

О форме и протяжённости тройных стыков границ зёрен в поликристаллах

Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопряд, Н.А. Сахарова, О.В. Шеховцов

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4*

Методом последовательного снятия слоёв определена протяжённость линий тройных стыков границ зёрен в поликристаллах алюминия с размером зерна $\bar{d} = 2.5$ мм, полученных различными способами – рекристаллизацией и кристаллизацией из расплава. Показано, что для образцов, полученных рекристаллизацией, в зависимости от протяжённости тройные стыки бывают только сквозные и полусквозные. В то время как для образцов, полученных кристаллизацией, обнаруживаются стыки, которые не выходят на поверхность. Экспериментально обнаружено, что максимальная относительная локальная деформация характерна для сквозных тройных стыков.

Методом послідовного зняття слоїв визначена протяжність ліній потрійних стиків між зерен у полікристалах алюмінію з розміром зерна $\bar{d} = 2.5$ мм, одержаних різними способами – рекристалізацією та кристалізацією з розплаву. Показано, що для зразків, які одержані рекристалізацією, у залежності від протяжності потрійні стики бувають тільки наскрізні та напівнаскрізні. У той час, як для зразків, одержаних кристалізацією, виявляються стики, які не виходять на поверхню. Експериментально виявлено, що максимальна відносна локальна деформація притаманна для областей, які вміщують наскрізні потрійні стики.

PACS: 61.72. Mm, 62.20. Fe, 81.40. Lm

Пластическая деформация поликристаллических материалов в значительной степени определяется наличием границ зёрен, которые при одних условиях деформирования могут играть роль препятствий для движущихся дислокаций, в других – являться источниками решёточных дислокаций. Наличие границ зёрен (ГЗ) приводит к локализации пластической деформации в образцах. Необходимость совместного деформирования различным образом ориентированных зёрен приводит к возникновению в области границ раздела концентраторов напряжений. Экспериментальные и теоретические исследования последних лет [1] свидетельствуют о том, что областью максимальных внутренних напряжений являются тройные стыки границ зёрен (ТС). Роль ТС при пластической деформации оказывается достаточно многообразной [2– 4] и зависит от типа границ зёрен составляющих ТС. Так, в поликристаллах алюминия с границами зёрен общего типа в области ТС образуются полосы переориентации [2]. В медных поликристаллах, где из-за низкого значения энергии дефекта упаковки

практически все границы специального типа, в области ТС уже на ранних стадиях пластической деформации хорошо развиты ротационные эффекты [5]. И в первом, и во втором случае результаты получены на двумерных поликристаллах (со сквозными границами зёрен), где из-за отсутствия стеснённости ТС в направлении, перпендикулярном поверхности образца, указанные эффекты могут быть выражены наиболее ярко. Как правило, двумерные поликристаллы можно получить либо изменением толщины трехмерного поликристалла (например, химическим травлением) до величины $h < \bar{d}$, где $\bar{d}$ – средний размер зерна, либо путем рекристаллизационного отжига. В области ТС при любых условиях деформирования относительная локальная деформация ($\epsilon_{\text{лок}}$) практически всегда превышает относительную деформацию всего образца [3]. Величина $\epsilon_{\text{лок}}$ для различных ТС может существенно отличаться не только в зависимости от ориентации стыка к растягивающему напряжению, но и, по видимому, от формы и протяженности ТС. Ниже

приведенные экспериментальные результаты показывают, что соблюдение вышеуказанного соотношения между размером зерна и толщиной образца не всегда обеспечивает наличие только сквозных границ зёрен, а, следовательно, и сквозных тройных стыков.

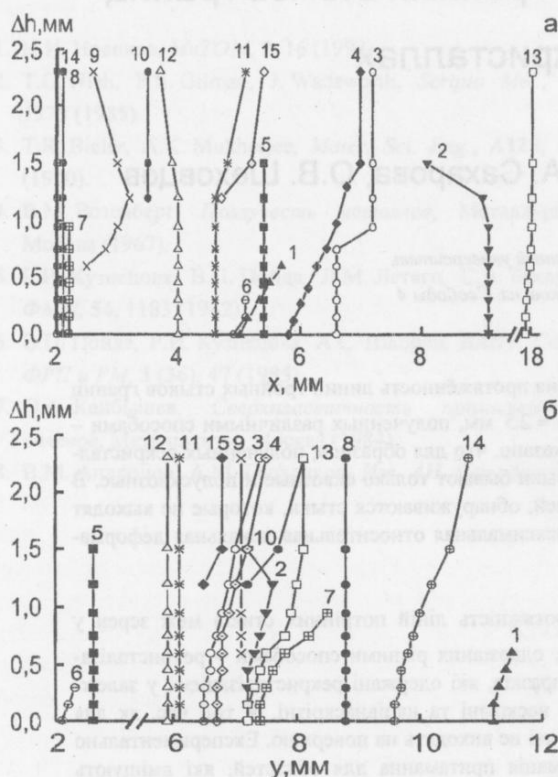


Рис. 1. (а, б). Зависимость координат тройных стыков (x, y) от толщины снятого слоя (Δh). Поликристалл алюминия ($\bar{d} = 2.5$ мм), получен рекристаллизацией.

В качестве объекта исследования были использованы два типа поликристаллов алюминия (чистота 99.996%). Образцы первого типа были получены рекристаллизацией. Режим термомеханической обработки для получения необходимого размера зерна $\bar{d} = 2.5$ мм заключался в предварительном отжиге при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение трёх часов, деформации растяжением ($\epsilon = 6\%$) и рекристаллизационном отжиге при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение пяти часов. Второй тип образцов получался плавлением алюминия в графитовой изложнице и последующим медленным охлаждением расплава ($V = 50$ град/час). Все исследованные образцы имели размеры $18 \times 12 \times 2.5$ мм. Зёрненная структура в образцах выявлялась методом химического травления (состав травителя: 30 мл HCl , 20 мл HNO_3 , 5 мл HF , 30 мл H_2O). После травления обе поверхности образца фотографировались, определялись координаты всех ТС и с одной стороны снимался

слой образца толщиной 0.1 мм. После такой обработки образец повторно травился, фотографировалась его поверхность и определялись координаты всех ТС. Такая процедура повторялась до толщины образца $h \approx 0.5$ мм. При такой толщине образца легко идентифицировать одни и те же ТС на обеих поверхностях образца.

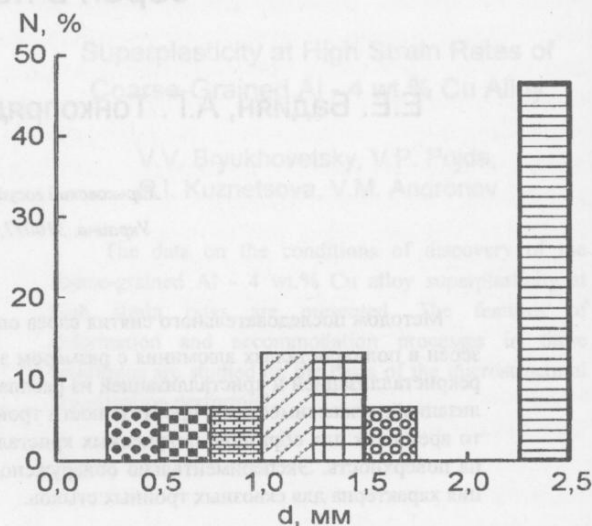


Рис. 2. Распределение ТС в зависимости от их протяжённости (для образца алюминия, приведенного на рис.1).

