволоку малых сечений без промежуточного отжига благодаря большому запасу пластичности. Последний обеспечивается формированием специфической структуры с мелким, однородным, изотропным, равноосным зерном с преимущественно большеугловыми границами и низкой плотностью дислокаций в теле зерна. Достичь данных результатов позволило применение сдвиговых деформаций, которые привели к формированию структуры материала, отличной от сформированной стандартными методами. Это обуславливает повышение как физико-механических, так и эксплуатационных характеристик малоуглеродистой стали, обработанной методами деформации на основе горячей ИПД, совмещенной с традиционным холодным волочением.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность к.т.н. А.А. Толпе за предоставленный материал для исследований; д.ф.-м.н., проф. М.М. Мышляеву – за плодотворное обсуждение результатов и к.т.н. В.В. Бурховецкому – за помощь в проведении ДОЭ-анализа образцов.

1. Н.И. Носкова, А.В. Корзников, С.Р. Идрисова, ФММ **89**, № 4, 103 (2000).
2. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, С.В. Добаткин, С.Г. Сынков, В.М. Ткаченко, А.В. Решетов, ФТВД **12**, № 4, 53 (2002).
3. Т.И. Чащухина, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Л.С. Давыдова, В.П. Пилюгин, ФММ **91**, № 5, 75 (2001).
4. С.И. Каверина, Э.П. Печковский, Г.Ф. Саржан, С.А. Фирстов, Металлофиз. новейшие технол. **24**, 251 (2002).
5. C.M. Sellars, G.J. Davies, The Metals Society № 5, 3 (1980).
6. B. Donnay, U. Lotter, ECSC final report contract No. 7210-EC/205-304-106(92-D3.02a-b-c).

7. В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, А.С. Домарева, С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, Т.П. Заика, ФТВД **12**, № 1, 29 (2002).
8. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
9. Ф.З. Утяшев, Ф.У. Еникеев, В.В. Латыш, Металлы № 4, 72 (1998).
10. С.В. Жеребцов, Р.М. Галеев, О.Р. Валиахметов, С.П. Малышева, Г.А. Салищев, М.М. Мышляев, КШП № 7, 17 (1999).
11. О.Г. Пашинська, Д.П. Кукуй, О.Г. Манишлін, А.В. Феофілактов, Спосіб отримання сортового прокату, Деклараційний патент України UA 13768, Бюл. № 4 (2006).
12. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, Металлы № 5, 85 (2004).
13. Е.Г. Пашинская, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
14. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, М.М. Мышляев, А.В. Завдовеев, В.В. Гришаев, Металлы № 6, 25 (2011).
15. E. Pashinska, V. Varyukhin, A. Zavdoveev, V. Stolyarov, Emerging Materials Research **1**, № 3, 121 (2012).
16. Г.И. Рааб, Автореф. ... дис. д-ра техн. наук, УГАТУ, Уфа (2009).
17. Yu.Yu. Efimova, Formation of structure and properties of carbon steels at ECAP and further drawing, PhD Thesis, Magnitogorsk, Russia (2009).

О.Г. Пашинська, А.В. Завдовеев

ЗАСТОСУВАННЯ ПРОКАТКИ ЗІ ЗСУВОМ І ТРАДИЦІЙНОГО ВОЛОЧІННЯ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ Й ВЛАСТИВОСТЕЙ МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ

На прикладі маловуглецевої сталі, деформованої прокаткою зі зсувом, показано, що гаряча інтенсивна пластична деформація (ІПД) призводить до формування структур з дрібним, однорідним, ізотропним, рівноосьовим зерном з переважно великокутовими межами й низькою щільністю дислокацій у тілі зерна. Особливості структури наслідуються при подальших деформаційних діях. Показано, що застосування прокати зі зсувом, суміщеної з холодним волочінням, дозволяє отримати дріт малих перерізів без проміжного відпалу завдяки великому запасу пластичності.

Ключові слова: маловуглецева сталь, інтенсивна пластична деформація, межі зерен, властивості, структура

E.G. Pashinskaya, A.V. Zavdoveev

USE OF ROLLING WITH SHEAR AND TRADITIONAL DRAWING FOR FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF LOW-CARBON STEELS

By the example of low-carbon steel deformed by rolling with shear, it is shown that hot severe plastic deformation (SPD) results in formation of structures with fine homogene-

ous isotropic uniaxial grains, dominating high-angle boundaries and low density of dislocations in the bulk of the grain. The features of the structure are inherited after the succeeding deformations. It is shown that the use of rolling with shear combined with cold drawing allows obtaining of the wire of small cross-section without intermediate anneal due to high reserve of plasticity.

Keywords: low-carbon steel, severe plastic deformation, grain boundaries, properties, structure

Fig. 1. Deformation region in shear pass in the course of rolling with shear: *a* – isometric projection (overall view), *б* – the scheme of the region

Fig. 2. EBSD maps of the hot-rolled low-carbon steel 08Г2С obtained by different technologies (cross-section): *a, в* – traditional rolling (TR); *б, г* – rolling with shear (RS); *a, б* – contrast maps; *в, г* – grain boundary maps (small-angle boundaries are colored in green, high-angle boundaries are black)

Fig. 3. Fine structure of the low-carbon hot-rolled steel 08Г2С (cross-section), magnification $\times 20000$: *a* – TR, *б* – RS

Fig. 4. Distribution of misorientations of grain boundaries of the hot-rolled low-carbon steel 08Г2С obtained by different technologies (cross-section): *1* – RS, *2* – TR

Fig. 5. Direct (*a, б*) and inverse (*в, г*) polar figures of re-crystallized grains; *a, в* – the initial state, *б, г* – after twist extrusion

Fig. 6. Properties of the samples of hot-rolled low-carbon steel obtained by different technologies: - - - – traditional rolling with cold drawing (TRD), — – rolling with shear and succeeding cold drawing (RSD)

Fig. 7. Anisotropy of microhardness of samples of hot-rolled low-carbon steel obtained by different technologies: ● – TRD, ■ – RSD. Stages of drawing are labeled by Roman figures

Fig. 8. Fractography of fracture surface: *a* – RS ($e = 2.7$), *б* – RSD ($e = 3.5$), *в* – TR ($e = 2.7$), *г* – TRD ($e = 3.5$)

PACS: 75.60.-d, 71.30.+h, 73.63.Bd, 75.30.Cr, 71.30.+h

В.Т. Довгий, А.И. Линник, В.И. Каменев, В.Ю. Таренков, С.Л. Сидоров,
Б.М. Тодрис, В.И. Михайлов, Н.В. Давыдейко, Т.А. Линник

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МАГНИТНО-НЕОДНОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

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

Статья поступила в редакцию 10 августа 2012 года

Исследованы гистерезисные особенности поведения намагниченности и сопротивления при перемагничивании в квазистатическом (до 9 Т) и импульсном (до 14 Т) магнитных полях. Изучены также процессы релаксации намагниченности и сопротивления после воздействия магнитного поля 9 Т. Для низких температур предложен механизм перемагничивания фаз антиферромагнитной изолирующей–ферромагнитной металлической (AFM/I–FM/M) и существования высокопроводящего состояния образца после снятия намагничивающего поля. Механизм связан с медленной релаксацией неравновесной решетки, соответствующей FM-фазе (большеего объема), к равновесной AFM-решетке (меньшего объема).

Ключевые слова: манганиты, намагниченность, удельное сопротивление, магнитная неоднородность, фазовые переходы, упорядочение, релаксация

1. Введение

Исследование редкоземельных манганитов со структурой перовскита является важным направлением физики твердого тела. Эти соединения интересны с точки зрения изучения взаимодействия между магнитными, электрическими и структурными параметрами в сильнокоррелированных системах [1–3]. Природа магнитных и электрических взаимодействий в этих материалах в настоящее время не полностью понятна и является предметом широких дискуссий. С практической точки зрения они интересны как материалы, проявляющие колоссальное магнитосопротивление (КМС). Кроме того, они являются перспективными для использования в качестве записывающих и считывающих устройств магнитной записи, высокочувствительных датчиков магнитного поля, тока, температуры и давления [3,4].

Важную роль в физике манганитов играют неоднородные состояния, проявляющиеся в виде зарядового упорядочения катионов Mn^{3+} – Mn^{4+} , струк-

турных и магнитных поляронов, фазового расслоения. По данным нейтронографии, фазовое расслоение в манганитах имеет место как в микроскопическом (10–20 Å), так и в мезоскопическом (порядка 1000 Å) масштабах. Явление КМС в манганитах связывают с их магнитно-неоднородным состоянием [5–7].

Манганиты с половинным замещением демонстрируют спиновое, зарядовое и орбитальное упорядочение. Это упорядочение может быть подавлено магнитным полем как результат перехода из антиферромагнитного полупроводникового в ферромагнитное металлическое состояние [8,9].

В работе проведены исследования структурных, магнитных и транспортных свойств монокристаллов состава $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в широкой (6–400 К) области температур, квазистатическом магнитном поле до 9 Т, импульсном магнитном поле до 14 Т. Изучены процессы релаксации намагниченности и сопротивления после воздействия магнитного поля 9 Т.

Цель работы – выяснение природы гистерезисного характера поведения полевых зависимостей сопротивления и намагниченности при низких (≈ 10 К) температурах и в магнитных полях до 9 Т, установление причины существования высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля.

2. Методика получения и исследования образцов

Монокристаллические образцы состава $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом [10]. Параметры кристаллической решетки монокристалла и направления кристаллографических осей определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ($\text{Ni } K_\alpha$ -излучение) по положению линий (600), (060), (008). Постоянные решетки составили: $a = 5.4780$ Å, $b = 5.4308$ Å, $c = 7.6116$ Å.

Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности и удельного сопротивления и исследование процесса их релаксации выполняли на установке PPMS 6000 в квазистатическом магнитном поле. В импульсном магнитном поле были исследованы зависимости $M(H)$ в интервале температур 18–200 К с помощью индукционной методики. При этом в каждом цикле измерений на образец воздействовали двухполярным импульсом магнитного поля общей длительностью 1.5 ms. Образец с микросолеоидом и измерительными катушками находился внутри контейнера высокого давления, заполненного газообразным гелием. Для понижения температуры образца от 300 до 18 К сосуд высокого давления помещали в выносную ячейку гелиевого детандера [11].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллы состава $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при охлаждении от комнатной температуры испытывают следующие преобразования: парамагнитный изолятор (PM/I)–ферромагнитный металл (FM/M) (255 К), ферромагнит-

ный металл (FM/M) (255–150 K)–антиферромагнитный изолятор (AFM/I) (< 150 K) [9].

На рис. 1 и 2 приведены полевые зависимости намагниченности M и удельного сопротивления ρ при температуре 10 K в квазистатическом поле (рис. 1 и 2, кривые 1–3) и при температуре 18 K в импульсном поле (рис. 1, кривые 5–7). Кривые намагничивания в квазистатическом поле демонстрируют сосуществование FM- и AFM-фаз. Каждый раз после установления равновесного состояния образца, соответствующего AFM/I-фазе, начальные участки кривых $M(H)$ идут по одной и той же кривой 4 и в низких полях соответствуют намагничиванию существующей FM-фазы, а гистерезисные участки $M(H)$ в высоких полях соответствуют перемагничиванию фаз AFM/I–FM/M. Отметим, что переход AFM/I–FM/M происходит плавно, начиная с 3–6 Т. При этом перемагничивание до 3 Т носит практически безгистерезисный характер.

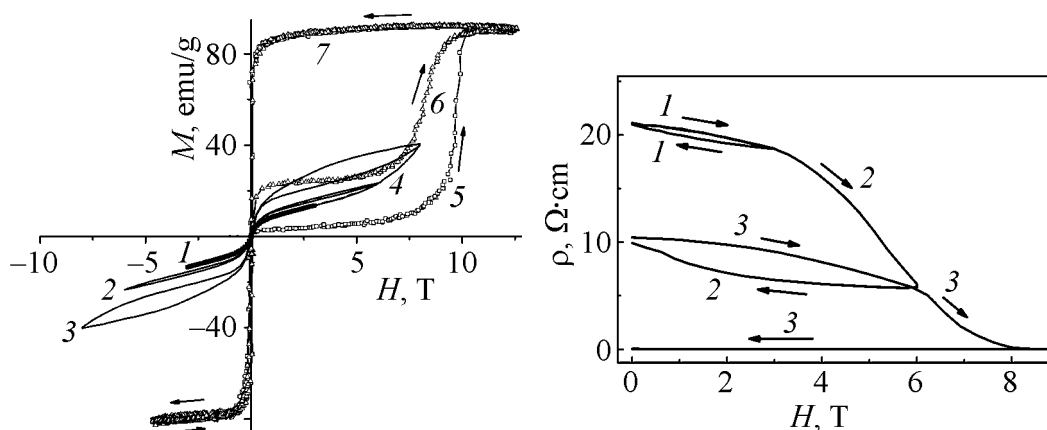


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности M монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при температуре 10 K в квазистатическом поле (кривые 1–4) и при температуре 18 K в импульсном поле (кривые 5–7). Стрелками показаны направления изменения магнитного поля. Кривые 1, 2, 3 соответствуют последовательному намагничиванию и размагничиванию образца в квазистатическом поле до 3, 6, 8(9) Т

Рис. 2. Полевые зависимости удельного сопротивления ρ монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при температуре 10 K в квазистатическом поле. Обозначения, как на рис. 1

Перемагничивание в импульсном и квазистатическом полях заметно отличается. Для образца, находящегося изначально в равновесном состоянии, намагничивание начинается по кривой 5, а переход AFM/I–FM/M происходит резко при величине импульсного поля порядка 10 Т. Размагничивание и перемагничивание в отрицательном поле идет по кривой 7, пока поле не обратится в нуль. Повторное перемагничивание через 3–5 min после окончания первого цикла начинается по кривой 6. При этом переход AFM/I–FM/M наблюдается при величине импульсного поля порядка 8 Т. Далее перемагничивание снова идет по кривой 7.

Полевые зависимости удельного сопротивления ρ (рис. 2) в квазистатическом поле также проявляют гистерезисный характер, демонстрируют резкое уменьшение сопротивления в магнитном поле 9 Т и сохранение этого высокопроводящего состояния после снятия магнитного поля. Отметим, что при намагничивании до 3 Т зависимость $\rho(H)$ имеет очень слабый гистерезис и обратима (кривая 1–1). В то же время после намагничивания до 6 Т сопротивление образца заметно уменьшилось и после сброса поля не вернулось к исходному значению (кривая 2–2). Последовавший вскоре очередной цикл намагничивания до 9 Т начался от этого нового значения сопротивления, дал еще больший гистерезис и привел к упомянутому высокопроводящему состоянию (кривая 3–3). Наблюдаемое изменение удельного сопротивления на несколько порядков при воздействии магнитного поля также является специфическим КМС, аналогичным тому, которое наблюдается в районе T_C , но гораздо большей величины и происходит из-за разрушения зарядового упорядочения и магнитного фазового перехода AFM/I–FM/M. При сопоставлении зависимостей $M(H)$ и $\rho(H)$ обнаруживается противоречие: кривые намагниченности «замкнуты», и образец в нулевом поле размагничен, а кривые удельного сопротивления «разомкнуты» (кроме цикла 1–1), и при увеличении магнитного поля до 9 Т, а затем при его снижении до 0 низкоомное состояние сохраняется.

На рис. 3 и 4 соответственно приведены кривые температурного изменения намагниченности M и удельного сопротивления ρ после воздействия магнитного поля 8(9) Т. Нагрев образца осуществляли со скоростью ~ 1 К/мин. При этом кривую $\rho(T)$ снимали сразу после сброса поля, а кривые $M(T)$ – сразу после сброса поля (рис. 3, кривая 2) и через 24 h (рис. 3, кривая 1). Из рис. 3 видно, что кривая 1 демонстрирует поведение, которое соответствует наличию в данном кристалле упомянутых выше фаз. При температуре ниже 10 К наблюдается «ступенька», обусловленная возникновением спонтанного магнетизма подрешетки ионов Nd. Ее магнитный момент, очевидно, направлен против магнитного момента остаточной FM-фазы, которая сосуществует в данном кристалле совместно с основной AFM-фазой до 150 К. В то же время зависимости $M(T)$ (рис. 3, кривая 2) и $\rho(T)$ (рис. 4) в области низких температур демонстрируют восстановление M и ρ к равновесным величинам, характерным для AFM-состояния. Постоянные времени релаксации на участках, описываемых экспонентами $M = M_0 + M_1 e^{-t/\tau}$ и $\rho = A_1 e^{t/\tau}$, составили $\tau \approx 9.7$ min и $\tau \approx 7$ min соответственно для намагниченности и удельного сопротивления (см. вставки на рис. 3 и 4).

