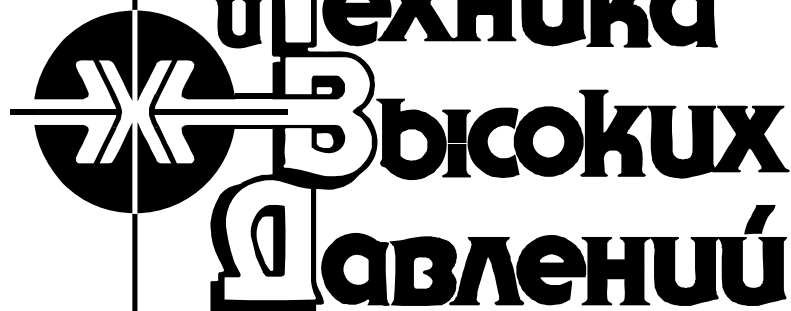


Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



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

том 24
2 2014

Содержание

<i>К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А.А. ГАЛКИНА</i>	<i>5</i>
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ПИЛИПЕНКО Е.А. Адиабатический потенциал и упругие свойства кристаллов инертных газов под давлением в модели деформируемых атомов</i>	<i>7</i>
<i>ДБЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю. Эффекты давления в спектроскопических характеристиках купрата Bi2223</i>	<i>24</i>
<i>ВАЛЬКОВ В.И., ТОДРИС Б.М. Барические особенности магнитных фазовых диаграмм арсенидов и оксидов марганца</i>	<i>43</i>
<i>ДБЯКОНОВ В.П., ЗУБОВ Э.Е. Особенности транспортных свойств металлооксидов под давлением</i>	<i>55</i>

<i>КОНСТАНТИНОВА Т.Е., ДАНИЛЕНКО И.А., ГОРБАНЬ О.А.</i> Эффекты влияния высоких давлений в наноразмерных порошковых системах на основе диоксида циркония	67
<i>BEYGELZIMER Y., VARYUKHIN V.</i> Twist extrusion	86
<i>БЕЛОШЕНКО В.А., ВОЗНЯК Ю.В.</i> Твердофазная экструзия полимеров с использованием деформации простым сдвигом	95
<i>СПУСКАНЮК В.З.</i> Новые достижения в развитии теории и методов гидроэкструзии	106

Contents

<i>100-th ANNIVERSARY of A.A. GALKIN</i>	5
<i>TROITSKAYA E.P., PILIPENKO E.A.</i> Adiabatic potential and elastic properties of rare-gas crystals under pressure in the model of deformable atoms	7
<i>D'YACHENKO A.I., TARENKOV V.Yu.</i> Effects of pressure on the spectroscopic characteristics of Bi2223 cuprates	24
<i>VALKOV V.I., TODRIS B.M.</i> Baric peculiarities of magnetic phase diagrams of arsenides and manganese oxides	43
<i>DYAKONOV V.P., ZUBOV E.Ye.</i> Peculiarities of transport properties of metal oxides under pressure	55

<i>KONSTANTINOVA T.Ye., DANILENKO I.A., GORBAN O.A.</i> High pressure effect on nano-sized zirconia-based powder systems	67
<i>BEYGELZIMER Y., VARYUKHIN V.</i> Twist extrusion	86
<i>BELOSHENKO V.A., VOZNYAK Yu.V.</i> Solid-phase extrusion of polymers by applying simple shear deformation	95
<i>SPUSKANYUK V.Z.</i> New achievements of development of hydroextrusion theory and methods	106

**К 100-летию со дня рождения
академика АН УССР
Александра Александровича Галкина
(1914–1982)**



4 июля 2014 года исполняется 100 лет со дня рождения академика АН УССР Александра Александровича Галкина – выдающегося ученого, физика-экспериментатора, результаты фундаментальных исследований которого повлияли на развитие целого ряда разделов физики: сверхпроводимости, электронных свойств металлов, радиоспектроскопии, магнетизма, прочности и пластичности.

А.А. Галкин родился в г. Бердянске (Украина). В 1939 г. окончил Харьковский государственный университет. Участник Великой Отечественной войны. В 1937–1941 гг. и 1945–1960 гг. работал в Харьковском физико-техническом институте АН УССР, в 1960–1965 гг. – заместителем директора Физико-технического института низких температур АН УССР (г. Харьков), с 1965 по 1982 гг. – директор Донецкого физико-технического института АН УССР.

Александр Александрович Галкин был человеком высокой ответственности, неисчерпаемой энергии, исключительно требовательным к уровню научных исследований, хорошо ориентировался в новых направлениях физики. Его работы отличаются органическим сочетанием теории и филигранного эксперимента, широтой обобщения, оригинальностью научных подходов.

А.А. Галкиным впервые обнаружены детекторные свойства сверхпроводников, исследована кинетика разрушения сверхпроводимости в высокочастотных полях, открыта и исследована кристаллографическая анизотропия энергетической щели сверхпроводника. Большой вклад внесен им в развитие технического применения сверхпроводимости, создание криомагнитных комплексов на основе сверхпроводящих систем.

Являясь одним из основателей радиоспектроскопии в Украине, А.А. Галкин в числе первых использовал методы циклотронного резонанса и магнитоакустики для изучения электронных свойств металлов. Под руководством и при непосредственном его участии впервые начато применение магнитоакустики, туннельной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, антиферромагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса в условиях низких температур и высоких давлений; открыт доплерофонный резонанс в металлах, резонанс Рашбы в полупроводниках. За открытие промежуточного состояния в антиферромагнетиках и разработку сверхпроводников с высокими критическими полями он в 1971 и 1982 гг. отмечен Государственной премией УССР в области науки и техники. Его работы по исследованию индуцированного сильным магнитным полем нового состояния вещества в 1976 г. удостоены премии им. К.Д. Синельникова АН УССР.

В последние годы жизни основное внимание А.А. Галкина сосредоточено на развитии физики и техники высоких давлений. Результаты этой деятельности составили научные основы новой технологии обработки материалов – гидроэкструзии. Эта технология внедрялась в промышленность для безотходного формообразования изделий сложного профиля, она позволила производить сверхпроводниковый многожильный провод с десятками миллионов жил. К 1978 г. Донецкий физико-технический институт стал головным в СССР по данному направлению. По инициативе и при активном участии А.А. Галкина выполнен целый ряд теоретических исследований, раскрывающих механизмы деформации материалов под давлением и позволяющих осуществлять проектирование процессов их обработки. В частности, были развиты дислокационная теория гидроэкструзии, теория нестационарной гидроэкструзии, предложены модели поведения дислокаций под давлением, модели динамики гидроэкструзии на гидравлических и кривошипных прессах. Научным лицом института также стали и до сих пор являются комплексные исследования вещества в экстремальных условиях (низкие температуры, высокие давления и сильные магнитные поля), принесшие ему мировую известность.

В данный спецвыпуск журнала включены статьи сотрудников Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины. Их тематика связана с научными направлениями, которые развивал А.А. Галкин и которые остаются актуальными и в настоящее время.

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.П. Троицкая, Е.А. Пилипенко

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 года

Развита неэмпирическая версия квантово-механической модели деформируемых и поляризуемых атомов (модель К.Б. Толпыго) с учетом многочастичного взаимодействия для исследования упругих свойств кристаллов инертных газов (КИГ) Ne, Ar, Kr, Xe в широком интервале давлений. Показано, что наблюдаемое отклонение от соотношения Коши $\delta(r)$ для Ne, Kr, Xe невозможно воспроизвести адекватно, учитывая только многочастичное взаимодействие. Индивидуальная зависимость $\delta(r)$ для каждого из кристаллов есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в квадрупольной деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклады от этих взаимодействий в Ne, Kr и Xe с хорошей точностью компенсируются, что обеспечивает для δ величину, слабо зависящую от давления. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления. Учет квадрупольного взаимодействия особенно важен в тяжелых кристаллах инертных газов Kr и Xe. Представленные ab initio рассчитанные зависимости упругих модулей Бирча $B_{ij}(p)$ и $\delta(r)$ хорошо согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, деформация электронных оболочек, квадрупольное взаимодействие, многочастичное взаимодействие, высокое давление, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

Неемпірична версія квантово-механічної моделі атомів, що можуть деформуватися й поляризуватися (модель К.Б. Толпыго) з урахуванням багаточасткової взаємодії розвивається для дослідження пружних властивостей кристалів інертних газів (КИГ) Ne, Ar, Kr і Xe у широкому інтервалі тиску. Показано, що відхилення від співвідношення Коші $\delta(r)$, яке спостерігається в Ne, Kr і Xe, неможливо адекватно відтворити з урахуванням тільки багаточасткової взаємодії. Індивідуальна залежність $\delta(r)$ для кожного з кристалів являє собою результат двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється в деформації електронних оболонок атомів при зсувах ядер. Внески від цих взаємодій у Ne, Kr і Xe з хорошою точністю компенсуються, що забезпечує для δ величину, яка слабо залежить від тиску. У разі Ar переважає багаточасткова

взаємодія, стиснений *Ar* має негативне відхилення від співвідношення Коші, абсолютна величина якого збільшується з ростом тиску. Урахування квадрупольної деформації особливо важливе у важких кристалах інертних газів *Kr* і *Xe*. Представлені *ab initio* розрахунки залежностей пружних модулів Бірча $B_{ij}(p)$ і $\delta(p)$ добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, короткодійоче відштовхування, співвідношення Коші

1. Введение

Всестороннее исследование свойств кристаллов при всевозрастающих давлениях вызывает большой интерес, начиная с конца прошлого века, что связано с открывшимися возможностями в экспериментальной технике. В 1975 г. впервые были получены статические давления ~ 1 Mbar [1], а в 1992 – 5.6 Mbar [2], что превышает давление в центре Земли (3.5 Mbar). Особый интерес вызывает исследование упругих свойств сжатых атомарных кристаллов – КИГ, поскольку они находят широкое применение как среды, передающие давление в экспериментальных установках, а также являются удобными объектами для разработки и отладки новых расчетных методов.

При экспериментальном изучении свойств вещества в условиях сверхвысоких давлений возникает ряд специфических проблем, требующих теории, разработанной специально для данных условий. К таким проблемам относится учет многочастичного и электрон-фононного взаимодействий в динамике решетки.

Теория динамики решетки, развитая К.Б. Толпыго на основе «первых принципов» [3–6], успешно применяется для описания свойств щелочно-галогидных кристаллов, полупроводников и диэлектриков [7–13]. Наиболее существенным в подходе К.Б. Толпыго является выход за одноэлектронное приближение при построении адиабатического потенциала. А именно, рассмотрение деформируемых электронных оболочек ионов учитывает отклик системы электронов кристалла на колебания ядер. Рассмотрение дипольных моментов оболочек позволило сделать вывод, что не только в ионных, но и в молекулярных кристаллах определенную роль для устойчивости фононов играют дальнедействующие силы (типа диполь-дипольных). Таким образом, для неметаллических кристаллов оказался возможным единый подход, позволяющий реализовать адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера и явно учесть деформацию электронных оболочек атомов при колебании ядер.

Серия работ [14–31], выполненная сотрудниками ДонФТИ за последние 10–12 лет, посвящена изучению межатомного взаимодействия и динамической теории решетки ГЦК-кристаллов, подвергнутых всестороннему сжатию. Исследование опирается на знание волновой функции основного состояния электронной подсистемы, которая, в свою очередь, конструируется из функции основного и возбужденного состояний атомов. При этом требуются не сами волновые функции, а взятые от них интегралы. Это позволяет

рассчитать ряд характеристик кристаллов из первых принципов в широком интервале давлений, сопоставить некоторые вычисленные параметры с параметрами, определенными ранее из опытов при $p = 0$. При этом также получено взаимодействие элементарных электронных возбуждений с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие в дипольном и квадрупольном приближении). Поскольку система многоэлектронная, основным методом анализа выбран метод Хартри–Фока. Он четко сформулирован, достаточно точен и не слишком сложен для реализации на современных компьютерах [32].

В данном обзоре цикла работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» [26–31] на основании общей теории, представленной в [28,29], и модели, разработанной в [30,31], проведено количественное исследование упругих свойств КИГ при больших давлениях. Анализируются соотношения Коши в широком интервале давлений для всего ряда Ne–Xe.

2. Адиабатический потенциал кристалла в модели деформируемых атомов

Следуя работам [7,12,33], выведем потенциальную энергию решетки U из среднего гамильтониана электронной подсистемы \bar{H} , минимизируя его по параметрам, описывающим слабую деформацию электронной волновой функции Ψ . Выражение для U получим в виде (детали расчета и обозначения см. в работах [7,12])

$$U = \min \bar{H} = \text{const} + \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}^l)^2}{2\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2\beta_{44}} (Q_{\alpha\beta}^l)^2 + \mathbf{P}^l \cdot \mathbf{P}^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}^l Q_{\alpha\beta}^l - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{l'} \left[\frac{C}{|\mathbf{r}^{ll'}|^6} + \frac{C'}{|\mathbf{r}^{ll'}|^8} + \frac{C''}{|\mathbf{r}^{ll'}|^{10}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l'} K(\mathbf{P}^l, Q_{\alpha\beta}^l, \mathbf{P}^{l'}, Q_{\alpha\beta}^{l'}) + \frac{1}{2} \sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) \right\}. \quad (1)$$

Первые четыре члена описывают деформацию электронных оболочек (α и β_{44} – коэффициенты дипольной и квадрупольной поляризуемостей); следующие три члена дают силы Ван-дер-Ваальса; K – кулоновское (в классическом смысле) взаимодействие всех диполей \mathbf{P}^l и квадрупольей $Q_{\alpha\beta}^l$ между собой. Наконец, короткодействующие силы определены формулой

$$\sum_{l'}^{n.n.} U_{sr}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}|) = \sum_{l'} \left\langle \Psi_0^l \Psi_0^{l'} \left| \hat{H}_{sr}^{ll'} \right| \Psi_0^l \Psi_0^{l'} \right\rangle + \alpha (\mathbf{P}^l)^2 + \\ + \sum_{\alpha\beta} \beta_{44} (D_{\alpha\beta}^l)^2 - 2 \left(\sum_i \frac{1}{E_i^l - E_0^l} \sum_{l'} \left\langle \Psi_0^l \Psi_0^{l'} \left| \hat{H}_{sr}^{ll'} \right| \Psi_i^l \Psi_0^{l'} \right\rangle \right)^2. \quad (2)$$

Здесь $\sum_{\alpha\beta}^9$ означает, что нужно перебрать все 9 комбинаций индексов α, β ;

$\sum_{l'}^{n.n.}$ – суммирование по ближайшим соседям; ψ_0^l, E_0^l и ψ_i^l, E_i^l – волновые

функции и энергии основного и i -го возбужденного состояний l -атома; $\hat{H}_{sr}^{ll'}$ – короткодействующая часть взаимодействия атомов l и l' ;

$$\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} | \hat{H}_{sr}^{ll'} | \psi_0^l \psi_0^{l'} \rangle = \int \psi_i^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) \hat{H}_{sr}^{ll'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(1 - \frac{1}{2} \hat{P}_{12} \right) \psi_0^l(\mathbf{r}...) \psi_0^{l'}(\mathbf{r}'...) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3)$$

где \hat{P}_{12} – оператор перестановки электронов \mathbf{r}, \mathbf{r}' .

Рассмотрим первое слагаемое в (2). Следует отметить, что волновые функции атомов $\psi_0^l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2...)$ многоэлектронные, но в одноэлектронном приближении их можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на ψ -функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока).

Выражение для короткодействующей энергии электронов кристалла E_{sr} (2) можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия $S = S_{ss'}^{ll'} = \langle ls | l's' \rangle$ [27]:

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ll'}^{n.n.} U_{sr} \left(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^{l'}| \right) = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (4)$$

Здесь

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}' \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle, \quad (5)$$

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ – волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле \mathbf{l} решетки кристалла в состоянии с номером s (\mathbf{l} и \mathbf{m} пробегают все N узлов). Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$.

Первое слагаемое в (5) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое состоит из двухцентровых интегралов: матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$. Слагаемое W_2 – ортогонализационная поправка, квадратичная по S :

$$W_2 = -2 \sum_{ll'}' \sum_{ss'} P_{ss'}^{ll'} \langle \mathbf{l}s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}s' \mathbf{m}t' | v_C | \mathbf{m}s \mathbf{l}t \rangle, \quad (6)$$

где

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{m}slt \rangle = \int \varphi_{s'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) \varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

Разложение элементов ортогонализирующей матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия \mathbf{S} пропорционально S и S^2 .

Поправка W_2 соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле. Слагаемое W_3 – поправка третьей степени по S , содержащая трехцентровые интегралы, соответствует трехчастичным взаимодействиям:

$$W_3 = -2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} (I - S)_{s's}^{\Pi'} \epsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\Pi'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\Pi'} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$- 2 \sum_{\Pi'm} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\Pi'} P_{tt'}^{\Pi'm} \langle \mathbf{l}s'mt' | v_C | \mathbf{l}s't \rangle. \quad (7)$$

Аналогично для W_4, W_5, W_6 (см. подробнее [27]).

В работе [27] получена приближенная форма трехчастичного взаимодействия в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник:

$$W_3 = - \sum_{ll''} \left(S(\mathbf{r}^{ll''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right), \quad f \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{ll''} \right|}, \quad (8)$$

где $S = S_{np_z np_z}^{ll'}$ – наибольший из интегралов перекрытия между внешними p -орбиталями электронов.

Как показано в работах [26,27], наш парный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^2)$, рассчитанный с точностью S^2 , достаточно хорошо согласуется с короткодействующей частью лучшего парного эмпирического потенциала Азиза–Слэймана U_p [34,35]. Рассчитанный нами трехчастичный потенциал $W_3(S^3)$ (8) и трехчастичный потенциал Слетера–Кирквуда $|U_t|$ [36,37], а также соответствующие суммы хорошо согласуются между собой.

3. Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [38], из уравнений колебаний (см. [29] и ссылки там) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij} , справедливые при любых давлениях [39,40,21] с учетом трехчастичных сил

и деформации электронных оболочек. Дальнедействующие трехчастичные силы [41] и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули B_{ij} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 0.980677B \right]; \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 0.864715B \right]; \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4} \left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.26247B \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь введены следующие безразмерные параметры короткодействующих сил между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2} \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} + \delta H; \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2} \left[\frac{d^2V_{sr}}{dr^2} \Big|_{r_0} - \frac{1}{r_0} \frac{dV_{sr}}{dr} \Big|_{r_0} \right] + \delta G; \end{aligned} \quad (10)$$

F , E – параметры короткодействующих сил между вторыми соседями; B – параметр Ван-дер-Ваальса. Трехчастичные поправки δH и δG , приводящие к нецентральности парного взаимодействия, получены на основе выражения для W_3 (8) [27].

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 64 \frac{a^3}{e^2} \left[S(r) \frac{a}{r_0} \frac{dS(r_0)}{dr_0} \right]_{r_0=a\sqrt{2}} \left[\frac{a}{R} \frac{df(r_1)}{dR} \right]_{R=a\sqrt{6}}, \quad (11)$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями, а $r_1 = a\sqrt{6}/2$, e – заряд электрона; V_q , T – параметры квадрупольного взаимодействия [29].

Тогда отклонение от соотношения Коши, записанное через модули Бирча, не будет содержать параметры парного взаимодействия (H_0 , G_0 , B):

$$\begin{aligned} \delta &= B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4} \left[2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t \right]; \\ \delta_t &= \frac{e^2}{2a^4} [2\delta H - V_t - 4R_t], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2} \frac{dW_3(a)}{da} > 0, \end{aligned} \quad (12)$$

δ_t – отклонение от соотношения Коши только за счет трехчастичного взаимодействия. Из общих соображений трудно оценить величину и знак δ_t , а

значит, и общее значение отклонения от соотношения Коши δ . Конкретный расчет для каждого кристалла ряда Ne–Xe даст индивидуальную зависимость $\delta(p)$. Это позволит определить природу и соотношение сил, формирующих упругие свойства при высоких давлениях.

Параметры, необходимые для расчета модулей упругости B_{ij} (9) и отклонения от соотношения Коши δ (12), приведены в таблице для ряда Ne–Xe в зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, где V_0 – объем при $p = 0$). Как видно из таблицы, параметры V_q и трехчастичные параметры V_t имеют один порядок, однако $|V_t| < V_q$ для Ne и $|V_t| > V_q$ для остальных кристаллов. Относительная роль трехчастичного взаимодействия растет в ряду Ne–Xe и составляет 0.5, 2.6, 4.7, 7.4% соответственно. В работе [42] вклад трехчастичного взаимодействия в энергию связи для Xe составляет 7% – т.е. находится в хорошем согласии с нашими расчетами.

Модули упругости Бирча B_{ij} (11) можно представить как

$$\begin{aligned} B_{ij} &= B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q, \\ B_{11}^t &= K(p)(\delta G + \delta H), \quad B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right), \quad K(p) = \frac{e^2}{2a^4}, \\ B_{12}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right], \quad B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right), \\ B_{44}^t &= K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right], \quad B_{44}^q = -K(p)(4V_q), \end{aligned} \quad (13)$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули упругости Бирча с парным потенциалом в моделях M1, M3 и M5 [21]. В модели M5 короткодействующая часть потенциала отталкивания рассчитана по точной формуле для W_2 (6) $V_{sr} = E^{(0)} + W_2(S^n)$, в других моделях M3 и M1 W_2 рассчитывается в приближении S^2 . Кроме того, в моделях M3 и M5 переопределена константа Ван-дер-Ваальса $C \rightarrow C(1 - Ae^{-\beta r})$ и учтены в расчетах короткодействующих сил «вторые» соседи [21]. В самой простой модели M1 $A = \beta = 0$ и учтены только первые соседи.

Как видно из таблицы и выражения (13), вклады B_{11}^t и B_{11}^q в значительной степени компенсируются, модуль $B_{11} \approx B_{11}^0$. Основное отличие B_{12} от B_{12}^0 определяется вкладом трехчастичного взаимодействия B_{12}^t , которое положительно. Вклад в сдвиговый модуль B_{44} за счет квадрупольной деформации электронных оболочек атома $B_{44}^q < 0$ и значительно больше по величине, чем B_{44}^t ($|B_{44}^q| > |B_{44}^t|$). Данный анализ справедлив для всех КИГ при любых давлениях. Однако сравнительная величина вкладов B_{ij}^t , B_{ij}^q растет в ряду Ne, Ar, Kr, Xe.

Таблица
Безразмерные параметры парного короткодействия H_0 , G_0 , F , E (модель МЗ), трехчастичного δG , δH , R_t , V_t и квадратурного V_q взаимодействий в зависимости от сжатия u

u	p	$K(p)$	H_0	G_0	F	E	δG	δH	R_t	V_t	V_q
	$\times 10^2$										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ne: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.012$ ($p = 4.6954$ GPa), $A = 0.5$											
0	0.126	46.885	-1.280	9.190	-0.130	1.000	0.050	-0.024	0.010	-0.028	0.092
0.1	0.396	53.957	-1.860	13.330	-0.200	1.464	0.084	-0.041	0.018	-0.046	0.145
0.2	0.998	63.132	-2.830	20.100	-0.300	2.210	0.146	-0.072	0.032	-0.080	0.237
0.3	2.402	75.435	-4.530	31.730	-0.480	3.510	0.261	-0.132	0.060	-0.143	0.401
0.4	5.911	92.648	-7.720	52.930	-0.830	5.920	0.487	-0.252	0.119	-0.266	0.713
0.5	15.644	118.143	-14.22	94.470	-1.540	10.850	0.957	-0.510	0.250	-0.521	1.350
0.55	26.589	135.963	-20.00	130.189	-2.195	15.299	1.371	-0.745	0.372	-0.745	1.914
0.6	47.049	159.083	-28.98	183.950	-3.240	22.330	1.995	-1.107	0.567	-1.082	2.781
0.65	87.680	190.084	-43.47	267.700	-5.005	34.054	2.954	-1.682	0.884	-1.596	4.159
0.7	174.86	233.457	-68.03	403.930	-8.190	54.940	4.448	-2.613	1.417	-2.392	6.444
0.72	236.06	255.952	-82.533	482.004	-10.180	67.809	5.262	-3.137	1.725	-2.823	7.768
0.74	324.01	282.534	-101.09	579.892	-12.830	84.842	6.237	-3.780	2.110	-3.339	9.437
0.76	453.33	314.355	-125.13	704.132	-16.432	107.79	7.402	-4.571	2.594	-3.953	11.563
Ar: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.0286$ ($p = 1.338466$ GPa), $A = 0.1$											
0	0.016	23.197	-4.700	38.580	-0.030	0.420	1.012	-0.503	0.221	-0.564	0.141
0.1	0.507	26.696	-7.360	57.600	-0.070	0.820	1.633	-0.823	0.370	-0.907	0.216

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.2	1.650	31.236	-11.810	88.130	-0.150	1.650	2.692	-1.384	0.638	-1.491	0.343
0.3	4.358	37.323	-19.540	139.190	-0.320	3.390	4.528	-2.385	1.136	-2.498	0.563
0.4	11.127	45.839	-33.790	229.370	-0.750	7.380	7.763	-4.226	2.091	-4.270	0.968
0.5	29.705	58.454	-61.980	400.800	-1.880	17.290	13.490	-7.680	3.979	-7.402	1.751
0.55	50.404	67.270	-86.504	545.728	-3.108	27.480	17.798	-10.435	5.556	-9.758	2.410
0.6	88.875	78.709	-123.97	762.540	-5.300	45.130	23.397	-14.217	7.807	-12.819	3.376
0.65	165.051	94.047	-183.67	1100.93	-9.442	77.316	30.441	-19.352	11.012	-16.680	4.824
0.7	328.948	115.507	-284.19	1658.95	-17.790	140.00	38.778	-26.128	15.501	-21.254	7.048
0.72	444.701	126.637	-343.65	1984.54	-23.387	181.07	42.178	-29.306	17.720	-23.173	8.258
0.74	612.168	139.789	-419.99	2399.33	-31.176	237.44	45.489	-32.700	20.185	-25.031	9.718
Kr: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.029$ ($p = 0.6163$ GPa), $A = 0.6$											
0	0.003	18.138	-6.700	55.500	-0.004	0.320	2.616	-1.297	0.579	-1.437	1.102
0.1	0.543	20.874	-10.500	80.840	-0.030	0.760	4.064	-2.063	0.946	-2.234	1.687
0.2	1.749	24.423	-16.640	119.350	-0.110	1.710	6.387	-3.336	1.579	-3.512	2.650
0.3	4.468	29.183	-26.830	179.630	-0.300	3.770	10.154	-5.484	2.693	-5.582	4.286
0.4	10.870	35.842	-44.420	277.880	-0.790	8.400	14.549	-9.136	4.680	-8.913	7.181
0.5	27.190	45.705	-76.560	447.440	-2.080	19.036	26.125	-15.562	8.368	-14.388	12.551
0.55	44.313	52.598	-102.69	579.961	-3.441	30.030	32.861	-20.279	11.225	-18.108	16.909
0.6	74.576	61.543	-140.40	766.380	-5.790	47.560	40.886	-26.341	15.068	-22.546	23.108
0.65	131.174	73.536	-196.82	1038.48	-10.026	77.446	49.822	-33.878	20.132	-27.491	32.088
0.7	245.234	90.315	-285.25	1455.30	-18.020	130.91	58.363	-42.708	26.543	-32.329	45.340
0.72	322.076	99.018	-334.89	1685.91	-23.106	163.73	60.996	-46.353	29.412	-33.883	52.331

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Xe: $V_q^0 = V_q^{\text{exp}} = 0.05$ ($p = 0.451$ GPa), $A = 0.45$											
0	-0.034	13.104	-9.690	82.620	-0.130	0.490	6.155	-3.051	1.401	-3.300	1.569
0.1	0.527	15.080	-15.300	118.300	-0.140	0.160	9.072	-4.767	2.246	-5.042	2.354
0.2	1.740	17.645	-24.100	169.400	-0.110	0.810	13.801	-7.433	3.619	-7.628	3.618
0.3	4.349	21.083	-38.100	243.110	-0.050	3.370	21.103	-11.744	5.938	-11.611	5.717
0.4	10.096	25.894	-60.490	349.730	-0.600	9.760	32.117	-18.717	9.889	-17.656	9.330
0.5	23.454	33.020	-97.140	505.280	-2.3400	26.010	47.859	-29.790	16.601	-26.377	15.813
0.55	36.372	38.000	-123.85	609.135	-4.2780	42.335	49.701	-34.064	19.896	-28.337	20.783
0.6	57.653	44.462	-158.80	737.480	-7.7600	69.540	67.202	-45.939	27.434	-37.010	27.981
0.65	94.445	53.126	-205.19	901.036	-14.180	116.29	75.048	-55.249	34.473	-41.554	37.874
0.7	162.717	65.249	-268.50	1124.15	-26.500	200.17	78.433	-63.609	41.848	-43.522	51.829

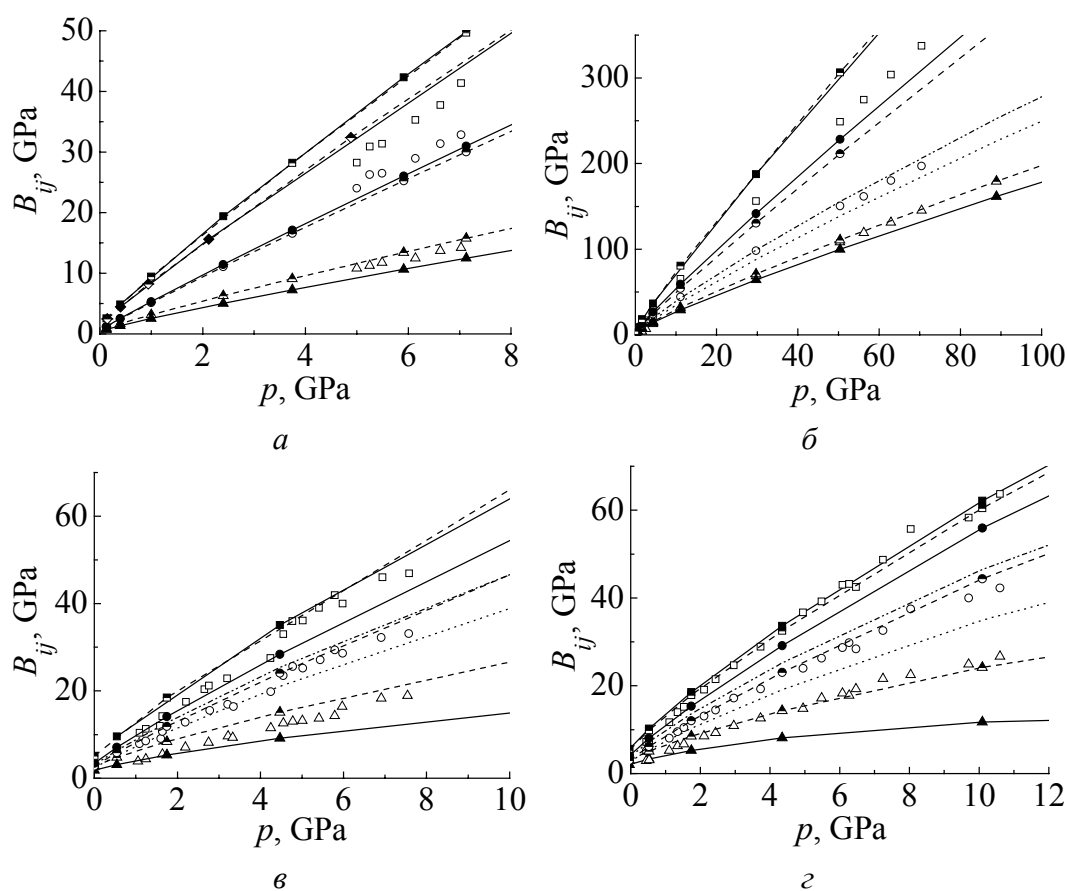


Рис. 1. Барические зависимости модулей упругости Бирча Ne (а), Ar (б), Kr (в), Xe (г): \square — расчеты $B_{11}^0(M3)$ в модели M3 [21]; \blacksquare — настоящий расчет B_{11} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействия ($B_{11} = B_{11}^0 + B_{11}^t + B_{11}^q$); \square — эксперимент Ne [45], Ar [44], Kr [43] и Xe [46]; \circ и \triangle — то же для B_{12} и B_{44} соответственно; \diamond — расчет $B_{11}^0(M5)$ в модели M5 [21]; \blacklozenge — расчет B_{11} в модели M5 с учетом B_{11}^t и B_{11}^q ; \cdots — расчеты $B_{12}^0(M1)$ в модели M1; \cdots — расчет B_{12} в модели M1 с учетом B_{12}^t и B_{12}^q

На рис. 1 показаны модули упругости Бирча для Ne (а), Ar (б), Kr (в), Xe (г). Согласие теории и эксперимента [43–46] для модулей упругости зависит от модели расчета B_{ij}^0 . Модель M1 лучше всего подходит в качестве базовой для расчета B_{12}^0 в кристаллах Ar, Kr, Xe. Учет добавок B_{12}^t и B_{12}^q улучшает согласие теории и эксперимента.

В работе [47] модули B_{12} и B_{44} для Kr и Xe представлены в широком интервале давлений до области металлизации. Наши результаты для B_{12} и результаты других авторов (*ab initio* расчеты в теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [48] и с помощью метода встроенного атома (embedded atom method – EAM) на основе эмпирических потенциалов [49]) хорошо согласуются между собой. Расчет в модели EAM ложится в интер-

вал между нашими результатами, полученными в моделях М1 и М3. Наши расчеты B_{44} с учетом деформации электронных оболочек B_{44}^q и трехчастичного взаимодействия B_{44}^t для Kr и Xe ложатся ниже, чем расчеты B_{44} в DFT и эмпирической модели ЕАМ с учетом только трехчастичного взаимодействия. Однако именно учет B_{44}^q в Xe обеспечивает $B_{44} \leq 0$ при 75 GPa, что соответствует переходу Xe из ГЦК- в ГПУ-фазу.

Проведенный анализ показывает, что достаточно хорошее согласие с экспериментом модулей B_{ij} можно получить как с помощью *ab initio* расчетов, так и используя эмпирические потенциалы [49]. Более того, наши расчеты B_{ij}^0 в модели М3 на основе парного потенциала [21] также хорошо согласуются с экспериментальными B_{ij} . В 2009 г. вышла статья Сасаки и др. [46], которая завершила цикл особо точных измерений упругих свойств КИГ под давлением [43–45]. Авторы [44] получили большое отклонение от соотношения Коши δ для Ag в области давлений до 70 GPa. Эти измерения подтвердили тот факт, что межатомное взаимодействие в ГЦК-кристаллах инертных газов не может быть описано в рамках любых моделей двухчастичных потенциалов с центральным взаимодействием атомов. Основным критерием правильности построения теории в данном случае может служить адекватное воспроизведение зависимости $\delta(p)$ для всего ряда кристаллов Ne–Xe.

4. Соотношение Коши в сжатых кристаллах ряда Ne–Xe

Как правило, для кристаллов с любым типом химической связи (металлы, диэлектрики, полупроводники) основной причиной нарушения соотношения Коши считается многочастичное взаимодействие. Сделаны многочисленные попытки прийти к согласию с экспериментом для теоретической величины δ , рассчитанной в рамках феноменологического, а также микроскопического описания непарных сил (см., напр., [48–53] и ссылки там).

В работе [46] авторы подводят итоги и обсуждают, насколько хорошо теория, существующая на сегодняшний момент, описывает эксперимент по отклонению от соотношения Коши $\delta(p)$ в КИГ. В эксперименте для δ последовательность $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Ar}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}}$ наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [46], наблюдается индивидуальная зависимость δ от давления, а именно $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$ при $p \geq 10$ GPa. Сасаки и др. [46] отмечают, что *ab initio* расчеты в DFT [48] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши $\delta(p)$. Эти расчеты для δ демонстрируют отрицательную зависимость от давления для всех КИГ (Ne, Ar, Kr, Xe) с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу.

Это связано с тем, что, помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению соотношения Коши, как впервые показал Херпин [54], приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов.

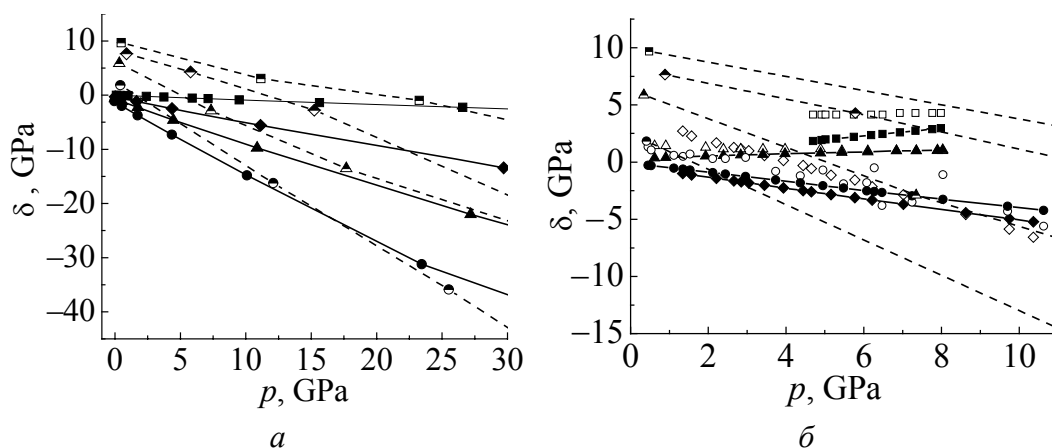


Рис. 2. Зависимость отклонения от соотношения Коши $\delta = B_{12} - B_{44} - 2p$ от давления для Ne, Ar, Kr и Xe: *a*: \blacksquare —, \blacklozenge —, \blacktriangle —, \bullet — — настоящие расчеты $\delta(p) = \delta_t(p)$ с учетом только трехчастичного взаимодействия ($\delta_q = 0$); \square —, \lozenge —, \triangle —, \circ — — *ab initio* расчеты в DFT [48]; *б*: \blacksquare —, \blacklozenge —, \blacktriangle —, \bullet — — настоящий расчет с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий ($\delta(p) = \delta_t(p) + \delta_q(p)$); \square , \lozenge , \triangle , \circ — эксперимент $\delta(p)$ для Ne [46], Ar [44], Kr [43] и Xe [46] соответственно. Остальные обозначения, как на рис. 2, *a*

Как видно из рис. 2, *a*, для $\delta(p)$ ряда Ne–Xe учет только трехчастичного взаимодействия приводит к соотношению $\delta_t^{\text{Ne}} > \delta_t^{\text{Ar}} > \delta_t^{\text{Kr}} > \delta_t^{\text{Xe}}$ подобно расчетам в DFT [48] и не воспроизводит наблюдаемую зависимость $\delta_{\text{Ne}} > \delta_{\text{Kr}} > \delta_{\text{Xe}} > \delta_{\text{Ar}}$ [46]. В случае Ar преобладает многочастичное взаимодействие, сжатый Ar имеет отрицательное отклонение от соотношения Коши, абсолютная величина которого растет с повышением давления [27,55]. Настоящие расчеты показали, что при $p > 0$ барические зависимости $\delta(p)$ для тяжелых кристаллов Kr и Xe занимают промежуточное положение между $\delta(p)$ для легких кристаллов Ne и Ar [47]. Это связано с тем, что для адекватного описания экспериментальной зависимости $\delta(p)$ в Ne, Kr и Xe (см. рис. 2, *б*) необходимо учитывать также и деформацию электронных оболочек в квадрупольном приближении. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и электрон-фононного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. В случае Ne, Kr и Xe вклады этих взаимодействий в значительной степени компенсируются, что обеспечивает для $\delta(p)$ слабую зависимость от давления.

5. Заключение

Представленные результаты (см. также [21]) расчетов барических зависимостей модулей Бирча B_{ij} показывают, что для их адекватного описания достаточно использовать эффективный полуэмпирический парный потенциал (B_{ij}^0 в модели M3). В настоящей работе проведено *ab initio* исследование

многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталивания. Как показал расчет $B_{12}(p)$ для Ag, Kr и Xe на основе модели M1 (без подгоночных параметров), мы успешно можем использовать неэмпирический парный потенциал $V_{sr} = E^{(0)} + W_2$ (5), (6) и предложенный здесь неэмпирический трехчастичный потенциал W_3 (8) вместо эффективного полуэмпирического парного потенциала [21]. Простая форма для трехчастичного потенциала, полученная на основе расчета точного выражения W_3 (7) [27], позволяет индивидуально рассчитывать параметры трехчастичного взаимодействия через интегралы перекрытия атомных орбиталей внешних p -электронов в широком интервале давлений. Любые воздействия, не меняющие структуры волновых функций электрона в атоме, проявляются в кристалле только через изменение расстояния $I - I'$ и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины $S_{s's}^{II'}$ являются единственными управляющими параметрами теории. Из них часто существенны только $S_{s's}^{II'}$ для ближайших соседей и только для верхних валентных зон. Таким образом, набор величин $S_{s's}^{II'}$ однозначно определяет все свойства изоляторов: и электронные спектры (через матрицы \mathcal{P} и \mathbf{P} [56]), и адиабатический потенциал (через матрицу \mathbf{P} [32]). Задача о расчете свойств изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{s's}^{II'}$ и расчет при заданных $S_{s's}^{II'}$ спектров, термодинамики и кинетики.

Количественный анализ вкладов трехчастичного δ_t и квадрупольного δ_q взаимодействий в отклонение от соотношения Коши показал важность учета деформации электронных оболочек не только для тяжелых КИГ – Kr и Xe, но и для легкого Ne [31]. Более того, в Ne $\delta_q > |\delta_t|$, что обеспечивает положительное δ в отличие от Xe, у которого $\delta_q < |\delta_t|$, что приводит к суммарному отрицательному δ в согласии с экспериментом [46].