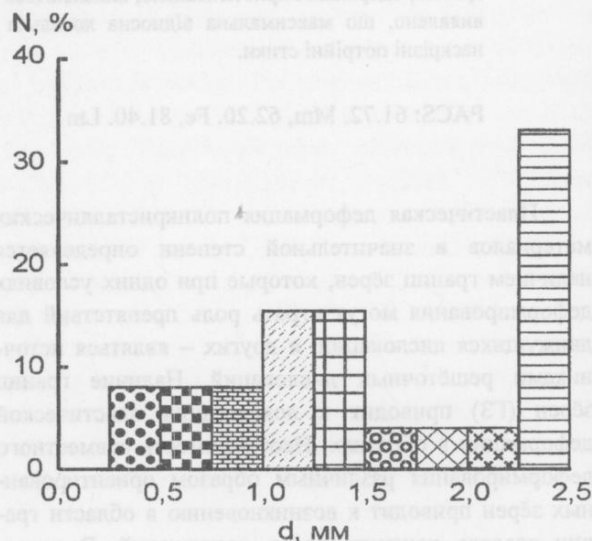


Рис. 3. Распределение ТС в зависимости от их протяжённости. Образец алюминия ($\bar{d} = 2.5$ мм), получен кристаллизацией.

Основные результаты исследования приведены на рис. 1 – 5. На рис.1 приведены результаты послойного утонения образца (зависимости $x = x(\Delta h)$ и $y = y(\Delta h)$, где x и y – координаты ТС на поверхности образца после снятия слоя, Δh – толщина снятого

слоя). Из графика, показанного на рис.1 (а, б), видно, что по своей протяжённости ТС могут быть сквозными (их число составляет около 50%) или полусквозными (т.е. линия ТС пересекает только одну поверхность образца). Распределение ТС по протяжённости в образце представлено на рис.2. Обращает на себя внимание тот факт, что только $\approx 13\%$ ТС расположены перпендикулярно поверхности шлифа (образца). По результатам, приведенным на рис. 1, можно оценить максимальную толщину образца, которая соответствует условиям наличия в образце только сквозных тройных стыков. Эта толщина составляет ≈ 0.5 мм. Таким образом, при среднем размере зерна 2.5 мм для получения "паркетной" структуры толщина образца должна быть меньше $\bar{d}$ почти в пять раз.

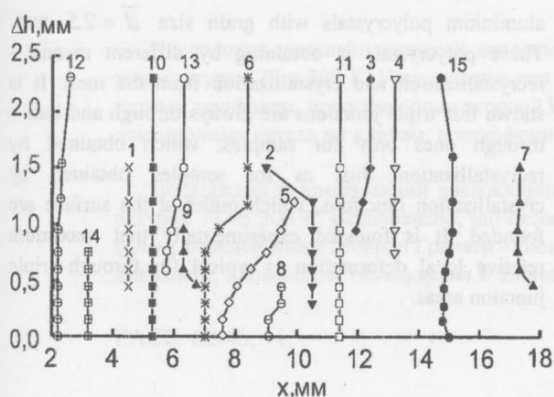


Рис.4. Зависимость координаты (x) от толщины снятого слоя (Δh) для образца алюминия (см. рис.3).

Для образцов, полученных кристаллизацией из расплава и имеющих такой же средний размер зерна ($\bar{d} = 2.5$ мм), характерно несколько другое распределение ТС по протяжённости (рис.3). Кроме сквозных и полусквозных ТС в образце обнаруживаются несквозные ТС (рис.4). Их число достаточно велико и составляет $\approx 30\%$. Такие тройные стыки не обнаруживаются ни на одной поверхности образца до его утонения. Диаграмма, характеризующая относительную долю ТС различной протяжённости в образцах, полу-

ченных рекристаллизацией и кристаллизацией, представлена на рис.5.

Экспериментально показано, что ТС является важнейшим элементом структуры поликристалла, в значительной степени определяющем развитие пластической деформации [2 – 5]. По - видимому, вклад тройных стыков в пластическую деформацию поликристалла в целом должен зависеть не только от формы, но и в большей степени от протяжённости ТС, поскольку минимальная "стесненность" должна быть у сквозных ТС, а максимальная – у ТС, не пересекающих свободную поверхность образца. С целью проверки этого предположения была определена относительная локальная деформация ($\epsilon_{\text{лок}}$) в области всех ТС. Для исследования был выбран поликристаллический образец алюминия с размером зерна $\bar{d} = 3$ мм. Размеры рабочей части составляли $50 \times 12 \times 2.5$ мм. После растяжения образца производилось снятие слоев ($\Delta h = 0.1$ мм) и определение координат ТС. На поверхности образца с одной стороны было выявлено 38 ТС, на противоположной – 34. В области всех ТС с помощью алмазного индентора микротвердомера ПМТ-3 были без нагрузки нанесены перпендикулярно оси растяжения риски, расстояние между которыми составляло 1 мм.

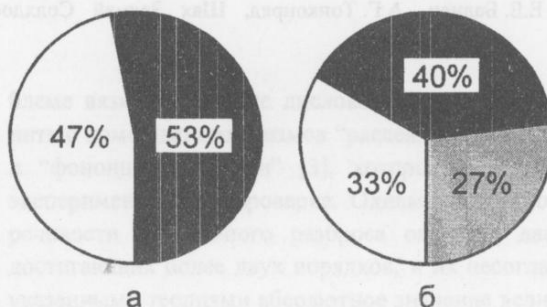


Рис.5. Относительная доля ТС различной протяжённости для поликристаллов 1-го (а) и 2-го (б) типов:

- – сквозные ТС;
- – полусквозные ТС;
- – несквозные ТС.

Относительное число ТС, в %	Форма линии ТС и его протяжённость	$\epsilon_{\text{лок}}$, %
25	Сквозной; линия ТС перпендикулярна поверхности образца	21 – 25
15	Сквозной; линия ТС проходит под углом к поверхности	18 – 22
60	Полусквозной	12 – 18

Таблица.

Относительная деформация всего образца – 15%.

После достижения в образце деформации $\epsilon \approx 15\%$ измерялась деформация в области всех ТС. Данные, приведенные в таблице, показывают, что неоднородность пластической деформации, имеющая место в области ТС, прежде всего, определяется их протяженностью в образце. Так, относительная локальная деформация в области сквозных стыков, где у ТС практически отсутствует стесненность в направлении, перпендикулярном поверхности образца, почти вдвое может превышать относительную деформацию всего образца. Для полусквозных ТС отличие относительной локальной деформации в области стыка по сравнению с относительной деформацией образца в целом может достигать 20 %.

Полученные экспериментальные результаты ещё раз подтверждают важнейшую роль в пластической деформации тройных стыков границ зёрен. Однако, вклад ТС в деформацию может существенно измениться в зависимости от степени его стесненности в образце, протяженности и формы. Наибольший эффект (максимальная относительная локальная деформация в области ТС) достигается в области сквозных тройных стыков.

1. В.Н. Перевезенцев, А.В. Шалимова, М.Ю. Щербань, *Металлофизика*, **10**, 26 (1988).
2. Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопряд, Шах Залмай Солхдост,

Металлофизика и новейшие технологии, 16, 56 (1994).

3. E.E. Badiyan, A.G. Tonkopyrad, N.A. Sakharova, *Functional Materials*, **3**, 81 (1996).
4. Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопряд, Н.А. Сахарова, *Вестник ХГУ, серия "Физика"*, **418**, 33 (1998).
5. E.E. Badiyan, A.G. Tonkopyrad, N.A. Sakharova, *Functional Materials*, **4**, 560 (1997).

About form and extension of triple grain boundary junctions in polycrystals

E.E. Badiyan, A.G. Tonkopryad,
N.A. Sakharova, O.V. Shekhovtsov

Extension of triple grain boundary junction lines is determined by method of consecutive raising of layers in aluminium polycrystals with grain size $\bar{d} = 2.5$ mm. These polycrystals is obtaining by different means – recrystallization and crystallization from the melt. It is shown that triple junctions are always through and half-through ones only for samples, which obtained by recrystallization. Just as for samples obtained by crystallization junctions, which outlet at the surface are founded. It is founded experimentally that maximum relative local deformation is typical for through triple junction areas.

Задемпфированный дислокационный резонанс в монокристаллах бромистого калия

В.П. Мацокин, Г.А. Петченко

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4*

Исследован задемпфированный дислокационный резонанс в диапазоне частот 7.5 – 217.5 МГц при температурах 77 и 300 К. Установлено, что экспериментальные зависимости хорошо описываются частотным профилем, предсказанным теорией Гранато - Люкке для экспоненциального распределения дислокационных петель по длинам, и коэффициент торможения B уменьшается с понижением температуры.