По данным нейтронографических и магнитных исследований, в манганите $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T < 150$ К сосуществуют три фазы: антиферромагнитные AFM CE-типа ($\approx 60\%$), AFM A-типа ($\approx 20\%$) и ферромагнитная FM ($\approx 20\%$) с объемом элементарной ячейки $V_{\text{CE}} = 159.1 \text{ \AA}^3$ (моноклинная симметрия), $V_{\text{A}} = 158.65 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{FM}} = 159.4 \text{ \AA}^3$ (орторомбическая симметрия) [12]. В то же время при $T > 150$ К основной ($> 80\%$) является FM-фаза с соответствующим наибольшим объемом элементарной ячейки.

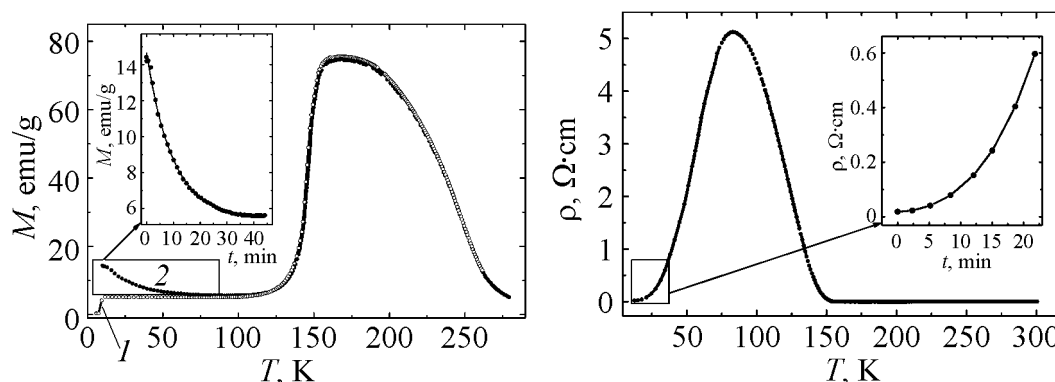


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (измерены в поле 0.5 Т): 1 – через 24 h после сброса поля 8 Т; 2 – сразу после сброса поля от 8 до 0.5 Т. На вставке – кривая релаксации начального участка зависимости $M(T)$, выделенного прямоугольником

Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. На вставке – кривая релаксации начального участка зависимости $\rho(T)$, выделенного прямоугольником

Проведенные нами исследования показали, что при температурах порядка 10 К под воздействием магнитного поля переход AFM/I–FM/M происходит в результате перестройки кристаллической решетки монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ за счет магнитострикции. Ясно, что такая перестройка при температурах ~ 10 К не может происходить быстро. Однако в квазистатическом магнитном поле скорость его изменения, по-видимому, сравнима со скоростью трансформации решетки, и переход AFM/I–FM/M происходит плавно, что уже отмечалось при описании рис. 1.

В то же время, несомненно, в импульсном поле скорость изменения поля значительно превышает скорость преобразования решетки, и поэтому переход AFM/I–FM/M происходит, только когда величина поля достигнет уровня, при котором возможно существование лишь фазы FM/M, что подтверждается резкостью перехода (рис. 1, кривая 5). При уменьшении поля образец, какое-то время сохраняя свое новое FM/M-состояние, проявляет высокое значение FM-момента и при смене знака поля проходит через размагниченное состояние из-за образования доменной структуры. Далее, переходя в отрицательное поле, образец ведет себя как чисто ферромагнитный, проявляя то же высокое значение магнитного момента. Причем особенно это очевидно для эксперимента в импульсном поле (рис. 1, кривая 7). В квазистатическом же поле наблюдается гистерезис, связанный с тем, что образец успевает частично релаксировать к равновесному состоянию и поэтому при повторном намагничивании в положительном или отрицательном поле обнаруживает более низкое значение M . Величина гистерезиса пропорциональна величине поля, до которого намагничивается образец, что, очевидно, обусловлено тем, что с увеличением поля все большая часть фазы AFM/I переходит в состояние FM/M. Поле менее 3 Т не способно реализовать переход

AFM/I – FM/M. В этом случае намагничивается лишь остаточная FM-фаза, что происходит практически безгистерезисным путем (рис. 1, кривая 1).

Свидетельством метастабильности FM/M-состояния может служить результат, представленный на рис. 1, кривая 6. Как уже отмечалось, эта кривая получена в новом цикле импульсного перемангничивания через 3–5 min после окончания предыдущего цикла. Очевидно, за это время образец успел частично релаксировать к фазе AFM/I, однако часть образца сохранила фазу FM/M с более низким значением магнитного момента, до которого образец и намагнитился при повторном перемангничивании, а в дальнейшем полный переход AFM/I–FM/M происходит при меньшем значении импульсного поля (см. резкий переход на кривой 6), чем в случае, когда исходное состояние было равновесным при данной температуре.

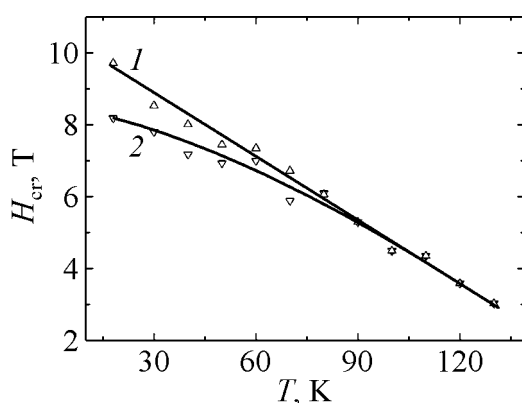


Рис. 5. Температурные зависимости критического импульсного поля H_{cr} фазового перехода AFM/I–FM/M монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$: 1 – первый цикл перемангничивания (образец в равновесном состоянии); 2 – второй цикл перемангничивания через 3–5 min после первого

цикла. Как видно из рис. 5, при увеличении температуры от 18 до 130 K величина H_{cr} уменьшается в 3 раза. В то же время из рисунка видно, что кривые 1 и 2 сходятся при температуре ~ 100 K. Этот факт может свидетельствовать только об одном: при температуре ~ 100 K времени 3–5 min между циклами импульсного перемангничивания достаточно, чтобы кристаллическая решетка образца испытала полную релаксацию и перешла в равновесное состояние. Напомним, что при 10 K постоянная времени релаксации составляет до 10 min, и, следовательно, для полной релаксации могут потребоваться часы.

Таким образом, при температуре ~ 10 K и намагничивании в поле 9 T AFM-фазы SE- и A-типа испытывают переход в FM «металлическую» фазу. При этом за счет магнитострикции происходит и структурный переход с увеличением объема элементарной ячейки (учтем, что объемная магнитост-

Следует отметить, что с повышением температуры переход AFM/I–FM/M наблюдается при все более низком значении импульсного поля. На рис. 5 приведены температурные зависимости критических полей H_{cr} данного перехода, которые определены по максимуму производной dM/dH от зависимостей $M(H)$, аналогичных такой же зависимости, приведенной на рис. 1 для температуры 18 K. При этом кривая 1 на рис. 5 получена в первом цикле перемангничивания, когда исходно при каждой температуре образец находился в равновесном состоянии, а кривая 2 – при повторном перемангничивании через 3–5 min после окончания первого

рикция для кристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при 10 К в 6 раз больше, чем при 150 К [13]). Поэтому после снятия намагничивающего поля 9 Т возникающая в FM-фазе доменная структура приводит образец к размагниченному состоянию ($M = 0$), а релаксация увеличенной («разбухшей») решетки происходит медленно и примерно соответствует релаксации сопротивления при данной температуре.

Эксперименты по туннельной спектроскопии на $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ показывают, что щель в плотности состояний при температуре зарядового упорядочения составляет $\sim 300 \text{ meV}$. Эта щель намного больше, чем энергия зарядового упорядочения ($\approx 12 \text{ meV}$) и магнитного поля 6 Т ($\approx 1.2 \text{ meV}$) [13,14]. Поэтому непонятно, как при такой энергетической шкале поле в несколько тесла может разрушить зарядово-упорядоченное состояние. По-видимому, существование многофазности, как магнитной (наличие зародышей FM-фазы в недрах AFM-фазы), так и структурной (существование фаз с различным объемом элементарной ячейки), а также индуцирование магнитным полем за счет магнитоэлектрической структурной перестройки с резким увеличением объема элементарной ячейки позволяют осуществить переход $\text{AFM} \rightarrow \text{FM}$. После снятия магнитного поля происходит медленная релаксация кристаллической структуры к равновесной, характерной для AFM-фазы. При этом существующая в районе 10 К в течение многих минут неравновесная FM-фаза и дает высокопроводящее состояние образца.

4. Выводы

При намагничивании монокристалла $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в квазистатическом поле до 9 Т и импульсном поле до 14 Т в диапазоне температур 6–140 К AFM-фазы CE- и A-типа (с высоким удельным сопротивлением) испытывают переход в FM «металлическую» фазу (с низким удельным сопротивлением). Критическое поле перехода при импульсном намагничивании уменьшается в 3 раза с ростом температуры от 18 до 130 К.

Описанный эффект обусловлен индуцированным магнитным полем (за счет магнитоэлектрической структурной перестройки), структурным переходом с разрушением орбитального и зарядового упорядочения и увеличением объема элементарной ячейки, характерным для FM-фазы. После снятия намагничивающего поля 9 Т при температуре 10 К магнитный момент M и удельное сопротивление ρ испытывают релаксацию к равновесным значениям, характерным для AFM-фазы с постоянными времени 9.7 и 7 min соответственно. При температурах 100–140 К полное время релаксации не превышает 5 min.

Гистерезисный характер поведения зависимостей $M(H)$ и $\rho(H)$ при низких температурах соответствует перемагничиванию фаз $\text{AFM/I} \rightarrow \text{FM/M}$ и обусловлен медленной релаксацией увеличенной (большого объема) кристаллической решетки, соответствующей FM-фазе, к равновесной AFM-решетке меньшего объема.

Наличие высокопроводящего состояния образца после снятия магнитного поля обусловлено существующей при температурах ~ 10 К в течение многих минут неравновесной FM-фазой.

1. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
2. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
3. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
4. E.L. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser, M. Zanini, Z. Zhou, E.M. Logotheris, Sensors and Actuators **B69**, 171 (2000).
5. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
6. M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, and S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
7. J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. Del Moral, and Z. Arnold, Nature **386**, 256 (1997).
8. H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
9. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi, Phys. Rev. **B60**, 9506 (1999).
10. A.M. Balbashov, S.G. Karasbashev, Ya.M. Mukovskii, S.A. Zverkov, J. Cryst. Growth **167**, 365 (1996).
11. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрус, ПТЭ № 5, 208 (1989).
12. C. Ritter, R. Mahendiran, M.R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau, and C.N.R. Rao, Phys. Rev. **B61**, R9229 (2000).
13. R. Mahendiran, M.R. Ibarra, A. Maignan, F. Millang, A.A. Luraj, R. Mahesh, B. Raveau, and C.N.R. Rao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2191 (1999).
14. A. Bisvas, A.K. Raychaudhuri, A. Arulraj, C.N.R. Rao, Appl. Phys. **66**, S1213 (1998).

В.Т. Довгий, А.І. Лінник, В.І. Каменєв, В.Ю. Таренков, С.Л. Сидоров, Б.М. Тодрус,
В.І. Михайлов, Н.В. Давидейко, Т.А. Лінник

ОСОБЛИВОСТІ МАГНІТНИХ, ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МАГНІТНО-НЕОДНОРІДНИЙ СТАН МОНОКРИСТАЛА $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Досліджено гістерезисні особливості поведінки намагніченості та опору при перемагнічуванні в квазістатичному (до 9 Т) й імпульсному (до 14 Т) магнітних полях. Вивчено також процеси релаксації намагніченості й опору після дії магнітного поля 9 Т. Для низьких температур запропоновано механізм перемагнічування фаз антиферромагнітної ізолюючої–ферромагнітної металевої (AFM/I–FM/M) та існування високопровідного стану зразка після зняття поля, що намагнічує. Механізм пов'язаний з повільною релаксацією нерівноваженої ґратки, що відповідає FM-фазі (більшого об'єму), до рівноваженої AFM-ґратки (меншого об'єму).

Ключові слова: манганіти, намагніченість, питомий опір, магнітна неоднорідність, фазові переходи, упорядкування, релаксація

V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.I. Kamenev, V.Yu. Tarenkov, S.L. Sidorov, B.M. Todris, V.I. Mikhaylov, N.V. Davydeiko, T.A. Linnik

PECULIARITIES OF MAGNETIC, ELECTRICAL PROPERTIES AND MAGNETIC INHOMOGENEOUS STATE OF SINGLE CRYSTAL $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

The hysteresis features of magnetization and resistance are investigated at remagnetizing in quasistatic (up to 9 T) and pulse (up to 14 T) magnetic field. The relaxation processes of magnetization and resistance after influence of magnetic-field of 9 T are studied too. At low temperatures, the mechanism of remagnetizing of phases (antiferromagnetic insulating phase – ferromagnetic metallic phase: AFM/I–FM/M) and the existence of the high-conducting state of the sample after removing of the magnetizing field is offered. The mechanism is related to slow relaxation of the nonequilibrium lattice corresponding to the FM-phase (greater volume) to the equilibrium AFM-lattice (smaller volume).

Keywords: manganites, magnetization, specific resistance, magnetic inhomogeneity, phase transition, ordering, relaxation

Fig. 1. Field dependences of the single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ magnetization M at the temperature of 10 K in quasistatic field (curves 1–4) and at the temperature of 18 K in pulse field (curves 5–7). Arrows show the directions of changes of the magnetic field. Curves 1, 2, 3 correspond to succeeding magnetization and demagnetization in the quasistatic field up to 3, 6, 8 (9) T

Fig. 2. Field dependences of the single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ specific resistance ρ in the quasistatic field at the temperature of 10 K. Arrows show the directions of changes of the magnetic field

Fig. 3. Temperature dependences of the single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ magnetization M (measured at the field of 0.5 T): 1 – 24 h after removing the field of 8 T; 2 – just after removing the field of 8 T down to 0.5 T. The insert shows the relaxation curve of initial section of dependence $M(T)$ marked by the rectangle

Fig. 4. Temperature dependence of the single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ specific resistance ρ . The insert shows the relaxation curve of initial section of dependence $\rho(T)$ marked by the rectangle

Fig. 5. Temperature dependences of the single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ critical pulse field H_{cr} of the phase transition AFM/I–FM/M: 1 – the first cycle of remagnetizing (the equilibrium state of the sample); 2 – the second cycle of remagnetizing in 3–5 min after the first cycle

PACS: 72.10.Di, 72.15.Gd, 62.50.-p, 73.61.-r

Ф.Н. Буханько

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$)-МАНГАНИТАХ

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

Статья поступила в редакцию 9 июля 2012 года

Методами дифракции рентгеновских лучей и измерений температурных и полевых зависимостей d_c -намагниченности исследованы структурные и магнитные фазовые превращения в системе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$, $0 \leq y \leq 1$). По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что при 300 К кристаллическая структура с ростом y изменяется от ромбоэдрической к псевдокубической с последующим переходом в орторомбическую фазу с ян-теллеровскими (ЯТ) искажениями кристаллической решетки. Низкотемпературные магнитные фазовые превращения хорошо коррелируют со структурными фазовыми переходами при 300 К, что свидетельствует о тесной связи электронной и магнитной подсистем $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганитов с кристаллической решеткой. Впервые экспериментально исследовано влияние нестинга поверхности Ферми на магнитные и структурные свойства манганитов.