Подчеркнем, что δ не зависит от параметров двухчастичного потенциала. Это делает его незаменимым тестом для проверки роли многочастичного взаимодействия и эффектов деформации электронных оболочек.

В заключение отметим, что полученные в настоящей работе параметры с уверенностью можно использовать в дальнейших расчетах динамической матрицы для определения энергии фононов, термодинамических величин и других свойств КИГ при высоком давлении.

Работа посвящена 100-летию со дня рождения академика А.А. Галкина, основателя и первого директора Донецкого физико-технического института НАНУ.

1. H.K. Mao, P.M. Bell, Science **191**, 851 (1976).
2. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).

3. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
4. К.Б. Толпыго, УФЖ **4**, 72 (1959).
5. К.Б. Толпыго, ФТТ **3**, 943 (1961).
6. К.Б. Толпыго, УФЖ **2**, 242 (1957).
7. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. И.Г. Заславская, К.Б. Толпыго, УФЖ **1**, 226 (1956).
9. З.А. Демиденко, Т.И. Кучер, К.Б. Толпыго, ФТТ **3**, 2482 (1961).
10. З.А. Демиденко, К.Б. Толпыго, ФТТ **3**, 3435 (1961).
11. К.В. Tolpygo, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
12. О.Н. Болонин, К.Б. Толпыго, ФТТ **15**, 1674 (1973).
13. О.Н. Болонин, Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук, Донецк (1977).
14. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
15. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
16. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 2, 7 (2005).
17. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **16**, № 1, 25 (2006).
20. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
21. E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, and E.E. Horbenko, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
22. Е.Е. Horbenko, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, Fiz. Niz. Temp. **33**, 752 (2007).
23. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **17**, № 2, 26 (2007).
24. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **17**, № 3, 14 (2007).
25. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **49**, 2055 (2007).
26. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
27. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, ФТТ **53**, 1555 (2011).
28. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
29. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **54**, 1172 (2012).
30. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТВД **22**, № 2, 37 (2012).
31. Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, ФТТ **55**, 347 (2013).
32. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
33. V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, E.E. Gorbenko, E.A. Pilipenko, arXiv:1203.3040.
34. R.A. Aziz and M.J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
35. M.M. Neuman and M. Zoppi, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
36. L.F. Silvera and V.V. Goldman, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
37. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, ФНТ **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].

38. *M. Born, K. Huang*, Dynamical theory of crystal lattices, Claredon, Oxford (1954).
39. *D. Wallace*, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
40. *F. Birch*, Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
41. *B.M. Axilrod, E. Teller, H. Stoff*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
42. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
43. *H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
44. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
45. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
46. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
47. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **55**, 2218 (2013).
48. *T. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
49. *E. Pechenic. I. Kelson, G. Makov*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
50. *V.G. Bar'yakhtar, E.V. Zarochentsev, and E.P. Troitskaya*, Theory of Adiabatic Potential and Atomic Properties of Simple Metals, Gordon & Breach, London (1999).
51. *M. Aoki and T. Kurokawa*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 236228 (2007).
52. *T. Iitaka and T. Ebisuzaki*, Phys. Rev. **B65**, 012103 (2001).
53. *F. Occeli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
54. *A. Herpin*, J. Phys. Rad. **14**, 611 (1953).
55. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
56. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).

E.P. Troitskaya, E.A. Pilipenko

ADIABATIC POTENTIAL AND ELASTIC PROPERTIES OF RARE-GAS CRYSTALS UNDER PRESSURE IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS

Nonempirical version of the quantum-mechanical model of deformable and polarizable atoms (K.B. Tolpygo model) taking into account the many-body interaction has been developed for the purpose of the investigating the elastic properties of rare-gas crystals Ne, Ar, Kr, Xe over a wide pressure range. It has been shown that the observed deviation from the Cauchy relation $\delta(p)$ for Ne, Kr, and Xe cannot be adequately reproduced when considering only the many-body interaction. The individual dependence $\delta(p)$ for each of the rare-gas crystals is the result of two competitive interactions, namely, the many-body one and the quadrupole interaction, which manifests itself in quadrupole deformation of the electron shells of the atoms due to nuclei displacements. The contributions of these interactions in Ne, Kr and Xe are compensated with good accuracy, which provides a weakly pressure-dependent value for the parameter δ . In the case of Ar, the many-body interaction dominates, compressed Ar has a negative deviation from the Cauchy relation, and the absolute value of this deviation increases with increasing pressure. The inclusion of the quadrupole deformation in analysis is particularly important for heavy rare-gas crystals Kr and Xe. The represented *ab initio* calculated dependences of Birch elastic moduli B_{ij} and $\delta(p)$ are in good agreement with the experiment.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. Pressure dependences of Birch elastic moduli for Ne (*a*), Ar (*b*), Kr (*c*), Xe (*d*): --■-- are calculations of $B_{11}^0(M3)$ in the M3 model [21]; -■- are calculations of B_{11} in this work with inclusion of the three-body and quadrupole interactions ($B_{11} = B_{11}^0(M3) + B_{11}^t + B_{11}^q$); □ – are experiments for Ne [45], Ar [44], Kr [43] and Xe [46];]; --●--, -●-, ○ and --▲--, -▲-, Δ – are the same for B_{12} and B_{44} , respectively; -◆- is the calculation $B_{11}^0(M5)$ in the M5 model [21]; -◆- is the calculation of B_{11} in the M5 model with inclusion of B_{11}^t and B_{11}^q ; – is the calculation $B_{12}^0(M1)$ in the M1 model; -...- is the calculation of B_{12} in the M1 model with inclusion of B_{12}^t and B_{12}^q

Fig. 2. Pressure dependences of the deviations from the Cauchy relation $\delta = B_{12} - B_{44} - 2p$ for Ne, Ar, Kr and Xe: *a*: -■-, -◆-, -▲-, -●- – are calculations $\delta(p) = \delta_t(p)$ without taking into account the quadrupole interaction ($\delta_q = 0$); --■--, -◆--, --▲--, --●-- are *ab initio* calculations in DFT [48]; *b*: -■-, -◆-, -▲-, -●- – are present calculations of δ with inclusion of the three-body and quadrupole interactions ($\delta(p) = \delta_t(p) + \delta_q(p)$); □, ◇, Δ, ○ – are experiments for Ne [46], Ar [44], Kr [43] and Xe [46], respectively. The other notations are as in the Fig. 2, *a*

PASC: 74.72.-h, 74.72.Jt, 74.25.Kc, 4.50.+r, 74.62.Fj

А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков

ЭФФЕКТЫ ДАВЛЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ КУПРАТА Bi2223

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

Статья поступила в редакцию 10 февраля 2014 года

Исследовано влияние гидростатического давления на туннельный спектр купрата $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223) ($T_c \approx 110$ K). Показано, что давление увеличивает критическую температуру T_c , параметр энергетической щели Δ_0 , а также отношение $2\Delta_0/k_B T_c$. Наблюдаемая структура в производной d^2I/dV^2 тока туннельного контакта Bi2223–Bi2223 согласовывается с известными данными о фононном спектре Bi2223, что свидетельствует о существенном вкладе электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Обнаружено аномальное смягчение фононных частот под влиянием давления. Наблюдаемые аномалии объясняются в модели, учитывающей возможность реализации в купратах ЭФВ при перескоках электронов между плоскостями CuO_2 .

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, фононы, туннельные явления, эффекты давления

Досліджено вплив гідростатичного тиску на тунельний спектр купрата $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223) ($T_c \approx 110$ K). Показано, що тиск збільшує критичну температуру T_c , параметр енергетичної щілини Δ_0 , а також відношення $2\Delta_0/k_B T_c$. Структура, яка спостерігається в похідній d^2I/dV^2 струму тунельного контакту Bi2223–Bi2223, узгоджується з відомими даними про фононний спектр Bi2223, що свідчить про істотний вклад електрон-фононної взаємодії (ЕФВ) у механізм високотемпературної надпровідності. Виявлено аномальне пом'якшення фононних частот під впливом тиску. Спостережувані аномалії пояснюються в моделі, що враховує можливість реалізації в купратах ЕФВ при перескоках електронів між площинами CuO_2 .

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, фонони, тунельні явища, ефекти тиску

Природа высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) остается нераскрытой, хотя известно, что, как и в теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), сверхпроводимость в купратах появляется в результате конденсации

куперовских пар при температуре $T = T_c$ [1–5]. Однако в купратах наблюдается аномально большая величина энергетической щели $\Delta_0 = \Delta(T = 0)$, поэтому отношение $2\Delta_0/k_B T_c \geq 8$ более чем в два раза превышает предел теории БКШ для d -волновых сверхпроводников ($2\Delta_0/k_B T_c \approx 4.28$) [6,7]. Большое отклонение отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ от теории БКШ можно объяснить в теории сильной связи [3,4,8], если решающий вклад в механизм спаривания вносят запаздывающие взаимодействия с бозонами с малой энергией Ω_0 , сравнимой с параметром Δ_0 [9]. Среди таких теорий наибольшую популярность приобрела модель, в которой куперовское спаривание в ВТСП реализуется в результате взаимодействия электронов со спиновыми флуктуациями [1,2,10–13]. Предполагается, что значительный вклад вносит так называемая резонансная спиновая мода [12], что придает куперовскому спариванию запаздывающий сильносвязанный характер [11,14,15] и позволяет объяснить наблюдаемое [6] большое отношение $2\Delta_0/k_B T_c$. Спин-флуктуационное взаимодействие приводит к отталкиванию электронов. Однако если в обмене спиновыми флуктуациями преобладают процессы с большой передачей импульса, то результатом может быть образование куперовских пар с d -волновой симметрией параметра порядка [1,2,10]. В таком случае параметр Δ_0 соответствует максимальной величине энергетической щели. Экспериментальное доказательство реализации d -волновой симметрии энергетической щели в купратах [16–18] послужило веским аргументом в пользу спин-флуктуационной модели ВТСП.

Однако недавние результаты, полученные методами фотоэмиссионной спектроскопии с высоким угловым разрешением (ARPES) [19], а также сканирующей туннельной спектроскопии [20–24], показали, что механизм ВТСП может иметь слабосвязанный характер, поскольку критическая температура T_c определяется параметром Δ_{SC} , существенно меньшим Δ_0 . В результате отношение $2\Delta_{SC}/k_B T_c \sim 4.3$, что соответствует теории БКШ для d -волнового сверхпроводника [6]. В таком случае низкочастотные спиновые возбуждения, положенные в основу спин-флуктуационной модели [12,13], решающей роли не играют. Поэтому, несмотря на достигнутые успехи в спектроскопии бозонных возбуждений в купратах [3,4,7,8], к настоящему времени не удалось получить доказательство эффективности взаимодействия электронов с низкочастотными бозонными модами, что могло бы объяснить наблюдаемое [6] большое отношение $2\Delta_0/k_B T_c$.

Таким образом, экспериментальное доказательство реализации запаздывающего взаимодействия ($\hbar\Omega_0 \sim \Delta_0$) либо приближения БКШ ($\hbar\Omega_0 \gg \Delta_0$) в купратах может иметь решающее значение для выбора адекватной модели ВТСП. Для классических сверхпроводников (олово, свинец) аналогичная задача была рассмотрена в работах А.А. Галкина и В.М. Свистунова, которые показали, что в пределе сильной связи давление существенно уменьшает отношение $2\Delta_0/k_B T_c$ [25]. Объяснение эффекта основывалось на теории

Гейликмана–Кресина [9], согласно которой запаздывающее взаимодействие приводит к отклонению отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ от теории БКШ:

$$\frac{2\Delta_0}{kT_c} = C \left(1 + 5.3 \left[\frac{T_c}{\Omega_0} \right]^2 \ln \left[\frac{\Omega_0}{T_c} \right] \right), \quad (1)$$

где для s -волновых сверхпроводников постоянная $C = 3.53$. Обобщение формулы (1) на случай произвольной функции ЭФВ $g(\omega)$ получено в работе [26]. Расчет методом Монте-Карло показал [27,28], что в интервале $0.1 < T_c/\omega_{\log} < 0.7$ для s -волновых сверхпроводников выполняется приближенное соотношение $2\Delta/k_B T_c \cong 2.25 + 6.8(k_B T_c/\hbar\omega_{\log})^{1/2}$, где ω_{\log} – средняя частота фононного спектра,

$$\omega_{\log} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega \right), \quad \lambda = 2 \int_0^\infty \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (2)$$

λ – константа электрон-фононной связи [3,4,29]. В классических сверхпроводниках давление приводит к сдвигу фононного спектра в область более высоких частот, в результате характерные частоты Ω_0 , ω_{\log} фононного спектра увеличиваются, что согласно (1), (2) приводит к уменьшению отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ с увеличением давления [30]. Соответствие теории [9] с экспериментом [25] послужило убедительным доказательством применимости теории сильной связи к свинцу (для Pb параметр $\Delta_0 = 1.4$ meV, $T_c = 7.2$ K, отношение $2\Delta_0/k_B T_c = 4.5 > 3.53$ теории БКШ [30]).

В настоящей работе метод [25], апробированный ранее на обычных сверхпроводниках, использован для определения характера сильной или слабой связи в ВТСП Bi2223 ($T_c = 110$ K). Показано, что в отличие от обычных сверхпроводников давление заметно увеличивает отношение $2\Delta_0/k_B T_c$ для Bi2223, при этом наблюдается заметный сдвиг особенностей туннельной проводимости, отражающих фононные моды, к низким частотам. Такое смещение фононных мод в принципе позволяет объяснить anomальное возрастание параметра $2\Delta_0/k_B T_c$ с увеличением давления [31], если фононы вносят существенный вклад в высокотемпературную сверхпроводимость, как это предполагается в [4,8]. В настоящей работе показано, что наблюдаемое [31] anomальное поведение «фононных» особенностей туннельного спектра, а также существенный вклад ЭФВ в механизм спаривания [4] объясняются в модели, учитывающей возможность реализации в купратах ЭФВ при перескоках электронов между плоскостями CuO_2 .

Теория

В модели спиновых флуктуаций [2,10,12,13] эффективное притяжение электронов возможно только при реализации d -волновой симметрии параметра порядка [18]. Напротив, обычный механизм ЭФВ реализуется при

s -волновой симметрии энергетической щели [4,3,32]. Поэтому неоднократно выдвигалось предположение, что в купратах реализуется смешанная ($d + s$)-симметрия параметра порядка [4]. Известно также, что вклад фононов может быть значительным при преобладании процессов рассеяния вперед [4,33,34]. Последнее делает возможным реализацию расширенной s -волновой симметрии, совместимой с d -волновым параметром порядка купратов [35]. Для оценки влияния механизма ЭФВ на отношение $2\Delta_0/k_B T_c$ рассмотрим простую ($d + s$)-модель [36,37], в которой зависимость параметров от частоты ω учтем только для ЭФВ с изотропной функцией $g(\Omega)$, а зависимость от углов φ (в базисной плоскости CuO_2) – для d -волновой части. Потенциал d -волнового куперовского спаривания $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ задаем в сепарабельной модели [32]: $V(\varphi, \varphi') = A \cos(2\varphi) \cos(2\varphi') + C$. Тогда энергетическая щель $\Delta = \Delta_d + \Delta_{ph}$. Здесь

$$\Delta_d(\varphi) = \frac{1}{Z_{ph}} \left\{ \Delta(\varphi') [A \cos(2\varphi) \cos(2\varphi') + C] \ln \left(\frac{2\omega_0}{\Delta(\varphi')} \right) \right\}_{\varphi'}, \quad (3)$$

$$\Delta_{ph} = \frac{1}{Z_{ph}} \left\{ \int d\omega' P(\omega', \varphi') K^+(\omega, \omega') \right\}, \quad (4)$$

фононная часть функции перенормировки

$$Z_{ph} = 1 - \frac{1}{\omega} \left\{ \int d\omega' N(\omega', \varphi') K^-(\omega, \omega') \right\}_{\varphi'}, \quad (5)$$

$$K^\pm(\omega, \omega') = \int_0^{\omega_0} d\Omega g(\Omega) \left\{ \frac{1}{\omega' + \Omega + \omega} \pm \frac{1}{\omega' + \Omega - \omega} \right\}, \quad (6)$$

$$P(\omega, \varphi) = \text{Re} \left(\frac{\Delta(\omega, \varphi)}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega, \varphi)}} \right), \quad N(\omega, \varphi) = \text{Re} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega, \varphi)}} \right),$$

где φ, φ' – азимутальные углы для векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}' ; $\{\dots\}_{\varphi'}$ – усреднение по углам в базисной плоскости CuO_2 ; A, C – постоянные, задающие амплитуду s - и d -волновых компонент куперовского спаривания. Решение системы (3)–(6) имеет вид

$$\Delta(\varphi) = \Delta_\alpha + \Delta_\beta \cos(2\varphi) = \Delta_\beta (r + \cos(2\varphi)), \quad r = \Delta_\alpha / \Delta_\beta. \quad (7)$$

Для нахождения значения $2\Delta_0/k_B T_c$ используем разложение формул (3)–(5) по малому параметру Δ_β/ω_0 (где ω_0 – граничная частота фононного спектра), пренебрегая частотной зависимостью параметров $\Delta_\alpha, \Delta_\beta$ в подынтегральных выражениях. В результате получается система двух связанных уравнений

$$1 + \lambda - 2\chi_Z = \frac{A}{2}(J_0(\omega_0) + 2rJ_1 + J_2),$$

$$r(1 + \lambda - 2\chi_Z) = (\lambda - \mu^*)(rJ_0(\omega_0) + J_1) + rq\chi_\Delta, \quad (8)$$

где

$$J_0(v) = \int \frac{d\varphi}{2\pi} \ln \left(\frac{2v}{\Delta(\varphi)} \right) = \ln \left(\frac{4v}{\Delta_\beta} \right),$$

$$J_1 = \int \frac{d\varphi}{2\pi} \cos(2\varphi) \ln \left(\frac{2v}{\Delta(\varphi)} \right) = -\frac{\Delta_\alpha}{\Delta_\beta} = -r, \quad (9)$$

$$J_2 = \int \frac{d\varphi}{2\pi} \cos(4\varphi) \ln \left(\frac{2v}{\Delta(\varphi)} \right) = r^2 - \frac{1}{2}\lambda = 2 \int d\Omega g(\Omega) / \Omega.$$

Здесь параметр $r < 1$; $2 \leq q \leq 3$; μ^* – кулоновский псевдопотенциал;

$$\chi_Z = \int_{\Delta_\beta}^{\omega_0} d\Omega \frac{g(\Omega)}{\Omega} \left(\frac{\Delta_\beta}{\Omega} \right)^2 \left\{ \left(r^2 + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{4\Omega}{\Delta_\beta} \right) - \frac{3r^2}{2} - \frac{1}{4} \right\};$$

$$\chi_\Delta = \int_{\Delta_\alpha}^{\omega_0} d\Omega \frac{g(\Omega)}{\Omega} \left(\frac{\Delta_\alpha}{\Omega} \right)^2 \left\{ \ln \left(\frac{4\Omega}{\Delta_\beta} \right) - 1 \right\}. \quad (10)$$

Интегрирование в формулах (9), (10) ограничено снизу характерными значениями энергетических щелей, поскольку фононы с малыми энергиями мало влияют на T_c и Δ_0 . Пусть параметры $A > 0$, $C = (\lambda - \mu^*)/(1 + \lambda) > 0$. Тогда возможны два решения. Если при $r < 1$ преобладает s -волновое спаривание, то

$$\frac{2\Delta_0}{T_c} = 3.53 f(r) \left(1 + \frac{2\chi_Z + q\chi_\Delta}{\lambda - \mu^*} \right), \quad f(r) = 2(1 + r)/e. \quad (11)$$

Если же T_c задается d -волновым взаимодействием, то

$$\frac{2\Delta_0}{T_c} = 3.53 \Psi(r) \left(1 + \frac{4\chi_Z}{A} \right), \quad \Psi(r) = 2(1 + r) \exp \left(-\frac{r^2}{2} - \frac{1}{2} \right). \quad (12)$$

В приближении $g(\Omega) = \frac{\lambda \langle \omega \rangle}{2} \delta(\Omega - \langle \omega \rangle)$ (где $\langle \omega \rangle$ – эффективная частота) выражения (11), (12) переходят в формулу

$$\frac{2\Delta_0}{kT_c} = R_{\text{BCS}} \left[1 + D \left(\frac{T_c}{\langle \omega \rangle} \right)^2 \ln \left\{ \frac{\langle \omega \rangle}{T_c} \right\} \right], \quad (13)$$

которая обобщает результат [9] на случай $(s + d)$ -волнового сверхпроводника.

Для s -волнового сценария коэффициент D в (13) практически не зависит от параметра λ и $R_{\text{BCS}} = 3.53f(r)$, а для d -волнового спаривания $R_{\text{BCS}} = 4.28$.

Из выражений (10)–(13) получаем, что фононный вклад в отношение $R = 2\Delta/k_B T_c$ велик, если константа связи для d -канала λ_d , обусловленная, например, спиновыми флуктуациями, близка к константе ЭФВ λ (такая возможность обсуждается в обзоре [4]), а эффективная частота $\langle\omega\rangle$ сравнима с параметром Δ_0 . В обычных металлических сверхпроводниках выполняется неравенство $\langle\omega\rangle \gg \Delta_0$. Если в купратах основной вклад в спаривание вносит резонансная магнитная мода с энергией $\hbar\omega_{\text{res}} \sim \Delta_0$ [38–42], то параметр $2\Delta_0/k_B T_c$ (13) может существенно превышать предел БКШ $2\Delta_0/k_B T_c^{\text{BCS}} \approx 4.28$ [6]. Кроме того, в бозонном спектре купратов должна проявляться выделенная резонансная мода $\hbar\omega_{\text{res}}$, которая сдвигается под давлением в сторону низких частот.

Образцы и методика измерений ВАХ

Объектами исследования являлись купраты Bi2223 ($T_c = 110$ K), приготовленные методом твердофазного синтеза с использованием химически чистых оксидов. Пластины висмутовой керамики размером $1 \times 0.1 \times 0.01$ см получали обжатию порошка Bi2223-фазы между двумя стальными наковальнями при давлении 30–40 kbar. Для бандажной поддержки прессуемого порошка использовали медные проволочки диаметром $D = 0.1$ – 0.2 mm, приклеенные параллельно друг другу на поверхности наковальни. В результате приложения давления порошок компактировался в плотные плоскопараллельные пластины толщиной $d \leq 0.1$ mm. Керамические образцы с токовыми и потенциальными контактами из серебряной пасты отжигали при $T = 845^\circ\text{C}$. Давление создавали в камере из бериллиевой бронзы типа поршень–цилиндр [30], заполненной керосино-масляной жидкостью, и измеряли по изменению сопротивления манганинового сверхпроводника.

Методика создания S–c–N-микроконтактов была основана на впрессовывании мелкодисперсного порошка серебра в керамический материал. Порошок серебра с размерами частиц $d = 3$ μm насыпали на поверхность пластины и покрывали каплей клея. Затем образец обрабатывали в гидростате давлением до 15 kbar. Высокая подвижность порошка серебра и гидростатическое обжатие приводили к тому, что серебро внедрялось в поверхность металлокерамики, образуя устойчивый механический контакт [31]. Аналогичная «мягкая» технология приготовления туннельных и андреевских контактов использовалась в работах [43,44]. Внешний размер получаемых контактов составлял 1–1.5 mm в диаметре, тогда как площадь спектроскопического S–c–N-микроконтакта, оцененная по формуле Шарвина, была гораздо меньше – диаметром порядка 100 Å [45].

Кроме структур сверхпроводник–нормальный металл создавали и исследовали S–I–S- и S–c–S-контакты типа «break junction», приготовленные по следующей методике. Тонкую керамическую пластинку с токовыми и потенциальными контактами размещали на подложке из фольгиро-

ванного текстолита. Затем пластинку покрывали толстым ($d \sim 0.5$ mm) слоем лака. После полимеризации лака подложку изгибали до разлома керамики, момент которого контролировали по изменению сопротивления пластинки. Сопротивление полученных при комнатной температуре контактов «break junction» имело металлический (S–c–S) либо туннельный (S–I–S) характер.

Стабильность характеристик образцов позволяла исследовать их при низких температурах и высоких давлениях. В камере высокого давления, кроме образца, размещали датчики давления и температуры. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли по четырехзондовой схеме. Кривые дифференциальной проводимости записывали при помощи схемы с высоким уровнем постоянства модулирующего напряжения, а также получали численным дифференцированием ВАХ.

Влияние гидростатического давления

На рис. 1 показано воздействие гидростатического давления на температурную зависимость сопротивления R купрата Bi2223 [31]. Давление существенно понижает сопротивление купрата $d\ln(R)/dP|_{T=135\text{ К}} \cong -4 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ (вставка на рис. 1), увеличивает T_c , $d\ln(T_c)/dP = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ К/kbar}$, что близко значениям $d\ln(T_c)/dP$ для других ВТСП [46].

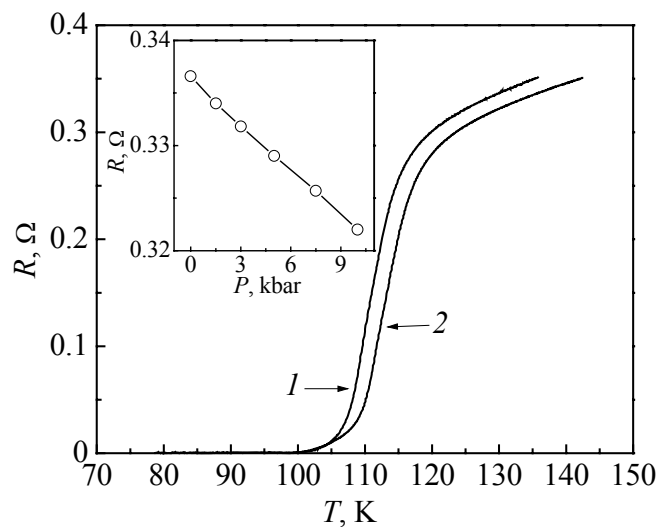


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления R пластины Bi2223 при давлении P , kbar: 1 – 0, 2 – 10. На вставке – влияние давления на R при $T = 130$ К

Структура проводимости dI/dV контакта Ag–Bi2223 (рис. 2) соответствует процессам андреевской конверсии для инъекции квазичастиц вдоль CuO_2 -плоскостей, что подтверждают расчеты по формулам [47] для N–S-контактов нормальный металл– d -волновой сверхпроводник. Однако изменение параметра энергетической щели Δ под давлением более удобно определять из соответствия $\Delta \approx eV_{\text{dip}}$, где V_{dip} – острые пики сопротивления в характеристике dI/dV – V (рис. 2). Температурная зависимость $\Delta(T) \approx eV_{\text{dip}}$ следовала теории БКШ [48], что исключает возможность интерпретации наблюдаемых

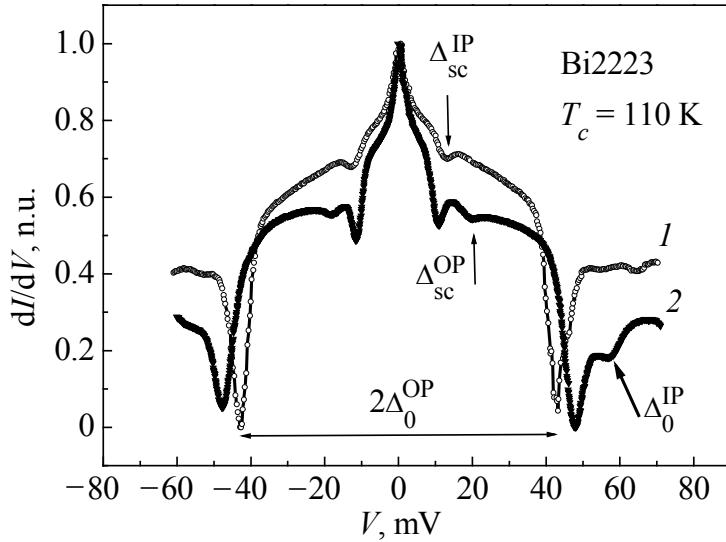


Рис. 2. Проводимость N–S-контакта Ag–Bi2223 при давлении P , kbar: 1 – 0, 2 – 10

пиков сопротивления эффектами токового разрушения, положение которых не задается параметром Δ [49]. Соответствие $\Delta(T) \approx eV_{\text{dip}}$ можно трактовать как условие равенства энергии связи куперовской пары 2Δ избыточной кинетической энергии $2eV_{\text{dip}}$, приобретаемой данной парой в потенциале электрического поля V_{dip} . Это приводит к распаду малой доли куперовских пар при $V \approx V_{\text{dip}} \approx \Delta$ и соответственно к пику динамического сопротивления dV/dI . Сохранение при этом существенного избыточного тока [45] означает, что распадается только малая часть куперовских пар, возникающих в процессе андреевской конверсии, т.е. вклад неравновесных процессов [50] в проводимость контакта при $eV > \Delta$ незначительный.

Купрат Bi2223 имеет три плоскости CuO_2 на элементарную ячейку, причем даже в режиме оптимального допирования внешние (OP) плоскости Bi2223 передопированы, а внутренняя (IP) плоскость недоопирована [19,51]. Поэтому N–S-контакты с инжекцией квазичастиц в антинодальном направлении демонстрируют пики сопротивления (рис. 2), которые соответствуют параметрам энергетической щели Bi2223 в OP (Δ_0^{OP}) и IP (Δ_0^{IP}) плоскостях. Полученные значения $\Delta_0^{\text{OP}} \approx 43$ meV и $\Delta_0^{\text{IP}} \approx 55$ meV хорошо согласуются с данными ARPES ($\Delta_0^{\text{OP}} \approx 43$ meV и $\Delta_0^{\text{IP}} \approx 60$ meV) [51]. Здесь индекс «0» соответствует энергетической щели на границе зоны Бриллюэна, полученной интерполяцией спектра в диагональном секторе [19,51,52]. Андреевский спектр dI/dV демонстрирует также минимумы при $eV \approx 13$ и 20 meV ($P = 0$), которые соответствуют «эффективным» сверхпроводящим щелям $\Delta_{\text{SC}}^{\text{OP}} \sim 21 \pm 3$ и $\Delta_{\text{SC}}^{\text{IP}} \sim 14 \pm 1$ meV [19]. Параметр Δ_{SC} наблюдается также в спектре туннельного микроскопа [20–24]. Физически $\Delta_{\text{SC}}^{\text{OP}}$ и $\Delta_{\text{SC}}^{\text{IP}}$ – значения d -волновой энергетической щели в плоскостях OP и IP на границе соответствующей арки Ферми, т.е. в области, где нет псевдощели [19]. Наконец, в проводимости dI/dV наблюдается характерная для андреевских контактов с купратами «острая» особенность в окрестности смещений $V = 0$ [45].

Давление $P = 10$ kbar существенно влияет на динамическую проводимость dI/dV андреевского контакта Ag–Bi2223 (рис. 2), причем

$$\begin{aligned} d \ln(\Delta_0^{\text{OP}})/dP &\cong 1 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}, \quad d \ln(2\Delta_0^{\text{OP}}/k_B T_c)/dP = (9 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}, \\ d \ln(\Delta_{\text{SC}}^{\text{IP}})/dP &\cong -1.5 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}, \quad d \ln(\Delta_0^{\text{IP}})/dP \cong 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Согласно (14) параметр энергетической щели Δ_0^{OP} увеличивается с ростом давления примерно в пять раз быстрее, чем критическая температура сверхпроводящего перехода T_c : $d \ln(T_c)/dP = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ (см. рис. 1). В результате отношение $2\Delta_0^{\text{OP}}/k_B T_c$ с повышением давления *возрастает*, что в обычных сверхпроводниках свидетельствует об увеличении силы связи [25,30]. Аналогичный вывод об увеличении с ростом давления как температуры T_c , так и отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ для купрата YBCO был получен в работе [53], где методом μ -мезонной спектроскопии измерялась глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник, на основании которой оценивалось изменение параметра Δ . Туннельная и андреевская спектроскопии [7,20,29,43,54,55], а также метод ARPES [16,51,56,57] дают более непосредственную информацию о величине и симметрии энергетической щели Δ . Кроме того, андреевская спектроскопия чувствительна только к «сверхпроводящей» энергетической щели [31,45,48,55], тогда как туннельные измерения отражают и сверхпроводящую щель, и «нормальную» псевдощель [7,21].

На вставке *a* рис. 3 показано влияние давления на проводимость dI/dV S–c–S-контакта Bi2223–c–Bi2223 андреевского типа. Как и в N–S-контактах, давление увеличивает параметр $\Delta/e \approx V_{\text{dip}}$. Отмечена особенность, соответствующая частоте $\Omega_{B_{1g}}$ колебаний ионов кислорода с антифазным изгибом Cu–O-связей (bond-buckling), – фононная мода B_{1g} [58–64]. Тонкая структура в производной d^2I/dV^2 отражает виртуальные процессы взаимодействия электронов с фононами. В теории сильной связи проводимость туннельных dI/dV_{NIS} [29] и андреевских dI/dV_{NS} контактов [65] дается формулами

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV_{\text{NIS}}} &\propto \text{Re} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta(\omega)^2}} \right)_{\hbar\omega=eV}, \\ \frac{dI}{dV_{\text{NS}}} &\propto \left(1 + \left| \frac{\Delta(\omega)}{\hbar\omega + [(\hbar\omega)^2 - \Delta^2(\omega)]^{1/2}} \right|^2 \right)_{\hbar\omega=eV}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\Delta(\omega)$ – зависящий от частоты ω комплексный параметр энергетической щели сверхпроводника ($\Delta(\omega \rightarrow \Delta_0) = \Delta_0$), который связан с функцией ЭФВ

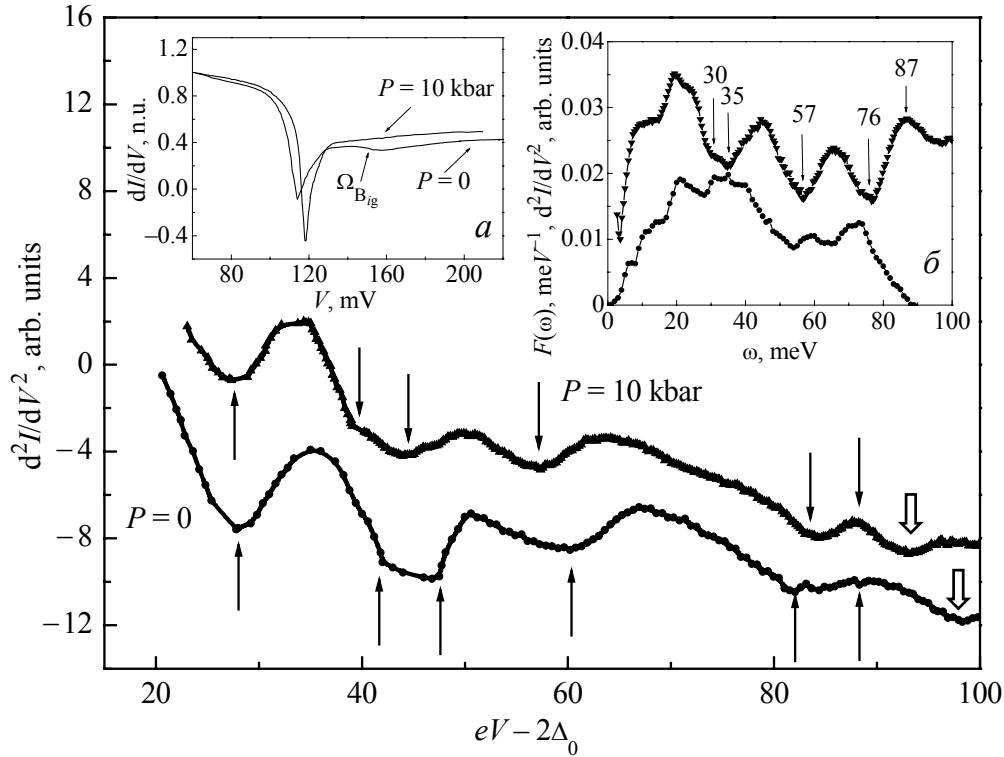


Рис. 3. Влияние давления ($P = 10$ kbar) на фоновую структуру в производной d^2I/dV^2 тока S-с-S-контакта Bi2223-с-Bi2223. Стрелками отмечены характерные особенности спектра при $\hbar\omega = 27.8, 41.8, 47.3, 60.5, 83$ и 89 meV ($P = 0$) и $\hbar\omega = 28, 39.3, 44.3, 57.6, 84, 88$ meV ($P = 10$ kbar). На вставках: *a* – проводимость dI/dV контакта Bi2223-с-Bi2223; *б* – сравнение плотности фоновых состояний купрата Bi2212 [71] с фоновой структурой в d^2I/dV^2 контакта Bi2212-с-Bi2212 (пояснения в тексте)

$g(\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$ уравнениями Элиашберга [3,4,29,54]. Здесь $F(\omega)$ – плотность фоновых состояний сверхпроводника, $\alpha^2(\omega)$ – «константа» электрон-фононной связи, которая в общем случае зависит от частоты ω фононов.

Согласно теории сильной связи пики в функции $g(\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$ при частотах Ω_i должны отражаться как минимумы в производной d^2I/dV^2 при смещениях $eV_i = \hbar\Omega_i + \Delta(T)$ [4,29,66]. Соответствие $eV_i = \hbar\Omega_i + \Delta(T)$ получено для N-S-контакта, где S – сверхпроводник с изотропным параметром порядка [29]. В купратах реализуется сверхпроводимость с анизотропной (и знакопеременной) d -волновой энергетической щелью $\Delta(\varphi) = \Delta_0 \cos(2\varphi)$ [17,18], где φ – угол в плоскости CuO_2 , Δ_0 – максимальное значение энергетической щели в антинодальном направлении. Однако если нет сильной зависимости от углов рассеяния матричного элемента ЭФВ $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, то соотношение $eV_i = \hbar\Omega_i + \Delta(T)$ сохраняется и для контактов с анизотропным d -волновым сверхпроводником [67,68]. Для S-с-S-контактов сверхпроводник-сужение-сверхпроводник минимумы в производной d^2I/dV^2 должны проявляться при смещениях $eV_i = \hbar\Omega_i + 2\Delta_0$ ($T \ll T_c$)

[69]. Преимуществом андреевских контактов S–с–S является отсутствие туннельного барьера, что исключает проявление эффектов неупругого туннелирования через барьерные примесные состояния с участием фононов [70].

Анализ

На вставке *б* рис. 3 приведено сравнение фононной плотности состояний $F(\omega)$ купрата Bi2212 ($T_c = 91$ K) [71] с производной d^2I/dV^2 S–с–S-контакта Bi2212–Bi2212 (наши данные). Для удобства ось абсцисс подвинута на величину 2Δ купрата Bi2212. Как видим, в согласии с теорией сильной связи [4,29,66] пики в плотности состояний $F(\omega)$ при $\hbar\omega = 30$ –35, 59 и 74 meV согласуются с минимумами в d^2I/dV^2 при $\hbar\omega = eV - 2\Delta = 30$ –35, 57 и 76 (± 2) meV. Близкие фононные частоты, отражающиеся в туннельной плотности состояний, приведены в работах [72,73] и обзоре [4]. На конце фононного спектра $F(\omega)$ наблюдается пик в d^2I/dV^2 при $V - 2\Delta/e \approx 87 \pm 2$ mV. Четкое проявление фононной структуры в производной d^2I/dV^2 (вставка *б* на рис. 3) свидетельствует о большом времени жизни боголюбовских квазичастиц, т.е. о высоком качестве поверхности исследуемых контактов [74]. Особенность в спектре d^2I/dV^2 при $eV - 2\Delta = 35$ meV (вставка на рис. 1) соответствует энергии $\hbar\Omega_{B_{1g}} \approx 36$ meV изгибной фононной моды B_{1g} для купрата Bi2212 [64]. Согласно раман-спектрам [64] фонон B_{1g} при $\hbar\Omega = 36$ meV (285 cm^{-1}) характеризует антифазное (out-of-phase) движение атомов кислорода в плоскости CuO_2 поперек Cu–O-связям. Энергия $\hbar\Omega \sim 76$ meV (вставка *б* на рис. 3) соответствует так называемой «полудышащей» моде, которая, по данным неупругого рассеяния нейтронов [75] в купрате LSMO, имеет энергию $\hbar\omega \sim 73 \pm \pm 3$ meV и соответствует колебаниям кислорода в плоскости CuO_2 с импульсами на границе зоны Бриллюэна. Однако особенность при $\hbar\Omega \sim 76$ meV можно также объяснить взаимодействием электронов с кислородной раман-активной A_{1g} O2-модой, $\hbar\Omega = 78 \pm 2$ meV, а также с ИК-активной A_{2u} O2:O3'-модой (колебания в плоскостях SrO, BiO с $\hbar\Omega = 73$ meV) [63,64]. В этом случае нет большой передачи импульса, необходимой для возбуждения «полудышащей» моды [75]. Энергия фононной моды $\hbar\Omega \sim 35$ meV согласуется с последними данными ARPES для нодальных направлений в зоне Бриллюэна [42].

Отметим, что в производной d^2I/dV^2 (вставка *б* на рис. 3) не выделяется вклад от локальной магнитной (π , π) резонансной моды [12], который должен был бы проявляться как глубокий провал в d^2I/dV^2 при смещении $V - 2\Delta/e \sim \Omega_{\text{res}} = 1.2\Delta \sim 48$ mV [39]. Явное отсутствие сигнала от магнитной моды в производной d^2I/dV^2 тока туннельного контакта электрон-допированных купратов отмечено также в работе [66]. Поэтому нет оснований считать, что магнитный резонансный пик [12] вносит в сверхпроводимость вклад больший, чем ЭФВ. Этот вывод не относится к возможному участию в

сверхпроводимости купратов широкого спектра спиновых флуктуаций [12], а также других высокочастотных бозонов [76], плавный характер спектральной функции которых не может вызвать резкие особенности в производной d^2I/dV^2 (рис. 3).