Досліджено задемпфований дислокаційний резонанс у діапазоні частот 7.5 – 217.5 МГц при температурах 77 та 300 К. Встановлено, що експериментальні залежності добре описуються частотним профілем, передбаченим теорією Гранато - Люкке для експоненційного розподілу дислокаційних петель по довжинам, і коефіцієнт гальмування B зменшується при зниженні температури.

PACS: 62.40. +i

1. Введение

Для понимания природы пластичности кристаллических тел необходимо иметь сведения о динамических характеристиках дислокаций, в частности, о коэффициенте эффективной вязкости B , выражающем собой суммарное действие сил торможения, обусловленных взаимодействием дислокаций с фононами, электронами, другими дислокациями и т.п. Динамические потери энергии дислокации при таких взаимодействиях наиболее существенны при ее высокоскоростном надбарьерном движении, и их уровень определяется теми механизмами, которые обеспечивают наибольшую скорость оттока энергии от дислокации к соответствующему элементарному возбуждению кристалла. Параметр B определяет не только надбарьерное движение дислокаций, он существенно влияет на процесс термофлуктуационного преодоления дислокацией локальных препятствий [1]. Интенсивность взаимодействия дислокаций с элементарными возбуждениями наиболее полно исследована применительно к фононной ветви, проявляющейся в хорошо доступном для измерений высокотемпературном интервале, в отличие от электрон-дислокационных взаимодействий, имеющих место при низких температурах. В ранних работах по указанной про-

блеме вязкое движение дислокаций пытались объяснить с помощью механизмов "рассеяния фононов" [2] и "фононной вязкости" [3], которые подвергались экспериментальной проверке. Однако из-за противоречивости и большого разброса опытных данных, достигающих более двух порядков, и их несогласия с указанными теориями абсолютное значение величины B и его зависимость от температуры так и оставались невыясненными. Прогресс в решении проблемы наступил после создания авторами [4] квантово-механической теории динамического торможения дислокаций, в которой на основе комплексного рассмотрения различных каналов в фононной подсистеме были уточнены уже известные [2, 3] и предсказаны новые механизмы демпфирования. Теоретический анализ существовавшего на то время экспериментального материала, выполненный в [5], подтвердил состоятельность теории [4], хотя строгую ее проверку осуществить не удалось из-за отсутствия надежных данных, которые согласно [5-7], получались с допущением серьезных неточностей методического и инструментального характера.

К настоящему времени ситуация изменилась. С помощью совершенных экспериментальных технологий уже удалось весьма корректно установить уровень динамического торможения и его температурный ход

в некоторых ионных – LiF [8, 9], NaCl [7, 9], CsJ [9, 10] и металлических [11, 12] кристаллах, которые были успешно объяснены в рамках теории [5]. С целью установления закономерностей в изменениях параметра B и выявления относительного вклада механизмов торможения, определяющих его величину, представляется целесообразным расширить круг исследований на кристаллах того же типа, в частности, КВг. В таких кристаллах отсутствуют электроны проводимости, что позволяет исследовать фононную компоненту торможения в чистом виде. Кроме того, в них из-за низкой температуры Дебая можно проследить за действием механизмов, контролирующей подвижность дислокаций при повышенных температурах, сохранив при этом тот же температурный интервал 77 – 300 К, что и в случаях [7-10].

Экспериментально идентификацию механизмов, лимитирующих подвижность дислокаций при их надбарьерном движении, можно провести путем исследования температурной зависимости коэффициента демпфирования B . Наиболее перспективным для этих целей является акустический импульсный эхо-метод СВЧ-диапазона [5], дающий корректные оценки B . С использованием этого метода, в настоящей работе была предпринята попытка исследования задемпфированного дислокационного резонанса в монокристаллах КВг.

2. Методика эксперимента

Измерения проводились на многофункциональном измерительном комплексе [8], позволяющем вести исследования в широком частотном и температурном диапазонах акустических, упругих, механических, тепловых и дислокационных характеристик, необходимых для вычисления коэффициента вязкости B . При этом для измерения скорости распространения упругих волн использовался фазово-импульсный метод, а их затухания – метод экспоненты. В качестве материалов для контактной прослойки между кварцевым преобразователем и образцом использовались силиконовое масло ГЖ-94 и салол для продольных и поперечных волн соответственно. Частотный спектр акустических потерь исследовался при двух температурах 77 и 300 К, а скорость звука в интервале температур 77 – 300 К на монокристаллических образцах с суммарным содержанием примесей не превышающим 10^{-4} % вес. Размер образцов был $18 \times 18 \times 30$ мм², непараллельность рабочих граней составляла не более ± 1 мкм. Технология приготовления и отжига образцов аналогична описанной в [7, 8]. С целью введения подвижных дислокаций при измерениях частотной зависимости дислокационного декремента отожженные образцы деформировались сжатием в направлении $\langle 100 \rangle$, совпадающем с направлением

прозвучивания, до появления остаточной деформации 0,23%. Для исходных и деформированных образцов плотность дислокаций составляла $5,5 \cdot 10^8$ м⁻² и $2 \cdot 10^9$ м⁻².

Изменение декремента, обусловленное дислокациями, определялось по разности кривых деформированного и того же образца до деформации.

3. Определение коэффициента демпфирования

На рис. 1 приведены кривые частотной зависимости дислокационного декремента, измеренные при температурах 300 и 77 К на образцах КВг с остаточной деформацией 0,23%. Как видно, дислокационные потери имеют характер задемпфированного резонанса [13]. Экспериментальные точки хорошо описываются частотным профилем, рассчитанным в [14] для случая экспоненциального распределения дислокационных петель по длинам. Из рис.1 также видно, что высота и частотное положение максимума изменяются при изменении температуры от 300 до 77 К. При этих условиях акустические потери в образце уменьшаются, а их частотный спектр смещается в область высоких частот. Согласно [13], соотношения, описывающие положение максимума и нисходящей ветви резонансной кривой, имеют вид:

$$\Delta_m = 2,2 A \Omega \Lambda L^2, \quad (1)$$

$$f_m = 0,084 \frac{\pi C}{2 B L^2}, \quad (2)$$

$$\Delta_\infty = \frac{4 \Omega G b^2 \Lambda}{\pi^2 B f}, \quad (3)$$

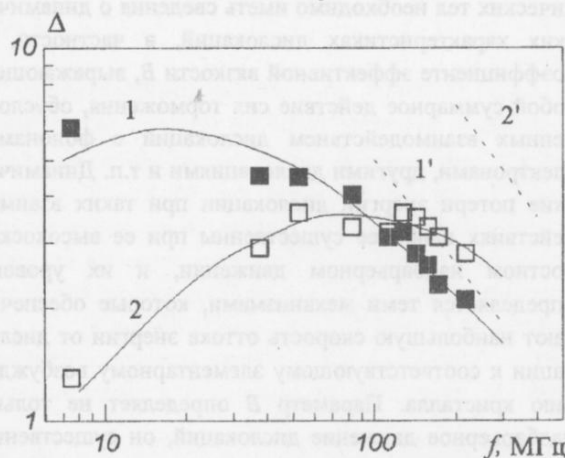


Рис. 1. Частотные зависимости дислокационного декремента затухания в КВг. 1 и 1' – $T = 300$ К; 2 и 2' – $T = 77$ К. Сплошные кривые – теоретические зависимости [13]; пунктирные – их высокочастотные асимптоты.