Ключевые слова: самодопированные манганиты, фазовые превращения, ян-теллеровские искажения решетки, скошенное состояние спинов марганца, нестинг поверхности Ферми

1. Введение

Хорошо известно, что конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями в допированных манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при достаточно низких температурах может привести к однородному ферромагнитному (ФМ), антиферромагнитному (АФМ), скошенному ФМ/АФМ упорядочениям спинов ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ или к образованию неоднородного (смешанного) состояния типа спин-кластерного стекла. Какое из этих магнитных состояний реализуется в каждом конкретном случае, зависит от уровня допирования образцов x , величины отношения длин связей $\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{A}-\text{O}$, от угла ϑ между связями в трехмерной сетке кислородных октаэдров MnO_6 , а также от степени беспорядка в исследуемых образцах. В ряде работ было установлено, что замещение ионов La^{3+} на трехвалентные редкоземельные ионы с меньшим ионным

радиусом приводит к так называемому GdFeO_3 -вращению MnO_6 -кислородных октаэдров, которое индуцирует уменьшение угла ϑ между Mn-O-Mn -связями и изменение длины Mn-O -связей [1–13]. Это сопровождается понижением температуры Кюри T_c исходных ферромагнитных образцов, уменьшением намагниченности при температурах ниже T_c , ухудшением транспортных свойств, а также сильным увеличением магнетосопротивления вблизи T_c [1–3]. Предполагается, что понижение T_c и рост электросопротивления происходят вследствие сужения ширины зоны e_g носителей заряда, вызванного уменьшением угла ϑ . Изменение угла между Mn-O-Mn -связями влияет не только на интеграл прыжков электронов t_{σ}^{DE} между $e_g(\text{Mn})$ – $2p_{\sigma}(\text{O})$ – $e_g(\text{Mn})$ -орбиталями, ответственный за двойной ФМ-обмен между спинами марганца, но также на суперобменный прыжковый интеграл t_{π}^{AFM} , определяющий АФМ-обмен, через dp -гибридизацию $t_{2g}(\text{Mn})$ – $2p_{\pi}(\text{O})$ – $t_{2g}(\text{Mn})$ -орбиталей. Таким образом, можно ожидать усиления конкуренции между ФМ- и АФМ-обменными взаимодействиями, индуцированного изовалентным замещением La^{3+} редкоземельными ионами с меньшим радиусом, которое сопровождается снижением температуры Кюри, ухудшением транспортных свойств с последующим фазовым переходом в диэлектрическое АФМ (спин-стекольное) состояние из исходной металлической ФМ-фазы.

Исследование магнитных и транспортных свойств ФМ-поликристаллов $\text{La}_{0.7-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с фиксированной концентрацией носителей заряда (дырок) $n_h \approx 0.3$ [1] позволило установить прямую связь между критической температурой T_c и средним ионным радиусом La позиции $\langle r_A \rangle$, который линейно уменьшался при изовалентном замещении La^{3+} ($r_{\text{La}} \approx 1.216 \text{ \AA}$) ионами Pr^{3+} ($r_{\text{Pr}} \approx 1.179 \text{ \AA}$). При уменьшении $\langle r_A \rangle$ происходят понижение T_c , вызванное ослаблением ФМ-взаимодействия между магнитными моментами Mn, и рост магнетосопротивления вблизи T_c . Магнитный переход сохраняется резким и имеет характерный признак фазового перехода первого рода – температурный гистерезис. Предполагается, что при изменении $\langle r_A \rangle$ происходит уменьшение угла ϑ между Mn-O-Mn -связями, что приводит к сокращению матричного элемента t_{ij} , описывающего прыжки электронов между позициями Mn, и, соответственно, величины ФМ-обмена. Этот неожиданный результат свидетельствует о том, что вероятность прыжков электронов между i - и j -позициями ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} понижается в процессе замещения La на Pr, несмотря на то, что при этом происходит сближение ионов Mn. Подтверждением такого вывода является монотонное уменьшение проводимости в высокотемпературной фазе и снижение T_c с ростом концентрации празеодима y . Из полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, снятых при температуре $T = 5 \text{ K}$, следует, что при $y = 0$ образцы ферромагнитны с магнитным моментом при насыщении намагниченности, близким к $4.3 \mu_B/\text{Mn}$.

Однако при уменьшении $\langle r_A \rangle$ постепенно снижается намагниченность; при этом насыщение кривых $M(H)$ при 5 К не происходит вплоть до полей 5.5 Т. Эти явления были объяснены авторами [1] как постепенное скашивание магнитных моментов Mn при уменьшении $\langle r_A \rangle$. При $y = 0.7$ найдено обратимое скашивание магнитных моментов Mn в полях выше, чем 3 Т.

Аналогичные результаты были получены при детальном исследовании магнитных, транспортных и структурных свойств серии образцов $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с фиксированной концентрацией носителей заряда $n_h \approx 0.3$ [4–12]. Было найдено, что в низкотемпературной фазе при $y = 0$ образцы ферромагнитны с моментом насыщения, близким к ожидаемому $\sim 4.3 \mu_B/\text{Mn}$; при этом температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ при $T < T_c$ соответствует металлу [4,5]. Обнаружено, что при уменьшении $\langle r_A \rangle$ происходит монотонное уменьшение намагниченности и отсутствует насыщение в сильных магнитных полях. Авторы [6–8] объяснили это явление как постепенное скашивание коллинеарной ФМ-структуры спинов Mn при уменьшении $\langle r_A \rangle$ с последующим переходом образцов в скошенное АФМ-состояние при $y = 1$ со свойствами изолятора. Граница фазового перехода металл–диэлектрик (М–Д) лежит вокруг Рг концентрации $y = 0.8$. Магнитная структура образцов с индексом $y = 0.75$ была исследована в [9] методом дифракции нейтронов. Изменения интенсивностей рефлексов, соответствующих локальному упорядочению зарядов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и АФМ-упорядочению спинов ионов марганца при понижении температуры образцов, были интерпретированы как фазовое разделение образцов на АФМ-диэлектрические и ФМ-металлические фазы при достаточно низких температурах, хотя прямых доказательств неоднородности образцов не было получено. Прямые доказательства существования субмикронных диэлектрических доменов с зарядовым упорядочением и металлических доменов с ФМ-упорядочением были найдены в серии образцов $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$ с использованием метода электронной спектроскопии [10,11].

В работе [12] было проведено систематическое изучение магнитных и структурных свойств серии образцов $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0.6 \leq y \leq 1.0$) в широком диапазоне значений $\langle r_A \rangle$ методом дифракции нейтронов, причем особое внимание уделялось вопросу однородности магнитного состояния вблизи фазового перехода М–Д. Фазовая диаграмма $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеет пограничный район концентраций $0.6 \leq y \leq 0.8$, разделяющий однородное скошенное ФМ-металлическое состояние от скошенного АФМ-диэлектрического состояния. В этом интервале значений y низкотемпературное магнитное состояние макроскопически ($> 10^3 \text{ \AA}$) разделено на ФМ- и АФМ-фазы. ФМ-фаза имеет небольшую неколлинеарность преимущественно благодаря взаимодействию с АФМ-фазой. Макроскопические кластеры могут возникать в образце вследствие беспорядка амплитуды прыжков носителей, тесно связанного с сильной дисперсией радиуса A -катиона вблизи

перехода М–Д при критической концентрации празеодима $y = 0.7$. Для концентраций $y \geq 0.9$ в образцах реализуется однородное магнитное состояние со скошенной АФМ-структурой системы спинов марганца. При концентрационном фазовом переходе к однородному скошенному АФМ-состоянию полный магнитный момент Mn испытывает падение от значения $\mu_{Mn} = 3.4\mu_B$ к величине $\mu_{Mn} = 2.5\mu_B$.

Таким образом, наиболее важным параметром, определяющим температуру Кюри фазового перехода в ФМ-состояние в $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$ -соединениях при фиксированной концентрации носителей n_h , является интеграл прыжков носителей заряда $t \equiv t_{ij} \equiv t_{\sigma}^{DE}$, который сильно падает при уменьшении среднего радиуса $\langle r_A \rangle$. При обсуждении причины этой зависимости на микроскопическом уровне удобно использовать «фактор толерантности» $f_{tol} = (d_{A-O})/\sqrt{2}(d_{Mn-O})$. Этот параметр характеризует величину несоответствия радиусов ионов замещения и La^{3+} . При полном соответствии ионных радиусов ($f_{tol} = 1$) угол ϑ между Mn–O–Mn-связями должен равняться 180° . При $f_{tol} < 1$ происходит сжатие кристаллической решетки и $GdFeO_3$ -вращение кислородных октаэдров, что приводит к уменьшению ϑ . Таким образом, снижение вероятности прыжков электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} тесно связано с изменениями среднего ионного радиуса $\langle r_A \rangle$ и является следствием уменьшения угла ϑ между Mn–O–Mn-связями в трехмерной сетке MnO_6 -кислородных октаэдров.

Комплексное исследование различных физических свойств системы $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ позволило установить наличие критического значения фактора толерантности $f_{tol} \approx 0.92$, ниже которого система становится неустойчивой и очень чувствительна к внешним воздействиям [13], что согласуется с результатами более ранней работы [2]. Образцы с $x < 0.15$ ($f_{tol} < 0.92$) имеют орторомбическую симметрию кристаллической решетки и проявляют переход первого рода в ФМ-состояние с аномалией объема и магнитной энтропии вблизи T_c , высокую чувствительность к внешним магнитным полям и большое магнетосопротивление вблизи T_c . В то же время образцы с фактором толерантности $f_{tol} > 0.92$ с ромбоэдрической симметрией решетки такими интересными свойствами не обладают. По мнению авторов [13], в допированных манганитах при $f_{tol} \approx 0.92$ существует четкая граница, отделяющая образцы с «чистым» двойным обменом ($f_{tol} > 0.92$) от образцов, в которых необходимо учитывать сильное взаимодействие электронной подсистемы с кристаллической решеткой ($f_{tol} < 0.92$).

Аналогичные изменения структурных и магнитных свойств системы $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) исследовались нами ранее методами рентгеноструктурного анализа, дифракции нейтронов, dc -намагниченности и ac -магнитной восприимчивости. Было установлено, что во всем интервале значений концентрации вводимой примеси Pr в образцах отсутствуют признаки

состояний типа спинового (спин-кластерного) стекла или разделения фаз [14–16]. Основным магнитным состоянием системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ является скошенное состояние спинов Mn *A*-типа, свойства которого и угол скашивания существенно зависят от концентрации Pr. В данной работе более детально исследовано влияние двух типов искажений перовскитоподобной кристаллической решетки на структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в самодопированных образцах керамики $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) с уровнем самодопирования $\delta \approx 0.1$, что соответствует концентрации свободных дырок в образцах $n_h \approx 0.2$, значительно меньшей, чем в серии $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -допированных манганитов, исследованных в работах [4–13]. Согласно многочисленным измерениям транспортных и магнитных свойств в системах $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$ образцы с такой концентрацией дырок находятся в непосредственной близости от концентрационного фазового перехода М–Д из металлического ферромагнитного состояния с температурой $T_c \propto xt$ в скошенное диэлектрическое АФМ-состояние. Изовалентное замещение ионов La^{3+} на редкоземельные ионы Pr^{3+} сохраняет концентрацию дырок постоянной, но существенно ухудшает их транспортные свойства и соответственно двойной ферромагнитный обмен, что сопровождается падением T_c , близким к линейному, с ростом y .

Как показано в настоящей работе, замещение лантана на празеодим приводит к нескольким структурным, электронным и магнитным фазовым превращениям, которые объясняются в рамках общепринятых моделей фазовых переходов в допированных манганитах. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, измерений намагниченности и *ac*-магнитной восприимчивости в широком интервале температур [14–16] признаки разделения фаз или существования макроскопических кластеров с зарядовым/орбитальным упорядочением в системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ отсутствуют. Однако наличие необычных сингулярностей в виде пиков и изгибов концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств в псевдокубической O^* -фазе четко указывает на существование хорошо известного в манганитах нестинга поверхности Ферми в исследованных образцах. В данной работе впервые исследовано влияние нестинга поверхности Ферми на концентрационные зависимости различных физических свойств системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в интервале температур 4.2–300 К. Предполагается, что обнаруженные особенности этих зависимостей соответствуют резким изменениям плотности состояний и дисперсии дырок вблизи E_F при нестинге, вызванном изменениями кинетической энергии и импульса дырок при замещении La на Pr. Форма и температурная зависимость этих сингулярностей хорошо согласуются с особенностями спектральной плотности и дисперсии дырок вблизи E_F , связанными с нестингом поверхности Ферми, которые ранее были исследованы в подобных манганитах методом фотоэмиссии электронов с высоким угловым разрешением (ARPES).

2. Методика эксперимента

Серия из 11 образцов манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$, $\delta \approx 0.1$) с интервалом по y , равным 0.1, была получена из высокочистых окислов лантана, празеодима и электролитического марганца, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтезированный порошок прессовали под давлением 10 kbar в диски диаметром 6 mm, толщиной 1.2 mm и спекали на воздухе при температуре 1170°C в течение 20 h с последующим снижением температуры со скоростью 70 grad/h. Полученные таблетки представляли собой однофазную по рентгеновским данным керамику. Рентгенографические исследования проводили при 300 K на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении $\text{Ni } K_{\alpha 1+\alpha 2}$. Симметрию и параметры кристаллической решетки определяли по положению и характеру расщепления рефлексов псевдокубической решетки перовскита. Измерения температурных $M(T)$ и полевых $M(H)$ зависимостей намагниченности образцов производили на вибрационном магнитометре PAR4500 в интервале температур 4.2–250 K в диапазоне постоянных магнитных полей 0.05–15 kOe. Критическую температуру Кюри перехода образцов в ФМ-состояние T_c определяли по точке перегиба кривых $M(T)$. Температурные зависимости $M(T)$ были получены во внешнем поле $H = 50$ Oe при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 K в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим).

3. Структурные фазовые превращения в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

Влияние искажений кристаллической решетки на структурные, электронные и магнитные свойства допированных манганитов

Было установлено, что при 300 K кристаллическая структура системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ изменяется с ростом y от ромбоэдрической $R3c$ -фазы R ($0 \leq y < 0.1$) с постоянной решетки $a_R = 5.482$ Å и углом $\alpha = 60.54^\circ$ ($a_H = 5.531$ Å, $c_H/\sqrt{6} = 5.470$ Å) для $y = 0$ к орторомбической (псевдокубической) $Pbnm$ -фазе O^* для $0.1 \leq y \leq 0.7$ с параметрами решетки $c/\sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, где a^* – усредненный параметр псевдокубической фазы (рис. 1). $R3c$ – $Pbnm$ структурный фазовый переход и его влияние на магнитные и электронные свойства $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ -манганитов был исследован ранее в [13]. Было найдено, что этот переход осуществляется вблизи критического значения фактора толерантности $f_{\text{tol}} \approx 0.92$, которому соответствует критическая величина среднего ионного радиуса A -катиона $\langle r_A \rangle_c \approx 1.21$ Å. Электронные и магнитные свойства образцов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ с $f_{\text{tol}} < 0.92$ оказались очень чувствительны к изменениям структуры, тогда как образцы с $f_{\text{tol}} > 0.92$ такой чувствительностью не обладали. Как видно из рис. 1, переход из ромбоэдрической фазы $R3c$ в орторомбическую $Pbnm$ -фазу при 300 K в исследованной в данной работе системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ происходит вблизи критического значения $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$ Å ($y_{c1} \approx 0.1$), что хорошо согласуется с результатами работ

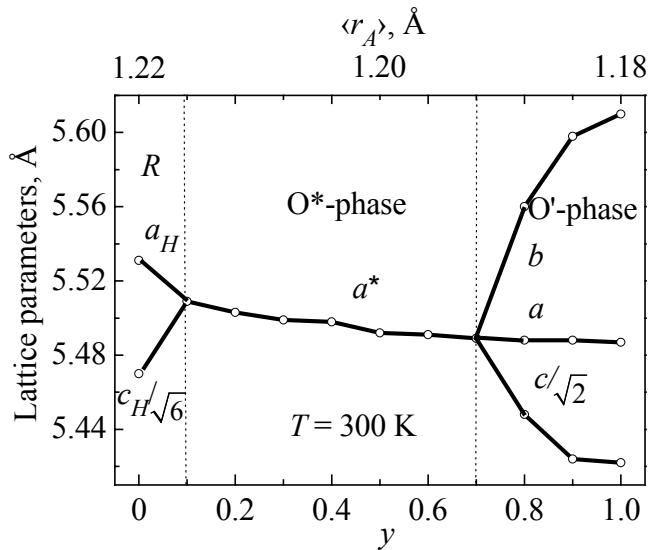


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 300$ К

[2,13]. Поэтому можно ожидать в образцах с $y > 0.1$ сильное влияние искажений кристаллической решетки на электронные и магнитные свойства системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Объяснение $R3c$ – $Pbnm$ -изменения симметрии кристаллической решетки состоит в том, что высокая симметрия MnO_6 -кислородных октаэдров в ромбоэдрической $R3c$ -фазе с одинаковой длиной Mn – O -связей препятствует развитию коллективных ЯТ-мод кристаллической решетки, имеющих тетрагональную или орторомбическую симметрию, которые характерны для решетки с $Pbnm$ -симметрией. Ромбоэдрическая симметрия не расщепляет e_g -орбитальное вырождение, поэтому в R -фазе могут существовать только локальные ЯТ-искажения кристаллической решетки (локальные ЯТ-моды). Согласно рис. 1–4 структурный фазовый переход $R3c$ – O^* вблизи $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$ Å также не приводит к появлению коллективных статических ЯТ-искажений, что свидетельствует о слабом взаимодействии между существующими ЯТ-локальными модами.