В производной d^2I/dV^2 контакта Bi2223–Bi2223 (основная панель рис. 3) отражается фононная структура как от плоскостей ОР купрата Bi2223 при $eV_i = \hbar\Omega_i + 2\Delta_0^{\text{ОР}}$, так и от плоскостей IP при $eV_i = \hbar\Omega_i + 2\Delta_0^{\text{IP}}$. Ось абсцисс соответствует значениям $eV - 2\Delta_0^{\text{ОР}}$, поэтому фононная структура от плоскости IP должна проявляться при $eV - 2\Delta_0^{\text{ОР}} = \delta\Delta + \hbar\Omega_i$, где разность энергетических щелей $\delta\Delta = \Delta^{\text{ОР}} - \Delta^{\text{IP}} \sim 10\text{--}20\text{ meV}$ [19,45]. За когерентные свойства купрата Bi2223 отвечают преимущественно плоскости ОР. Поэтому фононная структура в d^2I/dV^2 в основном характеризует эффекты ЭФВ в плоскостях ОР. Исключение – провал в d^2I/dV^2 при энергии $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} \sim 98\text{ meV}$ (жирные стрелки на рис. 3), которая существенно превышает верхнюю энергию $\hbar\omega_{\text{max}} \approx 85\text{ meV}$ фононного спектра в Bi2212 и Bi2223 [62,64,71,77]. Эта особенность в производной d^2I/dV^2 может характеризовать виртуальные процессы ЭФВ с перескоками куперовских пар между плоскостями ОР и IP. Такие переходы с возбуждением апиальных фононов O2 [64] наиболее вероятны между триадами CuO₂-плоскостей в соседних ячейках Bi2223, когда электроны туннелируют через «диэлектрические» буферные слои. В результате фононная структура в функции $\Delta(\omega)$ будет отражаться не только при энергии $\hbar\omega_i = \hbar\Omega_i + \Delta^{\text{ОР}}$, но и при $\hbar\omega_i = \hbar\Omega_i + \Delta^{\text{IP}}$, а в производной d^2I/dV^2 проводимости S–I–S- или S–N–S-контактов она проявится при смещениях $eV = 2\Delta^{\text{ОР}} + \hbar\Omega_i$, $eV = \Delta^{\text{ОР}} + \Delta^{\text{IP}} + \hbar\Omega_i$ и $eV = 2\Delta^{\text{IP}} + \hbar\Omega_i$. Ось абсцисс смещена на величину $2\Delta^{\text{ОР}}$, соответственно в координатах $eV - 2\Delta^{\text{ОР}}$ следует ожидать проявление фонона с энергией $\hbar\Omega_i$ при $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} = \hbar\Omega_i$ (основная структура), а также при $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} = \hbar\Omega_i + \delta\Delta$ и $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} = \hbar\Omega_i + 2\delta\Delta$, где $\delta\Delta = \Delta^{\text{IP}} - \Delta^{\text{ОР}}$. Поэтому при разности $\delta\Delta = \Delta^{\text{IP}} - \Delta^{\text{ОР}} \sim 10\text{--}15\text{ meV}$ пик на границе фононного спектра при $\hbar\Omega_0 \sim 83\text{ meV}$ может проявиться при $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} \sim 97\text{ meV}$ (особенность, помеченная жирной стрелкой на рис. 3).

Под давлением возрастают оба параметра $\Delta^{\text{ОР}}$ и Δ^{IP} , но энергетическая щель в оптимально допированной плоскости ОР ($\Delta^{\text{ОР}}$) возрастает с повышением давления в два раза быстрее, чем Δ^{IP} (см. рис. 2). В результате величина $\delta\Delta = \Delta^{\text{IP}} - \Delta^{\text{ОР}}$ уменьшается, поэтому в координатах $eV - 2\Delta^{\text{ОР}}$ положение особенностей на конце фононного спектра при $eV - 2\Delta^{\text{ОР}} = \hbar\Omega_0 + \delta\Delta$ ($eV - 2\Delta^{\text{ОР}} = \hbar\Omega_0 + 2\delta\Delta$) смещаются к меньшим энергиям (стрелка на рис. 3). То есть обнаруженный [31] «эффект смягчения» фононного спектра под давлением объясняется наличием в Bi2223 внешних (ОР) и внутренних (IP) плоскостей CuO₂, а также возможностью реализации механизма ЭФВ при виртуальных переходах электронов между этими плоскостями. Наблюдаемое согласование фононной структуры (рис. 3) с данными раман- и ИК-спектро-

скопии [64] показывает, что при таких переходах преобладают процессы с обменом оптическими фононами, т.е. процессы «рассеяния вперед» [4], которые эффективно соответствуют расширенной s -волновой симметрии энергетической щели и моделируются в приведенной выше схеме $(d + s)$ -параметра порядка. Отметим, что принципиальная возможность повышения температуры T_c благодаря виртуальным прыжкам куперовских пар между CuO_2 -плоскостями рассмотрена в двухслойной модели Хаббарда в работе [78], но механизм обмена виртуальными фононами не учитывался.

Строго говоря, метод неупругого рассеяния нейтронов [71], [79] находит не фононную плотность состояний $F(\omega)$, а обобщенный фононный спектр $P(\omega)$, в котором нет нормировки на сечение рассеяния нейтронов. Поэтому амплитудные значения $P(\omega)$ не могут служить надежным свидетельством о вкладе фононов в функцию $\alpha^2F(\omega)$ ЭФВ. Информацию об энергии ИК- и раман-активных оптических фононов дают спектры, которые демонстрируют практически полное совпадение частот для купратов Bi2212 , Bi2223 [62,64], но в Bi2223 наблюдаются дополнительные (слабо выраженные) моды при 127 cm^{-1} (16 meV) и 402 cm^{-1} (50 meV). Наиболее ярко в ИК-спектре Bi2223 отражаются раман-активная мода $A_{2u} \text{ O2:O3'}$ при 582 cm^{-1} (73 meV), раман-активная мода B_{1g} при 287 cm^{-1} (36 meV) и ИК-активная мода $A_{2u} \text{ O3O1}$ при 305 cm^{-1} (38 meV) [64]. В производной d^2I/dV^2 контакта Bi2223-c-Bi2223 (рис. 3) наиболее ярко отражаются моды в районе 39–47, 60 и 83 meV. Моды с $\hbar\Omega \leq 50 \text{ meV}$ также приводят к особенностям в проводимости контактов Джозефсона с Bi2223 [80]. Большая амплитуда особенности при $\sim 28 \text{ meV}$ может быть связана с отражением в производной d^2I/dV^2 пика в плотности электронных состояний при $\hbar\omega = \Delta^{\text{IP}}$, но может и соответствовать низкочастотным оптическим колебаниям, наблюдаемым также в туннельном спектре Bi2212 [72]. Наиболее яркая особенность спектра d^2I/dV^2 наблюдается при $eV - 2\Delta^{\text{OP}} = 39\text{--}47 \text{ meV}$. Эта особенность соответствует значениям моды B_{1g} и ИК-моды $A_{2u} \text{ O3O1}$ (колебания кислорода в плоскостях CuO , BiO) [64]. Следует отметить, что расчетные значения ИК-моды в районе 40 meV (320 cm^{-1}) находятся в широком интервале $304\text{--}442 \text{ cm}^{-1}$ [77], заведомо перекрывающем погрешность эксперимента (рис. 3). Спектр d^2I/dV^2 купрата Bi2223 (рис. 3) демонстрирует также широкую особенность при $\hbar\omega \sim 60 \text{ meV}$, которой может соответствовать раман-активная мода $A_{1g} \text{ O3}$ с энергией $\hbar\Omega = 58 \text{ meV}$ (463 cm^{-1}) (колебания кислорода в плоскости BiO) [64]. Для некоторых контактов Bi2223-c-Bi2223 проявлялась также особенность при энергии $\hbar\Omega \sim 70\text{--}75 \text{ meV}$, соответствующая ИК-колебаниям $A_{2u} \text{ O2:O3'}$ (73 meV) [64,81]. Последняя особенность спектра Bi2223 при $\hbar\omega \sim 83 \text{ meV}$ близка к энергии $\hbar\Omega = 78 \text{ meV}$ (627 cm^{-1}) колебаний апикального кислорода – раман-активной моды $A_{1g} \text{ O2}$ [64]. Смещение частот колебаний может быть обусловлено дефектами в буферных слоях между триадами CuO_2 -плоскостей [82,83].

Как и в купрате Bi2212, в Bi2223 особенность в производной d^2I/dV^2 , соответствующая граничной частоте ω_0 фононного спектра, наблюдается при $\hbar\omega_0 = eV - \Delta_0 \sim 84\text{--}87\text{ meV}$, что соответствует данным ИК-спектроскопии [64] и нейтронным данным [79]. Провал в производной d^2I/dV^2 при $eV - \Delta_0 = 89\text{ meV}$ (отмечен стрелкой на рис. 3) находится вне границы фононного спектра Bi2223 в плоскости ОР и поэтому отражает фононную структуру в плоскости IP, граничная энергия ω_0 которой сдвинута относительно ω_0^{OP} на величину $\delta\Delta = \Delta_0^{\text{IP}} - \Delta_0^{\text{OP}} \sim 10\text{ meV}$ (см. рис. 2). Возможен также сдвиг структуры на величину $2\delta\Delta \sim 20\text{--}30\text{ meV}$. В спектре ARPES Bi2223 аналогичный сдвиг «моды 40 meV» на параметр $\delta\Delta$ наблюдался в работе [56].

Согласно рис. 1 с ростом давления наблюдается некоторое превышение скорости приращения критической температуры $d(T_c)/dP = 0.16 \pm 0.2\text{ K/kbar}$ над изменением $d(T_c)/dP \approx 0.1\text{ K/kbar}$, характерным для других купратов [46]. Это отклонение не может быть вызвано структурными переходами, которые в области оптимального допирования купратов типа Bi2223 отсутствуют [46], но может указывать на эффекты зонной структуры, например на влияние «расширенной» сингулярности Ван Хова [84]. Согласно рис. 3 давление $\sim 10\text{ kbar}$ приводит к заметному ($\sim 1\text{--}2\text{ meV}$) смещению фононных частот $\hbar\omega \sim 42, 47, 60\text{ meV}$ в сторону меньших энергий (характерная скорость $d \ln \Omega_{\text{B}_{1g}}/dP \approx -(4\text{--}6) \cdot 10^{-3}\text{ kbar}^{-1}$).

Только начальные и граничные частоты спектра (при $\hbar\omega \sim 83\text{--}89\text{ meV}$) изменяются в пределах линейной сжимаемости купратов ($d \ln a/dP \sim -1 \cdot 10^{-3}\text{ kbar}^{-1}$ [46]). Как отмечено выше, такое смещение особенностей в проводимости d^2I/dV^2 объясняется наложением вкладов в d^2I/dV^2 от туннелирования квазичастиц в IP- и ОР-плоскости с участием виртуальных прыжков куперовских пар между этими плоскостями. Под давлением параметр энергетической щели в плоскостях ОР увеличивается быстрее, чем в плоскостях IP (см. рис. 2). Поэтому в координатах $eV - 2\Delta_0^{\text{OP}}$ давление приводит к смещению структуры в d^2I/dV^2 от плоскости IP в сторону меньших энергий. На качественном уровне такие процессы объясняют смещение под давлением особенностей в d^2I/dV^2 к меньшим энергиям (рис. 3), однако для строгого анализа необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования. Амплитуда наблюдаемых особенностей в проводимости контактов с Bi2212 [72] и Bi2223 (рис. 3) не настолько велика, чтобы механизм ЭФВ в купратах можно было считать доминирующим [4]. Поэтому в наблюдаемое аномально быстрое увеличение отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ с ростом давления [31] наиболее существенный вклад может внести конкуренция между псевдощелью Δ_{PG} и сверхпроводящей энергетической щелью Δ_0 [19,20,22–24]. Если давление увеличивает как параметр Δ_0 , так и псевдощель Δ_{PG} , то согласно данным ARPES [19] величина когерентной энергетической щели $\Delta_{\text{SC}} \propto T_c$ будет возрастать с повышением давления существенно медленнее параметра Δ_0 , что и приведет к значительному увеличению отношения $2\Delta_0/k_B T_c(P)$.

Выводы

Спектры d^2I/dV^2 туннельных и андреевских контактов (рис. 3) получены для квазичастиц, инжектируемых в плоскости CuO_2 в антинодальном направлении. Наиболее яркая особенность спектров отражает существенный вклад в спаривание B_{1g} -фононов (с энергией $\hbar\Omega \approx 35\text{--}40\text{ meV}$), что соответствует теории [59], согласно которой в CuO_2 -плоскости механизм ЭФВ эффективен только для B_{1g} -моды. Однако вопреки расчетам [59] в производной d^2I/dV^2 контактов с купратами Bi2212 и Bi2223 (рис. 3) отражается равноценный вклад фононов с энергией 28, 60, 75 и 83 meV. Это доказывает участие в спаривании широкого фононного спектра [4], причем с преобладанием процессов рассеянием вперед. Однако анализ влияния давления на фононную структуру в производной d^2I/dV^2 показал, что процессы рассеяния вперед реализуются не в самой плоскости CuO_2 , как предполагается в обзоре [4], а в результате скачков электронов между плоскостями CuO_2 , сопровождаемых виртуальным испусканием и поглощением фононов. Усиление механизма ЭФВ в таких процессах обусловлено тем, что электроны, проникающие в буферные слои купратов, испытывают сильное влияние неэкранированного кулоновского потенциала ионов.

Согласно формальному анализу [6] большое отношение $2\Delta_0/k_B T_c \approx 8\text{--}9$ в Bi2223 свидетельствует о реализации в купрате предела сильной связи, т.е. о преобладающем вкладе в механизм спаривания нижней части бозонного спектра [76]. В таком случае давление должно существенно влиять на отношение $2\Delta_0/k_B T_c$, уменьшая его, если характерные бозонные частоты с ростом давления уменьшаются и, наоборот, увеличивая, если эти частоты возрастают. Известно, что в купратах давление повышает частоты фононного спектра [46], противоположное поведение в металлах встречается редко [30,54]. Как показано выше, наблюдаемое уменьшение фононных частот (рис. 3) объясняется спецификой слоистой структуры Bi2223 . Нет оснований ожидать уменьшения с ростом давления и частоты резонансной спин-флуктуационной моды. Теоретический анализ в рамках модели флуктуационного обмена показал [85], что в купратах изменение T_c с повышением давления определяется как изменением ширины энергетической зоны, что увеличивает частоту резонансной моды, так и редуцированием воздействия на состояния CuO_2 -плоскости орбиталей апикального кислорода. Но в таком случае под давлением в равной мере будут увеличиваться T_c и параметр Δ_0 , в результате отношение $2\Delta_0/k_B T_c$ с ростом давления не меняется и только в пределе сильной связи может убывать. Эксперимент показывает обратный эффект: давление увеличивает отношение $2\Delta_0/k_B T_c$ [31], что противоречит наблюдению большой величины отношения $2\Delta_0/k_B T_c = 8\text{--}9$, характерной для предела сильной связи [6]. С другой стороны, как показано в настоящей работе, туннельный эффект однозначно показывает существенное участие фононов в механизме ВТСП. Противоречие снимается, если под давлением

увеличивается псевдощель Δ_{PG} , что однозначно приведет к уменьшению T_c [19] при сохранении параметра Δ_0 . Результат – существенное возрастание отношения $2\Delta_0/k_B T_c$ даже в пределе слабой связи. Такая ситуация в обычных сверхпроводниках [25,30,54] не реализуется.

1. *M.R. Norman*, in: *Novel Superfluids*, vol. 2, K.H. Bennemann and J.B. Ketterson (eds.), Oxford University Press (2013).
2. *D.J. Scalapino*, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383 (2012).
3. *J.P. Carbotte, T. Timusk, J. Hwang*, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 066501 (2011).
4. *E.G. Maksimov, M.L. Kulić, O.V. Dolgov*, *Adv. Condens. Matter. Phys.* **2010**, Article ID 423725 (2010).
5. *T. Senthil, P.A. Lee*, *Phys. Rev.* **B79**, 245116 (2009).
6. *D.S. Inosov, J.T. Park, A. Charnukha, Yuan Li, A.V. Boris, B. Keimer, V. Hinkov*, *Phys. Rev.* **B83**, 214520 (2011).
7. *Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, Christophe Berthod*, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 353 (2007).
8. *Guo-meng Zhao*, *Physica Scripta* **83**, 038302 (2011).
9. *Б.Т. Гейликман, В.З. Кресин*, *ФТТ* **7**, 3294 (1965).
10. *Ю.А. Изюмов*, *УФН* **169**, 225 (1999).
11. *C. Berthod, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, A. Piriou, E. Giannini, G. Levy de Castro, Ø. Fischer*, *Phys. Rev.* **B88**, 014528 (2013).
12. *M. Eschrig*, *Adv. Phys.* **55**, 47 (2006).
13. *T.A. Maier, D. Poilblanc, D.J. Scalapino*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237001 (2008).
14. *T. Dahm, V. Hinkov, S.V. Borisenko, A.A. Kordyuk, V.B. Zabolotnyy, J. Fink, B. Büchner, D.J. Scalapino, W. Hanke, B. Keimer*, *Nature Physics* **5**, 217 (2009).
15. *P. Hlobil, B. Narozhny, J. Schmalian*, *Phys. Rev.* **B88**, 205104 (2013).
16. *A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen*, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
17. *C.C. Tsui, J.R. Kirtley*, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
18. *D.J. Scalapino*, *Phys. Reports* **250**, 331 (1995).
19. *S. Ideta, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Anzai, T. Fujita, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, Z.-X. Shen, K. Takashima, K. Kojima, S. Uchida*, *Phys. Rev.* **B85**, 104515 (2012).
20. *J.W. Alldredge, K. Fujita, H. Eisaki, S. Uchida, K. McElroy*, *Phys. Rev.* **B87**, 104520 (2013).
21. *J.W. Alldredge, K. Fujita, H. Eisaki, S. Uchida, K. McElroy*, *Phys. Rev.* **B85**, 174501 (2012).
22. *T. Kurosawa, T. Yoneyama, Y. Takano, M. Hagiwara, R. Inoue, N. Hagiwara, K. Kurusu, K. Takeyama, N. Momono, M. Oda, M. Ido*, *Phys. Rev.* **B81**, 094519 (2010).
23. *A. Pushp, C.V. Parker, A.N. Pasupathy, K.K. Gomes, S. Ono, J. Wen, Z. Xu, G. Gu, A. Yazdani*, *Science* **324**, 1689 (2009).
24. *K. McElroy, D.-H. Lee, J.E. Hoffman, K.M. Lang, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, J. Lee, J.C. Davis*, *Science* **309**, 1048 (2005).
25. *A.A. Galkin, V.M. Svistunov*, *Phys. Status Solidi* **26**, K55 (1968).
26. *М.А. Белоголовский, А.А. Галкин, В.М. Свистунов*, *ФТТ* **17**, 145 (1975).

27. A.I. D'yachenko, A.A. Kvachev, I.V. Kochergin, V.M. Svistunov, Phys. Lett. **A150**, 121 (1990).
28. А.И. Дьяченко, В.М. Свистунов, И.В. Кочергин, А.А. Квачев, СФХТ **3**, 865 (1990).
29. Е.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
30. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, О.И. Черняк, УФН **151**, 31 (1987).
31. В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, Р. Аоки, Х. Мураками, М. Шираи, ЖЭТФ **113**, 1397 (1998).
32. G.D. Mahan, Many-particle physics, Plenum Press, New York (1990).
33. M.L. Kulić, O.V. Dolgov, Phys. Rev. **B71**, 092505 (2005).
34. S. Johnston, I.M. Vishik, W.S. Lee, F. Schmitt, S. Uchida, K. Fujita, S. Ishida, N. Nagao, Z.X. Shen, T.P. Devereaux, Phys. Rev. Lett. **108**, 166404 (2012).
35. Guo-meng Zhao, Phys. Rev. **B75**, 140510 (2007).
36. V.M. Svistunov, V.Yu. Tarenkov, A.I. D'yachenko, R. Aoki, Physica **C314**, 205 (1999).
37. А.И. Дьяченко, ФТВД **9**, № 1, 87 (1999).
38. N. Jenkins, Y. Fasano, C. Berthod, I. Maggio-Aprile, A. Piriou, E. Giannini, B.W. Hoogenboom, C. Hess, T. Cren, Ø. Fischer, Phys. Rev. Lett. **103**, 227001 (2009).
39. G. Yu, Y. Li, E.M. Motoyama, M. Greven, Nature Phys. **5**, 873 (2009).
40. M. Fujita, H. Hiraka, M. Matsuda, M. Matsuura, J.M. Tranquada, S. Wakimoto, G. Xu, K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011007 (2012).
41. M.P.M. Dean, A.J.A. James, R.S. Springell, X. Liu, C. Monney, K.J. Zhou, R.M. Konik, J.S. Wen, Z.J. Xu, G.D. Gu, V.N. Strocov, T. Schmitt, J.P. Hill, Phys. Rev. Lett. **110**, 147001 (2013).
42. J. He, W. Zhang, Jin Mo Bok, D. Mou, Lin Zhao, Y. Peng, S. He, G. Liu, X. Dong, Jun Zhang, J.S. Wen, Z.J. Xu, G.D. Gu, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, C. Chen, Zuyan Xu, H.-Y. Choi, C.M. Varma, X.J. Zhou, Phys. Rev. Lett. **111**, 107005 (2013).
43. D. Daghero, R.S. Gonnelli, Supercond. Sci. Technol. **23**, 043001 (2010).
44. S. Sasaki, Z. Ren, A.A. Taskin, K. Segawa, L. Fu, Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **109**, 217004 (2012).
45. А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, С.Л. Сидоров, В.Н. Варюхин, А.Л. Соловьев, ФНТ **39**, 416 (2013).
46. J. Schilling, in: Handbook of High-Temperature Superconductivity, Springer, New York (2007).
47. Y. Tanaka, S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995).
48. В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, И. Хатта, Письма в ЖЭТФ **71**, 418 (2000).
49. В.М. Свистунов, А.И. Дьяченко, Металлофизика, Приложение 1, 169 (1989).
50. В.М. Свистунов, О.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, Вісник АН УРСР № 10, 21 (1988).
51. S. Ideta, K. Takashima, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Anzai, T. Fujita, Y. Nakashima, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ono, M. Kubota, D.H. Lu, Z.-X. Shen, K.M. Kojima, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **104**, 227001 (2010).
52. M. Vishik, W.S. Lee, F. Schmitt, T.P. Devereaux, Z.-X. Shen, M. Hashimoto, D.H. Lu, R.-H. He, Z. Hussain, R.G. Moore, C. Zhang, W. Meevasana, T. Sasagawa, S. Uchida, S. Ishida, K. Fujita, M. Ishikado, Y. Yoshida, H. Eisaki, Proc. Natl Acad. Sci. USA **109**, 18332 (2012).

53. A. Maisuradze, A. Shengelaya, A. Amato, E. Pomjakushina, H. Keller, Phys. Rev. **B84**, 184523 (2011).
54. В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский, Туннельная спектроскопия квазичастичных возбуждений в металлах, Наукова думка, Киев (1986).
55. G. Deutscher, Rev. Mod. Phys. **77**, 109 (2005).
56. S. Ideta, T. Yoshida, M. Hashimoto, A. Fujimori, H. Anzai, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takashima, K.M. Kojima, S. Uchida, J. Phys.: Conf. Ser. **428**, 012039 (2013).
57. T. Yoshida, M. Hashimoto, I.M. Vishik, Zhi-Xun Shen, A. Fujimori, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011006 (2012).
58. E.E.M. Chia, D. Springer, S.K. Nair, X.Q. Zou, S.A. Cheong, C. Panagopoulos, T. Tamegai, H. Eisaki, S. Ishida, S. Uchida, A.J. Taylor, Jian-Xin Zhu, New J. Phys. **15**, 103027 (2013).
59. S. Johnston, F. Vernay, B. Moritz, Z.-X. Shen, N. Nagaosa, J. Zaanen, T.P. Devereaux, Phys. Rev. **B82**, 064513 (2010).
60. J. Lee, K. Fujita, K. McElroy, J.A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.X. Zhu, A.V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, Nature **442**, 546 (2006).
61. T. Cuk, F. Baumberger, D.H. Lu, N. Ingle, X.J. Zhou, H. Eisaki, N. Kaneko, Z. Hussain, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, and Z.-X. She, Phys. Rev. Lett. **93**, 117003 (2004).
62. A.V. Boris, D. Munzar, N.N. Kovaleva, B. Liang, C.T. Lin, A. Dubroka, A.V. Pimenov, T. Holden, B. Keimer, Y.-L. Mathis, C. Bernhard, Phys. Rev. Lett. **89**, 277001 (2002).
63. M. Limonov, S. Lee, S. Tajima, A. Yamanaka, Phys. Rev. **B68**, 060506 (2003).
64. N.N. Kovaleva, A.V. Boris, T. Holden, C. Ulrich, B. Liang, C.T. Lin, B. Keimer, C. Bernhard, J.L. Tallon, D. Munzar, A.M. Stoneham, Phys. Rev. **B69**, 054511 (2004).
65. С.И. Белобородько, А.Н. Омелянчук, ФНТ **14**, 322 (1988).
66. Guo-meng Zhao, Phys. Rev. Lett. **103**, 236403 (2009).
67. A.I. D'yachenko, V.M. Svistunov, Proc. SPIE, Vol. 2696, Spectroscopic Studies of Superconductors (1996), p. 402.
68. А.И. Дьяченко, В.М. Свистунов, ФНТ **22**, 547 (1996).
69. В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, С.Л. Сидоров, В.А. Бойченко, Д.И. Бойченко, А. Plecenik, S. Benacka, ФТТ **51**, 1678 (2009).
70. А.И. Дьяченко, ФТВД **8**, № 3, 51 (1998).
71. B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelmann, H. Schmidt, E. Gering, H. Mutka, J. Phys. B: Condens. Matter **77**, 65 (1989).
72. D. Shimada, N. Tsuda, U. Paltzer, F.W. de Wette, Physica **C298**, 195 (1998).
73. R.S. Gonnelli, G.A. Ummarino, V.A. Stepanov, Physica **C275**, 162 (1997).
74. А.И. Дьяченко, ФНТ **20**, 793 (1994).
75. R.J. McQueeney, Y. Petrov, T. Egami, M. Yethiraj, G. Shirane, Y. Endoh, Phys. Rev. Lett. **82**, 628 (1999).
76. F. Cilento, S. Dal Conte, G. Coslovich, F. Banfi, G. Ferrini, H. Eisaki, M. Greven, A. Damascelli, D. van der Marel, F. Parmigiani, C. Giannetti, J. Phys.: Conf. Ser. **449**, 012003 (2013).
77. C. Falter, Phys. Status Solidi **B242**, 78 (2005).
78. K. Nishiguchi, K. Kuroki, R. Arita, T. Oka, H. Aoki, Phys. Rev. **B88**, 014509 (2013).

79. П.П. Паришин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова, П.И. Солдатов, С.Х. Сулейманов, ФТТ **38**, 1665 (1996).
80. Ya.G. Ponomarev, Hoang Hoai Van, S.A. Kuzmichev, S.V. Kulbachinskii, M.G. Mikhcheev, M.V. Sudakova, S.N. Tchesnokov, JETP Letters **96**, 743 (2013).
81. A.A. Tsvetkov, D. Dulić, D. van der Marel, A. Damascelli, G.A. Kaljushnaia, J.I. Gorina, N.N. Senturina, N.N. Kolesnikov, Z.F. Ren, J.H. Wang, A.A. Menovsky, T.T.M. Paalstra, Phys. Rev. **B60**, 13196 (1999).
82. S. Mohan, P. Murugesan, Journal of Physical Science (India) **17**, № 2, 51 (2006).
83. G.V.M. Williams, D.M. Pooke, D.J. Pringle, H.J. Trodahl, J.L. Tallon, J. Quilty, N. Malde, J.L. Macmanus-Driscoll, A. Crossley, and L.F. Cohen, Phys. Rev. **B62**, 1379 (2000).
84. А.И. Дьяченко, ФТВД **11**, № 2, 45 (2001).
85. H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino, H. Aoki, J. Phys.: Conf. Ser. **454**, 012021 (2013).

A.I. D'yachenko, V.Yu. Tarenkov

EFFECTS OF PRESSURE ON THE SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF Bi2223 CUPRATES

In this paper, we investigated the effect of hydrostatic pressure on the tunneling spectrum of the $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_x$ cuprate (Bi2223) ($T_c \approx 110$ K). It is shown that the pressure increases the critical temperature T_c , the energy gap parameter Δ_0 , and the ratio $2\Delta_0/k_B T_c$. The observed structure in the derivative d^2I/dV^2 of the current of tunnel junction Bi2223–Bi2223 was consistent with the known data on the phonon spectrum of Bi2223, indicating the significant contribution of the electron-phonon interaction (EPI) to the mechanism of high-temperature superconductivity. Also anomalous softening of the phonon frequencies under the influence of pressure is observed. The observed anomalies are explained in the model taking into account the possibility of EPI implementation in cuprates with electrons hopping between the CuO_2 planes.

Keywords: cuprate superconductors, phonons, tunneling phenomena, effects of pressure

Fig. 1. Temperature dependence of the resistance R of the Bi2223 plate at pressure P , kbar: 1 – 0, 2 – 10. The inset presents the pressure effect on R at $T = 130$ K

Fig. 2. Conductivity of the Ag–Bi2223 N–S contact at pressure P , kbar: 1 – 0, 2 – 10

Fig. 3. Effect of pressure ($P = 10$ kbar) on the phonon structure in the derivative d^2I/dV^2 of the current of S–c–S contact of Bi2223–c–Bi2223. The arrows indicate the characteristics of the spectrum at $\hbar\omega = 27.8, 41.8, 47.3, 60.5, 83$ and 89 meV ($P = 0$), and $\hbar\omega = 28, 39.3, 44.3, 57.6, 84, 88$ meV ($P = 10$ kbar). The inset: a – conductance of dI/dV contact of Bi2223–c–Bi2223; b – comparison of the phonon density of states of cuprate Bi2212 [71] with the phonon structure in d^2I/dV^2 contact of Bi2212–c–Bi2212 (explanations in the text)

PACS: 71.20.Be, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.10.Lp, 75.50.Lk

В.И. Вальков, Б.М. Тодрис

БАРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ АРСЕНИДОВ И ОКСИДОВ МАРГАНЦА

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

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2013 года

Представлен анализ результатов экспериментальных и теоретических исследований ряда арсенидов и оксидов марганца, для которых в определенной области давлений P и температур T наблюдаются необратимые, индуцированные магнитным полем H переходы. Показано, что такие P – T -области соответствуют метастабильным состояниям и отделяют стабильные ферромагнитную (FM) и ферримагнитную (FIM) фазы от парамагнитной (PM), антиферромагнитной (AF) и спин-стекольной (SG). Приведены наиболее характерные особенности H – T -, P – T -диаграмм, в которых реализуются метастабильные области. Анализ механизмов возникновения метастабильных областей проведен в рамках моделей с сильным магнитоупругим взаимодействием.

Ключевые слова: антиферромагнетики, ферримагнетики, спиновые стекла, электронная структура

Представлено аналіз результатів експериментальних і теоретичних досліджень ряду арсенідів та оксидів марганцю, для яких в деякій області тисків P і температур T спостерігаються незворотні, індуковані магнітним полем H переходы. Показано, що такі P – T -області відповідають метастабільним станам і відділяють стабільні феромагнітну (FM) та феримагнітну (FIM) фази від пармагнітної (PM), антиферомагнітної (AF) і спін-стекольної (SG). Наведено найбільш характерні особливості H – T -, P – T -діаграм, в яких реалізуються метастабільні області. Аналіз механізмів виникнення метастабільних областей проведено в рамках моделей із сильною магнітопружною взаємодією.

Ключові слова: антиферромагнетики, феримагнетики, спінові стекла, електронна структура

1. Введение

Проведенные под руководством академика НАН Украины А.А. Галкина и чл.-кор. НАНУ Э.А. Завадского работы [1–3], в которых исследовались необратимые, индуцированные магнитным полем переходы первого рода PM – FM , AF – FM , AF – FIM , явились стимулом для развития теоретических

представлений о природе возникновения устойчивых метастабильных состояний в магнетиках с гигантской магнитострикцией [4–6]. Под метастабильными следует понимать состояния, которые обладают локальными минимумами энергии и разделены энергетическим барьером. Сохранение этого барьера в некотором интервале внешних воздействий гарантирует устойчивость любого из метастабильных состояний, в котором система может оказаться, для этого интервала.

Согласно [4–6] основой механизма стабилизации энергетического барьера, разделяющего конкурирующие фазы, является так называемая магнитострикционная блокировка образования зародышей FM-фазы с большим объемом в РМ(АF)-матрице с меньшим объемом. Без такой блокировки точка фазового перехода определяется условиями равенства энергий локальных минимумов, а сам переход первого рода между конкурирующими состояниями является безгистерезисным (переходы пар–жидкость, жидкость–лед). Наличие блокировки образования зародышей, обусловленное магнитострикцией, может раздвигать границы фазового перехода до границ лабильности, обусловленных только магнитоупругими постоянными материала без учета процессов зародышеобразования. При этом физическая природа появления магнитострикции в различных типах магнетиков может качественно отличаться [7], но ее присутствие всегда отражается на характере магнитных фазовых P – T -диаграмм.

В настоящей работе проведен анализ барических особенностей магнитных фазовых P – T -диаграмм в ряде арсенидов и оксидов марганца в рамках модели взаимодействующих параметров порядка в присутствии большой магнитострикции.

2. «Скрытые» ферромагнитные и ферримагнитные фазы в арсенидах и оксидах марганца

При исследовании условий устойчивости РМ- и АF-состояний в магнитном поле сплавов $\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{As}$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($0.01 < x, y < 0.03$) с ромбической кристаллической решеткой $B31$ (группа симметрии $Pnma$) [1–3,8] и сплавов $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($1.95 \leq a \leq 2.35$) с тетрагональной кристаллической решеткой $C38$ (группа симметрии $P4/nmm$) [9,10] были обнаружены необратимые эффекты воздействия магнитного поля на процессы стабилизации FM(FIM)-фаз. Аналогичные эффекты обнаружены также в некоторых оксидах марганца (с сильным структурным беспорядком в решетке с ромбической симметрией $Pnma$), в частности в образцах системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, в которых исходное непроводящее состояние являлось спин-стекольным [11,12].

Эффекты необратимого индуцирования переходов магнитным полем возникают при определенных температурах, когда напряженность магнитного поля достигает величины первого критического значения $H_{c1}(T)$. Существование таких необратимых переходов свидетельствует о реализации P – T -

области, в которой в отсутствие поля исходное и индуцированное состояния проявляются как метастабильные. Необратимым индуцированным переходам обычно предшествуют обратимые, для которых характерно существование двух значений критических полей: $H_{c1}(T)$, $H_{c2}(T)$. При этом кривые намагничивания $\sigma(H)$ и температурные зависимости критических полей индуцирования H_{c1} , H_{c2} являются качественно подобными и не зависят от исходного (PM, AF) и конечного (FM, FIM) состояний. В качестве примеров на рис. 1 и 2 приведены зависимости $H_{c1}(T)$, $H_{c2}(T)$ и $\sigma(H)$ для ряда систем, в которых наблюдаются необратимые эффекты, сопровождающие индуцированные магнитным полем переходы первого рода в FM(FIM)-состояние. Для определения значений напряженности H_{c1} и H_{c2} используется зависимость $d\sigma/dH$.

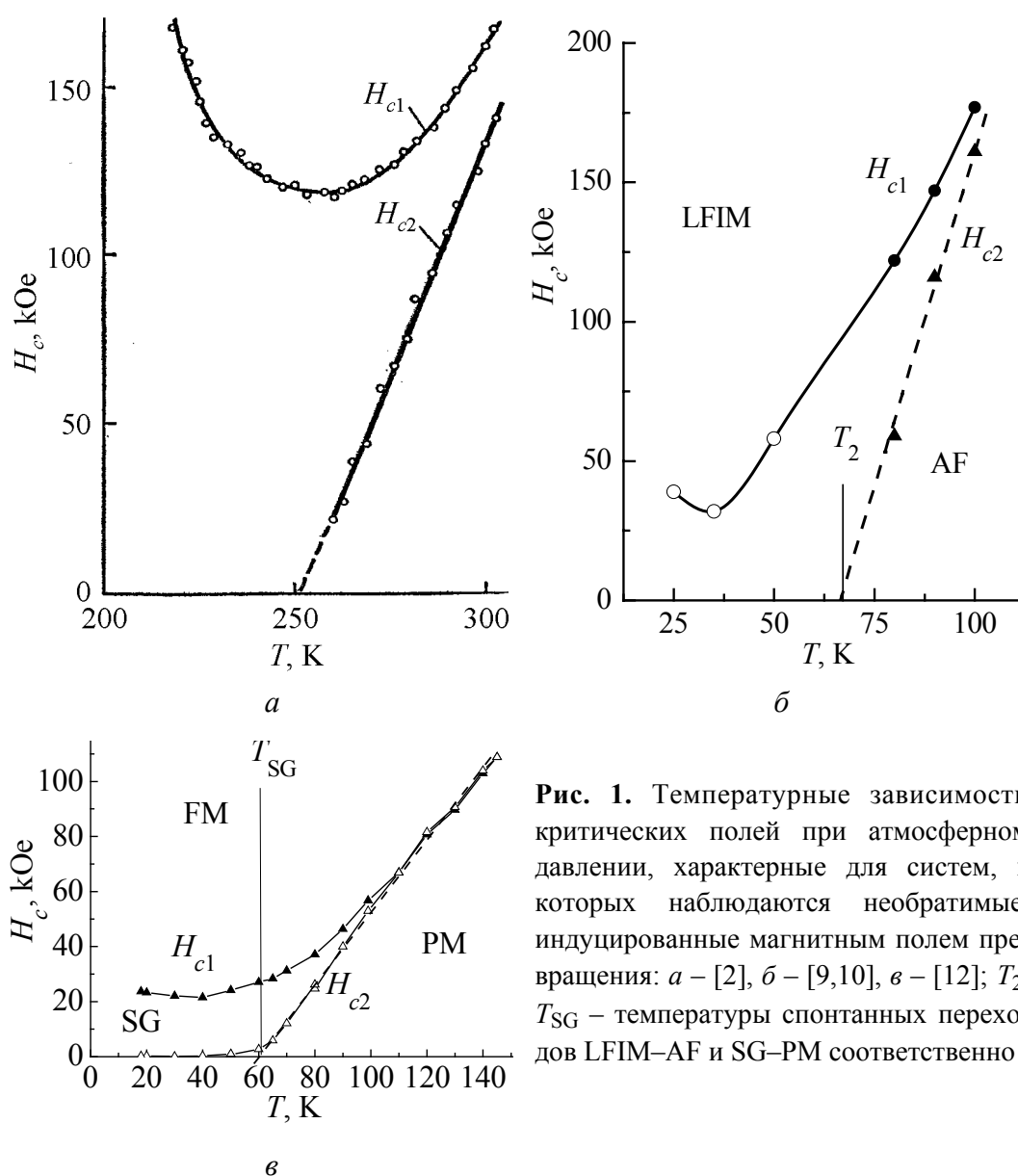


Рис. 1. Температурные зависимости критических полей при атмосферном давлении, характерные для систем, в которых наблюдаются необратимые, индуцированные магнитным полем превращения: а – [2], б – [9,10], в – [12]; T_2 , T_{SG} – температуры спонтанных переходов LFIM–AF и SG–PM соответственно

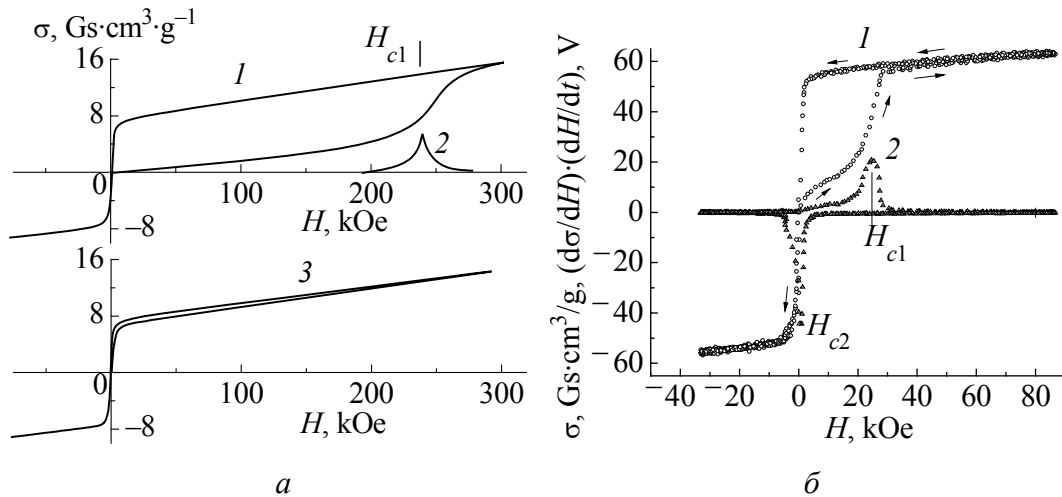


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности некоторых сплавов арсенидов (а) и оксидов (б) марганца, описывающие необратимые, индуцированные магнитным полем переходы: а – монокристаллический образец $\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18}\text{As}$ [9]; б – поликристаллический образец $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [12]: а: 1 – первоначальное намагничивание из исходной АФ-фазы при $T = 77$ К и атмосферном давлении; 2 – зависимость $d\sigma/dH$; 3 – намагничивание необратимой индуцированной LFIM-фазы при $T = 77$ К; б: 1 – первоначальное намагничивание из исходного SG-состояния при $T = 20$ К; 2 – то же, что на рис. 2,а

Как видно из рис. 1, характерной особенностью зависимостей $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$ в изученных материалах является присутствие минимума для зависимости $H_{c1}(T)$ (поля возникновения необратимо индуцированной фазы) и низкотемпературного промежутка с $H_{c2}(T \leq T_2) = 0$. Значение T_2 совпадает с границей лабильности индуцированной фазы (температурой исчезновения намагниченности необратимо индуцированной фазы T_2 , измеренной в нулевом магнитном поле после окончания действия импульсного поля). Наличие участка с $H_{c2}(T \leq T_2) = 0$ является обязательным условием существования необратимых, индуцированных полем эффектов. В процессах намагничивания этот эффект проявляется в виде асимметрии зависимости $\sigma(H)$ по отношению к $H = 0$ при изменении знака импульса поля (кривые 1 на рис. 2). При этом долговременное существование необратимо индуцированной фазы проверяется при повторных измерениях зависимости $\sigma(H)$ (кривая 3 на рис. 2,а). Для долговременных необратимых эффектов кривые 3 имеют характерный вид симметричной гистерезисной петли для ферромагнетика. В некоторых случаях кривые $\sigma(H)$ при повторных измерениях совпадают с первоначальными кривыми 1. Это свидетельствует о быстрой релаксации необратимо индуцированной фазы. Впервые такие явления наблюдались авторами на образцах $\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{1.04}\text{As}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{As}$ в [13,14], в которых в отличие от вышеприведенных систем удельные объемы исходной и индуцированной фаз различаются незначительно (рис. 3). Этот показатель является решающим и для барических особенностей исследованных систем. В системах со значительной

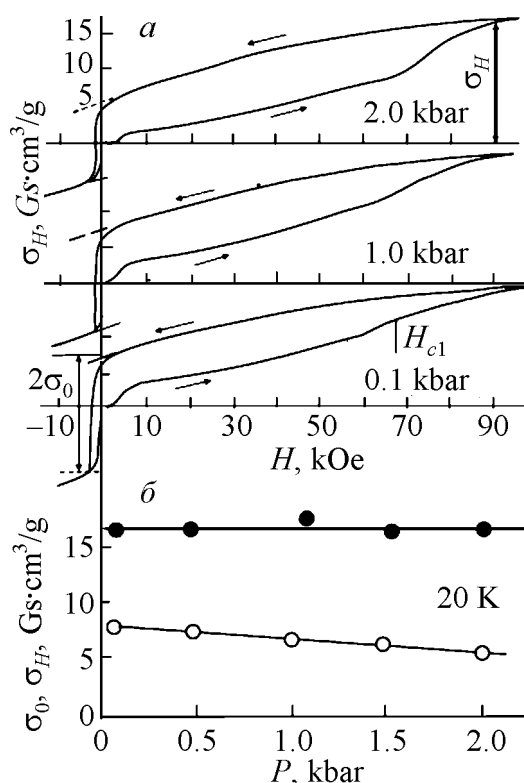


Рис. 3. Полевые и барические зависимости магнитных характеристик образца $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{As}$ при $T = 20$ К: *a* – изобарические полевые зависимости намагниченности [14], стрелками вправо (влево) обозначены увеличение (снижение) напряженности магнитного поля; *б* – барические зависимости остаточной σ_0 (\circ) и индуцированной в поле H σ_H (\bullet) намагниченности

величиной спонтанной магнитострикции порядка или выше 1% барические особенности проявляются в факте присутствия гигантской метастабильной области на P – T -диаграммах (рис. 4). Эта область находится между кривыми $T_1(P)$ и $T_2(P)$, которые соответствуют границам лабильности (абсолютной неустойчивости) исходной (PM, AF) и необратимо индуцированной (FM, FIM) фаз. При этом если для сплавов на основе арсенидов марганца линия $T_1(P)$ находится в области отрицательных давлений (рис. 4, *a, б*), а линия $T_2(P)$ захватывает и область положительных, то для образцов системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ картина распределения границ лабильности меняется на противоположную (рис. 4, *в*). Однако в обоих случаях наиболее важные свойства метастабильной области являются одинаковыми: в этих областях возможны необратимые, индуцированные магнитным полем переходы в FM-фазу. Причем намагниченность FM-фазы, сохраняющейся ниже линии $T_2(P)$, исчезает скачком на этой линии. При этом переход при T_2 сопровождается либо скачкообразным уменьшением (арсениды Mn), либо возрастанием (оксиды Mn) удельного объема.