где Δ_m и f_m – значения декремента и частоты в резонансе, Δ_∞ – значение декремента для частот $f \gg f_m$; $A = 8Gb^2/\pi^3C$; Λ – плотность дислокаций; L – средняя длина петли; $C = 2Gb^2/\pi(1-\nu)$; G – модуль сдвига для действующей системы скольжения; b – вектор Бюргерса; Ω – фактор ориентации; ν – коэффициент Пуассона. При высоких частотах декремент Δ_∞ не чувствителен к распределению дислокаций по длинам, поэтому, используя формулу (3), можно надежно определить коэффициент демпфирования B , предварительно определив Δ_∞ из высокочастотной асимптоты и Λ – по ямкам травления. Аналогичный результат для величины B можно получить и из соотношений (1) и (2), по значениям Δ_m , f_m и Λ . Разумеется, оценки величины B будут корректными лишь в том случае, если производить строгий учёт и других параметров,

входящих в соотношение (3). Поскольку есть свидетельства о том, что из-за различия образцов возможно расхождение упругих постоянных до 10% [15], в настоящей работе стремились к получению комплекса данных с одного образца. Так, измерения скорости распространения продольной $v_{||}$ волны в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и поперечной $v_{\perp}$ вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в отожжённых недеформированных кристаллах позволили рассчитать упругие постоянные C_{ik} по следующим формулам [16]:

$$\rho v_{||\langle 100 \rangle}^2 = C_{11}, \quad (4)$$

$$\rho v_{||\langle 110 \rangle}^2 = 0,5(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}), \quad (5)$$

$$\rho v_{\perp\langle 100 \rangle}^2 = C_{44}. \quad (6)$$

T, K	$C_{11}, 10^{10} \text{ Па}$	$C_{12}, 10^9 \text{ Па}$	$C_{44}, 10^9 \text{ Па}$	$G_{110}, 10^{10} \text{ Па}$	Ω_{110}	$\nu_{\langle 100 \rangle}$	Θ_D, K
300	3,461	5,218	5,080	1,469	0,424	0,414	165,8
280	3,521	5,170	5,090	1,502	0,426	0,415	166,57
260	3,569	5,125	5,145	1,528	0,428	0,416	168,57
240	3,612	5,085	5,150	1,551	0,429	0,417	168,78
220	3,671	5,025	5,170	1,584	0,431	0,418	169,45
200	3,728	5,015	5,180	1,613	0,432	0,419	170,08
180	3,777	4,952	5,190	1,640	0,434	0,420	170,60
160	3,841	4,920	5,200	1,674	0,435	0,421	171,18
140	3,889	4,890	5,240	1,700	0,437	0,422	172,19
120	3,943	4,870	5,250	1,728	0,438	0,423	172,79
100	4,015	4,840	5,260	1,655	0,439	0,424	173,37
80	4,053	4,800	5,290	1,786	0,440	0,425	174,49
77	4,06	4,790	5,295	1,790	0,441	0,425	174,68

Таблица 1. Температурные изменения постоянных упругости, модуля сдвига G_{110} , ориентационного фактора Ω , коэффициента Пуассона ν , температуры Дебая Θ_D кристаллов KBr

При этом температурные изменения плотности ρ кристаллов KBr, их длины l , параметра решётки a и вектора Бюргерса b определялись согласно [17, 18, 21].

Используя значения величин C_{ik} , были определены модуль сдвига G_{110} , фактор ориентации Ω_{110} , коэффициент Пуассона ν и температура Дебая Θ_D , вычисленная методом Лауэя [20]:

$$G_{\langle 110 \rangle} = 0,5(C_{11} - C_{12}), \quad (7)$$

$$\Omega_{\langle 110 \rangle} = (C_{11} - C_{12})^2 / 4C_{11}G_{110}, \quad (8)$$

$$\nu_{\langle 110 \rangle} = \frac{1 - 2(\nu_{\perp} / \nu_{||})^2}{2[1 - (\nu_{\perp} / \nu_{||})^2]}, \quad (9)$$

$$\Theta_D = \frac{81N}{4\pi(18 + \sqrt{3})V} \left(\frac{h}{k} \right)^3 \left(\frac{C_{44}^0}{\rho_0} \right)^{3/2} f(s, q), \quad (10)$$

где ρ_0 и C_{ik}^0 – экстраполированные к $T = 0 \text{ K}$ значения постоянных упругости кристалла,

$s = (C_{11}^0 - C_{44}^0) / (C_{12}^0 + C_{44}^0)$, $q = (C_{12}^0 - C_{44}^0) / C_{44}^0$, h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $N/V = 8/a^3$ – число узлов ячейки на единицу объема; a – постоянная решетки. Заметим, что параметры G_{110} , b_{110} , Ω_{110} определялись для действующей системы скольжения $\langle 110 \rangle \{110\}$, поскольку предварительная деформация и озвучивание производились в направлении $\langle 100 \rangle$.

Температурные изменения упругих, тепловых, структурных и дислокационных характеристик приведены в таблице 1.

Используя соотношения (1) – (3) и экспериментальные данные таблицы 1 и рис.1, были определены коэффициент торможения B и средняя длина дислокационного сегмента L при температурах 300 и 77 К. Установлено, что коэффициент торможения B уменьшается при снижении температуры от $2,4 \cdot 10^{-5}$ Па·с при 300 К до $1 \cdot 10^{-5}$ Па·с при 77 К, а величина L от 10^{-6} м до $0,8 \cdot 10^{-6}$ м соответственно. Проведя качественное сопоставление результатов для B с таковыми, полученными для других ионных кристаллов [7–10], можно обнаружить, что они по порядку величины и тенденции к уменьшению при снижении температуры имеют сходство. Чтобы проанализировать роль механизмов торможения дислокаций в КВг в рамках теории [4], необходимо провести систематические исследования зависимости $B(T)$ в интервале температур 77 – 300 К.

8. А.М. Петченко, *Кристаллография*, **37**, 458 (1992).
9. V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, A.A. Urusovskaya, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **91**, 533 (1985).
10. А.М. Петченко, Д.Л. Строилова, А.А. Урусовская, *ФТТ*, **30**, 3456 (1988).
11. P.P. Pal-Val, V.Ya. Platkov, *Phys.Stat.Sol. (a)*, **38**, 383 (1976).
12. Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, В.И. Альшиц, *ФТТ*, **21**, 1172 (1979).
13. А. Гранато, К. Люкке, в кн.: *Физическая акустика*, т.А, ч.А, Мир, Москва (1969).
14. O.S. Oen, D.K. Holmes, M.T. Robinson, *US AEC Report ORNL*, **3017**, 3 (1960).
15. S. Hart, British, *J. Appl. Phys.*, **1**, 1277 (1968).
16. Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, В. Чик, в сб.: *Ультразвуковые методы в физике твердого тела* (Под ред. И.Г. Михайлова), Мир, Москва, (1972).
17. А.В. Шарко, А.А. Ботаки, *ФТТ*, **12**, 2247 (1970).
18. В.Е. Иванов, Л.Г. Меркулов, В.А. Шуклин, *Ультразвуковая техника*, **2**, 3 (1965).
19. *Акустические кристаллы* (Под ред. М.П. Шаскольской), Наука, Москва (1982).
20. А.А. Ботаки, А.А. Воробьев, В.Л. Ульянов, *Радиационная физика ионных кристаллов*, Атомиздат, Москва (1980).
21. K.K. Srivastana, N.D. Merchant, *J.Phys.Chem.Sol.*, **34**, 2069 (1973).

Damped dislocation resonance in KBr single crystals

V.P. Matsokin, G.A. Petchenko

Damped dislocation resonance was investigated at temperatures of 77 and 300 K in the frequency range 7.5 – 217.5 MHz. It's been found that experimental data were in well agreement with the frequency profile of Granato-Lucke theory for dislocation loops exponential distribution on the segment length. Damping coefficient B decreased with decreasing temperature.

1. Yu.Z. Estrin, *Phys. Stat.Sol. (a)*, **26**, K161 (1974).
2. G. Leibfried, *Zs.Phys.*, **127**, 344 (1950).
3. У. Мезон. В сб.: *Ультразвуковые методы исследования дислокаций*, ИЛ, Москва (1963).
4. В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом, *УФН*, **115**, 3 (1975).
5. В.И. Альшиц, А.М. Петченко, В сб.: *Механизмы внутреннего трения в твердых телах*, Наука, Москва (1976).
6. Ю.Ф. Бойко, В.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, Н.Ф. Федоренко, *Известия ВУЗов, Физика*, **129** (1987).
7. А.М. Петченко, В.И. Мозговой, А.А. Урусовская, *ФТТ*, **30**, 2992 (1988).