При дальнейшем росте y при критической концентрации $\text{Pr } y_{c2} \approx 0.7$ ($\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$ Å) происходит резкий переход в орторомбическую фазу $\text{O}' = (c/\sqrt{2} < a < b)$ со статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки. С ростом y в интервале концентраций $0.7 \leq y \leq 1.0$ происходит рост статического ЯТ-искажения решетки, который сопровождается монотонным увеличением параметра b до значения 5.61 Å при $y = 1$ и соответственно уменьшением параметра $c/\sqrt{2}$ до 5.422 Å. В то же время параметр a согласно рис. 1 слабо меняется с ростом y . Таким образом, в O' -фазе по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$ кристаллическая решетка непрерывно растягивается вдоль **b**-оси и соответственно сжимается вдоль **c**-оси вследствие статического ЯТ-искажения решетки. Представляет интерес тот факт, что в стехиометрическом LaMnO_3 статическое ЯТ-искажение решетки значительно превосходит ЯТ-искажение исследованного в данной работе конечного образца $\text{PrMnO}_{3+\delta}$. Отсутствие в исходном изученном образце $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ характерного для стехиометрического LaMnO_3 при 300 К сильного

ромбического искажения элементарной ячейки и довольно высокая температура перехода в ФМ-состояние ($T_c = 155$ К) свидетельствуют о наличии отклонения этого образца и всей исследованной системы от стехиометрии, связанного со значительным избытком кислорода $\delta \approx 0.1$ в образцах вследствие образования вакансий La и Mn. При 300 К исходное соединение $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру $R3c$ и расположено вблизи границы между ромбоэдрической R - и орторомбической O^* -фазами, что является следствием самодопирования исследованной системы образцов с уровнем $\delta \approx 0.1$ [17]. Следует отметить, что ранее в самодопированном соединении $\text{LaMnO}_{3.1}$ с близким уровнем нарушения стехиометрии также была обнаружена ромбоэдрическая структура с подобными параметрами $a_R = 5.476$ Å и углом $\alpha = 60.58^\circ$ при комнатной температуре, что несколько превышает параметры фазы R ($a_R = 5.434$ Å, $\alpha = 60.44^\circ$) в допированном соединении $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с ярко выраженными металлическими ФМ-свойствами в основном состоянии [17]. В образцах с таким уровнем самодопирования концентрация дырок $n_h \approx 0.2$, что согласно [18] соответствует металлическому ФМ-основному состоянию образца с $y = 0$ и свидетельствует о близости исследованной в данной работе системы образцов к концентрационному фазовому переходу М–Д, хорошо изученному ранее в допированных манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [1–12].

Согласно рис. 2,а в псевдокубической фазе системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ усредненная постоянная решетки a^* непрерывно уменьшается с ростом содержания Pr вследствие сжатия кристаллической решетки при уменьшении $\langle r_A \rangle$, вызванного GdFeO_3 -вращением кислородных октаэдров, однако вблизи концентрации $y^* \approx 0.4$ наблюдается структурная аномалия в виде небольшого пика $a^*(y)$ в узком интервале концентраций Pr вблизи y^* с последующим резким уменьшением наклона кривой, вызванная замедлением скорости сжатия кристаллической решетки. При переходе в орторомбическую фазу O^* резких изменений концентрационной зависимости параметра a не обнаружено.

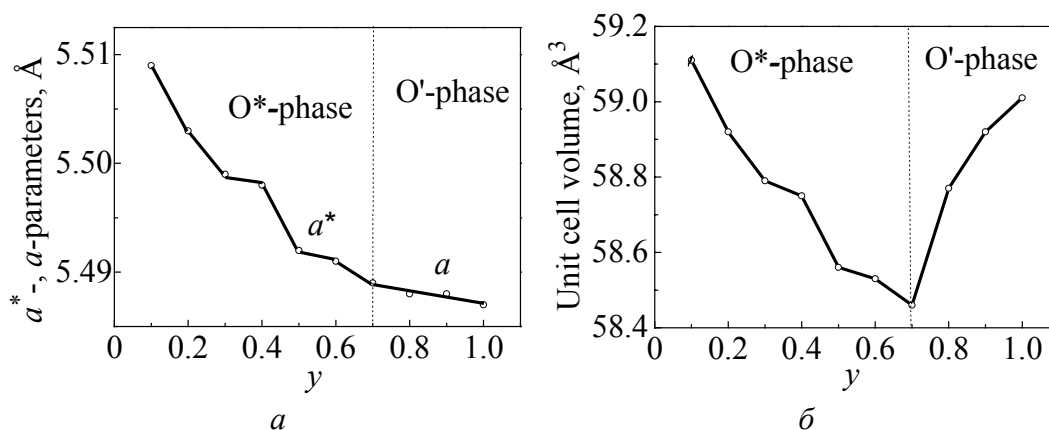


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров a^* , a кристаллической решетки (а) и объема элементарной ячейки (б) $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 300$ К

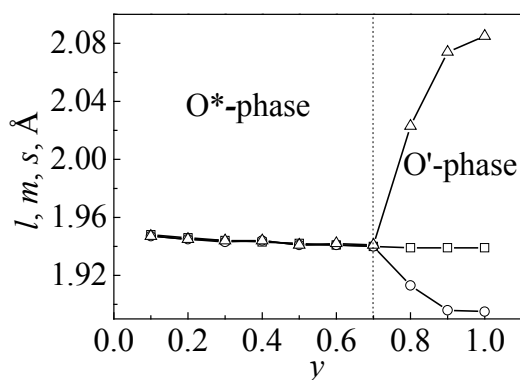


Рис. 3. Концентрационная зависимость Mn–O-расстояний l (Δ), m (\square) и s (\circ) в кислородных октаэдрах $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 300$ К

Более четко проявляется аномалия в изменениях объема $V \equiv a_p^3 \approx abc/4$ элементарной ячейки кристаллической решетки типа перовскита (рис. 2,б), вызванных уменьшением $\langle r_A \rangle$. Согласно рис. 2,б объем элементарной ячейки V немонотонно уменьшается от значения $\sim 59.1 \text{ \AA}^3$ в образце с $y_{c1} = 0.1$ до критической величины 58.5 \AA^3 для $y_{c2} = 0.7$, которому соответствует значение $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$, и содержит четко выраженный пик вблизи $y^* \approx 0.4$. Дальнейший рост концентрации Pr приводит к сильному изменению формы кривой $V(y)$: для значений $y > 0.7$ вместо уменьшения объема V возникает его рост, что соответствует переходу образца из псевдокубической O^* -фазы в фазу O' с коллективным статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки. На рис. 3 показано, как изменяются при этом три различных расстояния (m , s , l) между центральным катионом марганца и шестью анионами ближайшего окружения в кислородных октаэдрах, где m – расстояние между Mn и вершинным кислородом O_1 , тогда как s и l – соответственно короткое и длинное расстояния между Mn и O_{II} -кислородами в MnO_4 -плоскости. Согласно [17] эти расстояния можно определить из соотношений $m^2 = (a^2 + b^2 + c^2)/32$; $s^2 = c^2/8 - m^2$; $l^2 = b^2 s^2 / (16s^2 - b^2)$. Как видно из рисунка, при O^* – O' -структурном фазовом переходе деформация кислородных октаэдров происходит только в MnO_4 -плоскостях.

Два различных вида искажений кубической кристаллической решетки типа перовскита ABO_3 характерны для манганитов со смешанной валентностью Mn: GdFeO_3 -типа вращения MnO_6 -кислородных октаэдров и статические ЯТ-искажения. Согласно [19] благодаря малому радиусу A-катионов по сравнению с размерами элементарной ячейки MnO_6 -октаэдры наклоняются и сцепляются с ближайшим редкоземельным ионом. Искажение GdFeO_3 -типа возникает при изовалентном замещении La редкоземельными ионами с меньшим радиусом $\langle r_A \rangle$, что приводит к орторомбической структуре O с симметрией $Pnma$ и параметрами $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$. Это искажение индуцирует уменьшение угла ϑ между Mn–O–Mn-связями, но при этом длины Mn–O остаются равными. При высоких температурах перовскитоподобные структуры близки к кубической симметрии благодаря тепловому движению ионов. Это движение уменьшается с понижением температуры, тем самым уменьшая эффективный радиус ионов. В результате такого уменьшения манганиты при низких температурах предпочитают наклон и сцепление

MnO₆-кислородных октаэдров. GdFeO₃-вращение также очень чувствительно к ФМ-магнитному упорядочению. Ферромагнитное упорядочение обычно сопровождается увеличением молярного объема. Так как рост GdFeO₃-вращения сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки, то переход в ФМ-состояние сопровождается резким уменьшением угла наклона кислородных октаэдров.

Большой интерес представляет установленная в [19] тесная связь между GdFeO₃-вращением MnO₆-кислородных октаэдров и индуцированными вращением октаэдров статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки. Исследовалось взаимодействие между орбитальным упорядочением, ЯТ- и GdFeO₃-типами решеточных искажений. Найдено, что ковалентная связь между *A*-катионами и анионами кислорода (*A*–O-ковалентность) в ближайшем окружении вызывает сильное взаимодействие между ЯТ- и GdFeO₃-типами искажений, что сопровождается значительным сдвигом *A*-катионов из центральной позиции. Исследована связь между орбитальным упорядочением и ЯТ-, GdFeO₃-типами искажений решетки. Найдено, что с ростом GdFeO₃-искажения при наличии *A*–O-ковалентности происходит снятие вырождения двух типов орбитального упорядочения (ЯТ-искажений), при котором ЯТ-искажения с одинаковыми орбиталями вдоль *c*-направления оказываются значительно ниже по энергии, чем ЯТ-искажения с альтернативными орбиталями вдоль *c*-направления.

Статические ЯТ-искажения решетки возникают в манганитах вследствие коллективизации локальных ЯТ-искажений Mn³⁺O₆-кислородных октаэдров [20]. Предполагается, что статическая компонента ЯТ-искажения в манганитах описывается комбинацией нескольких коллективных мод: дыхательной моды *Q*₁ с высокой симметрией искажения решетки и двух мод *Q*₂ и *Q*₃ с анизотропным растяжением MnO₆-кислородных октаэдров. Мода *Q*₂ является искажением орторомбического типа, при котором Mn–O-связи в *ab*-базисных плоскостях делятся на длинные и короткие (растяжение MnO₆ вдоль **b**-оси и сжатие вдоль **a**-оси), что приводит к появлению диэлектрического состояния. Мода *Q*₃ является искажением тетрагонального типа, которое растягивает кислородные октаэдры вдоль **c**-оси, что сопровождается сжатием решетки в *a*-, *b*-направлениях. Искажения решетки *Q*₂ и *Q*₃ приводят к тому, что расстояния Mn–O становятся различными и снимается вырождение *t*_{2g}- и *e*_g-уровней.

Известно, что сильное орторомбическое искажение решетки LaMnO₃ обусловлено замораживанием дальнедействующего ЯТ-искажения с волновым вектором (π, π, π). В идеальном случае кубической решетки типа ABO₃ перовскита LaMnO₃ должен быть металлом с уровнем Ферми *E*_F, расположенным посередине *e*_g↑-зоны. Предполагается, что за появление диэлектрического состояния в LaMnO₃ ответственно ЯТ-искажение *Q*₂-типа, которое вызывает смещения кислородных атомов в *ab*-плоскостях [21]. Это искаже-

ние не изменяет симметрию решетки, но преобразует деформацию элементарной ячейки таким образом, что $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ (O'-фаза). Возникающая при этом при 300 К разница в длине Mn–O-связей 1.918 и 2.145 Å в базисных *ab*-плоскостях и 1.973 Å – для вершин октаэдров приводит к появлению щели в спектре носителей, вызванной ЯТ-расщеплением $e_g\uparrow$ -зоны проводимости. При замещении La двухвалентными ионами (Ca, Sr) ЯТ-искажение и соответственно диэлектрическая щель уменьшаются, что может привести к концентрационному фазовому переходу Д–М. Согласно [22] искажения кристаллической решетки играют также важную роль в формировании магнитных свойств манганитов. Было установлено, что такое свойство, как стабилизация АФМ-структуры *A*-типа в LaMnO_3 , определяется в основном наличием статического ЯТ-искажения кристаллической решетки, в то же время направление оси легкого намагничивания вдоль **b**-кристаллической оси и небольшое скашивание спинов Mn можно объяснить наличием тесного взаимодействия спин-орбитальной связи ионов Mn с искажениями кристаллической решетки.

Как показано выше, найденная в данной работе при 300 К эволюция кристаллической структуры в системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при уменьшении $\langle r_A \rangle$ вызвана конкуренцией GdFeO_3 -типа вращений и ЯТ-искажений MnO_6 -кислородных октаэдров. Для псевдокубической фазы O^* характерно неупорядоченное расположение локальных ЯТ-искажений кислородных $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ -октаэдров, взаимодействие между которыми усиливается по мере сжатия решетки, индуцированного GdFeO_3 -вращением MnO_6 -октаэдров вокруг [010]-оси по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$. Для концентраций Pr выше критической величины $y_{c2} \approx 0.7$ наблюдаются появление и рост коллективного упорядочения ЯТ-искажений решетки, что соответствует структурному фазовому переходу типа беспорядок–порядок. Как показано на рис. 1, имеет место непрерывный концентрационный переход второго рода от псевдокубической фазы O^* к орторомбической *Pbnm*-фазе O' с параметрами решетки $c/\sqrt{2} < a < b$. Таким образом, уменьшение среднего радиуса в позиции La в системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в интервале $1.18 < \langle r_A \rangle < 1.22$ Å приводит при 300 К к двум структурным фазовым переходам: 1) переходу $R\text{--O}^*$ вблизи $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216$ Å, при котором симметрия кристаллической решетки изменяется от ромбоэдрической *R\bar{3}m* к орторомбической *Pbnm* без ЯТ-искажений MnO_6 -кислородных октаэдров; 2) переходу $\text{O}^*\text{--O}'$ вблизи $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$ Å, при котором орторомбическая симметрия решетки *Pbnm* сохраняется, но появляются и увеличиваются по мере роста y сильные статические ЯТ-искажения кристаллической решетки.