3. Анализ механизмов появления метастабильных областей в P – T -пространстве

Как уже упоминалось выше, необратимые эффекты в магнитоупорядоченных системах сопровождаются необратимыми изменениями исходного типа магнитного порядка, удельного объема и, иногда, симметрии решетки (сплавы на основе MnAs). Механизмы формирования таких областей

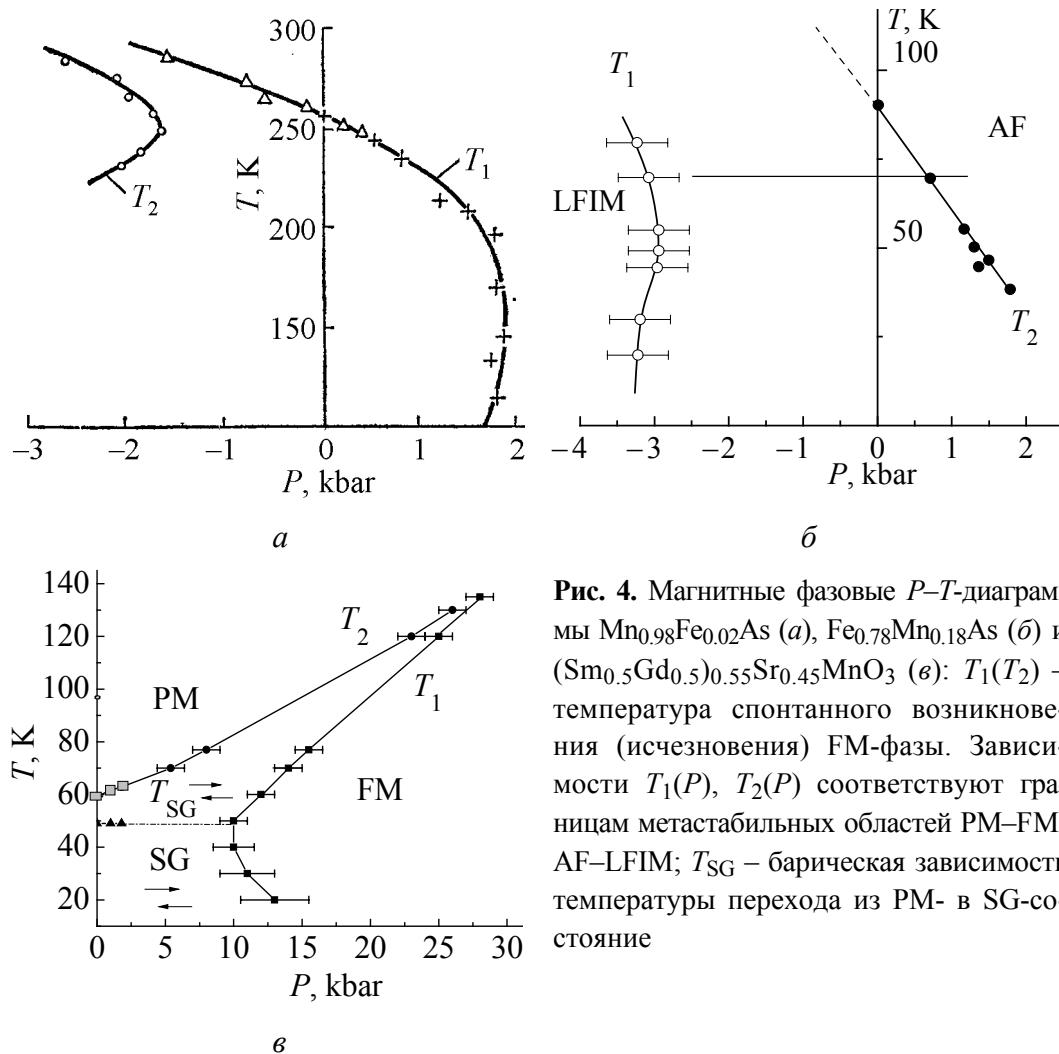


Рис. 4. Магнитные фазовые P – T -диаграммы $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{As}$ (а), $\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18}\text{As}$ (б) и $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (в): $T_1(T_2)$ – температура спонтанного возникновения (исчезновения) FM-фазы. Зависимости $T_1(P)$, $T_2(P)$ соответствуют границам метастабильных областей PM–FM, AF–LFIM; T_{SG} – барическая зависимость температуры перехода из PM- в SG-состояние

во многом сходны и представляют собой суперпозицию микро- и макроскопических особенностей материала. При этом необходимым проявлением таких особенностей является наличие спонтанного превращения первого рода между упорядоченной и разупорядоченной или между двумя упорядоченными фазами. Например, как показано в [7], в магнетиках с коллективизированными носителями магнетизма (коллективизированные d -электроны) основной вклад в механизм протекания магнитного разупорядочения как переходов первого рода может вносить зависимость фурье-компонент интегралов переноса $\tilde{\epsilon}_k(u_{ii})$ d -электронов от объема u_{ii} :

$$\tilde{\epsilon}_k(u_{ii}) = \epsilon_k(1 - \alpha u_{ii}), \quad (1)$$

где ϵ_k соответствует фурье-компоненте интеграла переноса несжимаемой системы, коэффициент $\alpha > 0$ определяет взаимосвязь между зонными и упругими характеристиками d -электронов.

Согласно [7] присутствие этой зависимости в виде (1) усиливает тенденцию к протеканию магнитного разупорядочения как фазового превращения первого рода. В математическом плане это происходит за счет пере-

нормировки величин исходных коэффициентов α_i ($\alpha = 0$) разложения свободной энергии $f(M_0)$ в ряд по намагниченности M_0 к коэффициентам $\tilde{a}_i = a_i - \alpha \Delta a_i(P, x)$:

$$f(M_0) = \frac{1}{2}(\tilde{a}_1)M_0^2 + \frac{1}{4}(\tilde{a}_3)M_0^4 + \frac{1}{6}(\tilde{a}_5)M_0^6 + \dots \quad (2)$$

При $a_3 < \alpha \Delta a_3$ коэффициент \tilde{a}_3 после перенормировки оказывается отрицательным, и магнитное разупорядочение реализуется как превращение первого рода.

В этом случае обратная восприимчивость, а значит, и температура Кюри приобретают дополнительную зависимость от давления P и температуры T из-за сильной температурной зависимости среднеквадратичной флуктуации намагниченности x . При этом согласно [7] магнитоэлектрические особенности таких переходов значительно усиливаются, если магнитное разупорядочение сопровождается разрушением локального магнитного момента одного из катионов. В этом случае можно ожидать включения механизма магнитоэлектрической блокировки образования зародышей [5] и, как следствие, образования широких метастабильных областей.

Такой вклад в микроскопический механизм стабилизации конкурирующих магнитоупорядоченных фаз может также приводить к изменению рода переходов порядок–порядок. Как показано в [15], индуцированные магнитным полем переходы из АФ-состояния в скошенное слабоферромагнитное (LFIM) в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ могут реализовываться как плавные и скачкообразные в зависимости от изменения характеристик плотности электронных состояний и электронного заполнения магнитоактивной зоны [16]. На рис. 5 и 6 приведены модельные зависимости намагниченности от поля и энергии от намагниченности при различном заполнении магнитоактивной зоны n . Как видно из рисунков, при увеличении степени заполнения зоны от $n = 1.2066$ к $n = 1.225$ характер намагничивания АФ-состояния изменяется от плавного (рис. 5,б), характерного для образцов с большим содержанием Mn, к скачкообразному, которое в образцах с небольшим содержанием Mn реализуется как необратимое индуцированное превращение первого рода АФ–LFIM (рис. 5,а). Кривая зависимости энергии от намагниченности в этом случае показывает два минимума, разделенных энергетическим барьером между состояниями АФ ($m_{00} = 0$) и LFIM ($m_{00} \neq 0$) (рис. 6,а), и его отсутствие в первом случае (рис. 6,б). Стабилизация этого барьера в широком диапазоне температур и давлений ответственна за широкую метастабильную область в P – T -пространстве в образцах $\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18}\text{As}$ (см. рис. 4,б) и $\text{Fe}_{0.815}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ (см. рис. 1,б).

Примером макроскопического воздействия, которое изменяет род магнитного превращения, могут быть некоторые результаты экспериментальных исследований магнитокалорической системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$. В этой системе происходит изменение характера магнитного фазового перехода РМ–FM

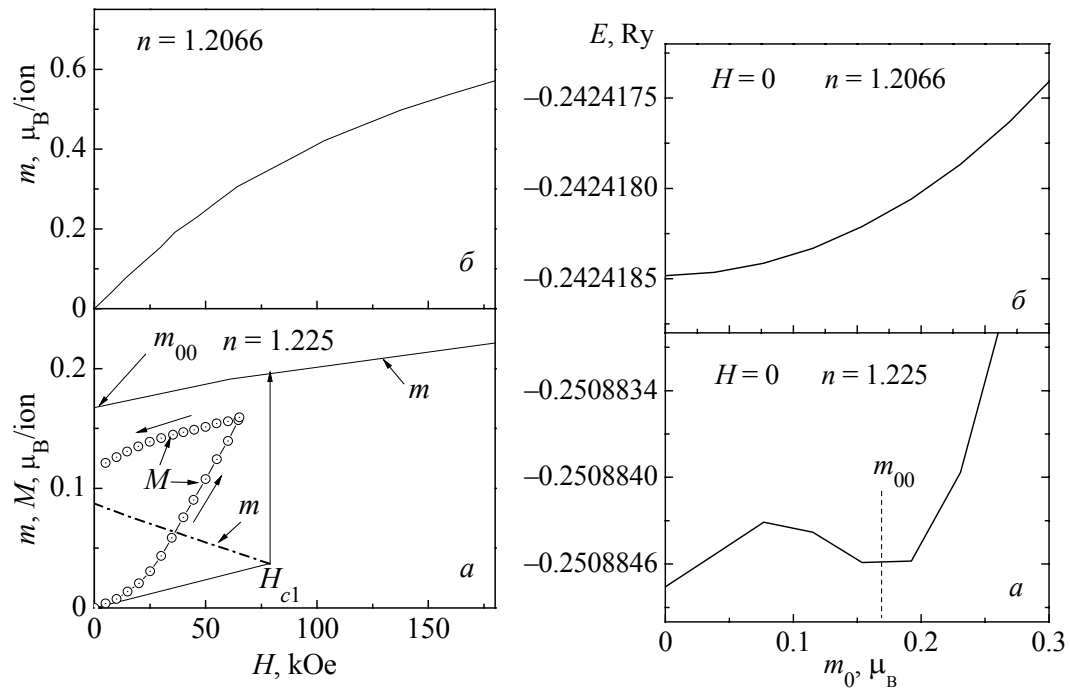


Рис. 5. Изменение рода индуцированного полем перехода AF–LFIM в $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ (a) и $\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{As}$ (б) при изменении электронного заполнения n магнитоактивной зоны. Сплошным (штрихпунктирным) линиям соответствуют значения FM-компоненты магнитного момента минимума (максимума) зависимости $F(m_0(H))$

Рис. 6. Зависимость свободной энергии скошенного LFIM-состояния в $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ (a) и $\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{As}$ (б) от магнитного момента для различного электронного заполнения $n(x)$. Величина m_{00} соответствует равновесному значению FM-компоненты полного магнитного момента при $H = 0$

от изоструктурного превращения второго рода (наблюдается у медленно охлажденных (отожженных) образцов, рис. 7,а) до магнитоструктурного фазового превращения первого рода (реализуется в образцах, закаленных от 850°C в воду, рис. 7,б). У отожженных образцов при $T = T_{\text{str}}$ наблюдается высокотемпературный мартенситный переход из высокотемпературной гексагональной структуры типа Ni_2In (PM) (пространственная группа $P63/mmc$) в низкотемпературную орторомбическую структуру типа TiNiSi (PM) (пространственная группа $Pnma$, $c > a > b$). Если в результате твердотельной закалки температура мартенситного перехода совмещается с температурой магнитного упорядочения [17,18], то на фоне стабилизации магнитного упорядочения FM ($Pnma$), обусловленного понижением температуры, происходит включение конкуренции между параметрами структурного и магнитного порядков. В известной степени эта ситуация обратна особенностям магнитоструктурного перехода в MnAs , в котором возникновение магнитного порядка сопровождается структурным переходом $Pnma$ (PM)– $P63/mmc$ (FM). В MnAs такая конкуренция вносит существенный вклад в формирование метастабильной области на фазовой P – T -диаграмме

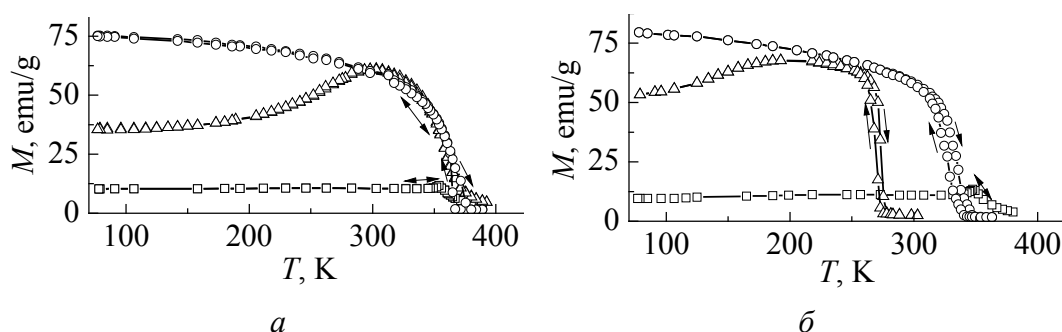


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности сплавов $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, снятые в магнитном поле с индукцией $B = 0.97$ Т, в случаях медленного охлаждения от температуры отжига $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (а) и закалки в воду от этой температуры (б): \square – $x = 0.04$, \triangle – 0.11 , \circ – 0.18

этого соединения. Можно предположить, что и в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ допустимо появление больших метастабильных областей, поскольку наблюдаемый магнитоструктурный переход первого рода $Pnma$ (PM)– $Pnma$ (FM), сопровождающийся сильной магнитострикцией, может приводить к магнитострикционной блокировке [5] и стабилизации устойчивого энергетического барьера между конкурирующими фазами.

Механизмы появления гигантской метастабильной области в манганитах, и в частности в некоторых образцах системы $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [11], менее исследованы. На основе последних экспериментальных данных и теоретических подходов [19] можно сделать вывод о том, что объемная зависимость характеристических обменных параметров $J^2 = \langle J_{ij}^2 \rangle_c$, $\tilde{J}_0 = \langle J_{ij} \rangle_c$ на фоне взаимодействия магнитного и SG-параметров порядка спин-стекольной модели Киркпатрика и Шеррингстона [20,21] может быть причиной появления сильной раздвижки границ лабильности переходов первого рода PM–FM–SG в этой системе.

4. Заключение

Накопленные знания о необратимых переходах позволяют понять и предвидеть случаи неоднозначного поведения функциональных свойств магнитоупорядоченного материала при изменении температуры, магнитного поля и давления при гидростатическом прессовании и гидроэкструзии. Действительно, присутствие магнитоструктурных фазовых переходов в таких материалах может стать причиной стабилизации одной из нескольких фаз при снятии гидростатической нагрузки на образец. В этом случае наряду с температурой и величиной максимального давления магнитное поле может оказывать необратимое существенное влияние на процессы формирования конечных метастабильных свойств деформируемого материала.

Один из способов устранения метастабильных областей и соответственно метастабильных свойств состоит в целенаправленном формировании слоистых структур с анизотропными магнитострикционными переходами, при которых спонтанные магнитообъемные деформации становятся минимальными, а характер перехода первого рода сохраняется.

1. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.М. Смирнов, В.И. Вальков, ДАН СССР **218**, 552 (1974).
2. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.М. Смирнов, В.И. Вальков, Письма в ЖЭТФ **20**, 253 (1974).
3. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, Магнитные фазовые переходы, Наукова думка, Киев (1980).
4. И.Н. Нечипоренко, ФНТ **1**, 1481 (1975).
5. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, ФТТ **23**, 1448 (1981).
6. Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, Д.А. Яблонский, Препринт ДонФТИ 91-14, Донецкий физ.-техн. ин-т НАН Украины, Донецк (1991).
7. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **39**, 904 (2013).
8. В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, ФТТ **23**, 2209 (1981).
9. В.И. Вальков, Е.А. Хапалюк, Н.А. Романова, С.А. Бужинский, ФТТ **37**, 1455 (1995).
10. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, ФНТ **31**, 1277 (2005).
11. Y. Tomioka, Y. Okimoto, J.H. Jung, R. Kuma, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B68**, 094417 (2003).
12. Б.М. Тодрис, Е.А. Дворников, Ф.Н. Буханько, В.И. Вальков, ФНТ **35**, 998 (2009).
13. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, В.М. Кирбитов, Н.А. Романова, Б.М. Тодрис, ФТТ **29**, 2309 (1987).
14. С.К. Асадов, В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, ФНТ **30**, 932 (2004).
15. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, ФНТ **39**, 203 (2013).
16. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, Т.С. Сиваченко, ФТВД **23**, № 2, 24 (2013).
17. А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, ФНТ **39**, 1350 (2013).
18. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД **23**, № 3, 23 (2013).
19. В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, ФНТ **40**, 230 (2014).
20. D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
21. S. Kirkpatrick, D. Sherrington, Phys. Rev. **B17**, 4384 (1978).

V.I. Valkov, B.M. Todris

BARIC PECULIARITIES OF MAGNETIC PHASE DIAGRAMS OF ARSENIDES AND MANGANESE OXIDES

The analysis of the results of experimental and theoretical investigations of a number of arsenides and manganese oxides is reported where magnetic field-induced irreversible phase transitions are observed in a certain range of pressure P and temperature T . It is demonstrated that these P – T areas correspond to metastable states and separate stable ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FIM) phases and paramagnetic (PM), antiferromagnetic (AF), spin-glass (SG) phases. The most characteristic features of H – T , P – T diagrams are presented where metastable areas are realized. The analysis of the mechanisms of the emergence of metastable areas has been carried out within the frameworks of the models of strong magnetoelastic coupling.

Keywords: antiferromagnetics, ferrimagnetics, spin-glasses, electronic structure

Fig. 1. Temperature dependences of the critical fields at ambient pressure that are characteristics of the systems with magnetic field-induced irreversible transformations: a – [2], δ – [9,10], ϵ – 12; T_2 , T_{SG} are the temperatures of spontaneous transition LFIM–AF and SG–PM, respectively

Fig. 2. Field dependences of magnetization of some arsenide alloys (a) and manganese oxides (δ) that describe magnetic field induced irreversible transitions: a – single crystal $\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18}\text{As}$ [9], δ – polycrystal $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [12]: a : 1 – initial magnetization of the original AF phase at $T = 77$ K and ambient pressure; 2 – dependence $d\sigma/dH$; 3 – magnetization of irreversible induced LFIM phase at $T = 77$ K; δ : 1 – initial magnetization of the original SG state at $T = 20$ K; 2 – the same as in Fig. 2, a

Fig. 3. Field and pressure dependences of the magnetic characteristics of the $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{As}$ sample at $T = 20$ K: a – isobaric field dependences of magnetization [14], right and left arrows mark increase (decrease) in the magnetic field; δ – baric dependences of residual magnetization σ_0 (\circ) and magnetization induced in magnetic field H σ_H (\bullet)

Fig. 4. Magnetic phase P – T diagrams of $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{As}$ (a), $\text{Fe}_{0.78}\text{Mn}_{0.18}\text{As}$ (δ) and $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (ϵ): $T_1(T_2)$ – the temperature of spontaneous appearance (disappearance) of FM phase. $T_1(P)$, $T_2(P)$ dependences correspond to the boundaries of the metastable areas PM–FM, AF–LFIM; T_{SG} – baric dependence of the temperature of transition from PM to SG state

Fig. 5. Alternation of the type of field-induced AF–LFIM transition in $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ (a) and $\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{As}$ (δ) when the electron occupation of magnetoactive zone n changes. Solid (dashed) lines correspond to the values of FM component of the magnetic moment of the minimum (maximum) of $F(m_0(H))$

Fig. 6. Magnetic moment dependence of free energy of oblique LFIM state in $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ (a) and $\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{1.37}\text{As}$ (δ) for varied electron occupation $n(x)$. The

value of m_{00} corresponds to the equilibrium magnitude of FM component of the total magnetic moment at $H = 0$

Fig. 7. Temperature dependences of magnetization of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ in magnetic field with induction $B = 0.97$ T under slow cooling from the annealing temperature $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$ (α) and water quenching from the same temperature (ϕ): $\square - x = 0.04$, $\Delta - 0.11$, $\circ - 0.18$

PACS: 62.50.-p, 72.15.Gd, 72.50.+b, 73.61.-r, 75.47.-m, 77.65.Dq

В.П. Дьяконов, Э.Е. Зубов

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКСИДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2013 года

Представлены результаты исследования влияния давления на транспортные и магниторезистивные свойства эпитаксиальных пленок и керамик манганитов $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) с избытком марганца. Проведен сравнительный анализ электрического поведения указанных образцов при гидростатическом давлении вплоть до 1.8 GPa и в магнитных полях до 8 kOe. Показано, что влияние давления и магнитного поля возрастает с повышением содержания марганца. Экспериментальные данные также свидетельствуют, что эффект воздействия давления и магнитного поля на температуру перехода металл-диэлектрик (T_{MD}) и магниторезистивный пик является более сильным в пленках, чем в керамиках. В обзоре сообщается об исследовании акустоэлектрического эффекта (АЭЭ) в монолитной слоистой структуре пьезодиэлектрик LiNbO₃-тонкая монокристаллическая пленка La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ в широком температурном интервале. Обнаруженный впервые аномальный АЭЭ вызван сильной модуляцией проводимости пленки вследствие деформации (областей сжатия и расширения в пленке), создаваемой поверхностной акустической волной.

Ключевые слова: пьезодиэлектрик, акустоэлектрический эффект, керамика, пленка, электропроводимость, магниторезистивность

Представлено результати дослідження впливу тиску на транспортні й магніторезистивні властивості епітаксійних плівок і керамік манганітів $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) з надлишком марганцю. Проведено порівняльний аналіз електричного поведіння зазначених зразків при гідростатичному тиску аж до 1.8 GPa і в магнітних полях до 8 kOe. Показано, що вплив тиску й магнітного поля збільшується з ростом вмісту марганцю. Експериментальні дані також показують, що ефект впливу тиску й магнітного поля на температуру переходу метал-діелектрик (T_{MD}) і магніторезистивний пік є більш сильним у плівках, ніж у кераміках. В огляді повідомляється про дослідження акустоелектричного ефекту (АЕЕ) в монолітній шаруватій структурі п'єзодіелектрик LiNbO₃-тонка монокристалічна плівка La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ у широкому температурному інтервалі. Виявлений вперше аномальний АЕЕ викликано сильною модуляцією провідності плівки внаслідок деформації (областей тиску й розширення в плівці), яка створюється поверхневою акустичною хвилею.

Ключові слова: п'єзодіелектрик, акустоелектричний ефект, кераміка, плівка, електропровідність, магніторезистивність

Введение

В течение последних десятилетий как экспериментально, так и теоретически интенсивно изучаются перовскитные манганиты $R_{1-x}A_xMnO_3$ (где $R = La, Nd, Pr$; $A = Ca, Sr$) с колоссальным магниторезистивным эффектом (МРЭ) [1]. Эти соединения привлекают внимание не только широким разнообразием магнитных, структурных, электронных свойств, но также возможностями их технических применений.

Исследования показали, что свойства манганитов определяются не только механизмом двойного обмена [2], но и сильным электрон-фононным взаимодействием [3] ян-теллеровского типа. Такое взаимодействие формирует поляронные состояния, поэтому в парамагнитной фазе транспортные свойства определяются термически активированными прыжками поляронов. Двойной обмен, ответственный за ферромагнитный переход с критической температурой T_c , вызывает изменение полупроводникового поведения $\rho(T)$ при температурах выше T_c на металлическое при температурах ниже T_c . Существует ряд прямых экспериментальных свидетельств, подтверждающих эту физическую картину: гигантский изотопический сдвиг T_c , термически активированный транспорт в парамагнитном состоянии, аррениусовское поведение дрейфовой и холловской подвижностей, небольшая величина энергии активации при термоэлектрическом эффекте [1,4,5].

Физические свойства магниторезистивных манганитов очень чувствительны к внешним воздействиям. Одним из перспективных направлений в выяснении природы уникальной взаимосвязи электрических свойств и МРЭ в манганитах является изучение этих свойств под давлением. Регулируя число зарядовых носителей при фиксированной химической композиции, внешнее давление позволяет контролировать электрические свойства манганитов. Существенное влияние давления на транспортные свойства является также свидетельством сильной электрон-фононной связи в этих материалах.

Главной целью данного обзора является детальное изучение влияния давления на проводимость, МРЭ и АЭЭ в манганитах и качественный анализ механизмов, ответственных за эти эффекты [6,7]. Экспериментальные данные анализируются в рамках модели двойного обмена с учетом теории поляронных прыжков и электронной модели с переменной длиной прыжка.

Влияние давления на транспортные свойства манганитов

Для более глубокого понимания физических свойств манганитов необходимы информативные экспериментальные методики исследования, одной из которых является изучение влияния давления на транспортные свойства манганитов.

Влияние давления (вплоть до 1.8 GPa) на удельное сопротивление ρ и МРЭ ($\Delta R/R_0 = (R_0 - R_H)/R_0$, где R_0 и R_H – сопротивление в магнитном поле $H = 0$ и $H \neq 0$ соответственно) измеряли с использованием традиционного dc -четырёхзондового метода в температурном интервале от 4.2 до 300 К.

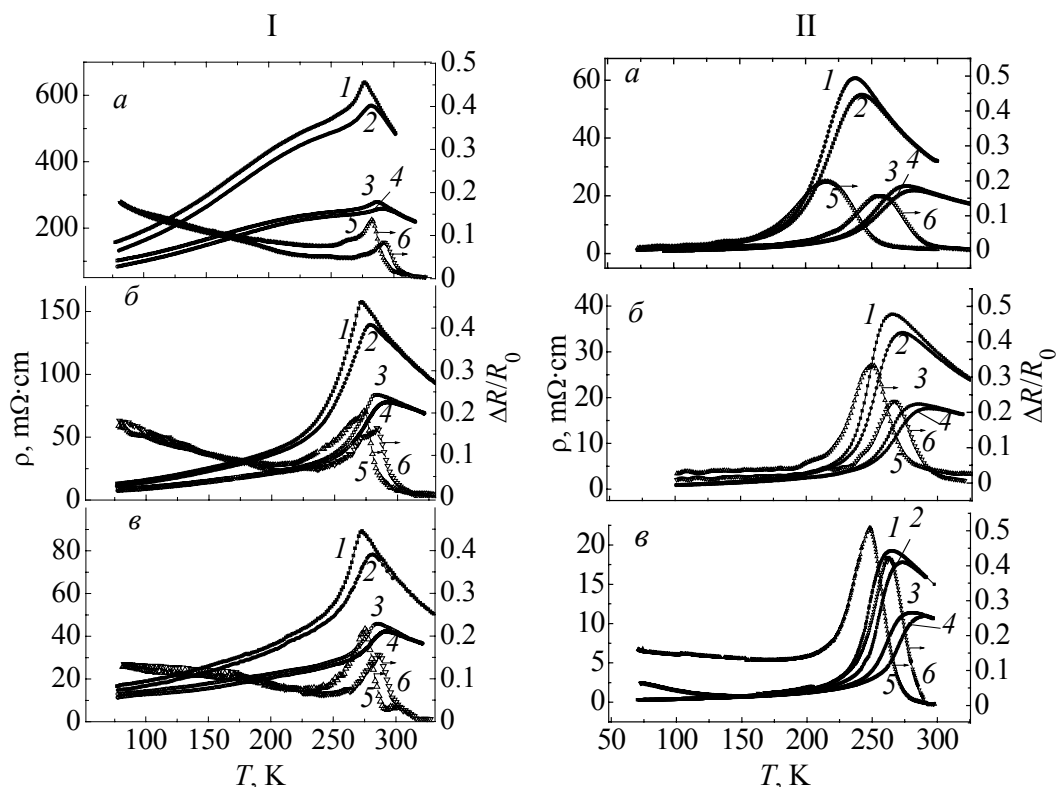


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ и МРЭ $\Delta R/R_0$ в керамических (I) и пленочных (II) образцах $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ для различных значений концентрации марганца x ($a - 0$, $b - 0.1$, $c - 0.2$), давления (P , GPa) и внешнего магнитного поля (H , kOe): 1 – $P = 0$, $H = 0$; 2 – $P = 0$, $H = 8.0$; 3 – $P = 1.8$, $H = 0$; 4 – $P = 1.8$, $H = 8.0$; 5 – $P = 0$, $H = 8.0$; 6 – $P = 1.8$, $H = 8.0$

Гидростатическое давление создавали в двухслойной камере из немагнитной стали (канал 6.5 mm). В качестве передаточной среды использовали смесь минерального масла и керосина. При низких температурах давление определяли по барической зависимости температуры сверхпроводящего перехода зонда из олова.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ и магнитосопротивления $\Delta R/R_0$ в манганитах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ (LCM1O) и $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ (LCM2O), полученные при нулевом и высоких значениях давления, в магнитном поле и при его отсутствии, изображены на рис. 1 (для керамик – I и для пленок – II). Температуры фазовых переходов и характерные величины МРЭ в керамических и пленочных образцах представлены в табл. 1.

Предполагается, что различие сопротивления и T_{MD} в керамиках и пленках такой же композиции является результатом влияния структурных неоднородностей в керамиках, а также деформаций, обусловленных структурным несоответствием между пленкой и подложкой. Полупроводниковый характер проводимости в парамагнитной фазе обусловлен тепловыми возбуждениями электронных спинов.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры, температуры Кюри (T_C), температуры перехода металл–диэлектрик (T_{MD}) и пика МРЭ (T_{MR}) ($H = 0$) и $\Delta R/R$ ($H = 8$ кОе) при $P = 0$

Образец	Параметры ячейки, Å			T_C	T_{MD}	T_{MR}	$\Delta R/R$, %
	a	b	c	К			
Керамика							
LCMO	5.505	5.552	7.796	265	277	276	14
LCM1O	5.464	5.515	7.728	267	272	269	20
LCM2O	5.458	5.464	7.718	270	273	270	22
Пленки							
LCMO	3.890	–	–	210	238	215	20
LCM1O	3.868	–	–	222	267	248	33
LCM2O	3.866	–	–	225	270	249	50

При $T > T_{MD}$ наблюдается активационный характер поведения сопротивления, и прыжковый механизм проводимости доминирует. Температурное изменение электропроводимости в керамических и пленочных образцах выше T_{MD} анализировалось в моделях двойного обмена с малыми холстейновскими поляронами [8,9] и моттовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH-модели) [10]. В теории малого полярона установлено, что удельное сопротивление

$$\rho(T) = \rho_0 T^\alpha \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где $\alpha = 1$ – для модели с адиабатическими прыжками малых поляронов [9] или $\alpha = 1.5$ – для аналогичной модели с неадиабатическими поляронами [8]. В рамках альтернативной VRH-модели [10]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0 / T)^{1/4}. \quad (2)$$

В этих формулах E_a – энергия активации, ρ_0 – остаточное удельное сопротивление, T_0 – моттовская температура, k_B – постоянная Больцмана.

Важно отметить, что зависимость $\rho(T)$ в керамике лучше описывается моттовским законом (2), тогда как для пленочных образцов меньшее отклонение от эксперимента наблюдается для модели с неадиабатическими прыжками малых поляронов с $\alpha = 1.5$.

При $T < T_{MD}$ кривые резистивности имеют металлический характер поведения. В рамках модели двойного обмена [1,2], когда проводимость обусловлена прыжками e_g -электронов между двумя ионами марганца, интеграл перескока выражается в виде $t_{\text{eff}} = t_0 \cos(\theta_{ij}/2)$, где t_0 зависит от угла связи Mn–O–Mn и от длины связи Mn–O. Относительный угол θ_{ij} между двумя соседними спинами ионов Mn в i - и j -узлах уменьшается с понижением тем-

пературы вследствие ферромагнитного упорядочения спинов марганца, что обуславливает падение ρ .

В низкотемпературной области ($T < 0.5T_{MD}$) при подгонке теории под экспериментальные данные использовались следующие выражения для удельного сопротивления: а) $\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^2$ (одномагнный вклад в резистивность) [11] и б) эмпирическое соотношение $\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^{2.5}$ [12]. Для керамик преобладает одномагнный вклад в резистивность. Закон $\rho(T) = \rho_0 + \rho_1 T^{2.5}$ имеет наименьшее среднеквадратичное отклонение для удельного сопротивления пленок.

Следующие данные демонстрируют высокую чувствительность транспортных свойств манганитов к внешнему давлению (рис. 1 и табл. 2). Для всех образцов давление повышает электрическую проводимость. Вблизи комнатной температуры ρ уменьшается со скоростью порядка $-(35-48) \text{ \%}/\text{GPa}$. Вблизи T_{MD} чувствительность сопротивления к давлению возрастает, и производная $d\rho/dP$ имеет максимум. Зависимость сопротивления от давления практически линейная вплоть до 1.5 GPa для обоих типов образцов, что позволяет использовать манганиты в качестве рабочих тел для датчиков давления. При комнатной температуре эти зависимости для керамики (с) и пленки (f) имеют вид соответственно: $\rho_c(P) \sim 490 - 134P$ и $\rho_f(P) \sim 30 - 5.5P$ для LCMO; $\rho_c(P) \sim 67 - 14P$ и $\rho_f(P) \sim 15 - 4P$ для LCM2O.

При $T > T_{MD}$ в керамике под давлением моттовский закон лучше соответствует эксперименту. Установлено, что величина T_0 уменьшается с ростом давления. Энергия активации понижается под действием внешнего давления, что указывает на уменьшение энергии электронной локализации. Установлено, что для пленок E_a меньше, чем для керамик.

Низкотемпературная зависимость $\rho(T)$ керамики под давлением также хорошо подгоняется выражением $\rho_0(T) = \rho_0(0) + \rho_1 T^2$. Низкотемпературное сопротивление пленок под давлением зависит от T в виде $T^{2.5}$.

Таблица 2

Температура Кюри (T_C), температуры перехода металл–диэлектрик (T_{MD}) и пика МРЭ (T_{MR}), барические коэффициенты dT_C/dP и dT_{MR}/dP и $\Delta R/R$ в магнитном поле 8 kOe при давлениях, упомянутых в тексте

Образец	T_C	T_{MD}	T_{MR}	dT_C/dP	dT_{MR}/dP	$\Delta R/R, \%$
	К			К/GPa		
Керамика						
LCMO	275	286	285	10.5	5.0	8
LCM1O	279	283	279	11.5	5.5	16
LCM2O	280	285	281	13.8	6.0	16
Пленки						
LCMO	–	276	256	–	23	16
LCM1O	–	286	267	–	11	23
LCM2O ($P = 0.9$ GPa)	–	281	262	–	13	42

Температуры пиков сопротивления с ростом давления сдвигаются в область высоких температур. Эффекты влияния давления на T_{MD} сильнее в пленках, чем в керамиках. Гидростатическое давление уменьшает различие T_{MD} в пленках и керамиках. Это следует из того факта, что давление воздействует не только на параметры элементарной ячейки, но также влияет и на микроструктуру пленки вследствие эпитаксиальных напряжений. Эффекты влияния давления на T_{MD} в керамике положительны и имеют линейный характер вплоть до 1.8 GPa.

Приложенное давление уменьшает пик отрицательного магнитосопротивления (см. рис. 1, I и 2; табл. 2). МРЭ вблизи T_{MD} уменьшается примерно на 4–10% при давлении 1.8 GPa.

Энергия активации уменьшается с повышением давления. Предполагая, что в пленках при высоких температурах реализуется поляронный механизм проводимости, указанное уменьшение E_a можно объяснить ослаблением релаксации к связанному состоянию ансамбля коллективизированных электронов. Это приводит к уменьшению как высокотемпературного сопротивления, так и нижнего магниторезистивного пика. Наблюдаемый рост температуры перехода есть следствие прыжково-индуцированной дестабилизации поляронной фазы.

Предполагается, что основной механизм, ответственный за изменение транспортных свойств исследуемых манганитов под давлением, связан с изменением энергии двойного обмена $3d$ -ионов.

Эффекты влияния давления на переход металл–диэлектрик и МРЭ обусловлены ростом эффективного интеграла перескока t_{eff} и подвижности зарядовых носителей. Индуцированное давлением уменьшение объема элементарной ячейки и решеточных искажений обуславливает рост электронной ширины зоны W , которая контролируется как длиной Mn–O–связи, так и углом связи Mn–O–Mn. Приложенное давление уменьшает искажение октаэдра MnO_6 и, следовательно, модифицирует как длину, так и угол связи. Под давлением угол связи Mn–O–Mn приближается к 180° , увеличивая t_0 и двойной обмен, который определяется эффективным интегралом переноса t_{eff} . Рост амплитуды электронных перескоков способствует возрастанию проводимости и температуры фазового перехода.

Сжатие объема элементарной ячейки приложенным давлением способствует увеличению перекрытия электронных орбиталей в связи $3d(Mn^{3+})-2p(O^{2-})-3d(Mn^{4+})$, что также улучшает эффективность двойного обмена. Заметим, что образцы с более высокими T_{MD} , т.е. более широкозонные, являются менее чувствительными к давлению.

С использованием теоретического анализа в рамках теории двойного обмена с малыми поляронами [6] получены количественные оценки ширины e_g -зоны и средней концентрации n на узел коллективизированных электронов (табл. 3).