Неупругость ОЦК твёрдых растворов внедрения с примесями замещения

В.М. Андронов, Н.Я. Рохманов

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

Изучено неупругое поведение ОЦК твёрдых растворов на основе железа в области температур углеродной релаксации. Показано, что добавление малых количеств примесей замещения (Mo, Si, Mn) в бинарную систему Fe-C приводит к изменению высоты потенциального барьера для перескоков атомов углерода, что вызывает, соответственно, изменение времени релаксации диссипативного процесса и его полимодальность. Проведено компьютерное выделение парциальных мод релаксации Снука. Установлено, что для низколегированного твёрдого раствора внедрения-замещения их количество равно числу компонент твёрдого раствора замещения. В сплаве с непрерывным типом распада (Fe-Si-C) (0,9 мас.% Si) обнаружен эффект смещения при старении составного углеродного максимума в направлении высоких температур. Он объясняется большей термической устойчивостью высокотемпературной релаксационной моды, связанной с атомами Si.

Вивчена непружна поведінка ОЦК твердих розчинів на основі заліза в області температур вуглецевої релаксації. Показано, що добавки малих кількостей домішок заміщення (Mo, Si, Mn) в бінарну систему Fe-C приводить до зміни висоти потенціального бар'єру для перескоків атомів вуглецю, що викликає, відповідно, зміну часу релаксації дисипативного процесу і його полімодальність. Проведено комп'ютерне виділення парціальних мод релаксації Снука. Встановлено, що для низьколегованого твердого розчину проникнення-заміщення їх число дорівнює числу компонент твердого розчину заміщення. У сплаві з безперервним типом розпаду (Fe-Si-C) (0,9 мас.% Si) виявлено ефект переміщення при старінні складного вуглецевого максимуму у напрямі високих температур. Він пояснюється більшою термічною стійкістю високотемпературної релаксацийної моди, пов'язаної з атомами Si.

PACS: 62.40.+i, 61.72.Ji, 66.30.Jt

Метод механической спектроскопии материалов обладает двумя уникальными качествами: избирательностью к действующим физическим механизмам и высокой чувствительностью по отношению к проявлению элементарных актов неупругости. В предельных случаях внутреннее трение (ВТ) реагирует на перескоки отдельных атомов между соседними позициями, разделёнными потенциальным барьером. Примером такого эффекта неупругости является релаксация Снука [1-4], представляющая собой миграцию атомов углерода в матрице α -Fe под действием внешних напряжений. При этом величина перемещения атомов углеродной примеси порядка межатомных расстояний.

Таким образом в методе ВТ заложена возможность изучения энергетики элементарных актов неупругости на атомном уровне. Положение релаксаци-

онного пика на температурной шкале несёт в себе важную информацию об энергии активации, частотном факторе, времени релаксации физических процессов, приводящих к неупругому поведению материала.

Физическому процессу, которому отвечает единственное время релаксации соответствует пик ВТ минимальной ширины (дебаевский пик). Однако реальные пики могут быть существенно уширены, иметь сложную форму. В этом случае естественно предположить, что релаксационный процесс характеризуется набором времен релаксации, каждому из которых отвечает определенный элементарный акт.

В данной работе, на основе анализа пика углеродной релаксации Снука в ОЦК твёрдых растворах на основе железа предпринята попытка исследовать энергетику перескоков атомов углерода в присутствии примесей замещения. Процесс старения даёт дополни-

тельные возможности плавного изменения концентрации углерода в твёрдом растворе α -Fe за счёт оттока С в карбиды железа.

Измерения ВТ проведены при кручении с использованием вакуумного релаксатора [5], в частотном диапазоне 40 - 100 Гц и относительной амплитуде γ на поверхности образцов, имеющих цилиндрическую рабочую часть диаметром 2,5 - 3 мм, примерно $3 \cdot 10^{-5}$. В качестве меры ВТ использована величина логарифмического декремента затухающих колебаний

$$\delta = \left(\frac{1}{n} \right) \ln \left(\frac{\gamma}{\gamma^*} \right), \text{ где } n - \text{число колебаний за время}$$

убывания γ в интервале $\gamma - \gamma^*$, отношение γ/γ^* взято равным 2. В основу разделения релаксационного спектра на составляющие положен так называемый графический метод, описанный в [1], модифицированный числовыми операциями с экспериментальными результатами с помощью компьютера.

В соответствии с целью работы объектами исследований служили сплавы Fe-Mo, полученные путём вакуумно-индукционной плавки (ВИП) в виде 1 кг отливок с использованием рафинированного железа ЖР008, содержащие Mo (мас.%): 0,5%, 1,5 и 4,0%, раскисленные Si и Mn (содержание С, Si и Mn в сплавах было в среднем (мас.%): 0,02%, 0,24 и 0,18%, соответственно). Образцы вырезались из отливок без предварительнойковки, отжигались 5ч при температуре существования однофазного твёрдого раствора внедрения (по отношению к атомам С)-замещения (для атомов Mo, Si, Mn) в α -Fe (≈ 1170 К [6]) в вакууме, после чего это состояние раствора фиксировалось при комнатной температуре путём закалки в воду.

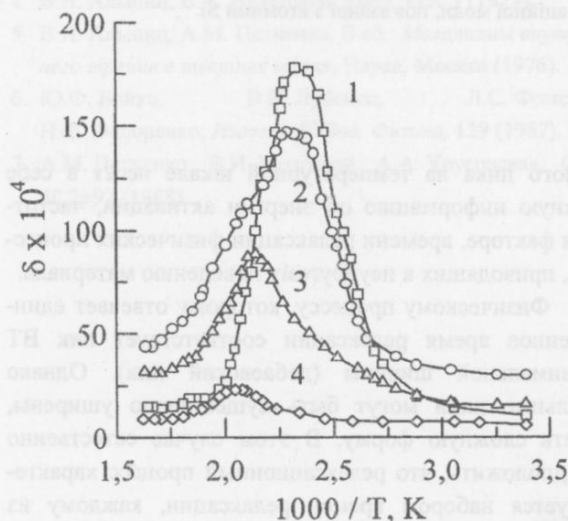


Рис.1. Влияние времени изотермического старения при 473 К на зависимости $\delta(1/T)$ сплава Fe-0,9 мас.% Si, закалённого от 993 К:
1 - 0 мин, 2 - 3 мин, 3 - 15 мин, 4 - 2 ч.

Измерения ВТ при старении проведены также на сплаве на основе железа следующего состава (мас.%): С - 0,027%, Si - 0,9%, Mn - 0,3% (далее сплав Fe-0,9% Si), прокованного на воздухе в прутки. Пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -Fe был получен путём закалки от 993 К (отжиг 2 ч), при которой, в соответствии с диаграммой состояния системы Fe-C, должен растворяться весь углерод, содержащийся в сплаве.

На рис. 1 приведен релаксационный спектр ВТ для сплава Fe-0,9% Si, полученный после предварительного старения при 473 К различной продолжительности, при частоте $f \approx 42,5$ Гц. Судя по энергии активации Н наблюдающегося максимума ($H = 93$ кДж/моль; кривая 1), и снижению высоты пика в процессе старения (кривые 1-4) в результате уменьшения концентрации углерода в твёрдом растворе α -Fe (ввиду низкой растворимости С в α -Fe при $T \approx 470$ К), можно считать, что речь идет об углеродной релаксации Снука.