Интересно сравнить рассмотренное выше влияние изовалентного замещения ионов La^{3+} редкоземельными ионами меньшего радиуса на физические свойства манганитов с результатами замещения лантана двухвалентными катионами. Изменения кристаллической структуры, электронных и

магнитных свойств с ростом уровня допирования свободными носителями наблюдались ранее в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [23–27]. Хорошо известно, что недопированный LaMnO_3 является хорошим диэлектриком, в котором диэлектрическая щель соответствует возбуждениям с переносом заряда от O $2p$ - к Mn $3d$ -состояниям. Среди четырех $3d$ -электронов в позиции ионов Mn^{3+} t_{2g}^3 -электроны могут рассматриваться как локальные спины ($S = 3/2$), потому что имеет место их очень слабая гибридизация с O $2p$ -состояниями, в то время как сильно гибридизированное e_g^1 -состояние может быть как локализованным, так и подвижным. Отклонение заполнения e_g -зоны в допированных манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($n = 1 - x$) от $n = 1$, так называемое допирование дырками, приводит к фазовому переходу Д–М. Отличительной чертой такого металлического состояния в манганитах является сильное обменное взаимодействие между свободными дырками и локализованными t_{2g} -спинами. Взаимодействие между конфигурацией локализованных спинов и e_g -носителями заряда управляет электронными свойствами, включая температурные и зависящие от магнитного поля явления.

Ярким примером влияния слабого допирования дырками на электронные и магнитные свойства манганитов может служить система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$). Согласно многочисленным исследованиям с ростом x система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ переходит из состояния АФМ-диэлектрика при $x \approx 0.1$ к ФМ-диэлектрику с последующим фазовым переходом в ФМ-металлическое состояние при $x \approx 0.16$. При этом температура Кюри возрастает от ~ 150 К при $x \approx 0.1$ до ~ 300 К для $x \approx 0.2$. Для недопированных и слабодопированных образцов при 300 К наблюдалась орторомбическая $Pbnm$ -структура (O') с орбитальным упорядочением и большими статическими ЯТ-искажениями решетки. В интервале концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ реализуется псевдокубическая (O^*) орторомбическая $Pbnm$ -структура, но со значительно меньшей степенью орбитального порядка, тогда как при $x \approx 0.16$ – 0.18 возникает ромбоэдрическая $R3c$ -структура, в которой отсутствует орбитальное упорядочение и все Mn–O-связи имеют одинаковую длину.

4. T – y – $\langle r_A \rangle$ -магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Эволюция скошенного состояния спинов марганца, вызванная искажениями кристаллической решетки

Температурные зависимости намагниченности M были получены во внешнем поле $H = 50$ Ое при нагреве образцов, предварительно охлажденных до 4.2 К в нулевом поле (ZFC-режим), а также во внешнем поле (FC-режим). Особенностью кривых $M(T)$, полученных в слабом магнитном поле (рис. 4), является их существенное различие при измерениях в разных режимах, которое возрастает для значений $y \geq y_{c2} = 0.7$. Для кривых $M(T)$, полученных в FC-режиме, характерно резкое увеличение намагниченности вбли-

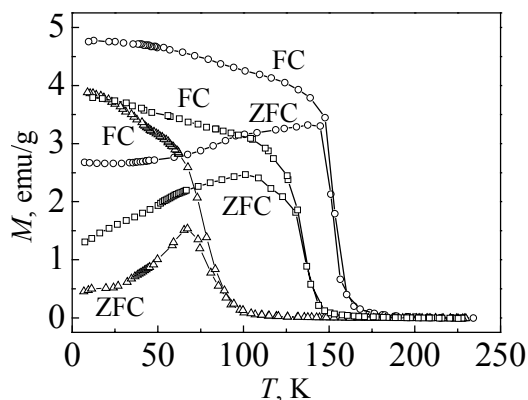


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ для $y = 0$ (\circ), 0.5 (\square) и 1 (\triangle) в ZFC- и FC-режимах измерений в поле $H = 50$ Ое

сти образцов в слабом измерительном магнитном поле 50 Ое имеет сингулярность вблизи 100 К в виде излома кривых $M(T)$ в сторону уменьшения намагниченности в области низких температур. Для концентраций $y > 0.7$ температура сингулярности резко падает от 100 до 67 К по мере роста концентрации Pr.

Полученный результат свидетельствует о том, что для всех исследованных образцов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ имеется критическая температура, ниже которой существование коллинеарной ориентации спинов Mn становится невозможным вследствие неустойчивости, вызванной соревнованием ФМ-двойного обмена и АФМ-косвенного обмена. При уменьшении $\langle r_A \rangle$ происходит формирование широкого пика температурной зависимости ZFC-намагниченности, что связано с разрушением коллинеарной ориентации спинов Mn в низкотемпературной скошенной ФМ-фазе. При концентрациях Pr, близких к $y = 1$ ($\langle r_A \rangle \cong 1.18$ Å), АФМ-компонента намагниченности становится доминирующей и возникает острый пик $M(T)$ вблизи 67 К, характерный для фазового перехода образца в АФМ-состояние с понижением температуры. В то же время кривые $M(T)$, снятые в FC-режиме в поле 50 Ое, свидетельствуют о коллинеарном упорядочении спинов Mn при температурах ниже T_c во всех исследованных образцах, что, по-видимому, свидетельствует о параллельной полю H поляризации спинов Mn, индуцированной в процессе охлаждения системы спинов во внешнем магнитном поле. Аналогично ведут себя кривые FC-намагниченности, измеренные в сильном поле $H = 12$ кОе. Появление сингулярности кривых $M(T)$, снятых в ZFC-режиме при $T < T_c$, может возникать в результате скашивания ФМ-выстроенных спинов, фазового перехода в состояние спинового (спин-кластерного) стекла или изменения пиннинга магнитных доменов в результате изменения конфигурации доменных стенок. Наиболее вероятным представляется переход образцов при критических температурах $T_{\text{CFM}} < T_c$ в фазу скошенного фер-

зи T_c при понижении T с последующим плавным возрастанием и выходом на насыщение вблизи 4.2 К. Температура Кюри T_c , измеренная в точке перегиба кривых $M(T)$, резко уменьшается с ростом концентрации Pr, что вызвано хорошо известной фрустрацией ФМ-состояния вследствие ослабления двойного обмена при уменьшении $\langle r_A \rangle$. При концентрациях Pr, меньших критического значения $y_{c2} = 0.7$, соответствующего среднему радиусу A-катионной позиции $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192$ Å, ZFC-температурная зависимость намагниченности

ромагнетика, неустойчивую к действию внешнего постоянного магнитного поля, что подтверждается результатами исследования дифракции нейтронов [16]. Установлено, что в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ существуют два фазовых перехода: 1) переход в ФМ-состояние с критической температурой T_c , линейно уменьшающейся с ростом y вследствие фрустрации коллинеарного ФМ-состояния, вызванной ослаблением двойного ФМ-обмена; 2) переход в состояние скошенного ферромагнетика с критической температурой $T_{\text{CFM}} < T_c$, немонотонно зависящей от концентрации празеодима в образцах. В орторомбической фазе O' происходит резкое падение температуры перехода в скошенное АФМ-состояние T_{CAF} и намагниченности образцов с ростом концентрации празеодима.

Дополнительная информация о структуре спинов в метастабильной скошенной фазе была получена из измерений полевых зависимостей $M(H)$ при 4.2 К (рис. 5). Для $y = 0$ отклик соответствует ферромагнетику с полным магнитным моментом $3.46 \mu_B/\text{Mn}$ (в поле 12 кОе), величина которого значительно меньше, чем величина $(4-0.2) \mu_B/\text{Mn} = 3.8 \mu_B/\text{Mn}$, ожидаемая при коллинеарной ориентации спинов Mn. Анализ петель гистерезиса в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, полученных при 4.2 К в магнитных полях ± 12 кОе, позволил установить, что поле коэрцитивности H_c (рис. 6) равно нулю в образцах с $y < 0.4$. Это, по-видимому, связано с отсутствием анизотропии обменного взаимодействия и центров пиннинга доменных границ в исследованных образцах. В то же время в образцах с концентрацией празеодима $y \geq 0.4$ наблюдается скачок коэрцитивности от нуля до 160 Ое с последующим монотонным ростом до величины $H_c = 0.9$ кОе. Столь высокое поле коэрцитивности не может быть связано с пиннингом магнитных доменных стенок, так как обычно коэрцитивное поле, вызванное пиннингом доменных стенок, не превышает 0.3 кОе. Характерной особенностью петель гистерезиса при 4.2 К является отсутствие насыщения кривых намагничивания

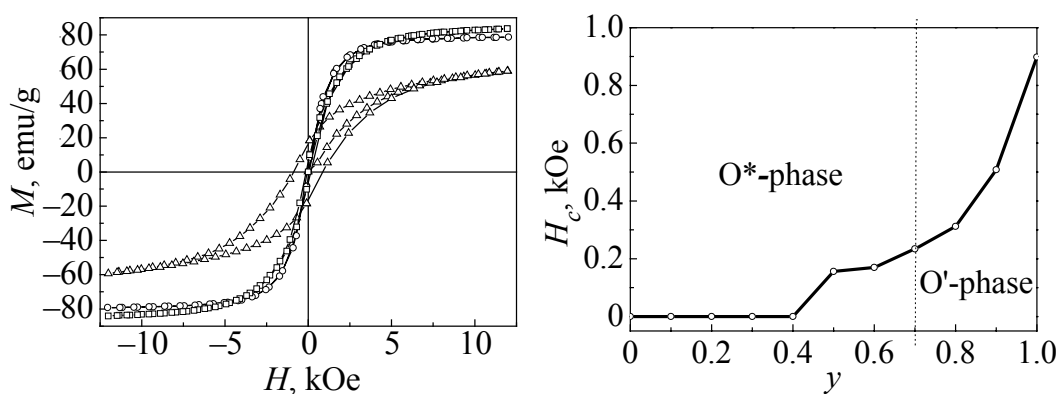


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 4.2$ К для $y = 0$ (\circ), 0.5 (\square) и 1 (\triangle)

Рис. 6. Концентрационная зависимость коэрцитивного поля H_c в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 4.2$ К

$M(H)$ в сильных полях. Особенно четко это проявляется в образцах с концентрацией Pr, близкой к единице, в которых наблюдается практически линейная зависимость намагничивания от поля с наибольшим углом наклона к оси абсцисс, характерным для скошенного антиферромагнетика. Таким образом, анализ петель гистерезиса при 4.2 К подтверждает, что основным магнитным состоянием самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ является скошенное состояние спинов марганца, которое поэтапно изменяется с ростом концентрации празеодима от скошенного ФМ-основного состояния в O^* -фазе к скошенному АФМ-состоянию в O' -фазе.

На основе полученных экспериментальных результатов были построены T - y - $\langle r_A \rangle$ -магнитная фазовая диаграмма системы манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 7), а также концентрационные зависимости намагниченности образцов во внешнем магнитном поле 12 кОе и угла скашивания Θ при 4.2 К (рис. 8), которые свидетельствуют о тесной связи между структурными и магнитными фазовыми превращениями.

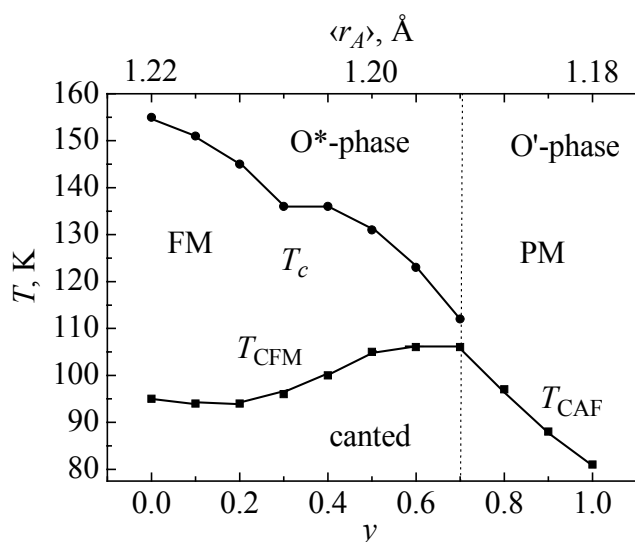


Рис. 7. Магнитная T - y - $\langle r_A \rangle$ -фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

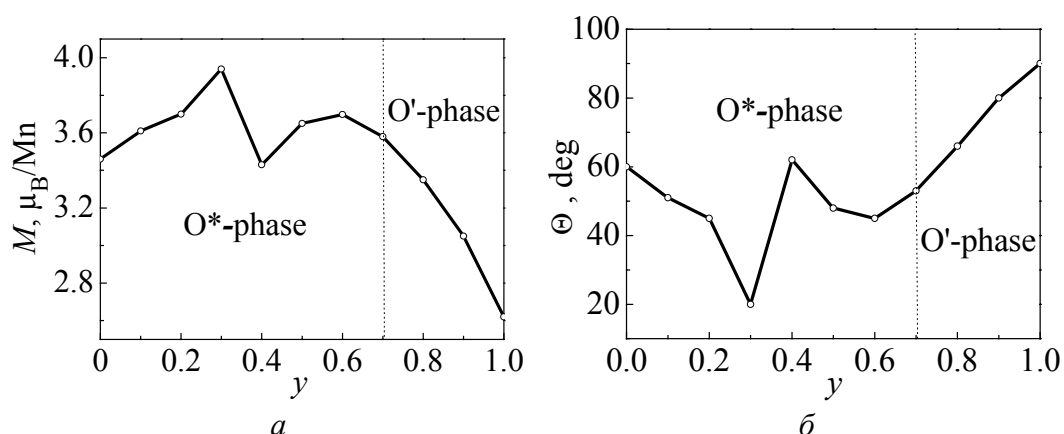


Рис. 8. Концентрационная зависимость намагниченности (а) и угла скашивания спинов Mn (б) в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 4.2$ К

Полученные в данной работе экспериментальные результаты исследования магнитных свойств системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$) (см. рис. 4–7) находятся в хорошем соответствии с результатами подобных исследований, проведенных ранее в системах манганитов с другим составом и уровнем допирования [1–13] и могут быть объяснены в значительной мере на основе предложенных ранее моделей скошенного состояния спинов Mn. Наибольший интерес для обсуждения представляет приведенная на рис. 7 фрустрация коллинеарного ФМ-упорядочения спинов Mn с ростом y , плавная эволюция критических температур ФМ- и скошенного ФМ-состояния типа A в псевдокубической фазе с последующим резким переходом в скошенное АФМ-состояние, индуцированным $\text{O}^*-\text{O}'$ -структурным фазовым переходом.

Исследование структурных и магнитотранспортных свойств серии образцов $R_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Y}$; $A = \text{Ca, Sr}$) [3] показало последовательный рост фрустрации ФМ-состояния по мере уменьшения $\langle r_A \rangle$, который сопровождался увеличением изгиба Mn–O–Mn-связей. Известно, что температура Кюри T_c зависит от энергии хундовской связи J_H между локализованными спинами t_{2g}^3 -электронов ($S = 3/2$) и свободными e_g -электронами ($S = 1/2$), а также от интеграла прыжков $t \equiv t_{\sigma}^{\text{FM}}$ между $e_g(\text{Mn})-2p_{\sigma}(\text{O})-e_g(\text{Mn})$ -орбиталями, который управляет также электропроводностью допированных манганитов. Ферромагнитный обмен сосуществует с косвенным АФМ-взаимодействием между локализованными t_{2g} -спинами $t_{2g}(\text{Mn})-2p_{\pi}(\text{O})-t_{2g}(\text{Mn})$, который управляется интегралом переноса t_{π}^{AFM} . Основными структурными параметрами, определяющими величину гибридизации Mn $3d$ - и O $2p$ -состояний, являются длины Mn–O-связей и углы между ними. В образцах с ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки $R3c$ ($f_{\text{tol}} > 0.93$) искажение кубической структуры типа перовскита ABO_3 определяется только одним углом θ между Mn–O–Mn-связями, тогда как в образцах с орторомбической $Pbnm$ -симметрией используются два угла. Было получено, что средняя величина θ в системе $R_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ линейно уменьшается при понижении f_{tol} (эквивалентно уменьшению $\langle r_A \rangle$). Полученный вывод очень важен для понимания результатов исследований влияния изовалентного замещения La редкоземельными ионами с меньшим размером на магнитные свойства манганитов. Увеличение гибридизации Mn e_g - и O $2p$ -орбиталей с ростом $\langle r_A \rangle$ повышает подвижность носителей заряда и усиливает двойной ФМ-обмен, тогда как уменьшение угла θ по мере ослабления $e_g-2p_{\sigma}-e_g$ -перекрывания, естественно, приводит к ослаблению двойного обмена и уменьшению ширины зоны проводимости W . С другой стороны, можно также ожидать при этом усиления электрон-фононной связи, обусловленной динамическим ЯТ-расщеплением e_g Mn-орбиталей, вследствие сужения зоны проводимости.