Таблица 3

Барическая зависимость концентрации свободных зарядовых носителей (n_{el}) и ширины электронной зоны проводимости (W) в пленках с различным содержанием марганца

Образец	LCMO		LCM1O		LCM2O	
P , GPa	0	1.8	0	1.8	0	1.0
n_{el}	0.90	0.86	0.84	0.82	0.74	0.73
W , eV	0.83	0.95	0.92	0.98	1.04	1.09

Влияние деформаций на транспорт и акустоэлектронные эффекты в пленках манганитов

При исследовании транспортных свойств особое внимание привлекают не только проблема механизма проводимости в различных температурных интервалах, но и определение типа носителей заряда. Для более глубокого понимания электронных свойств манганитов применены новые экспериментальные методики исследования. Особый интерес в этом отношении представляет изучение АЭЭ, который дает важную и независимую информацию о свойствах системы носителей заряда.

В данном обзоре сообщается о первых исследованиях АЭЭ в монокристаллической пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в широком температурном интервале. Геометрия образцов, использованных в эксперименте, представлена на рис. 2.

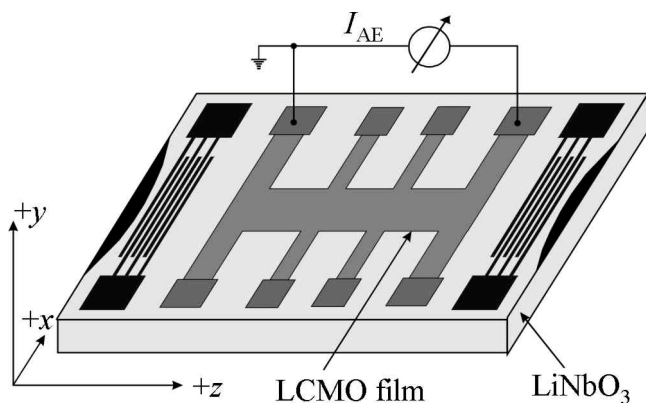


Рис. 2. Схема монокристаллической пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке LiNbO_3 . Оси на рисунке показывают ориентацию подложки

Акустоэлектрический эффект изучали посредством возбуждения релеевской поверхностной акустической волны (ПАВ), распространяющейся по поверхности сильного пьезодиэлектрика LiNbO_3 .

На рис. 3 приведены результаты измерения продольного АЭЭ в пленках $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в нулевом магнитном поле для волнового вектора звука \mathbf{q} как в положительном ($\mathbf{q} \parallel +z$, кривая I_{odd}), так и в отрицательном ($\mathbf{q} \parallel -z$, кривая I_{odd}) направлениях вдоль оси z подложки ниобата лития. Обнаружено, что продольный АЭ-ток имеет сильную температурную зависимость и большую величину наблюдаемого акустотока по сравнению с нормальными металлами и полупроводниками.

В случае возбуждения ПАВ с \mathbf{q} в положительном направлении вдоль z -оси (кривая I_{odd}) при $T = 300$ К АЭ-ток I_{AE} положителен и равен примерно $2 \mu\text{A}$ при интенсивности ПАВ $\Phi \sim 10^3 \text{ W/cm}^2$. С понижением температуры АЭ-ток растет и достигает максимума $\sim 25 \mu\text{A}$ вблизи перехода металл–изолятор. При дальнейшем понижении температуры АЭ-ток уменьшается до величины порядка $1 \mu\text{A}$ при $T = 77$ К.

Обычный продольный АЭЭ является нечетным по отношению к вектору ПАВ \mathbf{q} , т.е. он меняет свой знак при обращении волнового вектора на противоположное значение. Поэтому при возбуждении ПАВ с \mathbf{q} в отрицательном направлении вдоль оси $-z$ (кристаллографическая ось z в пьезодиэлектрике LiNiO_3) должна быть смена знака АЭ-тока, как это следует из общепринятых представлений о природе обычного АЭЭ [13]. Однако наблюдалось удивительное поведение АЭ-тока I_{AE} , который дважды менял знак вблизи перехода металл–изолятор. А именно, при уменьшении температуры от 300 К АЭ-ток сначала был отрицательным, рос по абсолютной величине, затем резко менял знак, достигал максимума, далее падал по величине и, наконец, еще раз менял знак (рис. 3, кривая I_{even}).

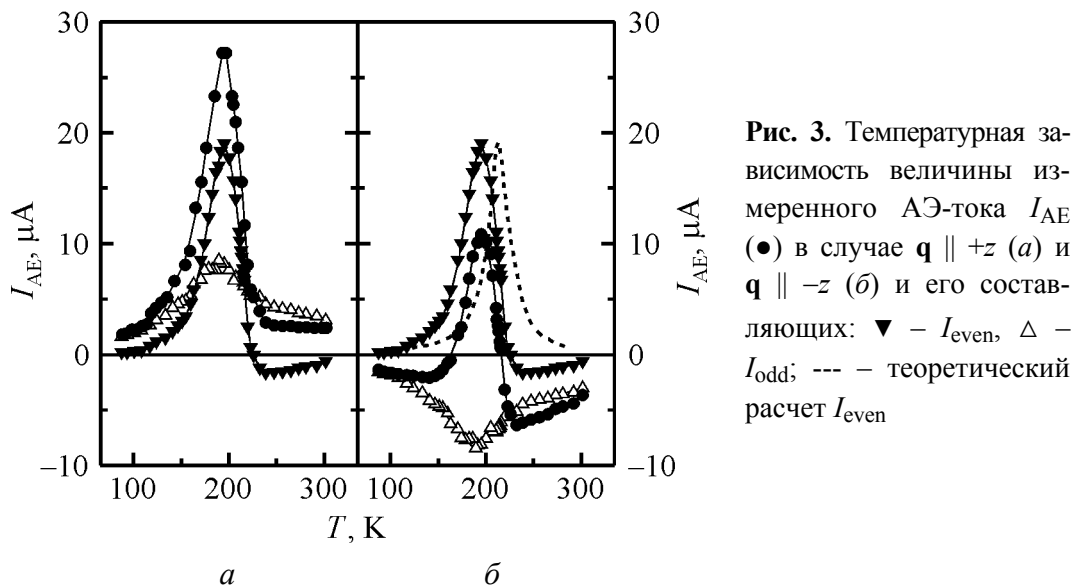


Рис. 3. Температурная зависимость величины измеренного АЭ-тока I_{AE} (\bullet) в случае $\mathbf{q} \parallel +z$ (а) и $\mathbf{q} \parallel -z$ (б) и его составляющих: \blacktriangledown – I_{even} , \triangle – I_{odd} ; --- – теоретический расчет I_{even}

Таким образом, впервые наблюдался не только обычный АЭ-ток носителей заряда, которые увлекаются поверхностной акустической волной, но и продольный АЭ-ток, текущий в выделенном направлении независимо от направления распространения ПАВ вдоль z -оси [7].

Было сделано предположение, что такая anomalous зависимость АЭ-тока от направления волнового вектора ПАВ обусловлена существованием двух вкладов в АЭ-ток: $I_{\text{AE}} = I_{\text{even}} + I_{\text{odd}}$. Первый вклад (I_{even}) является anomalous и четным относительно волнового вектора ПАВ \mathbf{q} , второй вклад (I_{odd}) является обычным (нечетным) АЭ-током. На рис. 3 видно, что anomalous продольный АЭЭ доминирует вблизи перехода металл–изолятор и превы-

шает обычный АЭЭ примерно в 2 раза. Необходимо отметить, что наблюдаемый аномальный четный АЭ-ток всегда течет в положительном направлении вдоль оси $+z$ подложки. Обычный нечетный АЭ-ток преобладает при высоких и низких температурах, а его знак соответствует дырочной проводимости во всем исследованном температурном интервале.

Аномальная компонента АЭ-тока является нечетной относительно волнового вектора ПАВ и не меняет свой знак при изменении направления волнового вектора. Аномальный АЭ-ток сильно отличается от обычного АЭ-тока и имеет другую природу, обусловленную сильной зависимостью проводимости пленки манганита от давления.

В изучаемой слоистой структуре АЭ-токи, текущие в направлении $+z$ и $-z$, сильно отличаются не только абсолютной величиной, но и температурной зависимостью. Оказалось, что отсутствие симметрии в АЭЭ между направлениями $+z$ и $-z$ вызвано появлением аномального АЭ-тока, который течет только в направлении $+z$ при любом направлении распространения ПАВ вдоль z -оси.

Используя результаты теории и эксперимента, можно представить простую качественную физическую картину аномального АЭ-явления в сравнении с обычным АЭЭ.

Сначала рассмотрим природу обычного (нечетного) АЭЭ в монолитной слоистой структуре. Поверхностная акустическая волна, распространяющаяся по поверхности пьезодиэлектрической подложки из ниобата лития, создает области высокого и низкого давления, которые соответствуют областям отрицательной деформации (сжатие) и положительной (растяжение). В свою очередь, вследствие пьезоэффекта деформации создают переменное в пространстве (и во времени) электрическое поле. Соотношение между знаком деформации и знаком компоненты электрического поля вдоль оси z определяется только знаком соответствующей компоненты пьезодиэлектрического тензора и поэтому не зависит от того, распространяется ПАВ в направлении $+z$ или $-z$. В случае ниобата лития в области сжатия z -компонента электрического поля положительна, а в области растяжения – отрицательна.

Теперь рассмотрим взаимодействие ПАВ с проводящей пленкой, помещенной на поверхность пьезодиэлектрической подложки. Если между пленкой и подложкой имеется механический контакт, пленка подвергается воздействию как электрического поля, так и механических деформаций. Электрическое поле, сопровождающее ПАВ, проникает в пленку и вследствие эффекта экранировки создает на ее поверхности экранирующие поверхностные заряды. ПАВ увлекает за собой эти заряды, в результате чего возникают поверхностные токи. Постоянная составляющая полного поверхностного тока представляет собой обычный АЭ-ток. Это квазиклассическая картина обычного АЭЭ. В рамках квантовой теории ПАВ может быть рассмотрена как поток фононов. Два описанных выше механизма обеспечивают взаимодействие этих фононов с носителями заряда в пленке, что дает два аддитив-

ных вклада в АЭ-ток. Фононы передают импульс непосредственно носителям заряда, генерируя обычный АЭ-ток. При отсутствии механического контакта между исследуемой пленкой и подложкой носители заряда будут увлекаться только электрическим полем.

Рассмотрим теперь природу аномального АЭЭ в пленке манганита. Теоретический анализ показал, что аномальный АЭЭ вызван сильной модуляцией проводимости пленки вследствие деформации, создаваемой ПАВ. Аномальный АЭЭ обусловлен тем, что при распространении ПАВ в пьезодиэлектрической подложке LiNbO_3 как в направлении $+z$, так и $-z$ между знаком деформации и знаком z -компоненты электрического поля имеется строгая корреляция, а именно: в тех областях волны, где переменное электрическое поле ПАВ направлено вдоль $+z$, подложка (и вместе с ней пленка) сжимается, там же, где электрическое поле направлено вдоль $-z$, подложка (а следовательно, и пленка) расширяется. В области сжатия пленки подвижность носителей заряда растет, а значит, увеличивается и проводимость пленки. В области расширения проводимость и подвижность носителей заряда уменьшаются. Поэтому средний ток (как по времени, так и по всему объему пленки), производимый переменным электрическим полем ПАВ, в направлении $+z$ оказывается больше тока в направлении $-z$ вследствие большей подвижности электронов. В результате в пленке появляется постоянная (аномальная) составляющая полного тока вдоль направления $+z$. Таким образом, для возникновения аномального АЭЭ необходимо одновременное и согласованное по фазе воздействие механических деформаций и электрического поля, а также чувствительность металлической пленки к деформациям (давлению). Такой эффект можно ожидать и в других проводящих материалах, в которых проводимость зависит от давления. Наблюдение аномального АЭЭ в манганите является независимым подтверждением очень сильной чувствительности манганитов к внешнему давлению.

Заключение

В данном обзоре представлены сравнительные характеристики транспортных свойств керамических и пленочных образцов манганитов с общей формулой $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0-0.2$) для различных давлений. Влияние давления на сопротивление и переход металл–диэлектрик является качественно сходным для двух типов образцов, но отличается количественно. Температура T_{MD} с ростом давления повышается в пленках сильнее, чем в керамиках. При приложении давления МРЭ подавляется как в керамике, так и в пленке. Различия в резистивности, МРЭ и T_{MD} в керамических и пленочных образцах под давлением связаны с гранулярной структурой керамик и напряжением в пленке, индуцированным решеточным несоответствием между пленкой и подложкой.

Основным механизмом, ответственным за наблюдаемые эффекты влияния давления на транспорт, является двойной обмен. Давление уменьшает

объем элементарной ячейки и решеточные искажения, увеличивая угол связи θ . В результате ширина e_g -зоны и интеграл переноса, пропорциональные $\cos(\pi - \theta)$, увеличиваются, что способствует росту величины взаимодействия при двойном обмене в Mn–O-системе. Влияние давления можно интерпретировать и как результат увеличения перекрытия $3d(\text{Mn}^{3+})-2p(\text{O}^{2-})-3d(\text{Mn}^{4+})$ электронных орбиталей при сжатии элементарной ячейки, что также улучшает условия для двойного обмена. Для анализа экспериментальных зависимостей $\rho(T, P, H)$ при $T > T_{\text{MD}}$ и $T < T_{\text{MD}}$ использовались различные теоретические модели (двойной обмен, прыжковая проводимость с переменной длиной и прыжки малых поляронов). Были рассчитаны концентрации свободных носителей, ширины зон коллективизированных электронов в исследуемых пленках, а также влияние давления на их величину. Сравнение экспериментальных и расчетных данных в условиях внешнего давления показало, что существует прямая корреляция между T_{MD} и W , а также между МРЭ и n , т.е. повышение температуры перехода металл–диэлектрик обусловлено ростом ширины зоны, а подавление магниторезистивного эффекта связано с уменьшением концентрации зарядовых носителей.

Проведен комплекс исследований АЭ-свойств тонких пленок манганита лантана $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в монокристаллической структуре LiNbO_3 –монокристаллическая пленка $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Впервые наблюдался не только обычный акустоэлектрический ток носителей заряда, которые увлекаются поверхностной акустической волной, но и продольный аномальный АЭЭ, текущий в выделенном направлении независимо от направления распространения ПАВ вдоль z -оси. Четный аномальный АЭЭ доминирует вблизи перехода металл–изолятор, тогда как нечетный АЭЭ превалирует при высоких и низких температурах. Знак обычного нечетного АЭЭ соответствует дырочной проводимости пленки. Анализ показал, что аномальный АЭЭ вызван сильной модуляцией проводимости пленки вследствие деформации (областей сжатия и расширения в пленке), создаваемой ПАВ.

1. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
2. C. Zener, Phys. Rev. **81**, 403 (1951).
3. A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Schirman, Phys. Rev. Lett. **75**, 5144 (1995).
4. Л.П. Горьков, УФН **168**, 665 (1998).
5. D.L. Khomski, G.A. Sawatzky, Solid State Commun. **102**, 87 (1997).
6. V.I. Mikhaylov, V.P. Dyakonov, E.E. Zubov, A.V. Pashchenko, V.N. Varyukhin, V.A. Shtaba, A. Szewczyk, A. Abal'oshev, K. Piotrowski, K. Dyakonov, S.J. Lewandowski, and H. Szymczak, ФНТ **32**, 190 (2006).
7. Y. Ilisavskii, A. Goltsev, K. Dyakonov, V. Popov, E. Yakhkind, V.P. Dyakonov, P. Gierlowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski, and H. Szymczak, Phys. Rev. Lett. **87**, 146602 (2001).
8. L. Friedman, T. Holstein, Ann. Phys. **21**, 494 (1963).
9. T. Holstein, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).

10. *M. Viret, L. Ranno, J.M.D. Coey*, Phys. Rev. **B55**, 8067 (1997).
11. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
12. *P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
13. *В.Л. Гуревич, А.Л. Эфрос*, ЖЭТФ **44**, 2131 (1963).

V.P. Dyakonov, E.Ye. Zubov

PECULIARITIES OF TRANSPORT PROPERTIES OF METAL OXIDES UNDER PRESSURE

The results of the study of pressure effect on transport and magnetoresistive properties of the epitaxial films and ceramics of manganites with excess manganese $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) have been presented. A comparison of electrical behaviour in both kinds of samples of similar composition at hydrostatic pressures up to 1.8 GPa and in magnetic fields up to 8 kOe has been performed. It is shown that the pressure and magnetic field influence increase with increasing manganese content. Experimental data show that the pressure and magnetic field effects on temperatures of both metal-insulator transition (T_{MD}) and MRE (T_{MR}) peak are considerably stronger in the films than in ceramics. The review reports the investigation of acoustoelectric effect (AEE) in a monolithic layered structure of piezoelectric LiNbO_3 —thin single crystal film $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ in a wide temperature area. The anomalous AEE was observed for the first time. It was caused by strong modulation of the film conductivity because of deformation (the areas of compression and expansion in the film) induced by surface acoustic wave.

Fig. 1. Temperature dependences of specific resistance ρ and MRE $\Delta R/R_0$ in the ceramic (I) and the film (II) samples $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ at different manganese content x ($a - 0$, $\delta - 0.1$, $\delta - 0.2$), pressure (P , GPa) and applied magnetic field (H , kOe): 1 – $P = 0$, $H = 0$; 2 – $P = 0$, $H = 8.0$; 3 – $P = 1.8$, $H = 0$; 4 – $P = 1.8$, $H = 8.0$; 5 – $P = 0$, $H = 8.0$; 6 – $P = 1.8$, $H = 8.0$

Fig. 2. Scheme of the monolithic layered structure composed of LiNbO_3 substrate and thin film $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. The axes show the substrate orientation

Fig. 3. Temperature dependence of the acoustoelectric current I_{AE} (\bullet) measured along the $\mathbf{q} \parallel +z$ (a) and $\mathbf{q} \parallel -z$ (δ) directions and its components: $\blacktriangledown - I_{\text{even}}$, $\triangle - I_{\text{odd}}$; --- – theoretical calculation of I_{even}

PACS: 81.07–b, 81.20.–n, 81.30.Kf, 81.70.–q

Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, О.А. Горбань

ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2014 года

Данная работа представляет собой обзор экспериментальных исследований по влиянию высоких гидростатических давлений (ВГД) на дисперсные системы на основе диоксида циркония, легированного 3 mol% оксида иттрия, и описывает три необычных эффекта в поведении нанопорошковой системы в условиях ВГД. Обнаружено, что в процессе прессования аморфных нанопорошков в интервале 100–1000 МПа компактируемые образцы могут разрушаться, при этом степень разрушения максимальна при 600 МПа, что обусловлено наличием в структуре ксерогеля водной составляющей, которая в условиях давления может превращаться в различные формы льда. Исследовано влияние гидростатического давления на степень тетрагонально-моноклинного превращения в зависимости от размера частиц, индуцированного возникшими под давлением неоднородными напряжениями в нанопорошковой системе. Выявлен немонотонный характер зависимости доли моноклинной фазы от уровня приложенного давления с максимумом в диапазоне размера частиц 23–25 нм. Обнаружена способность наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысокого (7500 МПа) давления создавать монолитные структуры с плотностью 85–90% от теоретической и 100%-ной прозрачностью в тонких (< 1 мкм) слоях, что обусловлено явлением самоорганизации наночастиц в условиях высоких давлений.

Ключевые слова: диоксид циркония, наночастицы, давление, фазовые превращения

Дана робота представляє собою огляд експериментальних досліджень із впливу високих гідростатичних тисків (ВГТ) на дисперсні системи на основі діоксиду цирконію, легованого 3 mol% оксиду ітрію, та описує три незвичайних ефекти в поведінці нанопорошкової системи в умовах ВГТ. Виявлено, що в процесі пресування аморфних нанопорошків в інтервалі 100–1000 МПа зразки, які компактуються, можуть руйнуватися, при цьому ступінь руйнування є максимальною при 600 МПа, що обумовлено наявністю в структурі ксерогелів водної складової, яка в умовах тиску може перетворюватися на різні форми льоду. Досліджено вплив гідростатичного тиску на ступінь тетрагонально-моноклінного перетворення залежно від розміру частинок, яке індуковано виниклими під тиском неоднорідними напруженнями в нанопорошковій системі. Виявлено немонотонний характер залежності частки моноклінної фази від рівня прикладеного тиску з максимумом в діапазоні розміру час-

тинок 23–25 нм. Виявлено здатність наночастинок діоксиду цирконію в умовах надвисокого (7500 МПа) тиску створювати монолітні структури зі щільністю 85–90% від теоретичної і 100%-ною прозорістю в тонких (< 1 нм) шарах, що обумовлено явищем самоорганізації наночастинок в умовах високих тисків.

Ключові слова: діоксид цирконію, наночастинки, тиск, фазові перетворення

Высокие давления и наночастицы ... Можно ли ставить рядом эти два понятия? Еще недавно нам казалось, что они из разных миров. Высокие давления уже давно вошли в практику получения керамики как технологический метод уплотнения порошков. Однако обнаружилось, что при традиционно применяемых давлениях 30–100 МПа нанопорошки прессуются гораздо хуже микронных порошков, их плотность очень низка, а с увеличением давления одноосного прессования силы отталкивания становятся столь большими, что образец расслаивается и разрушается. Именно для преодоления этой проблемы исследователи сразу же начали использовать ВГД [1–3]. С приходом эры нанотехнологий высокие давления стали не только более важным средством уплотнения наночастиц, без которого трудно получить однородную высокопрочную керамику, но и фактором, позволяющим изменять состояние поверхности наночастиц, их взаимодействие и поведение всей порошковой системы. Однако и здесь оказалось много неожиданных эффектов, как полезных, так и негативных. Работы последних лет показали, что развитие нанотехнологий получения нанопорошков открывает совершенно новые, еще более необычные возможности использования ВГД для модификации структуры и свойств керамики. Результаты исследований в этом направлении и будут описаны в данной статье на примере диоксида циркония.

В отделе физического материаловедения ДонФТИ НАН Украины разработана технология, которая обеспечивает получение оксидных нанопорошков с заданным размером частиц в широком диапазоне размеров (5–40 нм) при узкой их дисперсии по размерам, с мягкими, легко разрушающимися агломератами (рис. 1), заданным химическим и фазовым составом [1]. Это позволило развернуть работу по изучению влияния различных физических воздействий на характеристики наночастиц и провести фундаментальные исследования влияния ВГД на формирование наночастиц, а также керамики и композитов на их основе.

Данная работа представляет собой короткий обзор экспериментальных исследований, выполненных в отделе физического материаловедения, по влиянию высоких гидростатических давлений на дисперсные наносистемы на основе нанопорошков диоксида циркония. В ней приведены результаты исследований, включающие эффекты воздействия ВГД на системы наночастиц, начиная от стадии аморфного гидроксида циркония, включая влияние на устойчивость кристаллических наночастиц диоксида циркония к фазовому превращению, индуцированному напряжением, а также эффекты влияния сверхвысоких давлений на консолидацию нанопорошков без применения спекания.

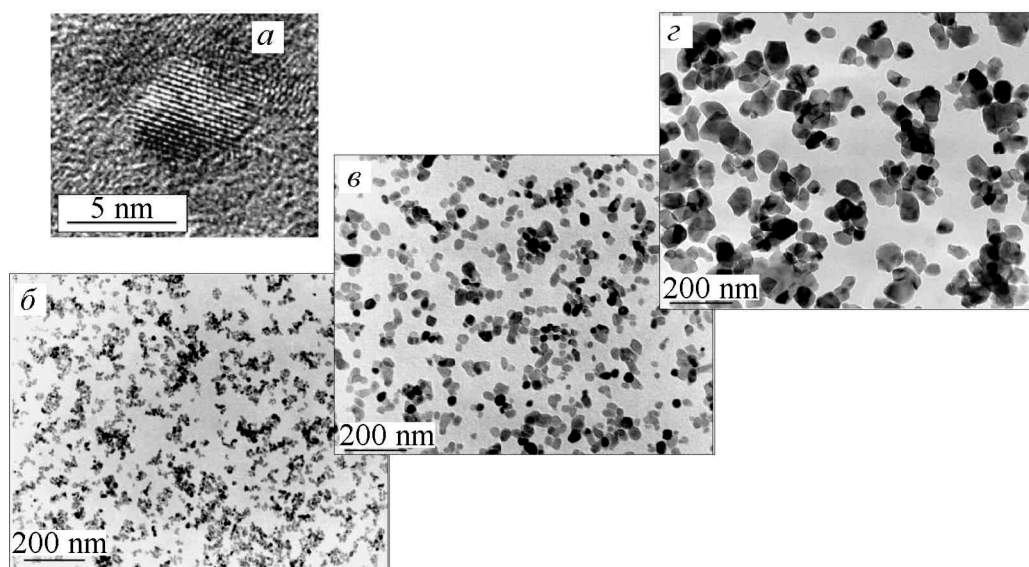


Рис. 1. Размеры и распределение наночастиц диоксида циркония, легированного 3 mol% оксида иттрия, синтезированного при различных температурах T , °C: *а, б* – 500, *в* – 700, *з* – 1000. Снимки получены с помощью традиционной (*б, в, з*) и высококоразрешающей (*а*) трансмиссионной электронной микроскопии

Наопорошки диоксида циркония получали по собственной технологии на основе химического метода совместного осаждения с применением физических воздействий: ультразвука, микроволнового облучения и импульсного магнитного поля. Объектами исследования были наопорошки аморфного гидроксида циркония и тетрагонального кристаллического диоксида циркония системы ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 . Обзор посвящен исследованию влияния высоких гидростатических давлений на поведение аморфных порошков гидроксида циркония; рассмотрению эффектов воздействия ВГД на фазовые превращения, индуцируемые напряжениями в кристаллических порошках диоксида циркония; обсуждению особенностей консолидации кристаллических порошков диоксида циркония в условиях сверхвысокого квазигидростатического давления.

1. Влияние ВГД на аморфные наопорошки гидроксида циркония

При рассмотрении поведения аморфных порошковых систем под высоким давлением исследователи, как правило, основной упор делают на изучение эффектов локальной структуры и возможные пути релаксации структуры при снятии давления [2]. Так, например, для аэрогеля $Si(OH)_4$ авторы [3] наблюдают пластичное поведение наночастиц под действием высокого давления в диапазоне 0.1–100 МПа, созданного в установке для ртутной порометрии. Пластичность системы наночастиц аэрогеля в данном случае обусловлена совместным протеканием трех явлений – перестройки кластеров, поликонденсации ОН-групп и релаксации структуры [3–6]. Поведение этого аэрогеля в условиях давлений выше 200 МПа подобно эффекту «Mexican

beans» [3], когда рост давления ведет к разрушению компактов. Объяснение этого эффекта в работе дается на основе двух конкурирующих процессов – разрыва связей, что снижает способность аэрогеля обратимо расширяться, когда сбрасывается давление, а также образования новых связей за счет поликонденсации ОН-групп, что ведет к «замораживанию» внутреннего стресса в структуре аэрогеля. В то же время авторы [4–6] не наблюдают разрушения компактов при давлениях выше 100 МПа. Такое различие в поведении наночастиц аэрогелей в условиях ВГД, описанное в работах [3–6], авторы объясняют различием в структурной организации исследуемых аэрогелей. Согласно [7] отклик структуры ксеро- или аэрогелей на воздействие ВГД зависит от морфологических особенностей данных систем, при этом отмечается, что разрушение компактов реализуется только для случая связанных (агрегированных) систем наночастиц.

Для экспериментов были использованы нанопорошки легированного иттрием водосодержащего гидроксида циркония $ZrO(OH)_2$ – ксерогеля, детали получения которого описаны в [7]. Ксерогель подвергали воздействию ВГД в интервале 100–1000 МПа.

С нашей точки зрения, при анализе поведения аморфной нанопорошковой системы в условиях ВГД в упомянутых выше работах не была учтена в полном объеме «двухкомпонентность» системы, т.е. наличие в структуре и аморфных наночастиц диоксида циркония, и физически и химически связанной воды [8]. Вместе с тем значительная (до 25%) доля водной компоненты, конденсированной в порах аморфного гидроксида, приводит к необходимости учитывать возможные изменения под воздействием приложенного ВГД, а именно появление двух компонент – воды и аморфного гидроксида, поскольку эти фазы имеют разную сжимаемость под давлением [9].

Исследование поведения нанопорошков гидроксида циркония в процессе прессования в условиях ВГД от 100 до 1000 МПа показало существенное различие в характере структуры компактируемых образцов. При малых давлениях порядка 100–200 МПа образуется достаточно плотный компакт, а при более высоких (300–1000 МПа) давлениях порошки уплотняются, но при этом разрушаются на фрагменты различной величины (рис. 2, а, б). В то же время компакты из полностью обезвоженного аморфного гидроксида (нагретого до 300°C) при тех же повышенных давлениях уплотняются без разрушения (рис. 2, в, г).

Для понимания такого поведения были рассмотрены два аспекта, связанные со структурой ксерогеля, а именно с наличием: 1) микро- и мезопор и 2) химически связанных гидроксидов (ОН) и физически адсорбированной на поверхности наночастиц воды (H_2O), жестко связанной с гидроксидом циркония (рис. 3). Согласно [9] величина давления внутри пор приблизительно равна $-2.2 \cdot 10^7$ Па для микропор и $-0.4 \cdot 10^7$ Па для мезопор, что на 1–2 порядка меньше приложенных внешних давлений, следовательно, вкладом внутреннего давления

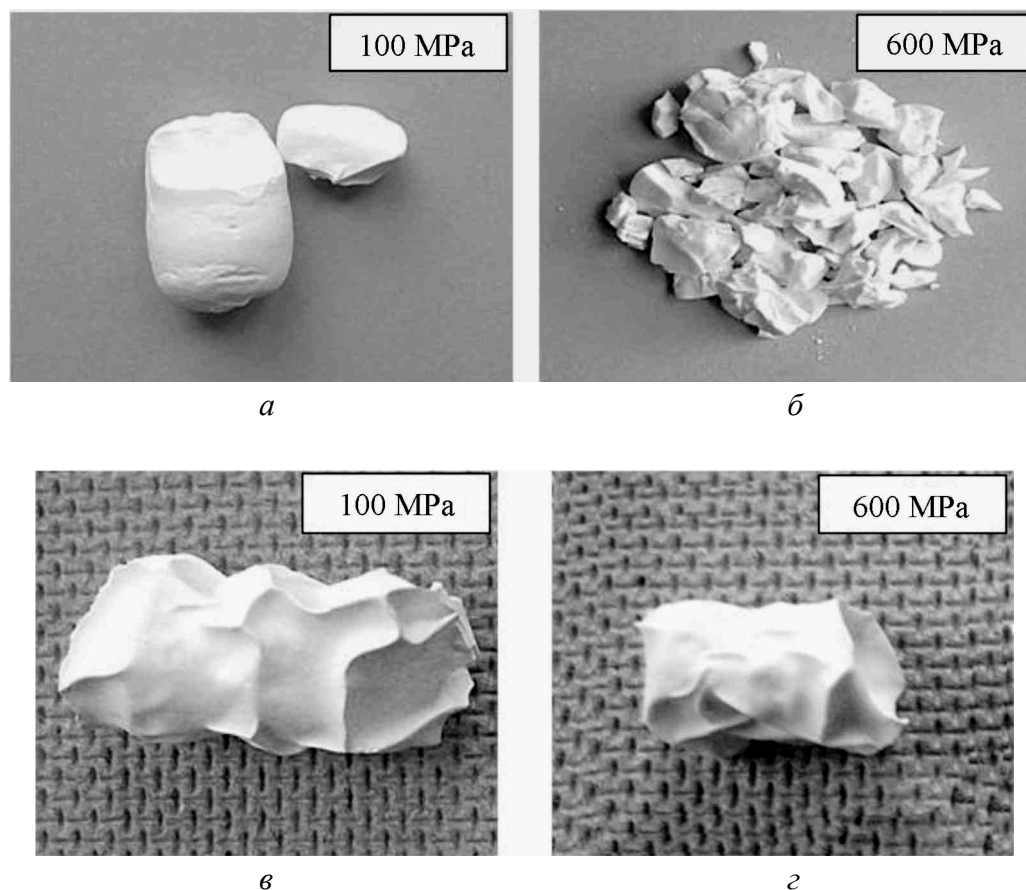


Рис. 2. Внешний вид водосодержащего (*а, б*) и обезвоженного (*в, з*) гидроксида циркония после воздействия ВГД: *а, в* – 100 МПа; *б, з* – 600 МПа

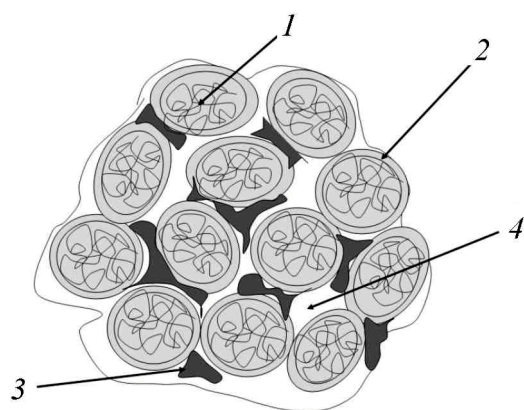


Рис. 3. Модель структуры ксерогеля: *1* – минеральное ядро с системой пор; *2* – гидратная оболочка – конституционно-связанная и адсорбированная вода; *3* – капиллярная вода; *4* – воздух

можно пренебречь. Внешнее давление вследствие особенностей структуры ксерогеля действует одновременно и на аморфный гидроксид циркония, и на водную компоненту. Воздействие относительно небольших (100–300 МПа) давлений приводит к сближению частиц порошка на такие расстояния, при которых внешние гидроксильные группы способны вступить во взаимодействие и соединить порошинки в единый агломерат. С повышением давления начинает проявляться его другой аспект, который связан с нарастанием до-

полнительных граничных напряжений. Координированная твердой фазой вода, находящаяся в порах, имеет сжимаемость, которая на порядки отличается от сжимаемости твердой фазы. Вследствие существенной разницы в степени сжимаемости фаз в условиях ВГД на фазовых границах раздела аморфный гидроксид циркония–вода появляются сдвиговые «misfit» напряжения σ , величина которых зависит от разности сжимаемости фаз и величины приложенного к системе давления:

$$\sigma = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} P, \quad (1)$$

где P – величина давления; γ_1 – сжимаемость воды, $\gamma_1 = 0.125 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$; γ_2 – сжимаемость диоксида циркония, $\gamma_2 = 0.0054 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ [10]. Для нижней и верхней границ диапазона приложенных давлений (100–1000 МПа) сдвиговые напряжения составляют 92 и 920 МПа. Это достаточно большие дополнительные напряжения, оказывающие существенное влияние на реорганизацию структуры ксерогеля при воздействии внешнего давления.

Согласно данным ИК-спектроскопии структура гидратной оболочки порошков ксерогеля претерпевает немонотонные изменения в результате воздействия указанных давлений с экстремумом при 600 МПа (рис. 4,а). Увеличение вклада низкочастотного плеча (ниже 3000 cm^{-1}) в общий субмаксимум $\nu(\text{OH})$ свидетельствует об усилении водородной связи в системе или степени связности гидроксильных (α) с поверхностью наночастиц модифицированного ВГД ксерогеля. Согласно [11] наименьшие изменения в структуре гидратной оболочки характерны для ксерогелей, модифицированных при 600 МПа. Энергии активации процесса дегидратации для используемых давлений, оцененные нами в работе [12] на основании данных метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), также имеют немонотонную

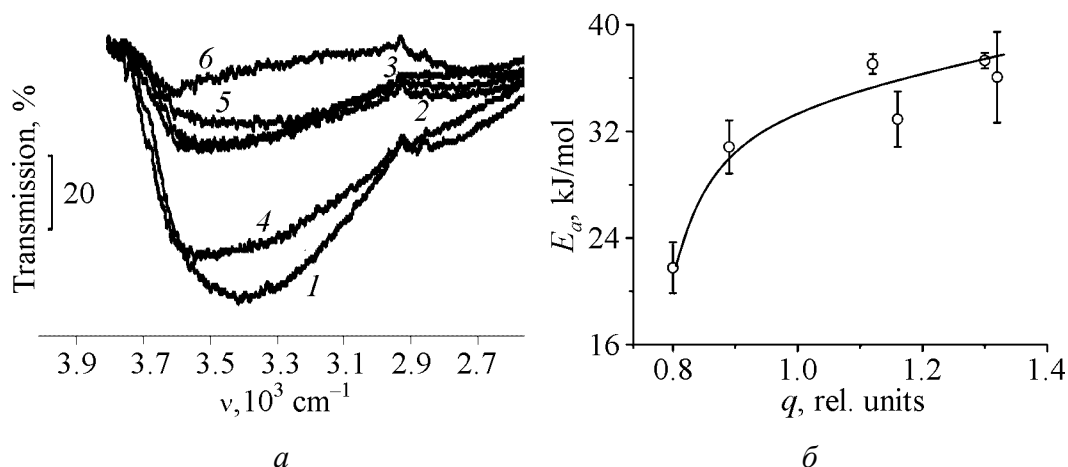


Рис. 4. Влияние давления на структуру водной компоненты: *a* – изменение в структуре гидратной оболочки модифицированных ВГД ксерогелей по данным ИК-спектроскопии (1–6); *б* – зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью ксерогеля по данным ДСК

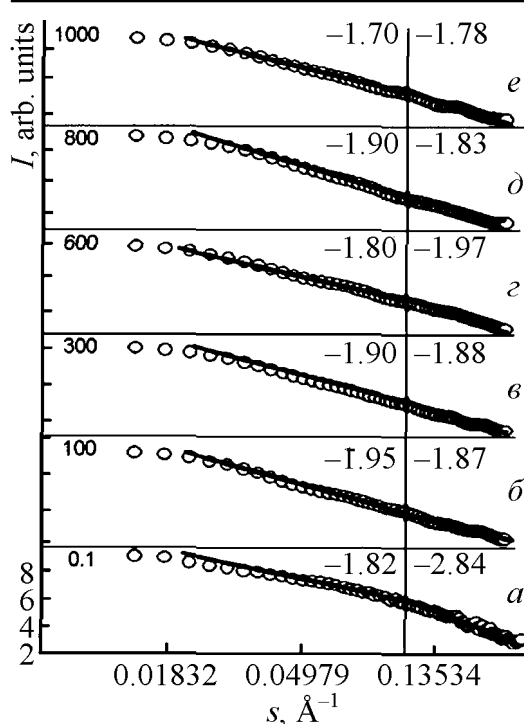


Рис. 5. Данные рассеяния в координатах Порода для $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_{3-x}\text{OH}_n$ ксерогеля, подвергнутого высокому гидростатическому давлению P , МПа: a – 0.1, $б$ – 100, $в$ – 300, $г$ – 600, $д$ – 800, $е$ – 1000

структуру исходного ксерогеля можно описать как двухуровневый массовый фрактал. Первый уровень (до 5 nm) можно отнести к «первичным частицам» с фрактальной размерностью 2.54, второй (5–21 nm) – к «агрегатам», построенным из «первичных частиц» с фрактальной размерностью 1.84. Как следует из рис. 5, воздействие ВГД на структуру ксерогеля приводит к выравниванию фрактальных размерностей на двух масштабных уровнях практически для всех систем. Оцененные фрактальные размерности лежат близко к значению 1.9. Однако необходимо отметить, что ксерогели, модифицированные ВГД величиной 600 и 1000 МПа, показывают несколько иное поведение. Структура ксерогеля после обработки ВГД 600 МПа оказалась наименее чувствительной к давлению. Ксерогель, обработанный ВГД 1000 МПа, показывает наибольший отклик системы на воздействие давления, при этом наблюдается более существенное изменение фрактальной размерности на обоих масштабных уровнях.

Таким образом, анализ выявленных закономерностей изменений в структуре ксерогеля в условиях ВГД позволяет выделить две его критических величины – 600 и 1000 МПа. С целью понимания процессов структурной реорганизации ксерогелей, происходящих в условиях ВГД, проанализирована диаграмма состояния воды [14] (рис. 6). Как видно, в зависимости от термодинамических условий P – T реализуются различные полиморфные

зависимость от величины приложенного давления с экстремумом при 600 МПа. Отметим, что величина энергии активации указывает на степень связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. Однако, если строить зависимость от степени связности водной компоненты с поверхностью ксерогеля, сопоставление данных ИК-спектроскопии и ДСК [11,12] показывает, что изменение энергии активации процесса дегидратации имеет монотонный характер (рис. 4,б). Это, наряду с данными об изменении морфологии и смачиваемости поверхности компактов из модифицированных ВГД порошков [13], свидетельствует о том, что отклик нанопорошковой системы на воздействие ВГД связан с непосредственным влиянием давления на водную компоненту ксерогеля.

Исследование структуры ксерогелей методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что

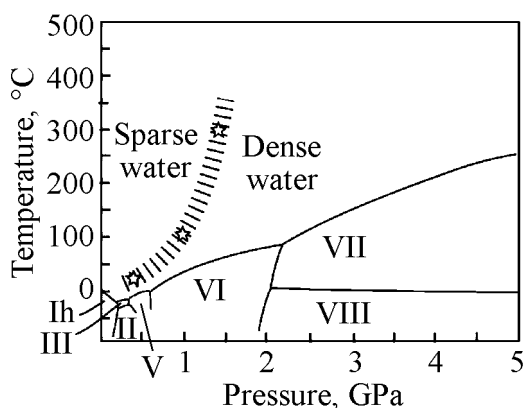


Рис. 6. Диаграмма состояния воды. Римскими цифрами обозначены модификации льда; ☆ – экспериментальные точки

формы льда, обладающие различной плотностью упаковки молекул воды, а также переход между двумя формами воды (водой низкой и высокой плотности) в области стабильности жидкой фазы. Переход из одной формы воды в другую происходит в диапазоне давлений 400–700 МПа при температуре 10–25°C, что ведет к реорганизации водородных связей между молекулами воды и гидроксильных в структуре исследуемого ксерогеля [14–16]. Согласно диаграмме состояния воды при повышении давления до 1000 МПа при комнатной температуре реализуется переход вода–лед VI.