Форма кривой 1 (рис.1) (уширение пика как со стороны низко- так и высокотемпературной ветви) свидетельствует о том, что эффект является полимодальным и есть результатом суперпозиции нескольких пиков. Известно [1-4, 7-9], что легирующие элементы замещения как карбидо- так и некарбидообразующие (Mo, Cr, Si и ряд других) приводят к появлению дополнительных максимумов Снука. Дополнительные пики, как полагают в [2, 9], наблюдаются при более высоких температурах, чем основной пик, если атомный радиус ЛЭ больше, чем у металла-растворителя. В сплаве Fe-C-1,65% Si пик-спутник располагался на высокотемпературной ветви основного пика, хотя в литературе [10] отмечаются различные значения атомного радиуса Si, - как меньше, чем у железа, так и больше. Можно предположить также, что атомы Si в исследованном сплаве склонны к образованию комплексов (кластеров) вблизи октаэдрических пор, где локализован углерод, в результате чего пик-спутник появляется на высокотемпературной ветви основного пика, даже если атомный радиус атома Si принять меньше, чем у железа.

Можно обратить внимание, что в процессе изотермического старения температура (энергия активации) пика растёт (кривые 1-4). Наблюдаемое смещение пика Снука по оси T , как правило, отмечается при увеличении концентрации карбидообразующих легирующих элементов (ЛЭ), что наглядно проявляется в случае сплавов Fe-Mo (рис. 2, кривые 1-3). Оно объясняется ростом энергии связи в решётке [7], усилением "химического" взаимодействия С-ЛЭ, что было показано на ряде систем путем компьютерного моделирования распределения подвижных атомов внедрения в

кристаллах с неподвижными атомами замещения [1, 3, 4].

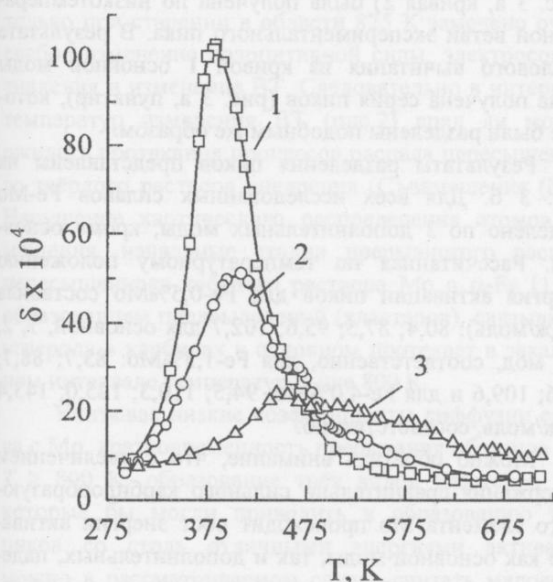


Рис. 2. Влияние концентрации Мо на пик Снука в закалённых от 1173 К сплавах Fe-Mo, содержащих Мо (мас.%): 1 - 0,5%, 2 - 1,5, 3 - 4,0%.

В сплаве Fe-0,9% Si при низкотемпературном старении вряд ли можно ожидать существенного изменения в расположении атомов основного (преобладающего) ЛЭ Si (в атомных долях содержание Si примерно вдвое выше массового). В то же время известно, что Si при температуре, близкой к температуре старения (≈ 470 К) почти в 25 раз снижает коэффициент диффузии углерода в α -Fe (с $1,2 \cdot 10^{-11}$ до $0,5 \cdot 10^{-12}$ см²/с [12]), тем самым замедляя процессы распада пересыщенного твёрдого раствора С в α -Fe.

Пик-спутник углеродной релаксации Снука в сплаве Fe-C-1,65% Si [2, 9] имел энергию активации на 8,1 кДж/моль выше, чем у основного максимума. Для более поздних стадий старения (рис. 1, кривые 3,4) пик Снука располагается примерно при 475 К, что дает $H = 104$ кДж/моль, т.е. на 11 кДж/моль выше, чем у пика для закалённого состояния (кривая 1). Таким образом, с учетом всех натяжек оценки можно считать, что уширение кривой 2 (рис. 1) вызвано в значительной степени атомами Si.

В этом случае миграция по температуре сложного максимума Снука объясняется не изменением энергии взаимодействия атомов C-Si, либо Fe-Si в процессе старения, что маловероятно, а перераспределением в процессе старения вклада отдельных мод. Можно полагать, что введение атомов ЛЭ создает с энергетической точки зрения несколько (по крайней мере два) неэквивалентных положения атомов С в α -Fe. Одно из них, с повышенной концентрацией

атомов Si, другое — с повышенной (относительно среднего по сплаву значения) концентрацией атомов Fe. В пользу такого деления свидетельствует то, что пик для "чистого" железа (пик бинарной системы Fe-C) в системах Fe-C-ЛЭ практически не существует — энергия активации основного максимума как правило выше, чем в бинарной системе Fe-C (см. например, [2, 4, 8, 9], что видимо связано с наличием дальнедействующих межатомных взаимодействий, поскольку атомов ЛЭ в низколегированных сплавах меньше, чем позиций внедрения атомов С.

При наличии фактически двух твёрдых растворов, один из которых распадается более быстро, что приводит к более быстрому снижению релаксационной моды, связанной с ним (рис. 1, кривые 1-4, низкотемпературная часть пика), наблюдается смещение составного пика.

В сплаве Fe-2,86% Si-0,07% С дополнительный углеродный пик наблюдался на 180 К выше основного [13]. Его связали с наличием в сплаве сверхструктуры типа Fe₃Al (D0₃). При содержании Si равном 1,1% он отсутствовал, поскольку, по мнению авторов [13] атомов Si было недостаточно для формирования сверхструктуры. В разупорядоченном состоянии сплава Fe-20 ат.% Al (склонного к упорядочению по типу D0₃), как показано путем математического моделирования [3], более предпочтительными остаются комплексы из двух атомов ЛЭ, а позицией с максимальным притяжением атома С возле пары таких атомов является октаэдрическая позиция во второй координационной сфере относительно двух атомов ЛЭ.

Учитывая, что Si в α -Fe приводит к формированию того же типа сверхструктуры, а также результаты моделирования [3], можно считать, что основную роль в формировании дополнительной моды играют кластеры как минимум из 2-х атомов Si, которые входят в число атомов, образующих октаэдрическую пору.

Согласно представлениям [14], для бинарного сплава, содержащего атомы сорта А и В, при $\Xi_{AA} + \Xi_{BB} < 2 \Xi_{AB}$, где Ξ_{AA} , Ξ_{BB} и Ξ_{AB} — величины, характеризующие энергию взаимодействия одно- и разноименных атомов, соответственно, каждый атом стремится окружить себя возможно большим числом атомов другого сорта. Этому случаю соответствует довольно широкое распределение вероятности данного относительного числа атомов В среди ближайших соседей атома А. С этим связаны трудности выделения отдельных релаксационных мод в упорядочивающихся сплавах.

В сплавах не склонных к упорядочению, согласно [14], можно ожидать более узкие пики. В связи с этим было исследовано ВТ в Fe-Mo сплавах ВИП. Для исключения магнитного вклада в ВТ измерения вы-

полнены в постоянном магнитном поле напряженностью 30 кА/м. Низкотемпературные ветви изученных сплавов (рис. 2, кривые 2-4) не содержали каких-либо перегибов, которые бы указывали на наличие дополнительных мод в области низкотемпературной ветви. Поэтому стало возможным разделение дискретного релаксационного спектра в координатах $\delta - 1/T$ как это показано на рис. 3 а для сплава, содержащего 4 мас.% Мо.