Эволюция скошенного состояния спинов марганца в системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, представленная на $T-y-(r_A)$ -фазовой диаграмме (рис. 7), имеет несомненный интерес, так как в отличие от многочисленных экспериментальных результатов и теоретических моделей, рассмотренных ранее, эволюция скошенного состояния в этой системе происходит не вследствие изменения концентрации свободных дырок в e_g -зоне проводимости, а вследствие уменьшения прыжкового интеграла t , ответственного за двойной ФМ-обмен в допированных манганитах при постоянной концентрации свободных дырок. Однако в связи с тем, что подобная ситуация в настоящее время исследована как экспериментально, так и теоретически очень мало, представляет интерес вначале рассмотреть общепринятые представления о формировании скошенного состояния в допированных дырками манганитах в зависимости от концентрации x вводимой двухвалентной примеси замещения, в частности вблизи фазового перехода Д–М.

В пионерской работе Воллана и Келера [4] скошенное АФМ-состояние исследовалось в системах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (2–20% Mn^{4+}) и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) методом дифракции нейтронов. Спиновая структура системы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ соответствует скошенному антиферромагнетику, в котором слоистая АФМ-структура A -типа сосуществует с ФМ-моментом. Было найдено, что АФМ-момент лежит в ab -плоскости, но его точное направление не было установлено; с ростом δ спонтанный ФМ-момент M_S увеличивается. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ были построены структурная и магнитная фазовая диаграммы в виде функций соответствующих параметров от концентрации Са и температуры. Для концентраций ионов Mn^{4+} $0.1 < x < 0.25$ было найдено сосуществование ФМ- и АФМ-моментов.

Системы $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ исследовались позднее в [23] методами дифракции рентгеновских лучей, оптического поглощения, dc -намагниченности, вращающего момента и ЯМР. Согласно полученным результатам исходный образец LaMnO_3 имеет слабый ФМ-момент, дополнительный к слоистой АФМ-структуре спинов A -типа с температурой Нееля $T_N \approx 141$ К. При этом АФМ-момент согласно предложенной модели должен быть направлен вдоль \mathbf{b} -оси, а ФМ-момент – вдоль \mathbf{c} -оси. Для $x < 0.1$ температура Нееля T_N и малый спонтанный ФМ-момент M_S сохраняются постоянными с ростом концентрации Са, тогда как для $x > 0.1$ был обнаружен почти линейный рост T_c и M_S с увеличением x . В более поздней работе [24] методом упругого и неупругого рассеяния нейтронов были исследованы статические и динамические магнитные свойства монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ с низким уровнем легирования $x = 0, 0.05$ и 0.08 . Даже в чистом образце LaMnO_3 с температурой $T_N \sim 140$ К была найдена ФМ-компонента намагниченности благодаря слабой антисимметричной связи Дзялошинского–Мория, но угол скашивания был слишком мал, чтобы обнаружить его по дифракции нейтронов. В слабодопированном образце с $x = 0.05$ обнаружено снижение T_N

до 133 К и появление скошенного АФМ-состояния с температурой $T_{\text{CAF}} = 122$ К. В образце с $x = 0.08$ с понижением температуры был обнаружен переход в ФМ-состояние с температурой $T_c \approx 126$ К с последующим переходом в скошенное АФМ-состояние с температурой $T_{\text{CAF}} \approx 122$ К. В предположении, что спины Mn лежат в bc -плоскости, было найдено, что с ростом x от 0.05 до 0.08 угол скашивания θ увеличивается от 5 до 13° по отношению к \mathbf{b} -оси.

По результатам измерений сопротивления и намагниченности системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ была построена T - x -фазовая диаграмма [25], из которой видно, что с ростом концентрации ионов Sr^{2+} с ионным радиусом, значительно большим, чем Ca^{2+} , при $x \approx 0.1$ в области низких температур происходит фазовый переход из диэлектрического скошенного АФМ-состояния в диэлектрическое ФМ-состояние, тогда как при концентрациях $x > 0.175$ наблюдается переход из диэлектрического ФМ-состояния в металлическое ФМ-состояние. Магнитная структура слаболегированных образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.17$) исследовалась более детально в работах [26] методами дифракции нейтронов и измерения намагниченности. В диэлектрическом образце с $x = 0.04$ при температуре 5 К обнаружен слоистый антиферромагнетизм A -типа с АФМ-моментом, равным $3.7\mu_B/\text{Mn}$, параллельным \mathbf{b} -оси, и спонтанной намагниченностью $M_S = 0.28\mu_B/\text{Mn}$, параллельной \mathbf{c} -оси. В то же время в металлическом образце с $x = 0.125$ наблюдались большой ФМ-момент $3.7\mu_B/\text{Mn}$ и малая АФМ-компонента A -типа. В металлическом образце с $x = 0.17$ обнаружена только ФМ-компонента с магнитным моментом $3.6\mu_B/\text{Mn}$. Полученные результаты хорошо согласуются с обычным механизмом двойного обмена. Вблизи $x \approx 0.08$ наблюдался кроссовер зависимостей АФМ- и ФМ-моментов от концентрации Sr.

Аналогичный кроссовер величин магнитных моментов обнаружен ранее в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вблизи $x \approx 0.15$ [23]. Так как изменения величин магнитных компонент вблизи $x \approx 0.08$ происходили резко, в то время как концентрация носителей изменялась линейно с ростом x , был сделан вывод, что при этой концентрации Sr происходит фазовый переход из скошенного АФМ-состояния в ферромагнитное. Граница такого перехода очень чувствительна к размеру катиона (фактору толерантности), поэтому фазовый переход происходит при значительно меньшей концентрации Pr, чем в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Была установлена также сильная связь между ЯТ-искажениями кристаллической решетки и магнитными фазовыми переходами. По данным дифракции нейтронов было найдено, что система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в области низких температур может находиться в фазах с различной кристаллической структурой: орторомбической фазе O' с сильными статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки для $0 \leq x \leq 0.10$; псевдокубической фазе O^* со слабыми динамическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки для $0.10 < x \leq 0.20$; ромбоэдрической R -фазе для $x > 0.20$. Было также получено, что граница

магнитного перехода из скошенной АФМ-фазы в ферромагнитную расположена вблизи $O' \rightarrow O^*$ -структурного фазового перехода, связанного с исчезновением статических ЯТ-искажений решетки, но диэлектрическое состояние в низкотемпературной фазе сохраняется в интервале концентраций $Sr\ 0 \leq x \leq 0.15$. Авторы предполагают, что межфазная граница Д–М в системе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ расположена вблизи $x \sim 0.10$, но АФМ-компонента намагниченности подавляет металлическое состояние в образцах с $0.10 \leq x \leq 0.15$ при температурах ниже перехода в скошенное АФМ-состояние.

Сильная связь между эволюцией скошенного ФМ-состояния и искажениями кристаллической решетки в диэлектрическом соединении $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$ с орторомбической $Pbnm$ -симметрией кристаллической решетки при температурах T меньше температуры перехода в скошенное ФМ-состояние $T_{CFM} = 220$ К была детально исследована в [27]. При охлаждении образцов от 300 К до T_{CFM} наблюдалось линейное уменьшение объема элементарной ячейки, вызванное динамикой дыхательной моды, которое сопровождалось также сжатием решетки вдоль c -оси и ее расширением вдоль b -оси вплоть до температуры 220 К. Переход в диэлектрическое скошенное ФМ-состояние сопровождался возвращением этих параметров к исходной величине при температурах выше 100 К. Эволюция ФМ-упорядочения спинов в образцах $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$ при температурах ниже T_{CFM} сопровождалась инверсией искажений решетки без изменения диэлектрического поведения их транспортных свойств. Сильную температурную зависимость параметра b кристаллической решетки и отсутствие такой зависимости для параметра a на микроскопическом уровне авторы объясняют особым дыхательным движением MnO_6 -кислородных октаэдров в экваториальной плоскости. Предполагается, что при дыхательном вращении кислородных октаэдров вокруг c -оси длинные и короткие $Mn-O$ -связи вносят различные вклады вдоль a - и b -осей. При этом вклад в параметр a , связанный с удлинением длинных $Mn-O_{e1}$ -связей, почти полностью зачеркивается сокращением коротких $Mn-O_{e2}$ -связей, в то время как вдоль оси b происходит значительное растяжение решетки. Измерения гистерезисных кривых намагниченности при 20 К четко указывают на наличие ФМ-упорядочения спинов Mn в области низких температур.

По данным дифракции нейтронов при 20 К образцы $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_{3+\delta}$ находятся в скошенном ФМ-состоянии с магнитным моментом $\sim 3.32\mu_B$, лежащим в ac -плоскости и образующим угол $\theta \approx 20^\circ$ с осью c . При температурах выше ~ 100 К происходит резкий рост угла θ до 90° , что сопровождается резкими изменениями параметров кристаллической решетки, связанными с динамикой дыхательной моды. Влияние ЯТ-искажений различного вида на электронные и магнитные фазовые превращения в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ исследовалось также в [28]. Было показано, что с увеличением x температура Кюри T_c линейно растет, тогда как температура фазового перехода в состояние с ор-

битальным упорядочением T_{OO} и сильным статическим ЯТ-искажением кристаллической решетки при этом уменьшается. Графики концентрационных зависимостей $T_c(x)$ и $T_{OO}(x)$ пересекаются при температуре 210 К вблизи концентрации $x = 0.145$. Спин-волновые возбуждения вблизи мультикритической точки T - x -фазовой диаграммы системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, содержащей скошенную АФМ-фазу, были изучены в [29].

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности, проведенные в [30] в слаболегированных монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.06 \leq x \leq 0.15$), четко показали возможность объяснения эволюции намагниченности образцов только в рамках однородного скошенного состояния. В образце с минимальной концентрацией примеси Sr $x = 0.06$ в ZFC-режиме измерения намагниченности был обнаружен фазовый переход в скошенное АФМ-состояние с температурой $T_{\text{CAF}} \approx 132$ К. По данным измерения $M(T)$ в FC-режиме был найден магнитный момент образца при 4.2 К, равный $0.33 \mu_B/\text{Mn}$, что значительно меньше, чем его значение $(4-0.06) \mu_B/\text{Mn} = 3.94 \mu_B/\text{Mn}$, ожидаемое при коллинеарном выстраивании спинов Mn. При анализе гистерезисной кривой $M(H)$, измеренной при 4.2 К, было определено поле коэрцитивности $H_c \approx 6.1$ кОе. Теоретический анализ полученного экспериментального результата позволил доказать, что такое большое поле коэрцитивности не может существовать в неоднородном образце $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$, состоящем из ФМ- и АФМ-областей, в котором ожидаемое поле H_c не должно превышать 4 кОе. Анализ полевых зависимостей $M(H)$ при различных температурах был произведен в рамках модели скошенного АФМ-состояния. Было установлено постоянство магнитной восприимчивости в сильных магнитных полях (линейная зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля), что хорошо согласуется с классической моделью де Жена двойного обмена в допированных манганитах [31], которая полностью объяснила причину формирования скошенного состояния спинов марганца в низкотемпературной фазе системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). В слабых магнитных полях угол Θ между намагниченностями соседних ab -плоскостей практически не меняется, и наблюдаемые нелинейные изменения намагниченности в слабых полях вызваны изменением угла между c -осью и направлением намагниченности образца, индуцированной внешним полем. Скачок кривой намагниченности вблизи поля ~ 20 кОе авторы связывают с магнитной анизотропией данного образца. В образцах с $x = 0.11, 0.125$ и 0.140 при 4.2 К были получены кривые намагничивания $M(H)$, которые характерны для коллинеарного ФМ-упорядочения спинов марганца.

Модель де Жена двойного обмена в допированных манганитах может быть использована также для качественного объяснения эволюции скошенного состояния в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 7, 8). Концентрационная зависимость критической температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn в

системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 7) имеет вид широкого пика с вершиной вблизи $\text{O}^*-\text{O}'$ -структурного фазового перехода, внешне подобного пику концентрационной зависимости температуры перехода $T_1(x)$ в скошенное состояние слоистого допированного антиферромагнетика типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, представленной на теоретической магнитной T - x -фазовой диаграмме в [31]. Согласно полученной де Женом T - x -фазовой диаграмме в зависимости от величины температуры и значений параметра $\xi = b_c x / |J| S^2$ (где b_c – интеграл прыжков носителей заряда между ab -плоскостями вдоль c -оси, J – величина межплоскостного обменного взаимодействия) в системе спинов Mn реализуются несколько видов магнитных структур. Для значений $2.5 < \xi < 4$ уменьшение параметра ξ (пропорционального концентрации примеси x) приводит к линейному падению температуры T_c перехода в ФМ-состояние с коллинеарной ориентацией спинов Mn и соответственно почти линейному росту температуры $T_1 \propto 1/\xi = |J| S^2 / b_c x$ перехода в скошенное состояние вплоть до их пересечения при $\xi = 2.5$. В псевдокубической фазе O^* системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, в которой доминируют GdFeO_3 -искажения решетки, с ростом концентрации Pr в интервале $0 \leq y \leq 0.7$ не происходит изменение концентрации свободных дырок, однако растет интеграл межплоскостного АФМ-обмена J относительно двойного обмена прыжкового интеграла b_c , вызванный уменьшением угла между Mn–O–Mn-связями [32]. Это, по-видимому, приводит к уменьшению параметра ξ и соответственно нелинейному росту температуры T_{FM} перехода из коллинеарного в скошенное ФМ-состояние вплоть до неполного сближения ее с температурой T_c на границе между O^* - и O' -кристаллическими фазами. При структурном $\text{O}^*-\text{O}'$ -фазовом переходе ситуация меняется кардинальным образом вследствие появления статических ЯТ-искажений кристаллической решетки, которые приводят к снятию вырождения e_g -состояний свободных носителей заряда. Как было показано в теоретической работе [22], появление и рост статических ЯТ-искажений кристаллической решетки приводит к резкому снижению величины межплоскостного обмена J с ростом ЯТ-искажений кислородных октаэдров, что может привести к увеличению параметра ξ и соответственно к падению температуры перехода в скошенное АФМ-состояние с ростом y , обнаруженному в данной работе (рис. 7). Таким образом, в результате конкуренции двух различных типов искажений кристаллической решетки, которая приводит к различному поведению интеграла J межслойного АФМ-обмена в псевдокубической и орторомбической фазах системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, концентрационная зависимость температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn имеет вид широкого пика с вершиной вблизи $\text{O}^*-\text{O}'$ -структурного фазового перехода.