Таким образом, в случае аморфного ксерогеля, содержащего достаточно большое (до 25%) количество водной компоненты, при изменении термодинамических условий именно водная компонента оказывается чувствительной к внешнему воздействию и определяет поведение этой системы в условиях ВГД, а реализация указанных выше переходов между разными формами воды приводит к появлению критических точек на рассмотренных зависимостях структура–величина приложенного давления.

2. Фазовые переходы в системе наночастиц при воздействии высоких гидростатических давлений

Получение по разработанной технологии нанопорошков с узким распределением частиц по размерам дает возможность использовать их для фундаментальных исследований размерных эффектов, в частности при изучении фазовых превращений. Свойственное диоксиду циркония фазовое превращение из тетрагональной модификации в моноклинную (Т–М) под влиянием внешних механических воздействий описано в ряде работ [17–19], однако влияние внешнего гидростатического давления на Т–М-превращение в нанопорошках с различным размером частиц практически не изучено.

В процессе компактирования в условиях ВГД проявляется механическая нестабильность порошков системы ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 к Т–М-превращению, возрастающая с увеличением давления (рис. 7,а). При этом зависимости количества моноклинной фазы от размера частиц имеют немонотонный характер (рис. 7,б). В мелких (8–12 nm) порошках, прокаленных при низких температурах 375, 400 и 500°C, после обработки давлением 200 и 100 МПа соответственно, моноклинная фаза отсутствует.

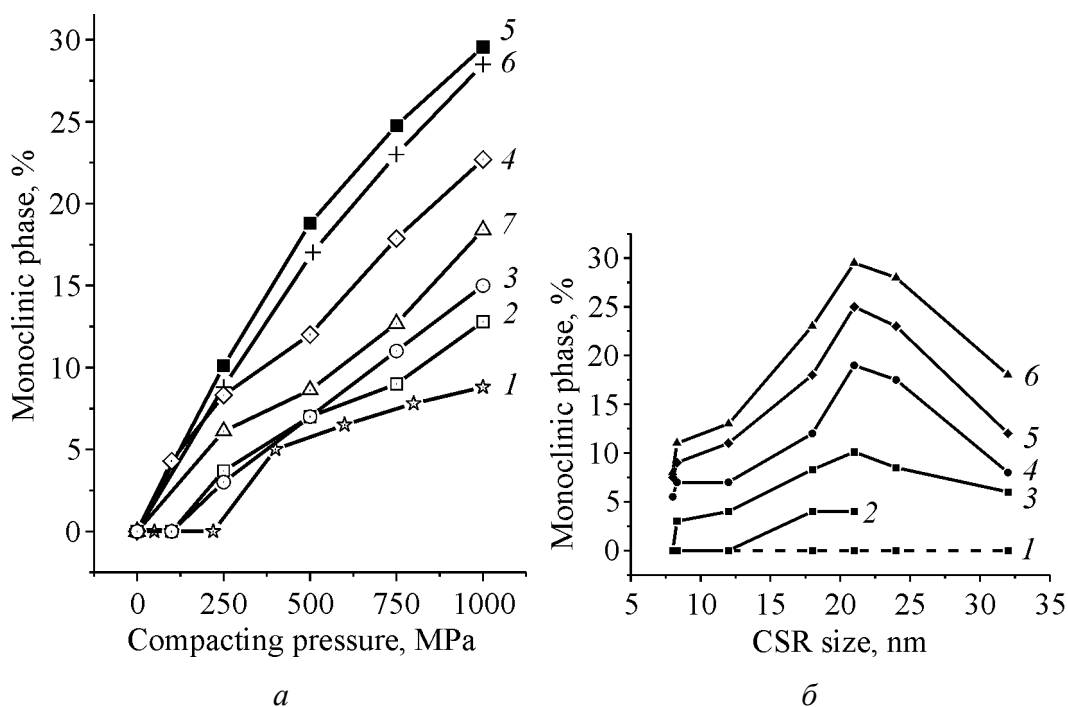


Рис. 7. Зависимость количества моноклинной фазы, образующейся при обработке ВГД нанопорошков с различным размером частиц тетрагонального диоксида циркония: *a* – от давления, *б* – от размера частиц; *a*: 1 – 8.0 nm (375°C), 2 – 8.3 nm (400°C), 3 – 12 nm (500°C), 4 – 18 nm (700°C), 5 – 21 nm (800°C), 6 – 24 nm (900°C), 7 – 32 nm (1000°C); *б*: 1 – $P = 0$, 2 – $P = 100$ МПа, 3 – 250, 4 – 600, 5 – 750, 6 – 1000

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружено уширение дифракционных максимумов, соответствующих рефлексам Т-фазы. Так как факт разрушения наночастиц (до 150 nm) можно полностью исключить на основании теории Гриффитса, обнаруженное нами методом РСА уширение линий Т-фазы у всех порошков при повышении давления гидростатического прессования свидетельствует об увеличении напряжений в системе наночастиц. Нагрев компактированного порошка ведет к исчезновению остаточной упругой энергии, а также к уменьшению количества М-фазы вплоть до ее исчезновения при $T > 900^\circ\text{C}$ (рис. 8).

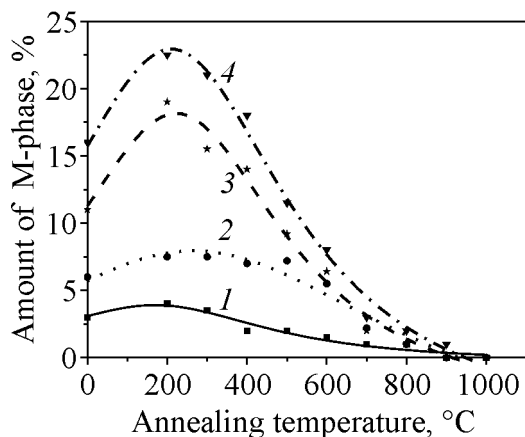


Рис. 8. Количество М-фазы в нанопорошковых образцах с размером частиц 12 nm, обработанных после нагрева при заданной температуре в течение 30 min при различных давлениях P , МПа: 1 – 250, 2 – 500, 3 – 750, 4 – 1000

Появление моноклинной фазы в тетрагональном диоксиде циркония в условиях ВГД невозможно интерпретировать с термодинамических позиций как фазовый переход, вызванный давлением. Согласно литературным данным в диоксиде циркония должно происходить фазовое превращение, обратное наблюдаемому, а именно при давлениях 3–4 GPa переход моноклинной фазы в тетрагональную [20] либо при дальнейшем повышении давления – в орторомбическую [21].

Проведенные нами эксперименты показали, что давление до 1000 МПа, воздействующее на порошки, помещенные без оболочки в хорошо передающую гидростатическое давление жидкую среду (этиловый спирт), не приводит к каким-либо фазовым превращениям.

Объяснение описанных результатов заключается в том, что в случае гидростатического обжатия порошковой системы, отделенной от передающей давление жидкости непроницаемой оболочкой, для каждой отдельной частицы или группы взаимодействующих частиц (агломератов, агрегатов) прикладываемое давление не является гидростатическим (всесторонним), поэтому влияние ВГД на изолированную порошковую систему нельзя рассматривать как влияние термодинамического фактора. В данном случае при действии ВГД в порошковой системе создается высокая концентрация напряжений, индуцирующих мартенситное Т–М-превращение в зернах, кристаллографически благоприятно расположенных по отношению к действующим напряжениям. По мере роста давления таких элементов порошковой структуры становится больше, и количество М-фазы увеличивается.

Следовательно, в этом случае традиционная схема смены механизмов уплотнения порошковой системы от механического перемещения к разрушению агрегатов может сопровождаться протеканием фазового превращения, инициируемого механическими напряжениями. Ситуация усложняется еще и тем, что Т–М-превращение протекает с увеличением объема (4–6%), которое может приводить к росту напряжений и дополнительному приросту моноклинной фазы при повышении давления.

Как видно из рис. 7,а, в порошках, полученных прокаливанием при 375–800°C, количество М-фазы увеличивается с ростом размера частиц. Этот факт, отмеченный нами ранее в [22], подтверждается последующими многочисленными экспериментами на порошках, полученных методом осаждения, и объясняется снижением стабильности Т-фазы при увеличении размера частиц [23,24]. Однако в случае прокаленного при 900 и 1000°C порошка с размерами частиц 24 и 32 nm соответственно количество образующейся при компактировании М-фазы оказывается меньше, чем в порошке с размером частиц 20 nm.

Уменьшение количества М-фазы в порошках, прокаленных при 900 и 1000°C, связано с повышением устойчивости тетрагональной решетки после пребывания ее в области термодинамической стабильности в соответствии с диаграммой состояния [25].

Снижение величины ОКР при росте давления прессования связано с фазовыми Т–М-превращениями, а не с разрушением (измельчением) частиц, так как возможность разрушения частиц размерами 10–20 nm при используемом уровне давлений практически исключается.

Следует отметить, что приведенный выше анализ причин и характера Т–М-превращения при компактировании нанопорошков относится лишь к порошкам, полученным методом совместного осаждения. В случае твердофазной или плазмохимической технологии механизмы компактирования и степень Т–М-превращения могут быть иными, так как иную природу имеют частицы компактируемого порошка.

Для интерпретации полученных данных по Т–М-превращению в условиях ВГД была разработана теоретическая модель [23,26] поведения порошковой системы наночастиц диоксида циркония в условиях гидростатического давления, основанная на теории, развитой в работе [27].

На основе анализа процесса образования новой фазы внутри материнской выражение для изменения свободной энергии Гиббса или термодинамического потенциала при превращении в твердом состоянии представляет собой алгебраическую сумму:

$$\Delta G = -\Delta F_{\text{vol}} + \Delta F_{\text{surf}} + \Delta F_{\text{elast}} - \Delta a_{\text{vol}} - \Delta a_{\text{form}}. \quad (2)$$

Первые два слагаемых составляют изменение свободной энергии системы $\Delta F = -\Delta F_{\text{vol}} + \Delta F_{\text{surf}}$, где ΔF_{vol} – уменьшение свободной энергии при образовании кристаллов в результате перехода некоторого объема высокотемпературной фазы в более устойчивую низкотемпературную и ΔF_{surf} – увеличение поверхностной энергии вследствие образования новой поверхности раздела. Возникающая при мартенситном превращении упругая энергия может быть разбита на две составляющие. Первая – ΔF_{elast} , всегда затрудняющая превращение, обусловленная только собственными деформациями. Вторая составляющая – работа внешних сил на собственных деформациях мартенситной фазы, которая состоит из элементарных удельных работ, совершаемых за счет изменения объема (Δa_{vol}) и формы (Δa_{form}) объекта при мартенситном превращении.

Во время превращения в твердом состоянии действует еще один фактор, затрудняющий зарождение новой фазы. Сдвиговый (мартенситный) механизм фазового превращения отличается упорядоченным, кооперативным, взаимосвязанным характером перемещений атомов на расстояния меньше межатомных без обмена местами так, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями и в новой, мартенситной фазе. Следовательно, главная особенность сдвиговой перестройки решетки состоит в сохранении когерентности на границе растущего мартенситного моноклинного кристалла с исходной тетрагональной фазой. Поскольку превращение развивается в упругой кристаллической среде, изменение удельного объема и степени когерентности решеток мартенсита и исходной фазы при этом вызывает появ-

ление в обеих фазах энергии упругой деформации, что затрудняет превращение и увеличивает свободную энергию [27].

Образование кристалла новой фазы термодинамически выгодно, если минимум изменения термодинамического потенциала при превращении будет иметь отрицательное значение [23], т.е. при

$$\Delta f \alpha_V + \frac{P(\delta \Gamma^0 \alpha_{\text{form}} - \delta \theta^0 \alpha_{\text{vol}})}{n} > e_0 \alpha_V + \left\{ \frac{8 \alpha_L \alpha_S e_L \gamma}{D} \right\}^{1/2}. \quad (3)$$

где основными величинами, определяющими ход процесса фазового превращения, являются: Δf – разница свободных энергий взаимопревращающихся фаз; P – давление, действующее на систему; D – размер наночастиц.

Соотношение (3) определяет границу стабильности исходной фазы в порошке с диаметром частиц D . Чем меньше этот диаметр, тем значительнее отклонение Δf от точки равновесия взаимопревращающихся фаз и тем большее давление всестороннего сжатия P требуется для начала превращения. С ростом мартенситного кристалла на когерентной границе накапливается упругая деформация до тех пор, пока не достигается критический предел и наступает разрядка упругих напряжений вследствие нарушения когерентности. Когда же на границе кристалла мартенсита с материнской фазой возникает неупорядоченное расположение атомов, скользящее движение границы становится невозможным и прекращается быстрый рост кристалла по мартенситному механизму.

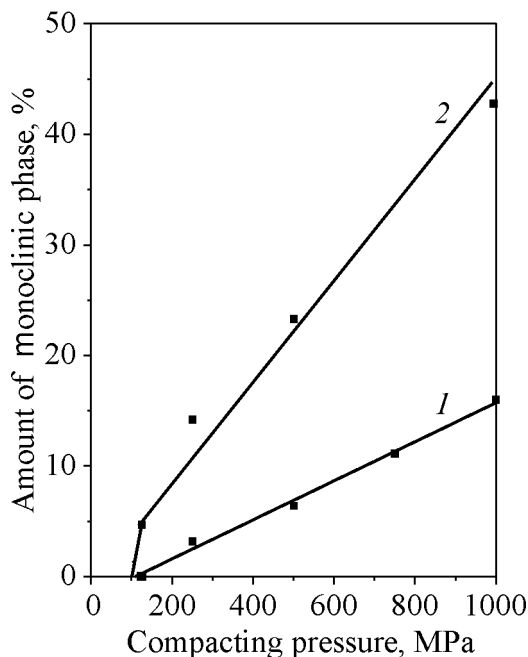


Рис. 9. Зависимость количества моноклинной фазы в нанопорошках диоксида циркония от давления прессования и размера частиц порошка, нм: 1 – 12, 2 – 18; — теория, ■ – эксперимент

Для сравнения теоретических и экспериментальных данных воспользуемся следующими константами для диоксида циркония из [28]: модуль сдвига $\mu = 80$ GPa, коэффициент Пуассона $\nu = 0.25$, межфазная энергия $\gamma = 0.2$ J/m².

На основании данных [26] можно получить количество превратившейся фазы V_m и сравнить расчетные значения с экспериментально измеренными для порошков с различным размером ОКР, обработанных ВГД (рис. 9).

Относительное количество новой фазы есть функция термодинамических условий превращения – температуры, а также размера частиц и давления. Чем больше отклонение от точки термодинамического равновесия фаз, тем больше относительное количество новой

фазы, причем новая фаза образуется лишь при отклонениях от точки фазового равновесия больше некоторого минимального, а именно при постоянной температуре превращение начинается при некотором критическом давлении.

3. Монолитизация порошковой системы в условиях сверхвысоких квазигидростатических давлений

Использование сверхвысоких квазигидростатических давлений успешно применяется для различных целей, в частности для синтеза алмазов и тугоплавких соединений или горячего изостатического спекания. Однако влияние таких давлений на порошковые дисперсные системы при комнатных температурах практически не исследовано. Обработку образцов высокими гидростатическими давлениями (7500 МПа) осуществляли в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины под руководством чл.-кор. НАН Украины А.А. Шульженко [34]. Давление создавали в аппаратах высокого давления, установленных на прессе усилием 2000 т. Основным рабочим элементом аппарата является ячейка рабочего давления типа тороид. Для достижения квазигидростатического давления в рабочем объеме использовали диски из гексагонального нитрида бора. Исходные порошки предварительно прессовали в условиях одноосного сжатия ~ 40 МПа.

Для исследования были сделаны образцы из нанопорошков диоксида циркония с концентрацией 0.3 и 8 mol% стабилизирующего высокотемпературные фазы оксида иттрия (таблица). Размер исследуемых частиц был в диапазоне 14–18 nm, типичная морфология частиц показана на рис. 1,в. Обработку высоким давлением проводили в условиях комнатной температуры при 7500 МПа в течение 300 s.

Таблица

Изменение размера частиц (ОКР), фазового состава и плотности компактированных нанопорошковых образцов в исходном состоянии и после обработки давлением

Y ₂ O ₃ , mol%	ОКР		Фазовый состав		Плотность от ρ_{theor} , %	
	исходные	7500 МПа	до обработки	после обработки	1000 МПа	7500 МПа
0	16.0	10.9	93 М + 7 Т	100 М	54	95
3	18.0	—	100 Т	43 Т + 57 М	54	88
8	14.3	11.0	100 К	100 К	—	89

Установлено, что в условиях комнатной температуры и давления 7500 МПа достигается очень высокая плотность образцов (88–95% от теоретической), недостижимая в условиях обычно применяемых ВГД (например, при $P = 1000$ МПа плотность составляет всего 50–55%). Кроме того, образцы, спрессованные в условиях 7500 МПа, при толщине порядка 4 mm являются полупрозрачными, а в тонких (менее 1 mm) слоях обладают 100%-ной степенью прозрачности (рис. 10,а).

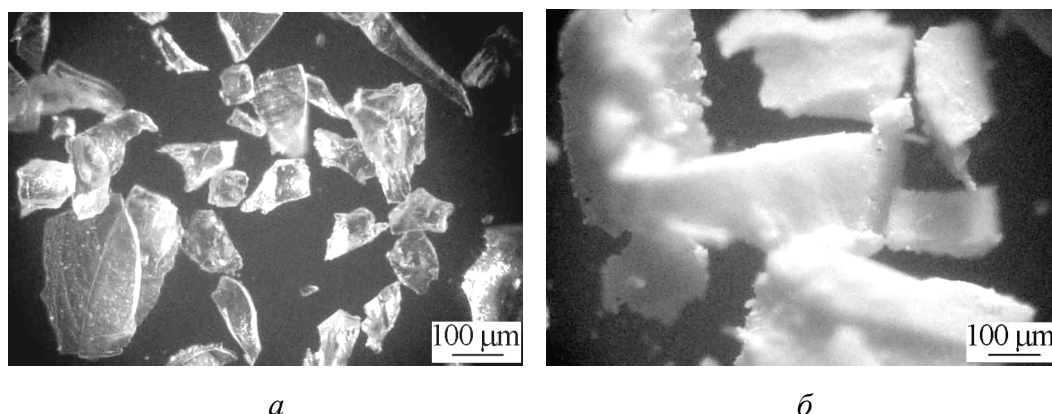


Рис. 10. Структура тонких фрагментов образцов диоксида циркония, спрессованного в условиях сверхвысоких давлений: *а* – прозрачные фрагменты после обжата при 7500 МПа; *б* – непрозрачные фрагменты спрессованного образца после нагрева при 900°C

Методами ПЭМ и РСА показано, что, несмотря на стеклообразный вид образцов после обжата в условиях сверхвысоких давлений, они не являются аморфными (таблица). При электронно-микроскопическом исследовании всех образцов нами обнаружено, что прозрачные для оптической микроскопии и монолитные на вид осколки образцов на самом деле представляют собой систему уплотненных кристаллических наночастиц (рис. 11). Установлено, что в процессе компактирования в образцах произошли существенные изменения фазового состава. При этом в порошках с 3 mol% Y_2O_3 тетрагональная фаза частично перешла в моноклинную, а кубическая фаза осталась неизменной. Обнаружено существенное (до 7–11 nm) уменьшение размера наночастиц в зависимости от содержания Y_2O_3 (таблица). После обработки сверхвысоким давлением наблюдается изменение интенсивности рентгеновских рефлексов в сравнении с табличными данными. При этом следует отметить уменьшение параметра решетки, определенной только для однофазных кубических порошков (от 5.1375 до 5.1330 ± 0.0002 Å).

Среди изменений, которые произошли с нанопорошковыми образцами в условиях сверхвысоких давлений и комнатных температур, наиболее удивительным фактом является их прозрачность в сравнении с компактами, полученными при давлении 500–1500 МПа.

Следует отметить, что в настоящее время проблема создания прозрачной керамики очень актуальна, поскольку такая керамика может найти широкое применение, в частности в авиационной, космической и лазерной технике, в квантовой электронике, для панелей ИК-ламп, подложек интегральных схем, окон выводов энергии и др. [28–34]. Однако в нашей работе ставилась задача получения не столько прозрачной керамики, сколько нанокристаллической, что является на сегодняшний день не менее актуальной проблемой.

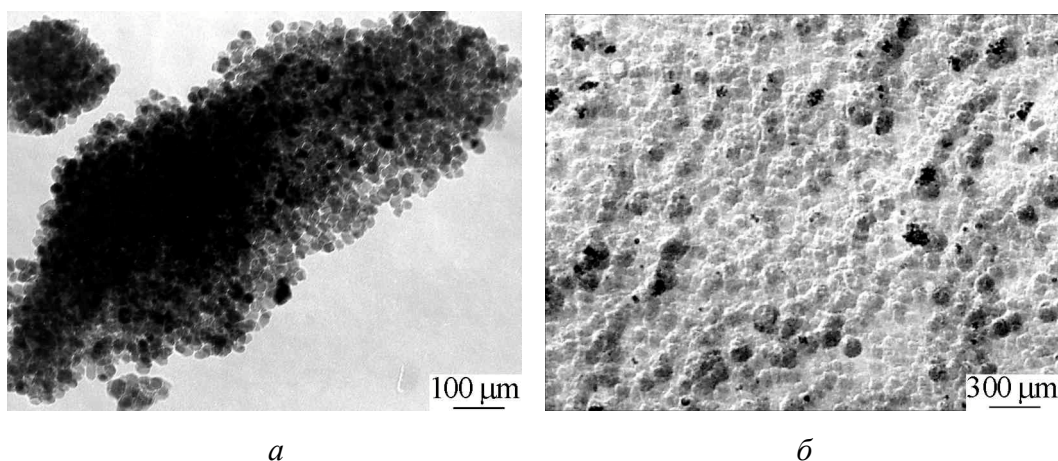


Рис. 11. Характер тонкой структуры образца, спрессованного при 7500 МПа: *а* – ансамбли наночастиц, извлеченные с поверхности излома; *б* – гранулированная поверхность излома

Возникновение монолитности вплоть до прозрачности при прессовании наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысоких давлений и комнатной температуры – явление неожиданное и уникальное, механизм его требует отдельного обсуждения. Заметим, что крупные микронные нанопорошки при тех же давлениях не дают такого эффекта. Не произошло монолитизации и при прессовании обезвоженного аморфного гидроксида с более мелким (3–4 nm) размером частиц. В то же время три вида нанопорошков, имеющие моноклинную, тетрагональную и кубическую модификацию, спрессовались до монолитного состояния (от 88 до 95% от теоретической плотности). Максимальная (95%) плотность достигнута в образцах моноклинной модификации, что можно объяснить отсутствием фазовых превращений в процессе обжата высоким давлением. Минимальный (86%) уровень плотности мы получили для порошков тетрагональной модификации. Этот результат можно объяснить появлением пористости вследствие перехода более половины (57%) тетрагональной фазы в моноклинную, имеющую удельный объем на 0.4% больше исходной тетрагональной фазы. Наши исследования (см. раздел 2) показывают, что даже небольшие давления порядка 500–1000 МПа вносят в структуру компакта такие серьезные изменения, которые при спекании оборачиваются трещинами и разрушением.

Для выявления тонкой структуры исследуемых образцов с помощью трансмиссионной электронной микроскопии был применен метод двухступенчатых реплик с извлечением. На рис. 11,*а* представлены структуры образцов и их микродифракция, на которых хорошо видно, что монолитные на вид образцы в действительности состоят из плотно уложенных кристаллических частиц ZrO_2 без малейших признаков аморфной фазы.

Для сравнения поведения образцов, скомпактированных при давлении 7500 МПа в области температур спекания, они были обработаны по разным температурным режимам в диапазоне 950–1500°C. Все полученные образцы,

несмотря на высокую плотность заготовок, не имели монолитного состояния, легко разрушались, создавая систему крупных гранул размером 60–80 nm (рис. 10,б). Такое поведение может быть обусловлено большими объемными изменениями в сильнонапряженных образцах, вызванными фазовыми переходами и эффектами термического расширения при высокоскоростном нагреве.

Полученные результаты показали, что система наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысоких давлений может быть переведена в монолитное состояние с плотностью 88–95% от теоретической плотности с высокой степенью прозрачности в тонких (< 1 mm) слоях с сохранением при этом размера исходных наночастиц и их кристаллической структуры. Полученные результаты представляют большой научный интерес, поскольку открывают новые, ранее неизведанные возможности высоких давлений в создании монолитного, близкого к теоретической плотности состояния дисперсных систем без спекания. Следует заметить, что прессование микронных или субмикронных порошков при том же уровне давлений не может обеспечить подобную степень плотности и прозрачности. Важнейшим условием полученного эффекта является наноразмерность частиц исследуемой системы, что позволяет таким частицам реализовать процессы самоорганизации в условиях действующих напряжений, возникающих при используемых высоких давлениях. При этом появление прозрачности обусловлено природой самого диоксида циркония и практическим отсутствием пор при достигнутой плотности. Отличие образцов полупрозрачной керамики, полученных при комнатных температурах, от спеченных при высоких (1500°C) температурах заключается в размере зерна и наличии напряжений. Образцы, полученные без спекания, состоят из нанозерен, а спеченные образцы имеют зерна размером порядка сотен микрон. Фундаментальное значение полученных результатов заключается в обнаружении нового явления консолидации системы наночастиц практически до уровня плотности керамики и появления прозрачности, что в очередной раз свидетельствует об удивительной способности к самоорганизации наноразмерных частиц в условиях сверхвысоких давлений.

1. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова, Наука та інновації **1**, № 3, 76 (2005).
2. L. Saviot, D. Machon, A. Mermet, D.B. Murray, S. Adichtchev, J. Margueritat, F. Demoisson, M. Ariane, and M.C. Marco de Lucas, J. Phys. Chem. **C116**, 22043 (2012).
3. T. Woignier, L. Duffours, J. Phalippou, J. Sol-Gel. Science and Technology **7**, 321 (1997).
4. L. Esquilas, N. dela Rosa-Fox, J. Sol-Gel Science and Technology **26**, 651 (2003).
5. R. Pirard, S. Blacher, F. Broucas, J.P. Rigard, J. Mater. Res. **10**, 1 (1995).
6. S.W. Sherer, D.M. Smith, X. Qui, J. Andersen, J. Non-Cryst. Solids **186**, 316 (1995).
7. Characterisation of Porous Solids V, Studies in Surface Science and Catalysis, K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt (eds.), Elsevier, Amsterdam (2000), vol. 128.

8. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова, Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения» (2007), с. 333.
9. O.A. Gorban, S.A. Synyakina, Yu.O. Kulik, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, Functional Materials **17**, 438 (2010).
10. Т.А. Рюмина, УФЖ **31**, 581 (1986).
11. О.А. Горбань, С.А. Синякина, С.В. Горбань, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **7**, 1195 (2009).
12. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова, ФТВД **24**, № 1, 84 (2014).
13. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, В.В. Бурховецкий, С.В. Горбань, В.А. Глазунова, Тезисы 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2012), с. 30.
14. T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi, J. Chem. Phys. **120**, 5867 (2004).
15. R. Podeszwa, V. Buch, Phys. Rev. Lett. **83**, 4570 (1999).
16. M. Forster, R. Raval, A. Hodgson, J. Carrasco, A. Michaelides, Phys. Rev. Lett. **106**, 046103 (2011).
17. Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, И.В. Горелик, ФТТ **36**, 3582 (1994).
18. М.И. Кабанова, В.А. Дубок, С.А. Ночевкин, А.Ф. Чистый, П.Ю. Пекшев, Порошковая металлургия № 9, 69 (1991).
19. В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, Н.Г. Лабинская, Журнал технической физики **69**, №2, 27 (1999).
20. B. Alzyab, C.H. Perry, R.P. Ingel, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 760 (1987).
21. O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 505 (1991).
22. Т.Е. Константинова, В.М. Деканенко, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, В.Б. Примислер, Материаловедение № 1, 33 (2000).
23. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, А.А. Добриков, в сб.: Электронная микроскопия и прочность кристаллов, ИПМ, Киев (2000), с. 56.
24. M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna, J. Soria, J. Am. Ceram. Soc. **63**, 135 (1985).
25. М.И. Домнина, С.К. Филатов, Изв. АН СССР. Неорган. материалы **19**, № 6, 123 (1983).
26. В.В. Токий, Н.В. Токий, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **5**, 557 (2007).
27. А.Л. Роїтбурд, УФН **113**, 69 (1974).
28. I.-W. Chen, Y.-H. Chiao, Acta metall. **31**, 1627 (1983).
29. Y. Damestani, C.L. Reynolds, J. Szu, M.S. Hsu, Y. Kodaera, D.K. Binder, B.H. Park, J.E. Garay, M.P. Rao, G. Aguilar, Nanomedicine **9**, 1135 (2013).
30. H.B. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J.-H. Lim, K. Hiraga, Journal of Alloys and Compounds **508**, 196 (2010).
31. J. Wang, L. Zhang, D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, J. Am. Ceram. Soc. **95**, 1033 (2012).
32. J. Klimke, M. Trunecyand, A. Krell, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 1850 (2011).
33. M. Liu, S.W. Wang, D.Y. Tang, L.D. Chen, J. Ma, Science of Sintering **40**, 311 (2008).

34. Т.Е. Костантинова, И.А. Даниленко, О.А. Горбань, И.А. Яцишин, А.А. Шульженко, Материалы 3-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь», Санкт-Петербург, 19–22 ноября, 76 (2012).

T.Ye. Konstantinova, I.A. Danilenko, O.A. Gorban

HIGH PRESSURE EFFECT ON NANO-SIZED ZIRCONIA-BASED POWDER SYSTEMS

This work represents a review of experimental studies on the effect of high hydrostatic pressure (HHP) on disperse systems based on zirconia doped by 3 mol% yttria and describes three unusual effects in nanopowder system behavior in conditions of HHP. It is found that during the pressing of amorphous nanopowders in the range of 100–1000 MPa, the compacted samples may be destroyed. The degree of destruction is maximal at 600 MPa, being determined by the presence of aqueous component in the structure of xerogel. The aqueous component may be converted into various shapes of ice under pressure. The effect of hydrostatic pressure on the degree of tetragonal-monoclinic transformation depending on the particle size was investigated which was induced by pressure-generated inhomogeneous stresses in the nanopowder system. Nonmonotonic character of pressure dependence of the fraction of monoclinic phase with the maximum in the range of particle size of 23–25 nm was identified. It is found that zirconia nanoparticles under ultrahigh pressure of 7500 MPa are able to create monolithic structures characterized by the density of 85–90% of the theoretical one and 100% transparency in thin layers (< 1 mm), that is caused by phenomenon of self-organization of nanoparticles under high pressures.

Keywords: zirconia, nanoparticles, pressure, phase transitions

Fig. 1. Sizes and distribution of zirconia nanoparticles doped by 3 mol% yttria synthesized at varied temperature T , °C: a , b – 500, c – 700, d – 1000. The images were made by conventional microscopy (b , c , d) and high-resolution transmission electron microscopy (a)

Fig. 2. Exterior of water-containing zirconia (a , b) and dehydrated zirconia (c , d) after HHP action: a , c – 100 MPa; b , d – 600 MPa

Fig. 3. Model of xerogel structure: 1 – mineral nucleus with the pore system; 2 – hydrate shell – constitutionally bound and adsorbed water; 3 – capillary water; 4 – air

Fig. 4. Pressure effect on the structure of water component: a – structure modification of hydrate shell of HHP-modified xerogels by IR-spectroscopy data (1–6); b – activation energy of dehydration vs the strength of association of water component and xerogel surface by DSC data

Fig. 5. Data of scattering in the Porod's coordinates for the ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 – xOH_n xerogel exposed to high hydrostatic pressure P , MPa: a – 0.1, b – 100, c – 300, d – 600, e – 800, f – 1000

Fig. 6. Diagram of the water state. Ice modifications are marked by Roman numerals; ☆ – experimental points

Fig. 7. Amount of monoclinic phase formed after HHP treatment of nanopowders with varied size of the particles of tetragonal zirconia: a – pressure dependence; b – particle

size dependence; *a*: 1 – 8.0 nm (375°C), 2 – 8.3 nm (400°C), 3 – 12 nm (500°C), 4 – 18 nm (700°C), 5 – 21 nm (800°C), 6 – 24 nm (900°C), 7 – 32 nm (1000°C); *b* – $P = 0$, 2 – $P = 100$ MPa, 3 – 250, 4 – 600, 5 – 750, 6 – 1000

Fig. 8. Amount of M-phase in nanopowder samples of 12 nm in particle size processes after heating at the fixed temperature for 30 min under varied pressure P , MPa: 1 – 250, 2 – 500, 3 – 750, 4 – 1000

Fig. 9. Amount of monoclinic phase in zirconia nanopowders vs the compacting pressure and particle size, nm: 1 – 12, 2 – 18; — – theory, ■ – experiment

Fig. 10. Structure of fine fragments of zirconia samples pressed under superhigh pressure: *a* – transparent fragments after compressing at 7500 MPa; *b* – opaque fragments of the compacted sample after heating at 900°C

Fig. 11. Character of fine structure of the sample pressed at 7500 MPa: *a* – ensembles of nanoparticles extracted from the fracture surface; *b* – granulated fracture surface

PACS: 62.20.Fe

Y. Beygelzimer, V. Varyukhin

TWIST EXTRUSION

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin
of the National Academy of Sciences of Ukraine
72 R. Luxemburg St., Donetsk, 83114, Ukraine

Received January 12, 2014

The work presents the results of research and development on Twist Extrusion (TE) process. It was shown the two main deformation zones of TE are located at the two ends of the twist part of the die. The mode of deformation in these zones is simple shear in the transversal layers, as in high pressure torsion (HPT). In terms of strain, at the first approximation, the billet during TE like passes through two “transparent” HPT anvils. TE has a significant commercial potential due to the following physical effects: intensive grain refinement; homogenization and mixing; intensive powders consolidation. There are three main areas in TE application for the present: formation the submicron and nanostructures in the bulk metals samples; processing of the recycled non-ferrous metals and alloys for the improvement of the mechanical properties; production the bulk samples through powders consolidation. Donetsk Institute for Physics and Engineering created a TE Center to showcase the process and educate investors. Our experience with the center has shown that the most prospective directions are producing ultrafine-grained alloys for medical and aircraft applications.

Keywords: twist extrusion, severe plastic deformation, ultrafine-grained materials

Представлено результати досліджень процесу гвинтової екструзії (ГЕ) та розробок з його здійснення. Показано, що основна деформація матеріалів при ГЕ відбувається у двох зонах простого зсуву, розташованих на границях гвинтової ділянки матриці. ГЕ має значний комерційний потенціал завдяки швидкому подрібненню зерен та інтенсивному масопереносу, що призводить до гомогенізації та перемішування матеріалів. На цей час намітилися три основних напрями в застосуванні ГЕ: формування субмікронних і наноструктур в металах і сплавах; обробка вторинних кольорових металів і сплавів для поліпшення їхніх механічних властивостей; виробництво об'ємних зразків шляхом консолідації порошків. Донецький фізико-технічний інститут створив дослідну ділянку ГЕ, щоб продемонструвати процес і залучити інвесторів. Досвід роботи цієї ділянки показав, що найбільш перспективним напрямом застосування ГЕ є виробництво сплавів для медицини та авіації.

Ключові слова: гвинтова екструзія, інтенсивна пластична деформація, субмікроструктурні матеріали

Introduction

Severe plastic deformation (SPD) processes are defined as methods of metal forming under extensive hydrostatic pressure that may be used to impose very high strain on a bulk solid without introduction of any significant change in the overall dimensions of the sample. SPD is able to produce exceptional grain refinement [1]. Several different SPD techniques are now available; these include High-Pressure Torsion (HPT) [2], ECAP [3], Multi-Directional Forging (MDF) [4], Accumulative Roll-Bonding (ARB) [5], Repetitive Corrugation and Strengthening (RCS) [6] and TE [7].

HPT involves order of magnitude higher pressures than any other SPD process. This provides attainment of uniquely high strains and formation of UFG structures. However, application of HPT is limited to laboratory conditions due to small size of the samples. Other processes, such as ECAP, ARB, RCS and TE, permit processing of substantially larger samples and, therefore, they are of practical interest [1].

Being promising in the commercial sense [1], TE enjoyed some interest, which is reflected in continuous research on the subject [1,8–10] as well as in the emergence of new SPD methods inspired by the concept of TE [11–15].

In [16], strained state of the billet during TE was investigated by experimental and computational method. In the present paper, the finite element method was applied for this purpose. By using the software Deform-3D, the computational experiment was carried out and the regression's relations were obtained for calculation of the basic characteristics of TE.

In recent years, TE has achieved a significant progress in terms of practical use. Donetsk Institute for Physics and Engineering created TE Center to showcase the process and educate investors. This paper gives an overview of the main equipment of TE Center and presents some results of its work.

Basics of Twist Extrusion

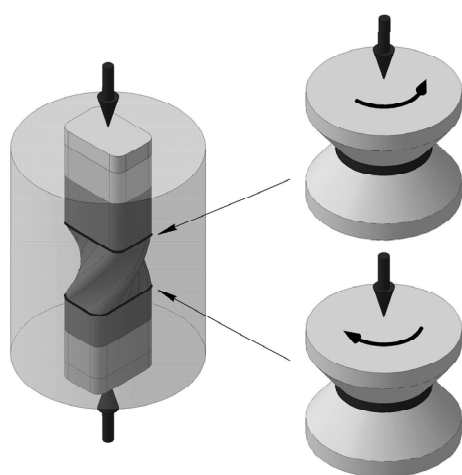


Fig. 1. TE scheme. The analogy of TE with HPT process was shown on the insertions

TE is based on pressing out a prism specimen through a die with a profile consisting of two prismatic regions separated by a twist part [17,18] (see Fig. 1). As the specimen is processed, it undergoes severe deformation while maintaining its original cross-section. This property allows the specimen to be extruded repeatedly in order to accumulate the value of deformation, which changes the specimen structure and properties.

TE is performed under high hydrostatic pressure in the deformation zone. The pressure is created by applying backpressure to the specimen when it exits the die.

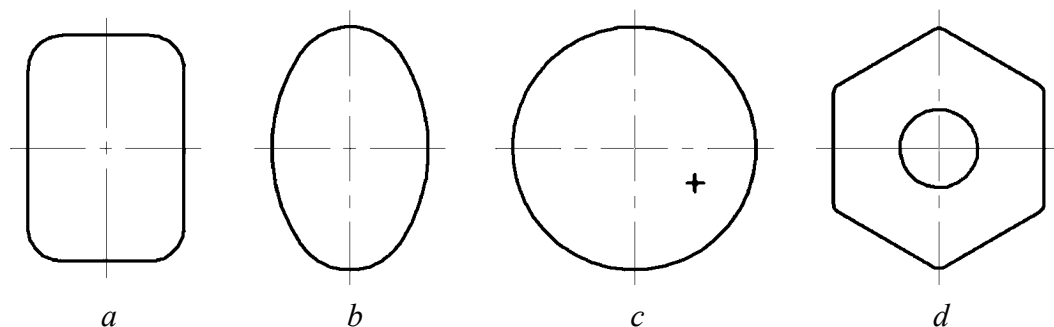


Fig. 2. A few examples of cross-sections of dies for twist extrusion: *a* – rectangular; *b* – elliptical; *c* – circular, ‘+’ denotes the position of extrusion axis; *d* – hexagonal with a hollow centre

The profile of TE die cross-section can be arbitrary. A few examples of possible profiles are shown in Fig. 2.

Let us emphasise here a principal ability of TE to process bars having circular cross-section profile. This can be achieved when the axis of extrusion is shifted away from the axis of symmetry of the channel. It is illustrated in Fig. 2, *c* where extrusion axis indicated by ‘+’ is located aside from the centre of symmetry of the channel in the middle of the cross-section. Tubular billets with a hollow centre can also be processed by TE when extrusion on a barrel is used, Fig. 2, *d*.

In [16], it was shown by means of experimentally-computational method that the two main deformation zones of TE were located at the two ends of the twist part of the die (see Fig. 1). The mode of deformation in these zones is simple shear in the transversal layers, as in HPT. In terms of strain, at the first approximation, the TE of a billet is similar to passes through two «transparent» Bridgman anvils (see insertions in Fig. 1). The presence of two zones of intensive simple shear we confirmed by simulation of TE with finite element method. In addition, numerical experiments allowed employment of different values of die parameters and materials in order to obtain the engineering relations for design of the technology and equipment for TE.

Finite element method simulations of deformation during TE were conducted with the aid of Deform-3D software permitting three-dimensional analysis¹. Design model of the TE die is shown in Fig. 3.

The die and punches were modeled with rigid elements, while 50000 tetrahedral elements were employed for the samples. The adaptive meshing was used to accommodate large strains during simulations. Reduced integration and hourglass control were applied in the analysis. Von Mises plastic model was employed. The backpressure was varied. Friction between the samples and the matrix walls was expressed according to Zibel’s law: $\tau = \mu\sigma_y$, where σ_y was the yield stress, μ was the friction coefficient ($\mu = 0.1$).

¹ The calculations were performed by R. Kulagin.