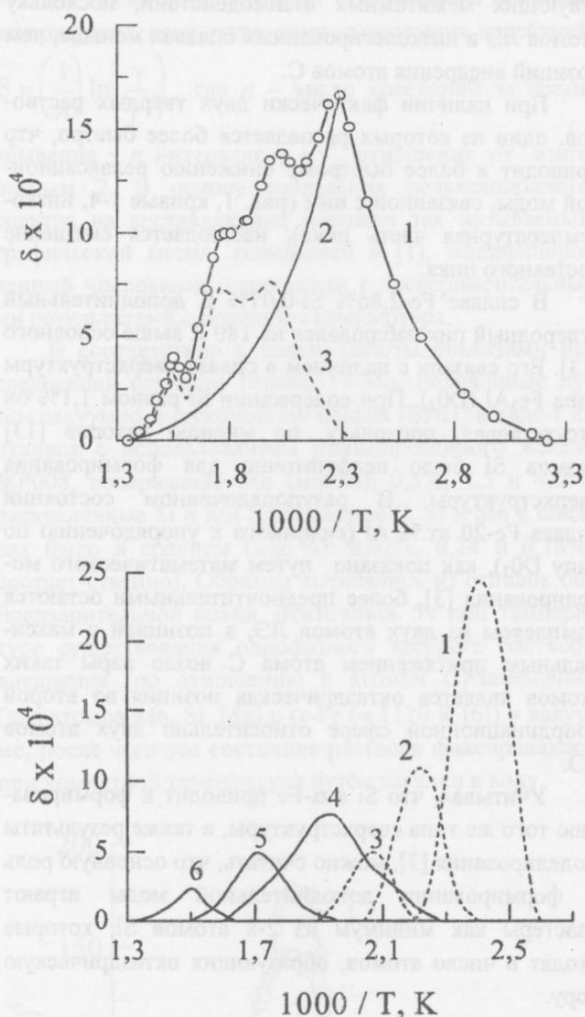


Рис. 3. Разделение релаксационных пиков в координатах $\delta - 1/T$: а) закаленный от 1173 К сплав Fe-4,0 мас.% Мо: 1 - экспериментальная кривая, 2 - высокотемпературная ветвь основной моды, 3 - дополнительные пики; б) выделенные дополнительные серии пиков для сплавов Fe-0,5 мас.% Мо (1, 2, 3) и Fe-4,0 ат.% Мо (4, 5, 6).

Предварительно, в соответствии с [1], из экспериментальных кривых, приведенных на рис. 2, был вычтен фон, который аппроксимировался линейной зависимостью. Это стало возможным ввиду его слабой температурной зависимости при сравнительно

низких температурах, что характерно для тугоплавких сплавов. Высокотемпературная часть основной моды (рис. 3 а, кривая 2) была получена по низкотемпературной ветви экспериментального пика. В результате численного вычитания из кривой 1 основной моды была получена серия пиков (рис. 3 а, пунктир), которые были разделены подобным же образом.

Результаты разделения пиков представлены на рис. 3 б. Для всех исследованных сплавов Fe-Мо выделено по 3 дополнительных моды, кроме основной. Рассчитанная по температурному положению энергия активации пиков для Fe-0,5%Мо составила (кДж/моль): 80,4; 87,5; 95,6; 102,7 для основной, 1, 2, 3-й мод, соответственно, для Fe-1,5%Мо: 83,7; 88,7; 98,6; 109,6 и для Fe-4,0%Мо: 94,5; 110,3; 125,0; 143,4 кДж/моль, соответственно.

Можно обратить внимание, что с увеличением содержания сравнительно сильного карбидообразующего элемента Мо происходит рост энергии активации как основной моды, так и дополнительных, падение их высот. Это свидетельствует о том, что появляются все большие отличия в потенциальной энергии для различных позиций углерода, количество которого в твердом растворе падает за счет связывания его в карбидах Мо.

Поскольку Мо оказывает наиболее сильное воздействие на энергию активации диффузии атомов С, его атомный радиус (0,136 нм) намного превышает таковой для железа [10], ранее в бинарных сплавах с 0,86% Мо наблюдался дополнительный максимум с энергией активации 102,5 кДж/моль [9], что практически совпадает с энергией активации 3-й моды для исследованного нами сплава с 0,5% Мо, то наиболее низкие пики 3-й моды обусловлены наличием в сплаве атомов Мо (см. рис. 3 б, кривые 3 и 6).

В то время как для самого низколегированного сплава разница в энергиях активации 3-й и основной моды составляет 22,3 кДж/моль, для 2-й и основной – 15,2 кДж/моль, что выше, чем для пика-спутника, связанного с Si (рис. 1). В то же время разница между основной и первой модой по H составляет 7,1 кДж/моль. Учитывая, что содержание Si в исследованном сплаве с 0,5% Мо почти в 4 раза ниже, 1-ю моду можно было бы связать с Si, однако следует учесть, что увеличение содержания Мо в целом приводит к "разбеганию мод", что визуально выражается в тенденции уширения общего пика (рис. 2, кривые 1 - 3). С другой стороны изменение содержания Si весьма слабо влияет на энергию активации пика-спутника (при увеличении содержания Si более, чем в 2 раза – с 1,65 до 3,46%, энергия активации выросла на 1% [9]). Так что ответ на вопрос какая из мод 1-я или 2-я соответствует Si либо Mn остается открытым. Можно ожидать, что Mn как карбидообразующий элемент будет давать 2-ю моду.

Согласно [15], отпуск сплава Fe-14,5% Mo вплоть до $T \approx 800$ К не оказывает воздействия на ВТ. И только при старении в области 825 К замечено очень слабое изменение коэрцитивной силы, электросопротивления и изменение ВТ. Следовательно в интервале температур измерения ВТ (рис.2) вряд ли можно ожидать протекания процессов распада пересыщенного твёрдого раствора внедрения (С)-замещения (Mo). Нарушение хаотического распределения атомов замещения, начальные стадии прерывистого распада пересыщенного твёрдого раствора Mo в α -Fe [15] с образованием предвыделений (кластеров), связывание углерода в карбидах в основном протекает в закалочном интервале температур выше 800 К.

Учитывая низкие коэффициенты диффузии сплава с Mo, кратковременность пребывания образцов при $T > 800$ К, образование трёх видов кластеров Mo, которые бы могли приводить к образованию трёх пиков со столь отличными энергиями активации можно в рассматриваемом случае считать маловероятным. В то же время каждый из 3-х элементов замещения (Mo, Si, Mn) в отдельности приводит к формированию дополнительного пика [2, 7, 9, 13], как и ряд других элементов замещения [1, 8, 9]. Следовательно, дополнительные моды релаксации в исследованном сплаве ВИП связаны с кластерами либо атомами замещения определённого вида.

Следует отметить, что исследованные нами сплавы являются низколегированными. Атомная доля Mo для самого концентрированного сплава с 4,0 мас.% Mo составляет 2,4%. После закалки от высоких температур фиксируется хаотическое распределение примесей замещения, которые могут при столь низкой концентрации и короткодействии "химического" взаимодействия считаться не взаимодействующими. Поскольку температуры измерения ВТ весьма низки для диффузионного перераспределения примесей замещения (особенно Mo), то при нагреве наиболее подвижная примесь (углерод) будет диффундировать к примесям замещения и "захватываться" ими.

В силу того, что в релаксации Снука главную роль играет ближайшее окружение атомов углерода (локальная концентрация или локальная конфигурация), можно сформулировать некоторое правило. Как видно из рис. 3 б, общее число мод следует из количества различных конфигураций атомов примеси замещения вблизи углерода, определяющих энергетику его перескоков. Так например, в нашем случае общее число мод N будет равняться числу различных видов примесей замещения (или их кластеров) n , плюс основная мода, характерная для бинарной системы Fe-C, т.е. $N = n + 1$. Очевидно, что речь об основной моде может идти только для низколегированных сплавов, когда атомов замещения не доста-

точно для образования ближайших соседств С-ЛЭ во всем объёме сплава.

Таким образом, получены экспериментальные доказательства влияния примесей замещения на высоту потенциального барьера, разделяющего два соседних междоузлия. Энергетика элементарных процессов перескока С в α -Fe должна рассчитываться на основе учета многочастичного взаимодействия в некотором объёме твёрдого раствора, локализованном вблизи примеси определённого типа. В силу того, что исследованные твёрдые растворы можно считать разбавленными, естественно принять, что примеси замещения не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, каждый вид атомов замещения изменяет энергетику состояния углерода своим, присущим только ему образом, и тем самым определяет вклад в диссипацию упругой энергии исследуемых материалов и вид спектра механической релаксации.