Согласно де Жёну для манганитов со скошенной ориентацией спинов ожидается ненулевая восприимчивость в сильных полях благодаря измене-

нию угла между магнитными моментами соседних ab -плоскостей, индуцированному внешним полем. Эта восприимчивость изотропна, так как в достаточно сильных полях можно пренебречь поправками, связанными с наличием магнитной анизотропии и доменной структуры. Система спинов в сильном внешнем магнитном поле поворачивается так, что результирующий ФМ-момент располагается параллельно полю, что существенно облегчает анализ экспериментальных результатов. Намагниченность двухподрешеточной системы спинов в сильном поле H связана с углом скоса Θ простым соотношением: $M(H) = I \cos(\Theta/2)$ (где $I/2$ – намагниченность одного слоя; $\cos(\Theta/2) = b_c x/4 |J| S^2 + HI/4 |J| N S^2 \gamma_0$; Θ – угол между намагниченностями соседних слоев в поле H) [31]. Используя результаты измерения намагниченности при 4.2 К в поле 12 kOe (рис. 8,а) и простое выражение для $M(H)$, можно легко рассчитать концентрационную зависимость $\Theta(y)$ в твердых растворах $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 8,б), предполагая, что намагниченность отдельных слоев I не меняется существенно при замещении La на Pr. Резкое падение намагниченности с ростом y в орторомбической O' -фазе для значений $y \geq y_c = 0.7$ до $2.62 \mu\text{B}/\text{Mn}$ при $y = 1$ в рамках классической модели скошенного антиферромагнетизма де Жена можно объяснить сильным уменьшением межплоскостного прыжкового интеграла b_c -носителей, вызванного появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки. В то же время поведение намагниченности в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ носит значительно более сложный (аномальный) характер и требует особого рассмотрения.

5. S-образная сингулярность концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств, вызванная GdFeO_3 -типом искажений псевдокубической решетки

В данной работе впервые представлены и объяснены необычные особенности в виде пиков и изгибов концентрационных зависимостей магнитных и структурных свойств в псевдокубической фазе самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с концентрацией дырок $n_h \approx 0.2$ в интервале температур 4.2–300 К вблизи критической концентрации редкоземельного иона празеодима $y^* = 0.4$, которые не укладываются в общепринятые представления о влиянии вращений MnO_6 -кислородных октаэдров на электронные и магнитные свойства допированных манганитов, индуцированных замещением La на Pr. Предполагается, что найденные особенности обусловлены эволюцией сингулярностей электронной плотности состояний $\rho(E)$ и дисперсии квазичастиц вблизи E_F при замещении La на Pr, появление которых вызвано неполным нестингом поверхности Ферми в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при наличии сильной связи квазисвободных дырок с низкоэнергетическими оптическими фононами. Как видно из рис. 9,а, в интервале концентраций $0 \leq y \leq 0.4$ наблюдается острый интенсивный пик намагниченности с вершиной

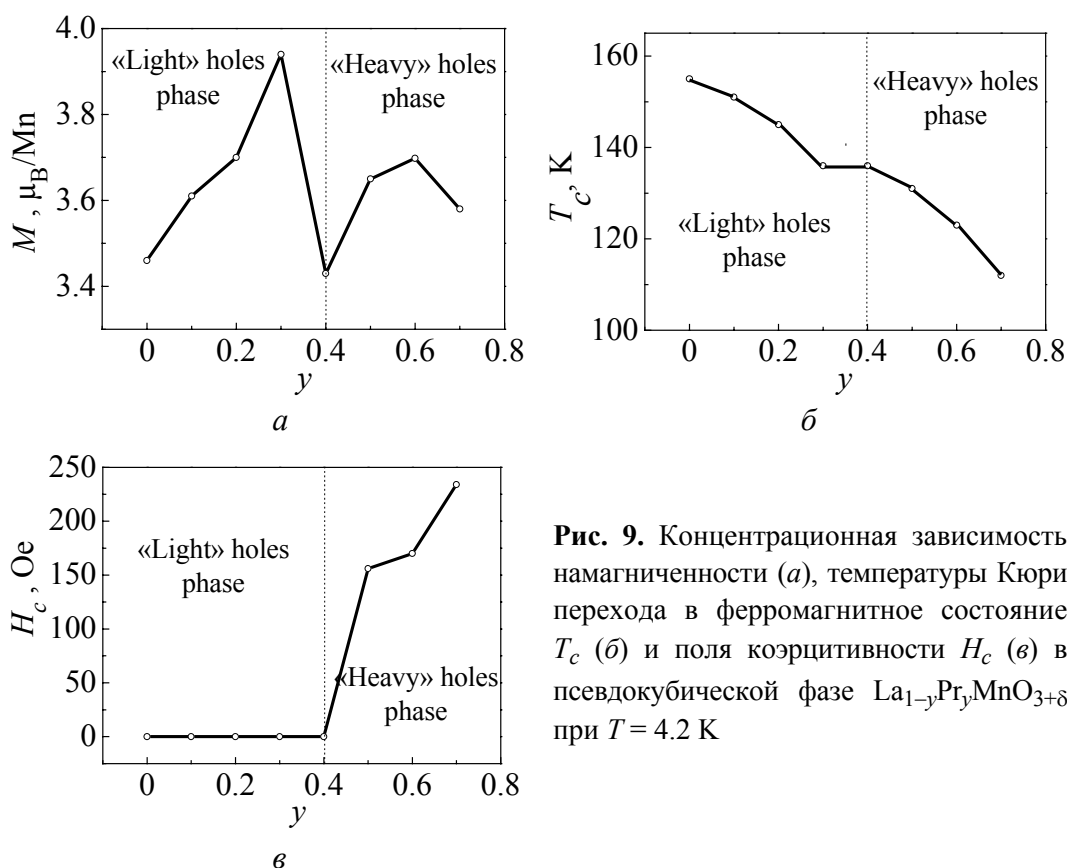


Рис. 9. Концентрационная зависимость намагниченности (а), температуры Кюри перехода в ферромагнитное состояние T_c (б) и поля коэрцитивности H_c (в) в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 4.2$ К

при $y = 0.3$ с последующим резким падением. При дальнейшем росте содержания празеодима в образцах формируется менее выраженная особенность кривой $M(y)$ в виде холма с вершиной вблизи $y = 0.6$. Таким образом, результирующая s -образная кривая концентрационной зависимости намагниченности в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганитов при 4.2 К представляет собой суперпозицию узкого и широкого пиков, разделенных четкой границей вблизи $y^* = 0.4$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.204$ Å). Согласно модели де Жена двойного ФМ-обмена [31] намагниченность скошенной двухподрешеточной структуры спинов A -типа в допированных манганитах пропорциональна концентрации свободных дырок n_h , осуществляющих ФМ-обмен, которая в исследованной в данной работе системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ остается постоянной с ростом y . Поэтому естественно предположить, что обнаруженная в данной работе s -образная сингулярность намагниченности в скошенной ФМ-фазе при 4.2 К соответствует подобной s -образной сингулярности плотности $\rho(E)$ электронных состояний и дисперсии квазичастиц вблизи E_F , обнаруженной ранее при низких температурах в ФМ-фазе манганитов с различной структурой и уровнем допирования методом ARPES [33–40].

Изовалентное замещение La на редкоземельный ион меньшего радиуса не приводит к непосредственному изменению концентрации свободных дырок n_h в образцах, но их кинетическая энергия E и волновой вектор \mathbf{k} непрерыв-

но уменьшаются при замещении La вследствие уменьшения угла ϑ между Mn–O–Mn-связями, что может привести к фазовому переходу М–Д. В условиях нестинга поверхности Ферми согласно данным ARPES, полученным ранее для ФМ-манганитов с кубической структурой, это должно привести к резким изменениям плотности электронных состояний $\rho(E)$ и дисперсии квазичастиц $E(k)$ вблизи E_F и соответственно к появлению сингулярностей в концентрационных зависимостях транспортных и магнитных свойств. Признаки s -образной особенности плотности состояний вблизи E_F были впервые обнаружены методом ARPES в системе двухслойных манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [33]. Дисперсионная кривая для образца с $x = 0.4$ вблизи k_F имела аномальный изгиб, который, по мнению авторов, был вызван флуктуирующей волной зарядовой плотности, ответственной за появление псевдощели. Дисперсионное соотношение в общем виде содержит дополнительный член – собственную энергию $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$, который включает в себя всю информацию о взаимодействиях в системе частиц и квазичастиц. Присутствие электрон-фононного взаимодействия вблизи E_F может модифицировать дисперсию дырок таким образом, что эти фононы «одевают» дырки и делают их более тяжелыми. Данный эффект имеет место в узком интервале значений энергии связи $\sim \omega_D$ вблизи E_F , в котором существуют как бы две дисперсии. Это приводит к s -образному изгибу дисперсионной кривой $E(k)$ вблизи уровня Ферми, вызванного неустойчивостью электронных свойств, который можно рассматривать как *фазовый переход от режима «легких» дырок («light» holes) к режиму «тяжелых» дырок («heavy» holes)*. При малом интервале энергии связи параболическая дисперсия должна выглядеть как прямая линия. Однако полученная экспериментально кривая $E(k)$ показывает изгиб вокруг энергии связи 50 meV относительно E_F в виде пика дополнительной энергии взаимодействия $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$. Пики в $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega) \sim 50$ meV представляют энергии фононных мод, связанных с электронами. Аномальное поведение спектрального веса в виде узкого пика фотоэмиссии вблизи E_F наблюдалось ранее при 80 К в образцах $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ с кристаллической решеткой типа перовскита [34].

Аномальное поведение дисперсии волнового вектора, вызванное перенормировкой дисперсии дырок низкоэнергетическими оптическими фононами, было обнаружено также в образцах $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ при 20 К при диагональных направлениях (110) волнового вектора [35]. Наблюдалась необычная структура фотоэмиссионного спектра «пик–провал–холм», соответствующая распаду спектрального веса на узкий пик когерентного возбуждения квазичастиц, который пересекает E_F и затем трансформируется в широкую особенность некогерентной эмиссии. Вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия спектральный вес вблизи E_F расщепляется на две ветви: 1) хорошо выраженный пик с очень узкой дисперсией ≈ 50 meV и 2) «размазанный» пик, накладывающийся на параболическую дисперсию в

интервале энергий 300 meV ниже E_F . Такие особенности спектрального веса часто связывают с перенормировкой дисперсии e_g -зоны электронов оптическими фононами, при которой электроны, «сохраняющие память» об исходном невозмущенном состоянии, образуют когерентную или не взаимодействующую с фононами часть ансамбля электронов, ответственную за образование острого пика фотоэмиссии вблизи E_F . Более слабый широкий пик фотоэмиссии соответствует части электронного ансамбля с более сильным взаимодействием с ансамблем фононов с большей энергией, которое приводит к «потере памяти» о невозмущенном состоянии. Аномальное поведение дисперсии наблюдалось только для [110]-направлений волнового вектора, и узкий пик вблизи E_F , по мнению авторов, соответствует квазичастицам с эффективной массой $m^* \approx 5.6$. Однако в более поздних работах [36,37] s -образная дисперсия в двухслойных манганитах была обнаружена в [100]-направлениях волнового вектора, и эффективная масса квазичастиц по их оценкам имела более умеренную величину $m^* \approx 2$.

В работе [36] были детально исследованы электронные свойства двухслойных манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.36 \leq x \leq 0.4$) при 20 K методами ARPES и неупругого рассеяния нейтронов. Большой интерес представляет четко выраженный s -образный изгиб дырочных дисперсионных кривых $E(k_x)$ вокруг значений волнового вектора квазичастиц $k_x \sim 0.15\pi/a$, соответствующих плоским участкам поверхности Ферми. Аномальное s -образное отклонение от обычной для металлов параболической дисперсии плотности электронных состояний вокруг E_F свидетельствует о наличии в системе $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ сильной электрон-фононной связи. Эти отклонения происходят благодаря многочастичным эффектам, которые описываются реальной частью собственной энергии электронов $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$. Резкие изменения наклона дисперсионных кривых $E(k_x)$ вблизи E_F соответствуют изменениям скоростей квазичастиц на поверхности Ферми вследствие их перенормировки фононами. Наклоны ренормализованных и неренормализованных дисперсионных кривых $E(k_x)$ вблизи E_F дают соответственно перенормированную и исходную скорости Ферми. Согласно простой модели электрон-фононной связи их отношение равно $1 + \lambda$, где λ – постоянная электрон-фононной связи. В образцах $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x = 0.36$ – 0.38 было найдено значение $\lambda \sim 1$. Обычно в манганитах в области низких температур реализуется стандартное металлическое состояние без корреляционных эффектов. Величина электрон-фононной связи $\lambda \sim 1$, найденная для $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x = 0.36$ – 0.38 , соответствует переходному режиму от промежуточной к сильной электрон-фононной связи. В таком режиме даже слабое изменение параметров системы, которое вызывает небольшой рост связи, может привести к локализации дырок в виде поляронов малого радиуса и соответственно переходу М–Д. Основываясь на максимуме в $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k},\omega)$ вблизи 50 meV, авторы оценили энергию фононной моды, ответственной за обнаруженный

эффект, величиной ~ 60 meV. Вблизи этой энергии наблюдалась также четкая ступенька скорости рассеяния квазичастиц. Таким образом, изгибы дисперсионных кривых позволили точно определить, с какой модой связываются дырки в $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -манганитах. Ферми-поверхность должна быть очень чувствительна к оптическому фонону с импульсом, равным волновому вектору нестинга $q \sim 0.27(2\pi/a, 0)$ или $0.27(2\pi/a, 2\pi/a)$. Измерения рассеяния нейтронов позволили установить, что оптические фононы с энергией ~ 60 meV, связанные с растяжением Mn–O–Mn-связей, могут удовлетворить этим условиям.

Как видно из рис. 9,б, концентрационная зависимость температуры фазового перехода в ферромагнитное состояние $T_c(y)$ состоит из двух близких по форме нелинейных участков, разделенных узкой полочкой шириной $\Delta y = 0.1$ вблизи y^* . С ростом концентрации празеодима происходит хорошо известное падение температуры Кюри, вызванное близким к линейному уменьшению ширины зоны проводимости в манганитах при изовалентном замещении La редкоземельными ионами с меньшим радиусом. Однако характерный изгиб $T_c(y)$ в виде узкой полочки вблизи $y^* = 0.4$ является аномальным и требует особого рассмотрения. Будем исходить из простого и интуитивно понятного соотношения $T_c \propto W\rho(E_F)$ между температурой Кюри фазового перехода в ФМ-состояние, шириной зоны проводимости W и плотностью электронных состояний $\rho(E_F)$ на уровне Ферми. Это упрощенное соотношение позволяет нам на качественном уровне объяснить появление аномалий на кривой $T_c(y)$. Близкое к линейному монотонное понижение T_c с ростом концентрации Pr хорошо известно и объясняется непрерывным (линейным) уменьшением ширины зоны проводимости W вследствие уменьшения угла между Mn–O–Mn-связями, индуцированного замещением ионов La^{3+} на редкоземельный ион с меньшим радиусом.

Таким образом, появление полочки $T_c(y)$ вблизи y^* может быть связано только с изменением плотности состояний свободных дырок $\rho(E_F)$, ответственных за ферромагнитный обмен, вызванный перестройкой электронного спектра вблизи E_F . Предполагается, что при высоких температурах происходит сглаживание рассмотренной выше s -образной сигнулярности плотности состояний дырок в системе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ вблизи концентрации y^* при 4.2 К, которое приводит к сильному изменению ее формы в области температур ~ 140 К: сингулярность «размазывается» в интервале концентраций $0 \leq y \leq 0.7$, при этом вблизи y^* вместо острого пика плотности состояний $\rho(E_F)$ сохраняется аномальная полочка $T_c(y)$. Аналогичные изменения спектральной плотности состояний квазичастиц вблизи E_F с ростом температуры наблюдались ранее в двухслойных манганитах методом ARPES [37,38]. Было найдено, что спектральный вес когерентного пика квазичастиц в манганите $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.36$) с $T_c \approx 130$ К уменьшался непрерывно с ростом температуры без существенного уширения пика. Пик наблюдался в широком интервале тем-

ператур 20–185 К, т.е. при температурах, значительно ниже и выше температуры перехода в металлическое ФМ-состояние.