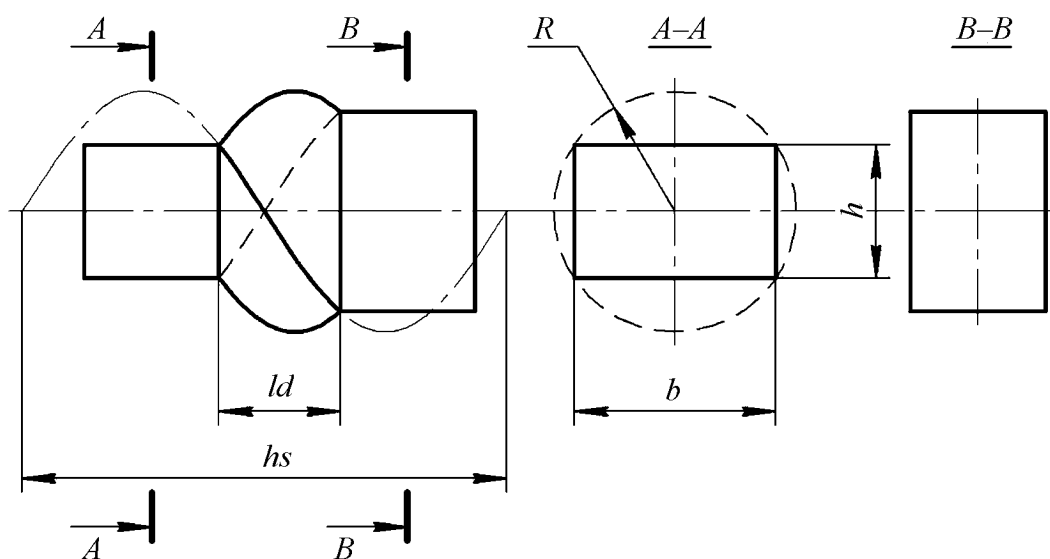


Fig. 3. Design model of the TE die (hs , R , ld , h , b are the geometric parameters of the die)

Accumulation of von Mises strain at three different locations of the sample cross-section in the TE is shown in Fig. 4. The calculation were performed for the following parameters: $hs = 150$ mm, $ld = 25$ mm, $h = 25$ mm, $b = 40$ mm. Z axis was directed along the extrusion axis, the X and Y axis were oriented, respectively, along smaller and larger part of the initial cross-section of the die.

Fig. 4 shows two zones of intense deformation at the entrance and exit from the twist part of the die. The analysis of the strain rate tensor components (see Fig. 5)

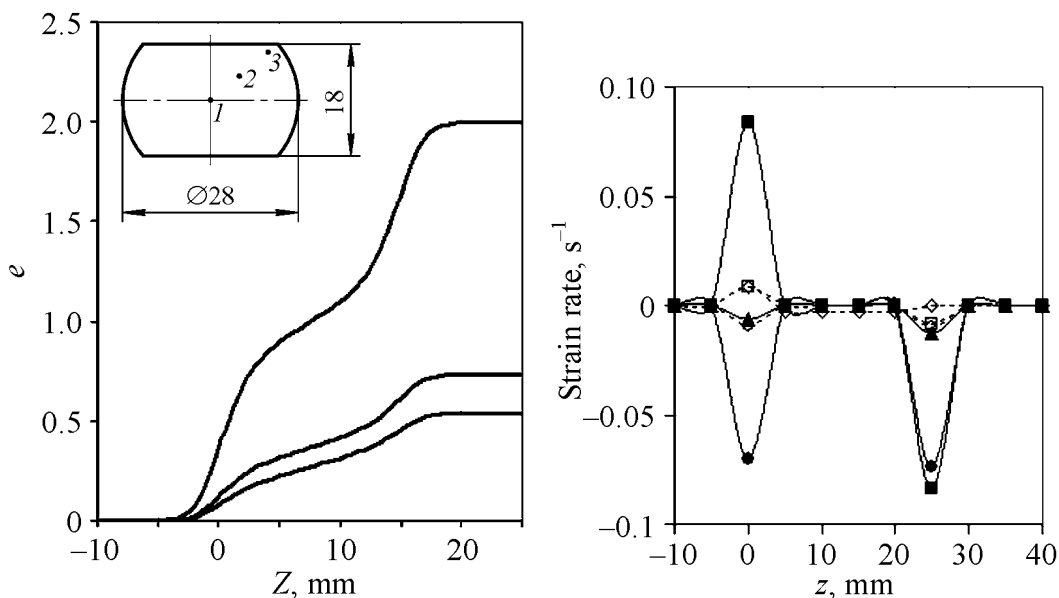


Fig. 4. Accumulation of von Mises strain for three typical points of the cross section (see insertions) during TE

Fig 5. The values of the strain rate tensor components along trajectories of the three typical points. (Note: locations of the three points in the sample cross-section are the same as Fig. 4). $\square - e_{xx}$, $\diamond - e_{yy}$, $\circ - e_{zz}$, $\blacktriangle - e_{xy}$, $\blacksquare - e_{yz}$, $\bullet - e_{zx}$

shows that really simple shear takes place within the layers perpendicular to the extrusion axis. It is evidenced by the fact that the moduli of components e_{zx} , e_{zy} in the mentioned areas are much higher than the absolute values of all other components of the strain rate tensor.

Von Mises strain distribution for a final cross-section for TE die is shown in Fig. 6. The isostrain contours form closed loops around the centre of the cross-section.

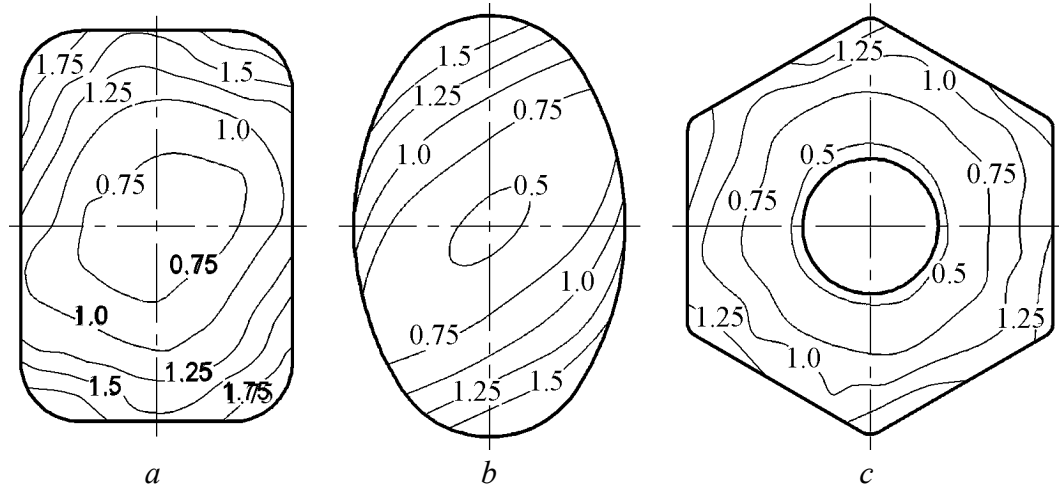


Fig. 6. Distributions of Von Mises equivalent strain in cross-section of billets having rectangular (*a*), oval (*b*) and hexagonal with hollow centre (*c*) profiles

In general, the character of strain distribution and strain accumulation was in agreement with the previously reported results obtain experimentally [16].

Relations for the main Twist Extrusion characteristics calculation

In TE technology development and equipment design, the following main characteristics of the process are of a great importance: TE pressure (p), the minimum (e_{\min}) and the average (e_{av}) strain over the cross-section of the billet. In order to obtain relations for calculating these characteristics, a planned numerical experiment was carried out using the Deform-3D software. As variable factors, the dimensionless parameters were chosen that changed in the following ranges: $hs/R = 3-11$, $ld/hs = 0.1-0.2$, $h/b = 0.5-1$.

As a result of regression analysis, the following engineering relations for three major TE characteristics were obtained [19]:

$$e_{\min} = 3.08 \left(\frac{hs}{R} \right)^{-0.65} \left(\frac{ld}{hs} \right)^{0.87} \left(\frac{h}{b} \right)^{-1.15},$$

$$e_{\text{av}} = 3.46 \left(\frac{hs}{R} \right)^{-0.47} \left(\frac{ld}{hs} \right)^{0.55} \left(\frac{h}{b} \right)^{-0.56},$$

$$p = \sigma_y \left(e_{\text{av}} + \mu \frac{2(h+b)l}{hb} \right) + p_{bp},$$

where l was the billet length, p_{bp} was the backpressure.

These relations can be used for practical implementation of TE.

Applications of Twist Extrusion



Fig. 7. Pilot-plant equipment for TE

TE Center encloses TE equipment (see Fig. 7), metal forming equipments (installation for direct extrusion, rolling mill and facilities for wire-drawing), cutting equipment, heat-treatment facilities.

Pilot-plant equipment for TE has the following characteristics: the maximum pressure of 2000 MPa, the maximum backpressure of 700 MPa; the temperature of the container and the die is up to 400°C, the ram velocity is 3 mm/s, the dimensions of the specimens are 30 × 40 × 140 mm.

There are several technologies based on TE. We have got the UFG billets of Al–Mg alloy². The grain size about 300–500 nm has been reached (see Fig. 8). The mechanical properties of the alloy are given in Table 1.

The obtained material has a higher strength-to-weight ratio and fatigue strength. Therefore it has good prospects of application in aircraft and automotive industries, as a load carrying structural units and aircraft covering. Using of this alloy can reduce the specific quantity of metal per structure and specific fuel consumption, and increase the life of the individual units of the machine as well.

Table 1

Mechanical properties of Al–4.45Mg–0.4Mn–0.3Sc–0.1Zr alloy

State of alloy	YS	UTS	σ_{-1}	EI, %
	MPa			
Initial	290	400	180	15
4 pass TE	350	420	330	10

The second promising material for TE commercialization based on the grain refinement effect is commercially pure (CP) titanium for medical application. We have processed billets from the CP titanium by four passes of TE followed by rolling. As a result of TE, the grain refinement to submicron level has occurred (see Fig. 9). Strength properties of the billets increased approximately twofold, while the plasticity of the material remained at an acceptable level (Table 2).

² The work was performed with Dr. Milman's laboratory (Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science, Kiev, Ukraine).

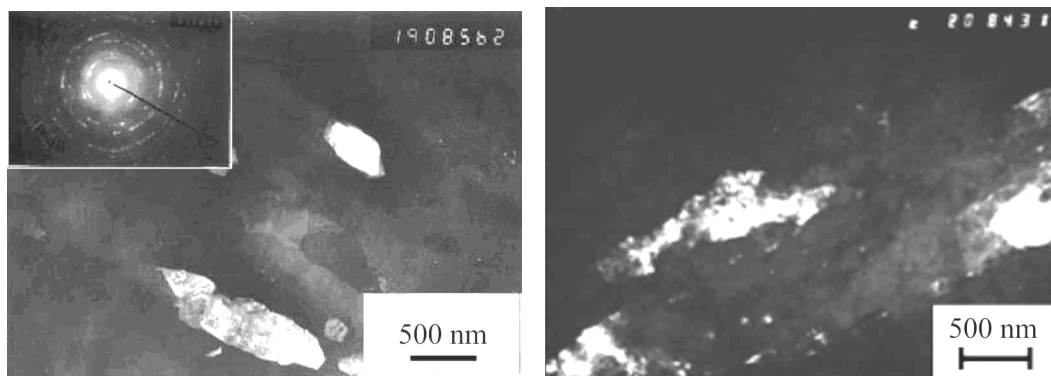


Fig. 8. Structure formed in the Al–Mg alloy processed with TE

Fig. 9. Structure of CP titanium after four TE passes

Table 2

Mechanical properties of CP titanium

State of Ti	YS	UTS	El, %
	MPa		
Initial	350	430	20
4 pass TE + Rol. 70%	800	840	15

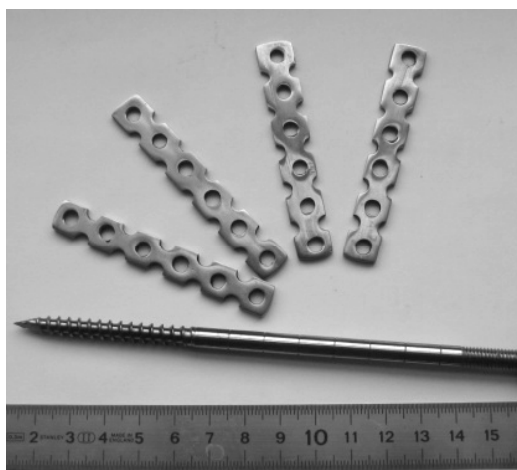


Fig. 10. Products from UFG titanium, obtained by TE for medical application

The obtained UFG titanium has been used for production of implants for use in traumatology and orthopedics (see Fig. 10). Due to improved mechanical properties, such implants can be used instead of similar products from alloyed titanium, for example, Ti–6Al–4V. The advantage of our plates is that due to the absence of impurities and alloying elements, they have a better biocompatibility with human tissues and are not rejected by the body. Besides, due to high strength of nanocrystalline titanium, the assortment of implants can be greatly

expanded. In particular, it is possible to reduce the implant cross-section at half or even two-time as less. This fact allows us to increase considerably the number of patients which can be operated in order to insert such implants. Currently, many people can not be operated for implants insertion because of medical reasons associated with relatively large implant size to the bone.

Conclusions

We present a study of the kinematics of Twist Extrusion (TE) and show that the mode of deformation in TE is simple shear. Unlike Equal-Channel Angular

Pressing (ECAP), there are two main shear layers perpendicular to the specimen axis. TE has significant commercial potential due to the following physical effects: intensive grain refinement; homogenization and mixing; intensive powders consolidation. Donetsk Institute for Physics and Engineering created a TE Center to showcase the process and educate investors. Our experience with the center has shown that the most prospective directions are producing UFG alloys for medical and aircraft applications.

1. *Y. Estrin, A. Vinogradov*, Acta Mater. **61**, 782 (2013).
2. *A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon*, Progr. Mater. Sci. **53**, 893 (2008).
3. *R.Z. Valiev, T.G. Langdon*, Progr. Mater. Sci. **51**, 881 (2006).
4. *G.A. Salishchev, O.R. Valiakhmetov, R.M. Galeev*, J. Mater. Sci. **28**, 2898 (1993).
5. *Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai*, Acta Mater. **47**, 579 (1999).
6. *J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H.G. Jiang, T.C. Lowe*, Acta Mater. **49**, 1497 (2001).
7. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov*, Mat. Sci. Eng. **A503**, 14 (2009).
8. *E. Pashinska, V. Varyukhin, S. Dobatkin. A. Zavdoveev*, Emerging Materials Research **2**, EMR3, 139 (2013).
9. *S.R. Bahadori, S.A.A. Akbari Mousavi*, JOM **64**, 593 (2012).
10. *H. Zendejdel, A. Hassani*, Materials and Design **37**, 13 (2012).
11. *R. Kocich, L. Kunčická, M. Mihola, K. Skotnicová*, Mater. Sci. Eng. **A563**, 86 (2013).
12. *N. Pardis, R. Ebrahimi*, Mater. Sci. Eng. **A527**, 6153 (2010).
13. *Y. Beygelzimer, D. Prilepo, R. Kulagin, V. Grishaev, O. Abramova, V. Varyukhin, M. Kulakov*, Journal of Materials Processing Technology **211**, 522 (2011).
14. *C. Wang, F. Li, Q. Li, L. Wang*, Mater. Sci. Eng. **A548**, 19 (2012).
15. *M. Shahbaz, N. Pardis, R. Ebrahimi, B. Talebanpour*, Mater. Sci. Eng. **A530**, 469 (2011).
16. *Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, R. Kulagin*, Journal of Materials Processing Technology **209**, 3650 (2009).
17. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, A. Sapronov, V. Synkov*, Fiz. Tekh. Vys. Dav. **14**, № 3, 109 (1999) [in Russian].
18. *Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin*, in: Proc. Second Int. Symp. on Ultrafine Grained Materials, The Minerals, Metals, and Materials Society, Y.T. Zhu et al. (eds.), Warrendale, PA, 297 (2002).
19. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, R. Kulagin, O. Prokof'eva, A. Reshetov*, in: Proc. 10th Int. Conf. Techn. Plast., 244 (2011).

Я. Бейгельзимер, В. Варюхин

ВИНТОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ

Представлены результаты исследований процесса винтовой экструзии (ВЭ) и разработок по его осуществлению. Показано, что основная деформация материалов при ВЭ происходит в двух зонах простого сдвига, расположенных по границам винтового участка матрицы. ВЭ имеет значительный коммерческий потенциал бла-

годаря быстрому измельчению зерен и интенсивному массопереносу, приводящему к гомогенизации и перемешиванию материалов. В настоящее время наметились три основных направления в применении ВЭ: формирование субмикронных и наноструктур в металлах и сплавах; обработка вторичных цветных металлов и сплавов для улучшения их механических свойств; производство объемных образцов путем консолидации порошков. Донецкий физико-технический институт создал опытный участок ВЭ, чтобы продемонстрировать процесс и привлечь инвесторов. Опыт работы этого участка показал, что наиболее перспективным направлением применения ВЭ является производство субмикрокристаллических материалов для медицины и авиации.

Ключевые слова: винтовая экструзия, интенсивная пластическая деформация, субмикрокристаллические материалы

PACS: 81.20.Sh, 81.40.-z

В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕФОРМАЦИИ ПРОСТЫМ СДВИГОМ

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

Статья поступила в редакцию 24 февраля 2014 года

Рассмотрены возможности новых методов твердофазной экструзии (ТФЭ) полимеров, основанных на использовании схем деформации, включающих простой сдвиг, – равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ), винтовой (ВЭ) и плоской винтовой экструзии (ПВЭ), а также комбинированной экструзии (экструзия через коническую фильеру (ЭФ)–РКМУЭ). Приведены схемы реализации этих методов, сведения об эволюции структуры и физико-механических свойствах кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равноканальная многоугольная экструзия, винтовая экструзия, комбинированная экструзия, физико-механические свойства, кристаллизующиеся полимеры

Розглянуто можливості нових методів твердофазної екструзії (ТФЕ) полімерів, заснованих на використанні схем деформації, що включають простий зсув, – рівноканальної багатокутової екструзії (РКБКЕ), гвинтової (ГЕ) та плоскої гвинтової екструзії (ПГЕ), а також комбінованої екструзії (екструзія через конічну фільтру (ЕФ)–РКБКЕ). Наведено схеми реалізації цих методів, відомості про еволюцію структури та фізико-механічні властивості полімерів, що кристалізуються.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, рівноканальна багатокутова екструзія, гвинтова екструзія, комбінована екструзія, фізико-механічні властивості, полімери, що кристалізуються

Введение

Твердофазная экструзия – один из эффективных способов формирования ориентационного порядка в полимерах. Она позволяет перерабатывать полимерные материалы, имеющие различное химическое строение и морфологию (аморфные и аморфно-кристаллические гомо- и сополимеры, полимерные смеси, наполненные композиции, полимерные гели), получать объемные изделия с различной формой и размерами поперечного сечения, в варианте соэкструзии осуществлять вытяжку хрупких пленок, совмещать в одном процессе операции монолитизации порошковой заготовки и ее ориента-

ционной вытяжки, изменять в широких пределах параметры технологического процесса и автоматизировать его [1,2]. Одновременное воздействие высокого давления и сдвиговой деформации обеспечивает благоприятные условия для формоизменения, а наличие пластифицирующего эффекта, обусловленного гидростатическим давлением, дает возможность деформировать материалы с низким уровнем пластичности.

Традиционные методы ТФЭ, основанные на формоизменении полимерной заготовки, достаточно хорошо исследованы и успешно применяются при решении различных технических задач [1], однако их возможности уже практически исчерпаны. В связи с этим актуальным является развитие новых подходов, позволяющих реализовать в результате ТФЭ структурные состояния в полимерных материалах, обеспечивающие ранее недостижимый комплекс физико-механических свойств. Они состоят в использовании схем деформации, включающих простой сдвиг и не сопровождающихся формоизменением (равноканальная угловая экструзия (РКУЭ), РКМУЭ, ВЭ, ПВЭ и др.), а также комбинировании этих схем с ТФЭ через коническую фильеру.

Большинство из перечисленных методов ТФЭ разработаны в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины и активно развиваются в последние годы сотрудниками института. В настоящей работе выполнен краткий обзор публикаций по данной тематике, посвященных структурной модификации аморфно-кристаллических полимеров методами РКМУЭ, ВЭ, ПВЭ и комбинированной ТФЭ.

1. Равноканальная многоугловая экструзия

На рис. 1,а приведена схема процесса РКМУЭ. Полимерная заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под углами θ . Для сохранения направления движения заготовки входной и выходной каналы выполнены вертикально соосными. Разнообразные маршруты деформации осуществляются поворотом деформирующих каналов относительно вертикальной оси. При этом заготовка в процессе экструзии остается внутри деформирующих каналов, что позволяет избежать нежелательных релаксационных процессов, связанных с охлаждением и последующим нагревом деформированных образцов до температур экструзии или с выдержкой при повышенных температурах, если циклирование осуществляется без промежуточного охлаждения экструдатов. Кроме того, РКМУЭ позволяет

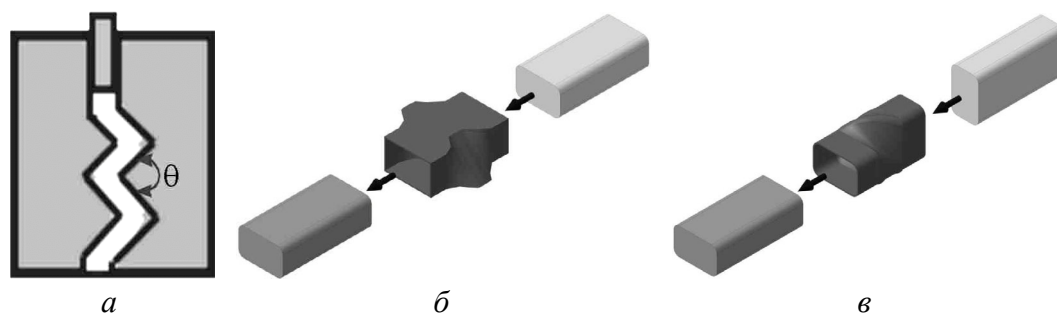


Рис. 1. Схемы процессов РКМУЭ (а), ВЭ (б), ПВЭ (в)

комбинировать различные маршруты деформирования, а также реализовывать такие маршруты, которые невозможны в случае РКУЭ [3].

С учетом обозначений, принятых для РКУЭ [4], нами введены и использованы следующие маршруты РКМУЭ:

С – попарно соединенные наклонные деформирующие каналы лежат в одной плоскости;

Е – попарно соединенные наклонные деформирующие каналы поворачиваются поочередно на угол $\pm 90^\circ$ относительно вертикальной оси;

Ф – поворот пар наклонных деформирующих каналов осуществляется с шагом 90° ;

В + С и D + С – аналоги соответствующих маршрутов Е и Ф, отличающиеся от них тем, что пары наклонных каналов разделены вертикальными каналами. Регулирование положений каналов в пространстве обеспечивает создание различных положений плоскостей и направлений простого сдвига.

Исследования, выполненные в работах [5–7], позволили выявить оптимальные температурно-скоростные условия процесса РКМУЭ кристаллизующихся полимеров. Установлено, что рекомендуемые интервалы температур и скоростей РКМУЭ близки к таковым в случае ТФЭ с формоизменением [1].

Изучение влияния интенсивности $\Delta\Gamma$ и величины накопленной деформации ε на механические свойства показало, что с ростом $\Delta\Gamma$ и ε наблюдается увеличение микротвердости, измеренной в продольном H^{\parallel} и поперечном H^{\perp} сечениях экструдата. Анизотропия микротвердости ΔH и дисперсия микротвердости D_H уменьшаются [8–11]. Повышаются плотность ρ , модуль упругости E и прочностные характеристики при испытаниях на сжатие и растяжение [6,8–12]. Величина достигаемого эффекта зависит от химического строения полимера, его морфологии, молекулярной массы M_w , маршрута деформирования. В табл. 1 в качестве примера приведены значения ряда перечисленных характеристик полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в исходном состоянии и после РКМУЭ при максимальной $\Delta\Gamma = 0.83$ [11].

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на плотность и механические свойства ПЭВП

Обработка	ε	$M_w \cdot 10^{-6}$	H^{\perp}	H^{\parallel}	ΔH	ρ , г/см ³	E	σ_t	ε_b , %
			МПа				МПа		
Исходное состояние	0	0.5	36	38	0.06	0.966	400	28	650
		1.0	30	32	0.06	0.962	220	22	520
		2.0	46	48	0.04	0.942	690	38	12.6
Маршрут С	6.7	0.5	136	160	0.15	0.971	1200	90	605
		1.0	96	118	0.18	0.970	625	64	450
	9.1	0.5	152	175	0.13	0.974	1350	95	600
		1.0	105	124	0.15	0.970	690	65	448
		2.0	58	62	0.07	0.950	900	54	11.5

Примечание. σ_t – предел прочности, ε_b – деформация разрушения при одноосном растяжении.

Из реализованных маршрутов РКМУЭ лучшим комплексом механических свойств характеризуется маршрут D + C, который обеспечивает не только многократное увеличение микротвердости и прочности, но и сохранение пластичности на уровне исходного полимера [13] (табл. 2). Поскольку $H \sim \sigma_y$ [14], практически нулевая анизотропия микротвердости позволяет считать, что пределы текучести σ_y , соответствующие продольному и перпендикулярному направлениям в экструдатах, примерно одинаковы.

Таблица 2

Влияние маршрута РКМУЭ на механические свойства ПЭВП

Маршрут	ε	H^\perp	H^\parallel	ΔH	E	σ_y	σ_t	ε_y	ε_b
		МПа			МПа			%	
Исходное состояние	0	30	32	0.06	220	20	22	30.0	520
Е	9.1	137	150	0.09	950	90	95	24.6	505
F	9.1	134	146	0.08	975	87	90	24.5	500
B + C	8.5	170	182	0.07	1270	107	112	24.7	505
D + C	8.5	194	202	0.04	1400	114	118	27.0	515

Примечание. $\Delta G = 0.83$, $M_w = 1 \cdot 10^6$.

Наблюдается корреляция между деформационно-прочностными свойствами полимеров, экструдированных с разными ε и по различным маршрутам, с теплофизическими свойствами [10,13,15]. Недеформированные материалы характеризуются одним широким эндотермическим пиком плавления на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В случае экструдированных образцов в той же области температур имеют место два эндотермических пика. Наибольшие значения температурных положений основного $T_{1\max}$ и дополнительного $T_{2\max}$ пиков плавления имеют место у полимеров, обработанных по маршруту D + C. В табл. 3 приведены величины этих параметров для указанного маршрута, а также энтальпия плавления ΔH_f и степень кристалличности χ_c при $\varepsilon = 8.5$ в случае ПЭВП ($M_w = 1 \cdot 10^6$) и полиоксиметилена (ПОМ) [15]. Видно, что РКМУЭ значительно увеличивает χ_c . Полученный результат хорошо согласуется с данными рентгена и измерений плотности, согласно которым χ_c повышается с ростом ε и достигает максимальных значений при экструзии по маршруту D + C [13].

Методами электронной микроскопии и широкоугольного рентгеновского рассеяния показано, что РКМУЭ формирует биаксиально-ориентированные структуры, которые отличаются друг от друга степенью развитости сетки переплетенных фибрилл [9,11]. Последняя определяется маршрутом деформирования и величиной накопленной деформации. Появление дублета на кривых ДСК связано с возникновением неоднородной фибриллярной структуры, состоящей из двух типов микрофибрилл [15]. Выполненная в работе [15] оценка размеров надмолекулярных образований и толщины ламелей

Таблица 3

Влияние РКМУЭ на степень кристалличности и теплофизические характеристики полимеров

Обработка	$T_{1\max}$	$T_{2\max}$	ΔH_f , J/g	χ_c	α^\perp	α^\parallel
	К				10^6 , K ⁻¹	
	ПЭВП					
Исходное состояние	403	–	182	0.63	220	210
После РКМУЭ	410	412	238	0.82	–7	–6
Исходное состояние	ПОМ					
	438	–	170	0.52	150	140
	После РКМУЭ	440	444	225	0.69	–6

в исследованных полимерах позволила предположить, что эти микрофибриллы различаются степенью совершенства кристаллитов. У первых имеется большое количество кристаллитов, содержащих двойные или тройные складки, т.е. выпрямленные участки цепей, идущих через две или три ламели и включающих трансучастки между ними. У второго типа микрофибрилл практически нет кристаллических образований с выпрямленными отрезками макромолекул, проходящими через соседние кристаллиты.

О формировании двухосно-ориентированных структур при РКМУЭ свидетельствуют и результаты дилатометрических исследований [13]. Наиболее интересный из них состоит в том, что при определенных условиях у модифицированных РКМУЭ кристаллизующихся полимеров можно наблюдать биаксиальный инварный эффект [16]. Он проявляется в очень низких и слабоменяющихся значениях относительного удлинения образцов в продольном и поперечном направлениях при их нагревании в широком интервале температур. При этом величины температурных коэффициентов линейного расширения α во много раз меньше таковых, полученных для недеформированных полимеров, и приближаются к значениям α , характерным для инварных сплавов (табл. 3). Такое поведение термического расширения имеет место, когда расположение одной части фибрилл, образующих сетку, совпадает с осью экструдата, а второй части – перпендикулярно последней, при равных долях этих фибрилл.

Испытания на растяжение подвергнутых РКМУЭ полимеров выявили, что при формировании в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах биаксиально-ориентированной структуры может наблюдаться двухпиковая диаграмма растяжения, которой соответствует двухшейковый механизм пластического течения. На рис. 2, как пример, показаны зависимости σ – ε для исходных и обработанных по маршруту D + C образцов полиамида (ПА-6) и ПЭВП. При растяжении деформированных полимеров первый пик текучести

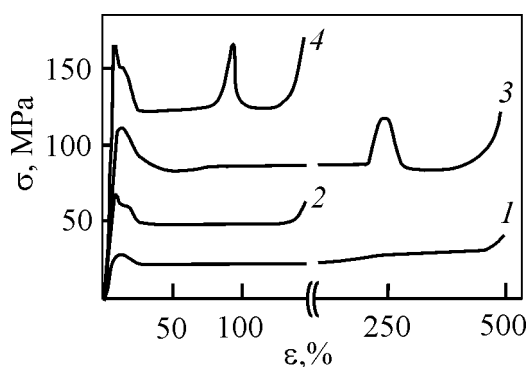


Рис. 2. Зависимости напряжение–деформация при испытаниях на растяжение для ПЭВП (1, 3) и ПА-6 (2, 4): 1, 2 – исходные образцы; 3, 4 – после РКМУЭ

возникает при появлении в образце первой шейки. После завершения распространения первой шейки дальнейшая деформация обеспечивает вначале однородное растяжение образца, а затем возникновение второй шейки, которому соответствует появление на диаграмме σ – ϵ второго максимума. Наличие двух максимумов на диаграмме σ – ϵ связано с формированием двух групп кристаллических ламелей, ориентированных вдоль и перпендикулярно направлению растягивающей силы, а также их последовательным вовлечением в процесс пластического течения. Установленный характер пластического течения ориентированных РКМУЭ полимеров позволяет объяснить сохранение их высокого уровня пластичности.

Структура полимеров, сформированная в процессе РКМУЭ, отличается высокой термической устойчивостью, обеспечивая сохранение повышенного уровня свойств даже после продолжительных отжигов при температурах, близких к температурам плавления T_m [13,17]. Это объясняется созданием плотной сетки физических узлов, которая, как известно [18], способствует повышению устойчивости деформированных полимеров к термическому воздействию.

2. Винтовая и плоская винтовая экструзия

Винтовая экструзия (см. рис. 1,б) состоит в том, что призматический образец продавливают через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделенных участком винтовой формы. В ходе обработки материал испытывает интенсивную деформацию при сохранении идентичности начального и конечного сечений образца. В настоящее время приложения этого процесса развиваются в следующих направлениях: создание ультрамелко- и нанокристаллических структур в объемных металлических образцах; повышение пластичности вторичных цветных металлов и сплавов; консолидация порошковых металлических материалов.

Возможность применения ВЭ для структурной модификации полимеров рассмотрена в работах [6,7,19–21]. На рис. 3 приведено распределение микротвердости по поперечному сечению образцов ПА-6, полученных ВЭ. Имеет место большой градиент деформации, вызывающий неоднородность в распределении H . Изменение температуры экструзии T_e слабо отражается

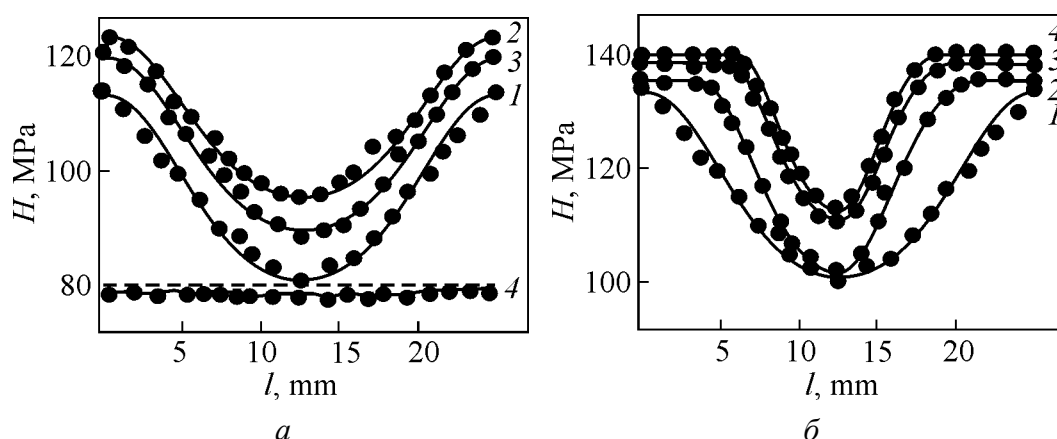


Рис. 3. Распределение микротвердости по поперечному сечению (вдоль диагонали l) образцов ПА-6 при различных условиях ВЭ: *a* – $T_e = 373$ (1), 423 (2), 448 (3), 483 К (4); *б* – $\varepsilon = 1.73$ (1), 3.46 (2), 5.19 (3), 6.92 (4)

на характере наблюдаемой зависимости (рис. 3, *a*). При T_e , близких к T_m полимера, эффект упрочнения отсутствует, что связано с доминированием эффекта термостимулированной релаксации внутренних напряжений. Изучение влияния циклирования (накопленной деформации), которое осуществлялось по двум режимам: с охлаждением экструдатов после каждого прохода и последующим их нагревом перед очередным циклом деформирования, а также без охлаждения, показало следующее [19,21]. Циклирование с охлаждением уменьшает величину H , достигнутую в результате первого прохода, не изменяя характера зависимостей $H(l)$, что может быть связано с релаксацией напряженного состояния, вызванного отжигом, а также частичной механодеструкцией макромолекулярных цепей [19,21]. Последовательное накопление деформации при циклировании без охлаждения приводит к расширению периферийной области в поперечном сечении экструдатов с максимальными значениями H (рис. 3, *б*). Одновременно увеличивается H в центральной части. Аналогичный результат получен для ПЭВП и политетрафторэтилена. Температурные зависимости относительного удлинения экструдированных образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлениях по отношению к оси экструдата, качественно сходны с наблюдаемыми в случае РКМУЭ, маршрут С. Это свидетельствует о формировании при ВЭ анизотропной структуры с преимущественной ориентацией вдоль продольной оси.

Новые возможности, связанные с особенностями деформированного состояния заготовки, открывает ПВЭ [22,23]. На рис. 1, *б* представлена схема процесса ПВЭ. Эксперименты, выполненные на ПА-6 и ПЭВП, позволили установить, что ПВЭ, в отличие от ВЭ, приводит к достаточно однородному распределению прочностных свойств по поперечному (прямоугольному) сечению заготовки [22,23] (рис. 4). Оно имеет сходные черты с соответствующим распределением в металле [22] и характеризуется вытянутыми изолиниями твердости

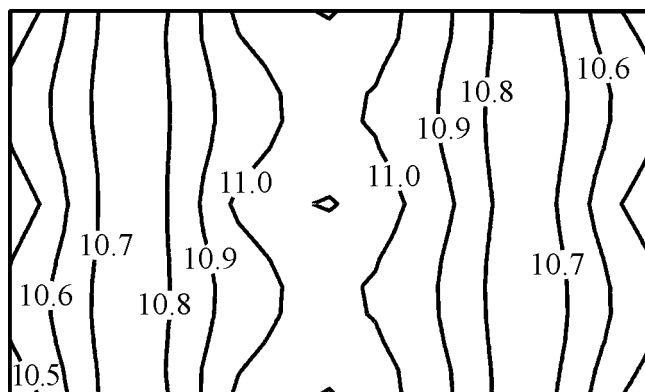


Рис. 4. Распределение твердости по поперечному сечению ПА-6, подвергнутого ПВЭ

вдоль короткой стороны сечения, однако твердость в данном случае несколько выше в центральной зоне и убывает в направлении периферии. Средние значения H в продольном сечении экструдатов выше, чем в поперечном [22,23], обе характеристики увеличиваются при наличии противодавления и уменьшаются с ростом скорости экструзии. В то же время величина анизотропии микротвердости практически не меняется. Циклирование без промежуточного охлаждения экструдатов не вызывает заметных изменений H . Механические свойства ПА-6 и ПЭВП после ПВЭ, измеренные при растяжении, свидетельствуют о наличии существенного упрочняющего эффекта при приемлемой пластичности.

Небольшое (до 15%) уменьшение прочностных параметров и сохранение того же уровня пластичности с увеличением скорости экструзии V_e в 5 раз позволяет считать указанные значения V_e рациональными при выборе технологических параметров процесса. Повышению его производительности содействует и возможность обработки в случае ПВЭ длинномерных заготовок в полунепрерывном режиме.

3. Комбинированная твердофазная экструзия

Известно, что комбинация различных методов твердофазной ориентации, например ТФЭ и ориентационной вытяжки [24], способствует формированию у полимеров повышенного уровня свойств, часто недостижимого при одностадийном процессе. В работах [9,12,17,25] рассмотрены возможности комбинированных схем ТФЭ, включающих ЭФ и РКМУЭ в различной последовательности. Объектом исследований служил ПА-6, использовался маршрут С.

В табл. 4 выборочно представлена часть результатов, опубликованных ранее [9,12,17,25], которые позволяют легко проследить влияние разных схем ТФЭ на комплекс свойств кристаллизующегося полимера. Видно, что наиболее эффективной является обработка по схеме ЭФ–РКМУЭ, когда достигаются наибольшие значения жесткости, твердости и прочности при высоких значениях деформации разрушения. При этом реализуется состояние с минимальной анизотропией H и низкой величиной водопоглощения.

Таблица 4

Влияние ТФЭ на свойства ПА-6

Обработка	$\Delta\Gamma$	$\varepsilon_{\text{ECMAE}}$	ε_{ED}	ρ , g/cm ³	H^\perp	H^\parallel	ΔH	W , %	E	σ_t	ε_b , %
					MPa				MPa		
Исходное состояние	–	–	–	1.35	80	82	0.02	8.5	900	69	148
ЭФ	–	–	0.7	1.139	82	128	0.36	7.1	1095	111	75
	–	–	1.4	1.139	92	190	0.52	7.0	1355	118	51
РКМУЭ	0.83	2.1	–	1.143	147	170	0.16	3.8	1370	110	120
	0.83	6.7	–	1.144	155	184	0.14	3.6	1468	130	125
ЭФ–РКМУЭ	0.54	4.0	0.7	1.143	150	178	0.16	3.8	1412	120	132
	0.83	2.1	1.4	1.143	206	240	0.14	3,9	2006	160	130
РКМУЭ–ЭФ	0.54	4.0	0.7	1.142	92	166	0.45	4.1	1370	115	128

Примечание. Здесь ε_{ED} , $\varepsilon_{ЕСМАЕ}$ – соответственно накопленные деформации при традиционной ТФЭ и в случае РКМУЭ, W – водопоглощение

Приведенные в табл. 4 данные ярко демонстрируют преимущества как одностадийного процесса РКМУЭ, так и комбинированной деформации, включающей РКМУЭ, по сравнению с ЭФ. Прежде всего это относится к сохранению высокого уровня пластичности, близкого к пластичности исходного материала. Результаты, полученные при изучении влияния маршрутов РКМУЭ, показывают, что использование маршрутов В + С и, тем более, D + С в комбинации с ЭФ позволяет достичь более значительных изменений в физических и механических характеристиках аморфно-кристаллических полимеров.

Заключение

Использование различных схем ТФЭ, основанных на деформации простым сдвигом, позволяет реализовать у кристаллизующихся полимеров структурные состояния, обуславливающие комплекс свойств, отличный от наблюдаемого при традиционных способах обработки давлением:

– РКМУЭ, формируя биаксиальную фибриллярную структуру, обеспечивает уникальное сочетание механических характеристик (высокие пластичность и прочность при низкой анизотропии последней) и биаксиальный инвариантный эффект;

– ВЭ позволяет создать состояние с резко выраженным градиентом свойств по сечению прутковой заготовки, величина которого определяется температурой экструзии и накопленной деформацией;

– ПВЭ по сравнению с процессом ВЭ приводит к однородному повышению прочности по поперечному сечению полимерной заготовки, снижает энергоемкость и повышает производительность процесса за счет увеличения его скорости и уменьшения числа циклов экструзии, а также создает возможность получения длинномерных заготовок;

– комбинация ЭФ с РКМУЭ увеличивает ресурс достигаемых свойств по сравнению с одностадийными процессами ТФЭ.