Анализ петель гистерезиса кривых $M(H)$, снятых при 4.2 К в полях ± 12 кОе, позволил установить, что коэрцитивное поле H_c , характеризующее, как известно, степень анизотропии обменного взаимодействия в системе спинов марганца в манганитах, равно нулю в образцах с $0 \leq y \leq 0.4$, что свидетельствует об отсутствии анизотропии двойного обмена и, следовательно, об отсутствии анизотропии в перемещениях свободных дырок в этих образцах как внутри ab -плоскостей, так и между плоскостями. В то же время в соединениях $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с $y \geq y^*$ наблюдалось резкое увеличение поля коэрцитивности с ростом y до значения $H_c = 0.9$ кОе для $y = 1$. Вблизи концентрации $y^* = 0.4$ обнаружен скачок коэрцитивного поля (рис. 9, в) от нуля до 160 Ое, вызванный, по-видимому, скачком анизотропии двойного обмена вблизи y^* вследствие скачкообразного электронного фазового перехода свободных носителей заряда из режима «легких» дырок в режим «тяжелых» дырок. Переход свободных дырок, ответственных за ферромагнитный обмен в металлической фазе манганитов, из режима частиц, не взаимодействующих с фононами («легкие» дырки), в режим квазичастиц («тяжелые» дырки), как правило, происходит резко и сильно зависит от направления их волнового вектора \mathbf{k} . Так, например, в работе [39] было установлено, что в $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ -манганитах с $x \approx 0.59$ при $\mathbf{k} \parallel (100)$ -направлениях постоянная электрон-фононной связи $\lambda \sim 1$, тогда как для $\mathbf{k} \parallel (110)$ $\lambda \sim 2$. Представляет также интерес полученный в [18] результат, что при изменении ФМ-основного состояния системы $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ для $x = 0.36, 0.38$ на антиферромагнитное A -типа для $x \approx 0.59$ аномальный изгиб дисперсионной кривой $E(k)$ становится скачкообразным. Таким образом, скачок поля коэрцитивности в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при 4.2 К может быть связан со скачкообразным изменением тензора эффективной массы дырок $m^*(\mathbf{k})$ от сферической формы к эллипсоидальной, индуцированным внутренними искажениями кристаллической решетки.

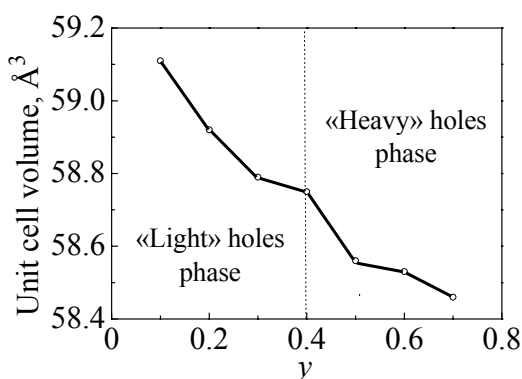


Рис. 10. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки $V(y)$ в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при $T = 300$ К

Модифицированная ростом температуры s -образная аномалия кривой намагниченности при 4.2 К проявилась также и в аномалии концентрационной зависимости параметров кристаллической решетки в псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, измеренных при 300 К методом дифракции рентгеновских лучей. Как видно из рис. 10, объем элементарной ячейки $V(y) \approx abc/\sqrt{2}$ вблизи y^* имеет четко выраженную сингулярность, подобную аномалии концентрационной зависимости намагни-

ченности при 4.2 К и температуры Кюри фазового перехода в ФМ-состояние, что хорошо согласуется с известным аномальным поведением дисперсии и интенсивности низкочастотных оптических фононов в системе $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ при нестинге поверхности Ферми [36]. Согласно теоретической модели электрон-фононной связи в купратах [40], предложенной для объяснения аномального поведения спектров ARPES, энергия фононной моды, ответственной за изгиб дисперсии $E(k)$ при нестинге поверхности Ферми, должна совпадать с энергией электронов с волновым вектором \mathbf{k}_{nest} . Величины энергии и волновых векторов квазичастиц, соответствующих сингулярностям спектров ARPES в [36], хорошо совпадают с измеренными частотами фононов, растягивающих Mn–O-связи в (100)- и (110)-направлениях. Эта близость между энергией изгиба дисперсии $E(k)$ и энергией фононов, с одной стороны, и соответствующими векторами нестинга \mathbf{k}_{nest} и волновыми векторами фононов – с другой, дает уверенность в том, что именно фононы, растягивающие Mn–O-связи, обеспечивают сильную связь кристаллической решетки с квазичастицами в манганитах. Это подтверждается также концентрационной зависимостью объема элементарной ячейки в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, полученной в данной работе при 300 К.

6. Заключение

Проведено исследование влияния двух конкурирующих типов искажений кристаллической решетки (GdFeO_3 - и ЯТ-искажения) на структурные и магнитные превращения системы самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. При 300 К кристаллическая структура системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) поэтапно изменяется с ростом y от ромбоэдрической $R3c$ -фазы к $Pbnm$ -орторомбической (псевдокубической) фазе O^* при критической концентрации $y_{c1} \approx 0.1$ с последующим переходом в $Pbnm$ -орторомбическую фазу O' со статическими ЯТ-искажениями кристаллической решетки при $y_{c2} \approx 0.7$. Предполагается, что при уменьшении ионного радиуса $\langle r_A \rangle$, вызванном изовалентным замещением ионов La^{3+} ($r_{\text{La}} \approx 1.216 \text{ \AA}$) ионами Pr^{3+} ($r_{\text{Pr}} \approx 1.179 \text{ \AA}$), наряду с вращением кислородных MnO_6 -октаэдров (GdFeO_3 -тип искажений решетки), происходит рост длины корреляций локальных ЯТ-искажений, который приводит к появлению и росту статических ЯТ-искажений кристаллической решетки и соответственно к переходу от псевдокубической O^* -фазы к орторомбической O' -фазе.

Обнаружена тесная связь между ростом двух типов искажений кристаллической решетки и ослаблением двойного ФМ-обмена, что приводит к фрустрации коллинеарного ФМ-состояния в исходном образце и формированию скошенной АФМ-структуры в орторомбической O' -фазе. Эволюция скошенного состояния спинов Mn качественно объяснена в рамках модели де Жена двойного ферромагнитного обмена. Предполагается, что конкуренция двух типов искажений кристаллической решетки приводит к различно-

му поведению межплоскостного АФМ-обмена в псевдокубической и орторомбической фазах системы $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, вследствие чего концентрационная зависимость температуры перехода в скошенное состояние спинов Mn имеет вид широкого пика с вершиной вблизи $\text{O}^*-\text{O}'$ -структурного фазового перехода. Резкое падение намагниченности с ростом y в орторомбической O' -фазе для $y \geq y_{c2} = 0.7$ можно объяснить уменьшением вероятности межплоскостных прыжков носителей заряда, связанного с появлением и ростом кооперативных ЯТ-искажений кристаллической решетки. В то же время поведение намагниченности в ФМ-псевдокубической фазе $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ носит аномальный характер и может быть объяснено в рамках существующих представлений о влиянии нестинга поверхности Ферми на перенормировку плотности электронных состояний и дисперсию дырок вблизи уровня Ферми при наличии сильной связи дырок с низкочастотными оптическими фононами растяжения Mn–O-связей. Предполагается, что замещение La на Pr индуцирует электронный фазовый переход носителей заряда от режима «легких» дырок к режиму «тяжелых» дырок. Трансформация дырок в квазичастицы с ростом концентрации Pr происходит скачком, т.е. имеет признаки фазового перехода первого рода типа перехода Мотта М–Д.

Автор благодарен сотрудникам института В.И. Каменеву, В.П. Дьяконову, З.Ф. Кравченко за техническую помощь, оказанную в проведении экспериментов и изготовлении высококачественных образцов керамики.

1. H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
2. P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, and D.N. Argyriou, *Phys. Rev.* **B56**, 8265 (1997).
3. Garcia-Muñoz, J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, and X. Obradors, *Phys. Rev.* **B55**, R668 (1997); J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Piñol, J.L. Garcia-Muñoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1122 (1996).
4. E.O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
5. Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, and R.L. Greene, *Phys. Rev.* **B58**, 2684 (1998).
6. D. Cox, P.G. Radaelli, M. Marezio, and S-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B57**, 3305 (1998).
7. Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
8. H. Yoshizawa, H. Kowano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B52**, 13145 (1995).
9. A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, A.H. Taldenkov, A.V. Inyushkin, P. Fischer, M. Gutmann, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, and A.R. Kaul, *Phys. Rev.* **B60**, 383 (1999).
10. M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
11. P. Littlewood, *Nature (London)* **399**, 529 (1999).

12. A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, and N.A. Babushkina, *Phys. Rev.* **B64**, 024420 (2001).
13. J. Mira, J. Rivas, L.E. Hueso, F. Rivadulla, M.A. Lopez Quentela, M.A. Senaris Rodriguez, and C.A. Ramos, *Phys. Rev.* **B65**, 024418 (2001).
14. Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Э.Е. Зубов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак, Сборник трудов 7-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2004 (6–10 сентября 2004 г., г. Сочи, Россия), с. 49–52; Сборник трудов 7-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2004 (13–16 сентября 2004 г., г. Сочи, Россия), с. 41–44.
15. Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Г. Шимчак, Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2005 (12–16 сентября 2005 г., г. Сочи, Россия), т. 1, с. 51–54; Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-2005 (19–22 сентября 2005 г., г. Сочи, Россия), т. 1, с. 52–55.
16. V. Dyakonov, F. Bukhanko, V. Kamenev, E. Zubov et al., *Phys. Rev.* **B74**, 024418 (2006).
17. F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Causa, and M. Tovar, *J. Solid State Chem.* **146**, 418 (1999).
18. E. Granado, N.O. Moreno, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S.B. Oseroff, J.J. Neumeier, K.J. McClellan, S-W. Cheong, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B58**, 11435 (1998).
19. B.B. Van Aken, A. Meetsma, Y. Tomioka, Y. Tokura, and T.T.M. Palstra, *Phys. Rev.* **B66**, 224414 (2002).
20. J.L. Garcia-Muñoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta, and J. Rodriguez-Carvajal, *PRB* **55**, 34 (1997).
21. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955); *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
22. I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
23. Gen Matsumoto, *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 606 (1970); **29**, 615 (1970).
24. F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B60**, 12299 (1999).
25. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
26. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, and H. Yoshizawa, *Phys. Rev.* **B53**, 2202 (1996); **53**, R14709 (1996).
27. D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, and S.D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3826 (1996).
28. B. Dabrowsky, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybzinski, P.W. Klamut, J.E. Siewenic, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev.* **B60**, 7006 (1999).
29. F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodriguez-Garvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B60**, 12299 (1999).
30. J. Geck, B. Buchner, M. Huckler, R. Klingeler, R. Gross, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B64**, 144430 (2001).
31. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).

32. Hongsuk Yi, Jaejun Yu, Sung-Ik Lee, Phys. Rev. **B61**, 428 (2000).
33. T. Saitoh, D.S. Dessau, Y. Moritomo, T. Kimura, Y. Tokura, and N. Hamada, Phys. Rev. **B62**, 1039 (2000).
34. J.-H. Park, C.T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y.U. Idzerda, Phys. Rev. Lett. **76**, 4215 (1996).
35. N. Mannela, W.L. Yang, X.J. Zhou, H. Zheng, J.F. Mitchell, J. Zaanen, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Nature **438**, 474 (2005).
36. Z. Sun, Y.-D. Chuang, A.V. Fedorov, J.F. Douglas, D. Reznik, F. Weber, N. Aliouane, D.N. Argyriou, H. Zheng, J.F. Mitchell, T. Kimura, Y. Tokura, A. Revcolevschi, and D.S. Dessau, Phys. Rev. Lett. **97**, 056401 (2006).
37. S. de Jong, Y. Huang, I. Santoso, F. Massee, R. Follath, O. Schwarzkopf, L. Patthey, M. Shi, and M.S. Golden, Phys. Rev. **B76**, 235117 (2007).
38. Z. Sun, J.F. Douglas, A.V. Fedorov, Y.-D. Chuang, H. Zheng, J.F. Mitchell, and D.S. Dessau, Nature Physics **3**, 248 (2007).
39. Z. Sun, J.F. Douglas, Q. Wang, D.S. Dessau, A.V. Fedorov, H. Lin, S. Sahrakorpi, B. Barbiellini, R.S. Markiewicz, A. Bansil, H. Zheng, and J.F. Mitchell, Phys. Rev. **B78**, 075101 (2008).
40. T. Cuk, D.H. Lu, X.J. Zhou, Z.-X. Shen, T.P. Devereaux, and N. Nagaosa, Phys. Status Solidi **B242**, 11 (2005).

Ф.М. Буханько

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$)-МАНГАНІТАХ

Методами дифракції рентгенівських променів і вимірювань температурних і польових залежностей dc -намагніченості досліджено структурні й магнітні фазові перетворення в системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$, $0 \leq y \leq 1$). За даними рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що при 300 К кристалічна структура з ростом y змінюється від ромбоєдричної до псевдокубічної з наступним переходом в орторомбічну фазу з ян-теллеровськими спотвореннями кристалічної ґратки. Низькотемпературні магнітні фазові перетворення добре корелюють зі структурними фазовими переходами при 300 К, що свідчить про тісний зв'язок електронної й магнітної підсистем $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ -манганітів з кристалічною ґраткою. Вперше експериментально досліджено вплив нестинга поверхні Фермі на магнітні й структурні властивості манганітів.

Ключові слова: самодоповані манганіти, фазові перетворення, ян-теллеровські спотворення ґратки, скошений стан спінів марганцю, нестінг поверхні Фермі

F.N. Bukhanko

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) MANGANITES

Structural and magnetic phase transformations in the system of self-doped manganites $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) are studied by methods of X-ray diffraction, measu-

rements of temperature and field dependences of dc magnetization. According to X-ray structure analysis data, at 300 K, the rhombohedral crystal structure is transformed into the pseudo-cubic one with y increase, being followed by the transition to the orthorhombic phase with Jan-Teller distortions of the lattice. Low-temperature magnetic phase transformations correlate well with the structure phase transitions at 300 K, giving evidences of strong coupling between electron and magnetic subsystems of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites with crystal lattice. For the first time, the effect of the Fermi surface nesting on the magnetic and structural properties of manganites was studied experimentally.

Keywords: self-doped manganites, phase transformations, Jan-Teller lattice distortions, canted state of manganese spins, Fermi surface nesting

Fig. 1. Concentration dependence of the lattice parameters of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 300$ K

Fig. 2. Concentration dependence of the lattice parameters a^* , a (a) and the lattice cell volume $V(y)$ in $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 300$ K

Fig. 3. Concentration dependence of Mn–O distances l (Δ), m (\circ) and s (\square) in oxygen octahedrons of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 300$ K

Fig. 4. Temperature dependences of the magnetization $M(T)$ in $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $y = 0$ (\circ), 0.5 (Δ) and 1 (\square) ZFC and FC measurement modes

Fig. 5. Field dependences of the magnetization $M(T)$ in $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 4.2$ K and $y = 0$ (\circ), 0.5 (Δ) and 1 (\square)

Fig. 6. Concentration dependence of the coercive field $H_c(y)$ in $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 4.2$ K

Fig. 7. Magnetic phase diagram $T-y-\langle r_A \rangle$ of the $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ system

Fig. 8. Concentration dependence of the magnetization and canting angle of the Mn spins in $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 4.2$ K

Fig. 9. Concentration dependence of the magnetization (a), the Curie temperature (θ) and the coercive field H_c in the pseudo-cubic phase of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 4.2$ K

Fig. 10. Concentration dependence of the lattice cell volume $V(y)$ in the pseudo-cubic phase of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ at $T = 300$ K

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 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 цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd@fti.dn.ua.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, ключевые слова, реферат, 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 допускается применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

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

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

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «ехр», а не как «е» в степени.

4. Иллюстрации требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

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

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Реферат статьи (объемом не более одной страницы размером шрифта 14 п.т. через 1,5 интервала) на русском и английском языках.

8. 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):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Мишаков, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

9. Подписуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках.

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

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

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

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подписуночных 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 реферативным журналом «Джерело».

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

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

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2013 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 0 (62) 311–22–02.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

В № 2 ФТВД за 2012 г. (том 22) допущена ошибка.

Вместо

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

следует читать

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

Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Индекс 74528

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

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

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

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

Подп. в печать 07.09.2012 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 13.43. Уч.-изд. л. 14.57. Тираж 100 экз. Зак. № 79-03. Цена 20 грн.