1. В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
2. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
3. V. Beloshenko, V. Spuskanyuk, Intern. J. Mater. Chem. **2**, 145 (2012).
4. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
5. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Пласт. массы № 6, 46 (2008).
6. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Высокомолек. соед. **A51**, 1473 (2009).
7. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, Докл. РАН **426**, 56 (2009).
8. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
9. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, V.A. Glasunova, T.E. Konstantinova, Polym. Eng. Sci. **52**, 1815 (2012).
10. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, J. Appl. Polym. Sci. **126**, 837 (2012).
11. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, G.V. Dudarenko, J. Appl. Polym. Sci. **127**, 1377 (2013).
12. V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **51**, 1092 (2011).
13. V.A. Beloshenko, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak, Polym. Eng. Sci. **54**, 531 (2013).
14. В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк, Фіз.-хім. механіка матеріалів № 1, 99 (2013).
15. В.А. Белошенко, Ю.В. Возняк, В.М. Михальчук, Высокомолек. соед. А, DOI: 10.7868/S230811201403002X.
16. В.А. Белошенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко, Докл. РАН **449**, 666 (2013).
17. В.О. Білошенко, Ю.В. Возняк, А.В. Возняк, О.П. Борзенко, Хімічна промисловість України № 3, 62 (2011).
18. E. Suljovrujic, Eur. Polym. J. **50**, 2068 (2009).
19. Пат. 47520 Україна, В.О. Білошенко, Я.Ю. Бейгельзімер, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, А.С. Синков, Опубл. 10.02.2010.
20. А.П. Борзенко, А.В. Возняк, Ю.В. Возняк, С.В. Прохоренко, ФТВД **18**, № 2, 137 (2008).
21. В.А. Белошенко, Пласт. массы № 7, 52 (2012).
22. О.В. Прокофьева, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо, ФТВД **23**, № 1, 116 (2013).
23. Пат. 73964 Україна, В.О. Білошенко, Я.Ю. Бейгельзімер, Ю.В. Возняк, Д.В. Прилепо, Опубл. 10.10.2012.
24. R. Endo, K. Jounai, H. Uehara, T. Kanamoto, R.S. Porter, J. Polym. Sci. **B36**, 2551 (1998).
25. V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak, A.V. Voznyak, High Pres. Res. **31**, 153 (2011).

V.A. Beloshenko, Yu.V. Voznyak

SOLID-PHASE EXTRUSION OF POLYMERS BY APPLYING SIMPLE SHEAR DEFORMATION

Abilities of new methods of solid-phase extrusion of polymers (SPE) are examined, being based on the use of deformation schemes involving simple shear, namely, equal-channel multiple-angular extrusion (ECMAE), twist extrusion (TE), plane twist extrusion (PTE) and combined extrusion (extrusion through a conic die (DE) and ECMAE). The schemes of realization of these methods, data about the structure evolution and physical and mechanical properties of semicrystalline polymers are reported.

Keywords: severe plastic deformation, equal channel multi-angle extrusion, twist extrusion, combined extrusion, physical and mechanical properties, crystallizing polymers

Fig. 1. Schemes of ECMAE (*a*), TE (*б*), PTE (*в*)

Fig. 2. Stress-strain dependences at tensile tests for HDPE (*1, 3*) and PA-6 (*2, 4*): *1, 2* – the original samples; *3, 4* – after ECMAE

Fig. 3. Cross-section distribution of microhardness (along diagonal *l*) in PA-6 samples at varied conditions of TE: *a* – $T_e = 373$ (*1*), 423 (*2*), 448 (*3*), 483 K (*4*); $\bar{\sigma} - \varepsilon = 1.73$ (*1*), 3.46 (*2*), 5.19 (*3*), 6.92 (*4*)

Fig. 4. Cross-section distribution of PA-6 exposed to PTE

PACS: 81.40.Ef, 81.40.-z, 81.40.Vw

В.З. Спусканюк

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ И МЕТОДОВ ГИДРОЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2013 года

В результате комплексных фундаментальных и прикладных исследований процессов гидроэкструзии выявлены новые возможности создания металлических наноматериалов с уникальными физическими и механическими свойствами. Представлены результаты исследований новых процессов интенсивной пластической деформации (ИПД) – равноканальной угловой гидроэкструзии (РКУГ), равноканальной многоугловой экструзии и гидроэкструзии (РКМУЭ, РКМУГ). Рассмотрены эффекты в формировании структур и свойств меди, медных и алюминиевых сплавов, титана. Кратко описаны технологические приемы и устройства, обеспечивающие высокоэффективное производство объемных заготовок, в частности многометровой длины, из субмикро- и нанокристаллических материалов.

Ключевые слова: гидроэкструзия, метод, устройство, интенсивная пластическая деформация, субмикрокристаллические и нанокристаллические материалы

У результаті комплексних фундаментальних і прикладних досліджень процесів гідроекструзії виявлено нові можливості створення металевих наноматеріалів з унікальними фізичними та механічними властивостями. Наведено результати досліджень нових процесів інтенсивної пластичної деформації (ІПД) – рівноканальної кутової гідроекструзії (РККУГ), рівноканальної багатокуткової екструзії та гідроекструзії (РКБКУЕ, РКБКУГ). Розглянуто ефекти у формуванні структур і властивостей міді, мідних та алюмінієвих сплавів, титана. Коротко описано технологічні заходи та пристрої, які забезпечують високоефективне виробництво об'ємних заготовок, зокрема багатометрової довжини, з субмікро- та нанокристалічних матеріалів.

Ключові слова: гідроекструзія, метод, пристрій, інтенсивна пластична деформація, субмікрокристалічні та нанокристалічні матеріали

Введение

Развитие физики высоких давлений, физики прочности и пластичности твердых тел, теории и перспективных методов гидроэкструзии являлось одним из основных направлений научной деятельности Донецкого физико-

технического института (ДонФТИ) под руководством академика АН УССР А.А. Галкина. Можно вспомнить выполненные с непосредственным участием А.А. Галкина работы, посвященные разработке дислокационной теории гидроэкструзии, изучению поведения дислокаций в гидростатически сжатых кристаллах, переходу твердых тел из хрупкого в пластичное состояние, созданию технологий получения с использованием гидроэкструзии сверхпроводящего многожильного (в десятки миллионов жил) провода, производства металлорежущих и штамповых инструментов повышенного качества. Работы А.А. Галкина с соавторами, вошедшие в цикл «Разработка и исследование сверхпроводников с высокими критическими параметрами», в 1982 г. удостоены Государственной премии УССР.

В 80–90-е гг. теоретические и экспериментальные исследования процессов гидроэкструзии успешно развивались в подразделениях, руководимых чл.-кор. АН УССР, д.т.н. Б.И. Бересневым, д.т.н. В.П. Буряком, д.т.н. А.П. Гетманским, д.ф.-м.н. В.И. Зайцевым, д.т.н. В.З. Спусканюком, д.т.н. Ю.Ф. Черным. Создан ряд моделей процесса гидроэкструзии, получены приближенные аналитические решения задач о динамике процесса, определении границ очага пластической деформации, распределении скоростей течения, параметров напряженно-деформированного состояния металла в конической матрице конечных размеров. Созданы научные основы нестационарной холодной гидроэкструзии, разработаны эффективные методы гидроэкструзии с противодавлением, при повышенных и низких температурах, оригинальные прессы и устройства. Установлены закономерности изменения структуры и свойств широкого круга металлов, сплавов и композиционных материалов в результате больших пластических деформаций под высоким давлением, наследственного влияния деформации на структурные и фазовые превращения при термическом воздействии [1]. На основе результатов исследований созданы и внедрены на десятках машиностроительных заводов установки для гидроэкструзии заготовок, в том числе автоматизированные, и основанные на методах гидроэкструзии принципиально новые ресурсосберегающие технологические процессы изготовления высококачественной продукции. За создание оборудования и разработку способов производства методами гидроэкструзии высококачественных изделий к.т.н. В.С. Ковико и д.т.н. В.З. Спусканюк с соавторами удостоены в 1985 г. Премии СМ СССР.

Интеллектуальный потенциал и имеющаяся база экспериментального оборудования позволили ученым ДонФТИ успешно включиться в развитие нового в мировой науке направления исследований методов получения, структуры и свойств наноматериалов. Это направление сформировалось в последние десятилетия на стыке физики твердого тела, физического материаловедения и обработки металлов давлением. Среди многообразных научных достижений здесь уместно отметить формирование нанокристаллического (НК) либо субмикрокристаллического (СМК) состояния металлов и сплавов в объемных образцах методами ИПД. Характерной особенностью процессов явля-

ется реализация интенсивных деформаций простым сдвигом, возможность накопления больших пластических деформаций в результате многократного деформирования заготовок с сохранением их исходных поперечных размеров. Процессы ИПД осуществляют в условиях высокого давления, которое обеспечивает повышение пластичности металлов и эффективности фрагментации кристаллов. В результате ИПД размеры зерен уменьшаются до субмикронных значений, формируется наноструктура с большими углами ориентировки границ зерен, вследствие чего достигается значительное повышение практически важных свойств деформированных металлов, в ряде случаев получают качественно новые свойства. Для ряда промышленных отраслей, таких как авиационная, космическая, электротехническая, электроника, производство медицинской техники, требуются материалы с высокими служебными свойствами, которые достигаются в СМК-состоянии металлов и сплавов. Потребность в таких материалах измеряется всего десятками и сотнями тонн, но их производство является высокорентабельным. Для получения таких полуфабрикатов и изделий из них с высоким уровнем физико-механических свойств в мировых научных центрах разработаны такие методы ИПД, как равноканальная угловая экструзия (РКУЭ), которую называют еще равноканальным угловым прессованием (РКУП), винтовая экструзия, всесторонняяковка, аккумулярующая прокатка и др.

В настоящей работе приведены результаты выполненных в ДонФТИ исследований и разработок методов получения НК- и СМК-материалов, основанных на использовании процессов экструзии и гидроэкструзии. Это метод РКУГ, который обеспечивает, как и РКУЭ, формирование наноструктур и уникальных свойств материалов, но имеет неоспоримые технологические преимущества перед РКУЭ в получении длинномерных прутков и обработке высокопрочных материалов. Это методы РКМУЭ и РКМУГ. Развитие перспективных методов РКУГ, РКМУГ и РКМУЭ, комбинированное их использование совместно с традиционными методами обработки металлов давлением открывают широкие возможности производства наноматериалов. В статье приведены также некоторые результаты применения пакетной гидроэкструзии для получения нановолоконных композитов.

Теория процессов и устройства для ИПД материалов

Процесс равноканальной угловой гидроэкструзии. При реализации разработанного нами метода РКУГ заготовка выдавливается из канала контейнера через угловую матрицу жидкостью, сжатой до высокого давления (рис. 1) [2,3]. Для обеспечения возможности многократного деформирования одной и той же заготовки диаметр канала угловой матрицы на выходе выполнен несколько большего размера, чем на входе (последний равен диаметру калибрующего пояса конической матрицы). Это позволяет повторно загружать в контейнер и осуществлять РКУГ заготовки без дополнительной операции по ее утолщению.

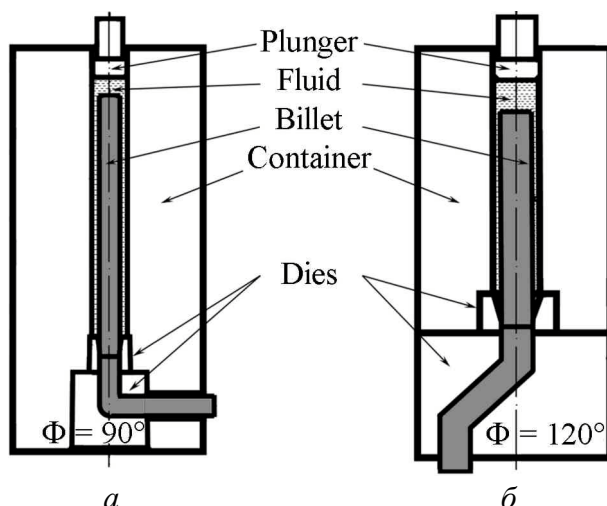


Рис. 1. Схемы устройств для угловой гидроэкструзии с одной (а) и двумя (б) зонами сдвига

Для снижения влияния контактного трения заготовки при РКУЭ рекомендуется [4] использовать устройства с подвижными стенками (заготовки имеют квадратное либо прямоугольное поперечное сечение). Однако такие устройства являются более сложными, причем в них хотя бы одна стенка должна оставаться неподвижной, т.е. устранить отрицательное влияние трения в контейнере не удастся. В связи с вышесказанным при РКУЭ относительная длина заготовок обычно не превышает шести диаметров, а необходимость удаления дефектных концов приводит к значительным отходам при многократной деформации заготовок.

Большая эффективность применения РКУГ по сравнению с РКУЭ связана в первую очередь с отсутствием трения заготовки о стенки контейнера, с возможностью обработки длинномерных заготовок и достигаемым при этом повышением производительности труда и коэффициента использования металла. Даже при использовании эффективных смазочных веществ (значениях фактора трения $m = 0.1-0.3$) вследствие влияния контактного трения давление РКУЭ больше, чем при РКУГ, в 1.8–2.4 раза для заготовок с относительной длиной $l/d = 8-10$ и в 3.5–5.0 раз – для $l/d = 15-20$. При РКУГ относительная длина части заготовки, контактирующей с входным каналом угловой матрицы, не превышает трех диаметров.

Разработан метод верхней оценки давлений РКУЭ и РКУГ заготовок через матрицу с закругленным внешним углом, учитывающий комплексное влияние геометрии матрицы, упрочнения материала и условий трения. Установлено, что при РКУГ работа сил контактного трения равна работе пластической деформации материала при величине фактора трения $m = 0.2-0.3$ и в 3 раза больше ее при $m = 0.55-0.65$. На базе учета комплексного влияния фактора трения, угла пересечения каналов матрицы и упрочнения материала получена минимальная верхняя оценка давлений РКУГ заготовок через матрицу без закругления внешнего угла [5,6].

Несмотря на сокращение относительной площади контакта заготовки с инструментом, при РКУГ также целесообразно использовать эффективные смазочные вещества. Известно, что при определенных условиях прямой

гидроэкструзии возможно обеспечение экранирования заготовки в конической матрице. Нами впервые показана возможность экранирования заготовки в угловой матрице при РКУГ. При высокой вязкости смазочного слоя и вследствие положительного влияния жидкости высокого давления в установившейся стадии РКУГ предотвращалось контактирование заготовки с инструментом.

Впервые установлены основные положения механизма влияния угла пересечения каналов матрицы и фактора трения на распределение скоростей деформаций заготовок при РКУЭ и РКУГ через матрицу без закругления внешнего угла [7]. Показано, что в случае обработки идеально пластического материала максимальные значения скорости деформации $\dot{\epsilon}$ на оси прутка соответствуют стадии заполнения зазора между заготовкой и инструментом у внешнего угла, в частности при: $m = 0$ и $\Phi = 90^\circ$; $m = 0.6$ и $\Phi = 120^\circ$. При деформации упрочняемого материала максимальные значения $\dot{\epsilon}$ установлены накануне заполнения этого зазора, в частности при: $m = 0-0.2$ и $\Phi = 90^\circ$; $m = 0.5-0.6$ и $\Phi = 120^\circ$. Установлено, что максимальные значения скоростей деформаций идеально пластического материала в 1.5–2.5 раза больше, чем упрочняемого материала. Показано также, что скорость деформации упрочняемого материала на входном участке зоны пластической деформации меньше до двух раз, чем на выходном.

Получены выражения для определения значений скоростей деформаций при различных условиях РКУГ, необходимые для оценки напряжения сдвига материала и технологической пластичности заготовок. Для оценки среднего по очагу сдвига значения скорости деформации получено выражение

$$\dot{\epsilon} = \frac{2V_0 \operatorname{ctg} \frac{\Phi}{2}}{D\sqrt{3} \operatorname{tg} \frac{\Psi}{2}}, \quad (1)$$

где V_0 – скорость прессования; Ψ – угол деформационной зоны, $\Psi = \pi - \Phi - \arccos \frac{\tau}{k}$, τ – напряжение контактного трения.

Средняя скорость деформации представительного объема материала на некотором расстоянии r от вершины внутреннего угла матрицы определяется в виде

$$\dot{\epsilon} = \frac{\epsilon V_0 \cos^2 \varphi}{r\psi + 0.2\delta}, \quad (2)$$

здесь ϵ – интенсивность деформации, φ – угол между границей зоны сдвига и горизонтальной линией, δ – ширина канала.

Исследованы закономерности изменения давления в процессе РКУГ заготовок без пресс-остатка и по способу «заготовка за заготовкой», изучено влияние относительного объема жидкости, относительного зазора между заготовкой и стенкой контейнера и скорости истечения заготовки

на характер колебания давления РКУГ [8]. Показано, что для обеспечения стабильного протекания процесса необходимо ограничение относительного объема жидкости и увеличение скорости деформирования. Выявленные эффекты РКУГ аналогичны закономерностям прямой гидроэкструзии.

Для практического использования метода РКУГ создан ряд устройств, позволяющих с приемлемой производительностью реализовать процесс ИПД заготовок диаметром от 13 до 35 mm, в том числе с противодавлением [9]. Разработано устройство для РКУГ заготовок длиной в несколько метров (рис. 2) с использованием известного принципа устройств Т-образного типа, в которых жидкость, сжатая в вертикальном канале, перетекает в горизонтальный канал и выдавливает заготовку [10].

Разработан ряд устройств для полунепрерывной гидромеханической экструзии прутков неограниченной длины. Один из вариантов такого устройства представлен на рис. 3.

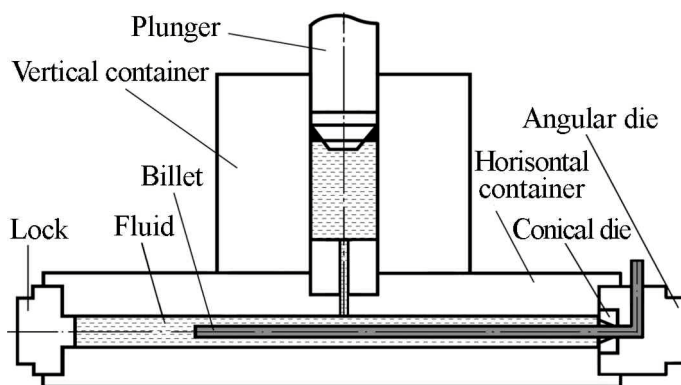


Рис. 2. Схема устройства для РКУГ с вертикальным и горизонтальными контейнерами

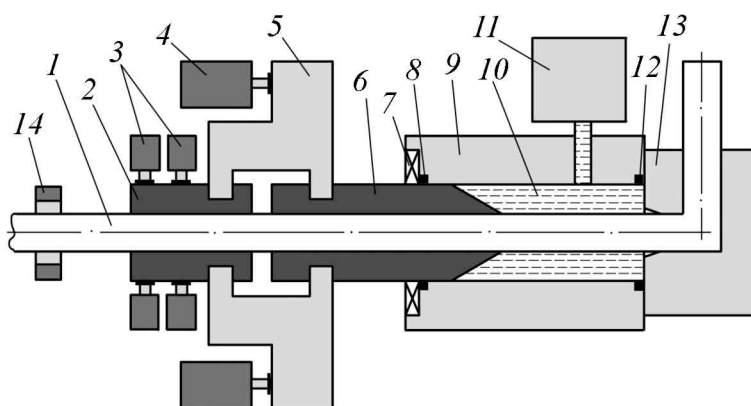


Рис. 3. Устройство для гидромеханической угловой экструзии прутков неограниченной длины: 1 – пруток, 2 – внешний зажимный патрон, 3 и 4 – автоматические гидравлические цилиндры, 5 – обойма, 6 – внутренний зажимный патрон, 7 – гайка, 8 и 12 – уплотнения, 9 – контейнер высокого давления, 10 – жидкость высокого давления, 11 – устройство для создания давления, 13 – угловая матрица, 14 – устройство для начальной загрузки прутка

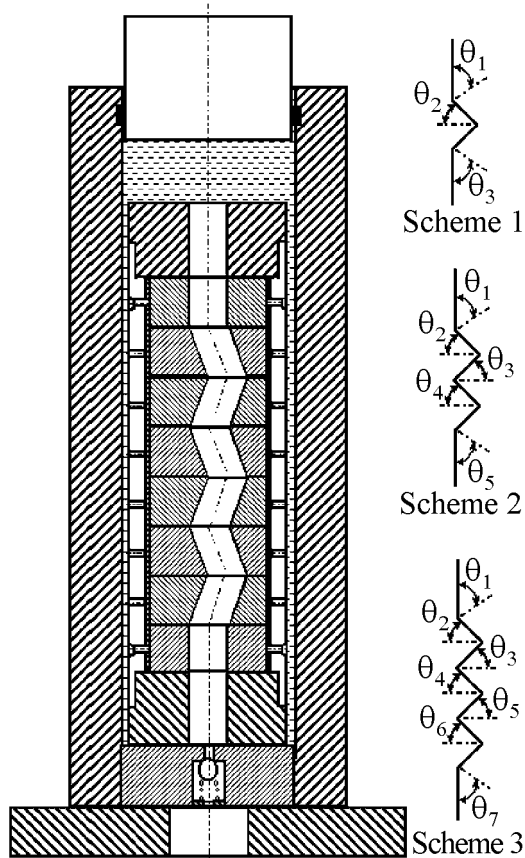


Рис. 4. Схема устройства для реализации РКМУГ

Процесс равноканальной многоугольной гидроэкструзии. Недостаток метода РКМУЭ, связанный с большими потерями на преодоление трения, эффективно устраняется при реализации процесса в режиме гидроэкструзии. Разработаны схемы РКМУГ и устройства для их реализации [11,12].

В [13,14] показано, что при РКУЭ для формирования однородной микроструктуры с большими углами разориентировки границ зерен требуется реализация ИПД, и поэтому необходимо, чтобы угол матрицы был равен или близок к $\Phi = 90^\circ$. В связи с этим считается, что при конструировании любой многоугольной матрицы необходимо обеспечить, чтобы каждая отдельная зона сдвига была связана с углом, близким к $\Phi = 90^\circ$. В разработанных нами устройствах для РКМУЭ и РКМУГ (рис. 4) наряду с углом $\Phi = 90^\circ$ используются углы $\Phi = 110\text{--}160^\circ$, бла-

годаря чему существенно расширяются технологические возможности методов. Применение таких устройств обеспечивает широкие возможности варьирования интенсивностей деформаций сдвига в отдельных очагах деформации, повышения или уменьшения их в каждом очередном очаге по ходу движения заготовки в канале, достижения большой накопленной степени деформации заготовки за проход по каналу при относительно малых интенсивностях деформаций в отдельных очагах. Обработка заготовок упрощается, когда входной и выходной участки канала расположены вертикально, лучше – соосно. При этом возможно использование известных устройств для загрузки заготовок в контейнер, заливки рабочей жидкости и создания противодействия на выходе из канала. Достаточно просто, путем увеличения количества деформирующих втулок в устройстве, можно продолжить канал с увеличением числа зон сдвиговой деформации, а их пространственное положение можно изменить, поворачивая втулки относительно вертикальной оси.

Давление РКМУГ (без противодействия) оценивается [3,12] в виде

$$P = 2 \sum_{i=1}^n K_{iz} \operatorname{ctg} \frac{\Phi_i}{2} + \frac{\Pi}{F} \sum_{i=0}^n K_i m_i l_i, \quad (3)$$

где K_i – напряжение пластического сдвига металла после деформации в i -й зоне сдвига; m_i и l_i – соответственно фактор трения и длина участка канала после i -й зоны сдвига; Π – периметр поперечного сечения канала; F – площадь поперечного сечения канала. Величина K_{iz} принимается равной средне-геометрическому значению напряжений сдвига металла до и после деформации в этой зоне, т.е.

$$K_{iz} = \sqrt{(K_{i-1}) K_i} . \quad (4)$$

Считая форму поперечного сечения канала между зонами сдвига круглой с диаметром D и принимая для упрощения, что фактор трения на всех участках одинаковый, получим

$$P = 2 \sum_{i=1}^n K_{iz} \operatorname{ctg} \frac{\Phi_i}{2} + \frac{4m}{D} \sum_{i=0}^n K_i l_i . \quad (5)$$

Проведены оценки фактора трения путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений давления при РКМУЭ и РКМУГ. Результаты исследования свидетельствуют об эффективности использования жидкости высокого давления для реализации РКМУГ, особенно в случае деформации относительно коротких заготовок. В результате применения сжатой жидкости повышается эффективность смазочного слоя в сравнении с условиями при механической экструзии, потери на трение зависят от длины заготовки, а относительная длина канала не оказывает существенного влияния на давление экструзии. Уровень давления задается числом зон сдвига, в которых заготовка деформируется одновременно, интенсивностью деформаций сдвига и относительной длиной заготовки, определяющей размеры контактной поверхности. С увеличением относительной длины заготовки наблюдается некоторое повышение расчетного значения фактора трения (при одинаковом числе зон сдвиговой деформации), что объясняется ухудшением условий для проникновения жидкости в зазор между заготовкой и инструментом. Тем не менее установленные значения фактора трения при РКМУГ существенно меньше уровня, который соответствует по той же расчетной методике давлению РКМУЭ [12].

Целесообразность применения устройств для РКМУГ может быть обусловлена повышением производительности обработки, необходимостью снижения разовых интенсивностей деформаций высокопрочных либо мало-пластичных материалов, возможностью обеспечения строго регламентированного чередования величин интенсивностей и направлений сдвига для направленного формирования структуры материала.

Эффекты ИПД заготовок металлов и сплавов

Установлено, что ИПД заготовок методами угловой гидроэкструзии (РКУГ либо РКМУГ) обеспечивает эффективную трансформацию структуры и свойств металлов и сплавов. В качестве примера приведены результаты

обработки методом РКУГ образцов меди М1 с размерами зерен в исходном состоянии 6–40 μm (средний размер 16 μm) [3]. После трех проходов заготовки через S-образную матрицу (см. рис. 1) размеры зерен не превышали 1 μm , а размеры большинства равнялись 200–600 nm, причем более крупные из них были также фрагментированы со средним размером фрагментов порядка 100–200 nm (рис. 5).

На рис. 6 приведены результаты испытания на сжатие медных образцов, предварительно деформированных методом РКУГ. Как и в случае предварительной деформации заготовок методом РКУЭ, увеличение степени накопленной деформации свыше $\varepsilon = 2.3$ практически не влияет на уровень предела текучести меди. Твердость меди после 6 проходов через матрицу с $\Phi = 90^\circ$ ($\varepsilon = 6.8$) повысилась до 1340 МПа.

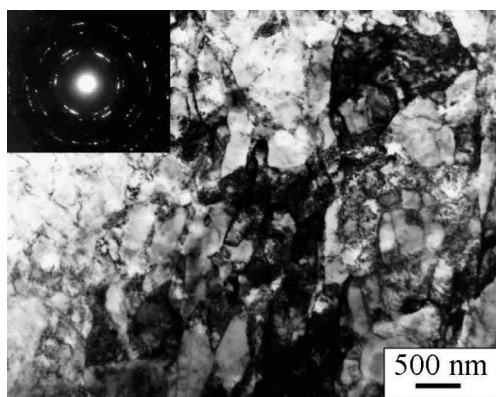


Рис. 5. Микроструктура меди после трех операций РКУГ в S-образной матрице

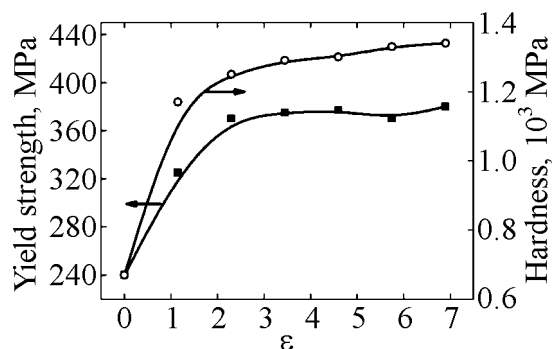


Рис. 6. Влияние РКУГ на свойства меди М1

Полученные на образцах меди, алюминия и их сплавов результаты свидетельствуют, что с точки зрения достигаемых эффектов структурной модификации и повышения комплекса свойств обрабатываемых материалов метод РКУГ ни в чем не уступает методу РКУЭ [3,15].

Особенно эффективные результаты достигнуты при комбинированном использовании методов РКУГ и прямой гидроэкструзии (ПГ). Так, в результате РКУГ и ПГ образцов сплава Al–0.6Sc–0.6Ta зерно измельчилось до 200–400 nm (наблюдались фрагменты 20–50 nm), получен аномально сверхпересыщенный твердый раствор Sc и Ta в Al. Обработка сплава АД31, включающая предварительную закалку, старение и комбинированную деформационную обработку методами ПГ и РКУГ, обеспечила формирование более однородной структуры с размерами зерен до 200–500 nm и повышение прочности на 35–40%.

Предложен принципиально новый подход к комбинированному использованию методов ПГ и РКУГ: впервые продемонстрировано, что многократное поочередное их применение в технологической цепочке обработки меди в дробном режиме при оптимальных степенях деформации результирова-

лось в формировании уникального комплекса физических и механических свойств [15,16]. В проволоке диаметром 0.5 mm из бескислородной меди Cu-OF были достигнуты высокий предел прочности $\sigma_b = 576$ МПа, относительное удлинение $\delta = 1.9\%$ и электрическая проводимость на уровне 96.7% IACS. В проволоке из Cu-FRTP достигнуты $\sigma_b = 686$ МПа, $\delta = 2.0\%$ и электрическая проводимость на уровне 86.4% IACS. Такой комплекс прочности и электрической проводимости является рекордным для меди и медных сплавов (рис. 7).

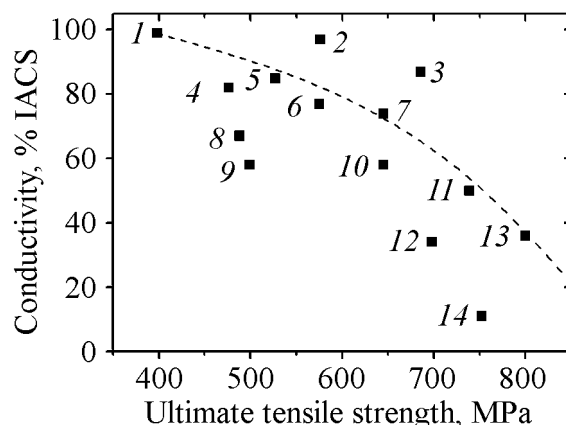


Рис. 7. Физические и механические свойства меди и медных сплавов после холодной деформации: 1, 2 – Cu-OF; 3 – Cu-FRTP; 4 – Cu-0.1Mg; 5 – Cu-0.28Co; 6 – Cu-0.3Cr-0.15Ti; 7 – Cu-0.3Cr-0.25Sn-0.2Zn; 8 – Cu-2.4Fe-0.12Zn; 9 – Cu-1.0Cr-0.25Sn-0.2Zn; 10 – Cu-2.0Ni-0.4Si-0.2Zn; 11 – Cu-0.8Co-1.5Fe-0.6Sn; 12 – Cu-1.5Ni-2.0Sn-0.5Zn-0.25Ti; 13 – Cu-3.2Ni-1.2Sn-0.7Si-0.3Zn; 14 – Cu-9.0Ni-2.0Sn

Предложенный метод комбинированной обработки эффективен благодаря альтернативным схемам деформации и периодическому созданию благоприятных условий для процессов релаксации и динамической рекристаллизации в материале. При ИПД простым сдвигом измельчение зерен и упрочнение материала достигают насыщения. Но при продолжающейся обработке заготовок метод ПГ обеспечивает более высокую степень упрочнения материала, а РКУГ – условия для релаксации напряжений, залечивания микротрещин и меньшего истощения ресурса пластичности.

Использование методов ПГ и РКУГ при обработке низколегированного дисперсионно-твердеющего медного сплава Cu-Cr-Zr позволило получить образцы с уровнем прочности $\sigma_b = 693$ МПа, превосходящим известные результаты, высокой термостойкостью и электропроводностью на уровне 82% IACS.

Определены условия получения методами ИПД высокого комплекса механических свойств титановой проволоки микронных размеров с НК-структурой. В проволоке диаметром 0.28 mm из титана BT1-0 обеспечиваются механические свойства в диапазоне от предела прочности $\sigma_b = 607$ МПа при относительном удлинении $\delta = 15\%$ до $\sigma_b = 1313$ МПа при $\delta = 3\%$.

В случае использования метода РКМУГ крайне важна (с точки зрения характера структурообразования) возможность обеспечить в процессе обработки материала желаемый маршрут деформирования путем подбора углов и расположения деформирующих шайб [11,12]. Изменение пространственного положения плоскости сдвига материала, как уже отмечалось, можно осуществить путем поворота на требуемый угол пары втулок, образующих соответствующую зону деформации. Это способствует эффективному дроблению структурных составляющих и изотропизации структуры металлических материалов.

Установлено, что методы РКМУЭ и РКМУГ с углами $\Phi = 110\text{--}160^\circ$ могут успешно использоваться для производства би- и полиметаллических заготовок с формированием субмикроструктуры во всех компонентах (при $\Phi = 90^\circ$ такие заготовки обрабатывать невозможно) [12]. Так, составные заготовки из сплава NbTi в медной оболочке продавливали через канал с тремя зонами сдвига и различными степенями накопленной за проход деформации ($\varepsilon = 0.62\text{--}1.27$). При меньших степенях деформации ($\varepsilon = 0.62\text{--}0.82$) за проход наблюдались сравнительно равномерная деформация элементов составной заготовки и умеренная (~ 800 МПа) величина давления деформирования. Экспериментально доказана возможность многократного деформирования по схеме «заготовка за заготовкой» без каких-либо промежуточных обработок между циклами. Реализовано соответственно 15 и 12 циклов продавливания. Равноосная СМК-структура формировалась после многократного деформирования как в центральном элементе, так и в трубчатой оболочке. При величине деформации за проход $\varepsilon = 1.27$ (в случае использования меньших углов Φ) наблюдалось неравномерное истечение компонент заготовки с опережением сердечника, давление экструзии превышало 1000 МПа.

Методом РКМУЭ обрабатывали заготовку, состоящую из пакета ($d \sim 12$ mm) проволочных элементов, заключенного в общую медную оболочку с наружным диаметром 15 mm. Каждый проволочный элемент представлял собой сердечник из сплава NbTi, покрытый слоем меди М0б. Составную заготовку продавливали через канал с тремя зонами сдвига при величине накопленной за проход деформации $\varepsilon < 1$. Предлагаемый способ и режимы обеспечивали многократное продавливание труднодеформируемого композита с формированием СМК-структуры во всех составных элементах.

Полученные результаты исследования имеют большое практическое значение. К примеру, включение РКМУЭ в технологическую цепочку изготовления сверхпроводящей проволоки из сплава NbTi в медной оболочке (горячее прессование биметалла + РКМУЭ + гидроэкструзия + волочение) обеспечило формирование высокооднородной нанокристаллической структуры с рассеянной текстурой и высокой плотностью границ зерен [17,18]. В результате достигается упрочнение материала и значительное (до двух раз) повышение плотности критического тока, причем плотность выше практически во всем исследованном диапазоне магнитных полей.

Уникальные возможности в производстве наноматериалов представляет процесс *пакетной гидроэкструзии*. Следует отметить не только возможности достижения уникальных результатов в формировании наноструктурного состояния и особого комплекса свойств таких материалов, но и технологичность метода. Установлено, например, что метод пакетной гидроэкструзии может быть успешно использован для получения ферромагнитных композитов с относительно регулярной структурой магнитной компоненты. Многократное применение пакетной гидроэкструзии и волочения позволило получить образцы композитов, в которых расчетный диаметр волокон армкожелеза варьировался в широких пределах, достигая области наноразмерных значений. Впервые получены образцы Cu–Fe-композитов с однодоменной структурой магнитной подсистемы и, как следствие, максимальной величиной коэрцитивной силы. Показано, что метод пакетной гидроэкструзии может быть использован для получения высокопрочных волокнистых магнитных микро- и нанокомпозитов, обладающих низким удельным электрическим сопротивлением и высокой коэрцитивной силой [19].

Заключение

В результате выполненных в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины комплексных фундаментальных и прикладных исследований процессов гидроэкструзии выявлены новые возможности получения металлических наноматериалов с уникальными физическими и механическими свойствами, разработаны научные основы новых технологий производства объемных заготовок таких материалов.

Эти технологии основаны на использовании вновь разработанных методов интенсивной пластической деформации – угловой гидроэкструзии, равноканальной многоугловой экструзии и многоугловой гидроэкструзии, развитии методов прямой гидроэкструзии, в частности пакетной гидроэкструзии, применении гидроэкструзии в комбинации с традиционными методами обработки металлов давлением.

Результатом теоретических разработок являются выявленные закономерности процессов, расчетные соотношения для определения их параметров, возможность установления рациональных условий реализации угловой экструзии и угловой гидроэкструзии заготовок на основе учета комплексного влияния основных факторов процессов (геометрических, условий трения, измельчения зерен, упрочнения материала и т.п.), возможность производства длинномерных прутков и проволоки из металлов, сплавов, би- и полиметаллических композитов с уникальным комплексом физических и механических свойств.

Разработанные новые устройства для угловой гидроэкструзии, равноканальной многоугловой экструзии обеспечивают высокоэффективное производство изделий из субмикро- и нанокристаллических материалов.

1. В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Теория и практика гидроэкструзии, Наукова думка, Киев (2007).
2. V.Z. Spuskanyuk, O.A. Davydenko, I.M. Kovalenko, in: Proc. of Intern. Conf. on «Modern Materials Science: Achievements and Problems», MMS-2005, Kiev, Ukraine (2005), p. 224.
3. V. Spuskanyuk, A. Spuskanyuk, V. Varyukhin, J. Mater. Proc. Tech. **203**, 305 (2008).
4. V.M. Segal, Mater. Sci. Eng. **A386**, 269 (2004).
5. В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, И.М. Коваленко, в сб.: Обработка материалов давлением, ДДМА, Краматорск (2009), № 1, с. 50.
6. В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, ФТВД **19**, № 4, 82 (2009).
7. В.З. Спусканюк, А.Н. Гангало, А.А. Давиденко, ФТВД **20**, № 4, 133 (2010).
8. V.Z. Spuskanyuk, O.A. Davydenko, O.N. Gangalo, High Pressure Research **32**, 544 (2012).
9. Пат. № UA 46169 МПК (2009) B21 C 37/00, B21 C 37/15/№ и 2006 06382, В.М. Варюхин, В.З. Спусканюк, О.М. Гангало, О.А. Давиденко, И.М. Коваленко, Заявл. 19.06.2009, Бюл. № 23 (2009).
10. V. Beloshenko, V. Spuskanyuk, Inter. J. Mater. Chem. **2**, 145 (2012).
11. В.Н. Варюхин, В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко, Э.А. Медведская, Л.Ф. Сенникова, А.В. Спусканюк, Е.А. Павловская, ФТВД **2**, № 4, 31 (2002).
12. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД **13**, № 3, 85 (2003).
13. K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Acta Mater. **46**, 1589 (1998).
14. K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. **A281**, 82 (2000).
15. V. Spuskanyuk, O. Davydenko, A. Berezina, O. Gangalo, L. Sennikova, M. Tikhonovsky, D. Spiridonov, J. Mater. Proc. Tech. **210**, 1709 (2010).
16. O. Davydenko, V. Spuskanyuk, V. Varyukhin, Mater. Sci. Forum **667–669**, 909 (2011).
17. V.A. Beloshenko, T.E. Konstantinova, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, V.V. Chishko, D. Gajda, A.J. Zaleski, V.P. Dyakonov, R. Puźniak, H. Szymczak, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **22**, 505 (2009).
18. В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чижко, В.З. Спусканюк, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, О.Н. Миронова, Д. Гайда, А. Залески, Р. Пужняк, Металлы № 5, 63 (2009).
19. А.Н. Черкасов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Б.А. Шевченко, ФММ **104**, 144 (2007).

V.Z. Spuskanyuk

NEW ACHIEVEMENTS OF DEVELOPMENT OF HYDROEXTRUSION THEORY AND METHODS

New possibilities of the creation of metal nanomaterials with unique physical and mechanical properties were discovered as results of integrated fundamental and applied studies of hydroextrusion. The results of the study of new severe plastic deformation

(SPD) processes, i.e. equal-channel angular hydroextrusion (ECAH), equal-channel multiple-angular extrusion and hydroextrusion (ECMAE, ECMAH) were presented. The effects in the course of formation of the structure and the properties of Cu and Cu alloys, Al alloys, Ti have been considered. Techniques and facilities for high-production of bulk materials with submicrocrystalline and nanocrystalline grain structure, in particular of multiple-meter long billets, are briefly described.

Keywords: hydroextrusion, method, facility, severe plastic deformation, submicrocrystalline and nanocrystalline materials

Fig. 1. Scheme of the ECAH facilities with (a) one and (b) two deformation zones

Fig. 2. Scheme of the ECAH facility with connected vertical and horizontal containers

Fig. 3. Facility of hydro mechanical angular extrusion of the rods of unlimited length: 1 – rod, 2 – outer gripping device, 3 and 4 – automatic hydraulic cylinders, 5 – iron ring, 6 – interior gripping device, 7 – screw, 8 and 12 – seals, 9 – high pressure container, 10 – high pressure fluid, 11 – pressing device, 13 – angular die, 14 – device of the initial rod charging

Fig. 4. Scheme of the ECMAH facility

Fig. 5. Microstructure of Cu after three ECAH passes through the S-type die

Fig. 6. Effect ECAH on the properties of commercial copper

Fig. 7. Physical and mechanical properties of Cu and Cu alloys after cold deformation: 1, 2 – Cu-OF; 3 – Cu-FRTP; 4 – Cu-0.1Mg; 5 – Cu-0.28Co; 6 – Cu-0.3Cr-0.15Ti; 7 – Cu-0.3Cr-0.25Sn-0.2Zn; 8 – Cu-2.4Fe-0.12Zn; 9 – Cu-1.0Cr-0.25Sn-0.2Zn; 10 – Cu-2.0Ni-0.4Si-0.2Zn; 11 – Cu-0.8Co-1.5Fe-0.6Sn; 12 – Cu-1.5Ni-2.0Sn-0.5Zn-0.25Ti; 13 – Cu-3.2Ni-1.2Sn-0.7Si-0.3Zn; 14 – Cu-9.0Ni-2.0Sn

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, 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. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

3. Формулы следует набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

4. Рисунки (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 стра-

ницы 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 (для граждан Украины) и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Мишаков, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

8. Подрисуночные подписи должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка (иллюстрации) желательно выносить в подрисуночную подпись.

9. 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 подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским реферативным журналом «Джерело».

Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

Индекс 74528

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

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

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

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

Подп. в печать 12.06.2014 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9.80. Уч.-изд. л. 10.60. Тираж 100 экз. Зак. № 74-06. Цена 20 грн.