1. М.С. Блантер, Ю.В. Пигузов, Г.М. Ашмарин и др., *Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях*, Металлургия, Москва, (1991).
2. В.С. Агеев, А.А. Морозюк, в сб.: *Диффузионные процессы в металлах*, ТулПИ, Тула, (1975).
3. I.S. Golovin, M.S. Blanter, T.V. Pozdova et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **168**, 403 (1998).
4. I.S. Golovin, M.S. Blanter and R. Shaller, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **160**, 49 (1997).
5. Н.Я. Рохманов, *Заводская лаборатория (Диагностика материалов)*, **1**, 32 (1996).
6. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов*, Справочник, Наукова думка, Киев, 598 (1986).
7. В.И. Баранова, в сб.: *Релаксационные явления в металлах и сплавах*, ГНТИ, Москва, (1963).
8. И.С. Головин, В.И. Саррак, С.О. Суворова, в кн.: *Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов*, Наука, Москва, (1985).
9. А.А. Морозюк, *Разработка аппаратуры и изучение упругих и неупругих характеристик сплавов и неоднородных материалов на основе железа*. Автореф. дисс. канд. техн. наук, ТулПИ, Тула, (1978).
10. В.К. Григорович, *Электронное строение и термодинамика сплавов железа*, Наука, Москва (1970).
11. В.Л. Аванесов, Н.Я. Рохманов, А.Ф. Сиренко, *УФЖ*, **32**, 768 (1987).
12. М.А. Криштал, *Механизм диффузии в железных сплавах*, Металлургия, Москва, (1972).
13. Ю.В. Пигузов, Б.М. Драпкин, Ю.Н. Иванов, *ФММ*, **43**, 5, 1095 (1977).
14. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва, Ч.1, (1978).
15. И.Б. Кекало, Е.С. Малюткина, в кн.: *Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах*, Наука, Москва, (1982).

Non-elasticity of BCC interstitial solid solution with substitutional mixture

V.M. Andronov, N.Ya. Rokhmanov

The nonelasticity behaviour of low alloying b.c.c. Fe-based solid solutions within the range of temperatures of carbon relaxations have been studied. It is shown, if the small quantity of substitutional impurities (Mo, Si, Mn) to the binary system Fe-C have been added, it leads to change of potential barrier for the jumping of carbon atoms. It causes of changing in relaxation time of

dissipative process and it's polymodality. Computer extraction of partial modes of Snoek relaxations was carried out. It is set up that the number of these modes is equal to the number of components of substitutional solid solution for the state of low alloyed interstitial-substitutional solid solution. In the alloy with the persistent type of the precipitation (Fe-Si-C) (0,9 mas.% Si) in the process of ageing the effect of displacement of carbon atom maximum component toward high temperatures is discovered. It is explained by greater thermal stability of highwarm-up relaxation mode, which connected with the Si-atoms.

В статье исследовано поведение неупругости в б.о.с. Fe-основанных твердых растворах в диапазоне температур релаксаций углерода. Показано, что добавление небольшого количества замещающих примесей (Mo, Si, Mn) к бинарной системе Fe-C приводит к изменению потенциального барьера для прыжков атомов углерода. Это вызывает изменение времени релаксационного процесса и его полимодальность. Проведено компьютерное выделение частных мод релаксаций Сноэка. Установлено, что количество этих мод равно числу компонентов замещающего твердого раствора для состояния низколегированного интерстициально-замещающего твердого раствора. В сплаве с устойчивым типом выделения (Fe-Si-C) (0,9 мас.% Si) в процессе старения обнаружено смещение максимума компонента релаксации в сторону высоких температур. Это объясняется большей тепловой стабильностью режима релаксации с высоким разогревом, связанного с атомами Si.

(1991)

Механизм λ -пика внутреннего трения в упорядочивающихся сплавах Fe-Al и инваре

Н.Я. Рохманов, В.М. Андронов

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4*

Проведены измерения внутреннего трения (ВТ) в бинарных сплавах Fe-Al (9,4-25 ат.% Al) и Fe - 34,9 ат.% Ni, склонных к упорядочению, после различных видов термической обработки в области температур аномальных пиков ВТ. Изучена природа λ -видных пиков низкочастотного ВТ ($f \approx 75 - 100$ Гц), мигрирующих в процессе уменьшения степени неравновесности сплавов в сторону повышенных температур в интервале 305 – 400 К (Fe-Al), 430 – 450 К и 450 – 510 К (Fe-Ni). В основе нелинейного механизма пиков лежит торможение дислокаций в области сдвиговых антифазных границ, возникающих при перемещении дислокаций в упорядоченных областях. Оно связано с образованием атмосфер типа Сузуки, контролируемым короткозамкнутой диффузией.

Проведені вимірювання внутрішнього тертя (ВТ) в бінарних сплавах Fe-Al (9,4 – 25 ат.% Al) і Fe - 34,9 ат.% Ni, що схильні до впорядкування, після різних видів термічної обробки в області температур аномальних піків ВТ. Вивчена природа λ -видних піків низькочастотного ВТ ($f \approx 75 - 100$ Гц), що мігрують у процесі зменшення ступеня нерівноважності сплавів в сторону підвищених температур в інтервалі 300 – 400 К (Fe-Al), 430 – 450 К і 450 – 510 К (Fe-Ni). В основі нелінійного механізму піків лежить гальмування дислокацій в області зсувних антифазних меж, що виникають при переміщенні дислокацій у впорядкованих областях. Воно пов'язане із створенням атмосфер типу Сузукі, що контролюється короткозамкнутою дифузією.

PACS: 62.40.+i, 66.30.Jt, 61.50.Ks

Аномальным нелинейным релаксационным эффектам в упорядочивающихся сплавах посвящены немногочисленные работы (см. например [1-3]). Особый интерес представляют упорядочивающиеся сплавы с замедленной кинетикой структурообразования, принадлежащие к различным структурным типам, например, сплавы систем Fe-Ni и Fe-Al (особенно в области составов, богатых железом) [4]. В них плавно изменяющееся структурное состояние в режиме старения позволяет получить упорядочение различной устойчивости и изучить его влияние на природу пиков λ -видной формы [2, 3], которая до сих пор не ясна.

В связи с этим представилось целесообразным провести измерения ВТ в бинарных железоалюминиевых и железоникелевом сплаве при изменениях их упорядоченного состояния за счет температурно-временных факторов.

В качестве объектов исследования использованы сплавы Fe-Al, содержащие 9,4 и 25 ат.% Al и железо-

никелевый сплав (34,9 ат.% Ni) (погрешность по концентрации Al и Ni $\pm 0,1$ ат.%). Образцы для исследований были вырезаны из отливок, выплавленных на базе железа марки ЖР008. Содержание углерода в Fe-Al сплавах и инваре не превышало 0,019 и 0,013 мас.%, соответственно.

Измерения ВТ проводили по методике затухающих колебаний крутильного маятника [5] на образцах в виде двойной лопатки с диаметром рабочей части 2,8 – 3 мм при амплитудах на поверхности образцов $\gamma = 3,3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$. В качестве меры ВТ использована величина логарифмического декремента затухающих колебаний δ . Энергия активации пиков определялась по их температурному положению (по Верту-Марксу [5]).

Структуру неупорядоченного твердого раствора Al в α -Fe (ОЦК) получали путем закалки в воду от 1273 К [4] после отжига в вакууме в течение 1 ч. Образцы инвара отжигались при 1073 К 2 ч в вакууме

в области существования γ -твердого раствора никеля в железе [4,6], а затем закалывались в воде. После закалки из γ -области в сплавах с содержанием Ni выше 30 ат. % мартенсит не образуется, а фиксируется γ -твердый раствор [7] (ГЦК решетка). Кроме того, закалка применялась как способ введения избыточных вакансий, что ускоряло процессы упорядочения.

Измерения ВТ в сплавах Fe-Al проведены при многократных циклах при нагревах со скоростью 120 К/ч до температур 643-723 К с последующим изотермическим старением от 20 мин до 3 ч после каждого полуцикла. В инваре ВТ измерялось со скоростью 60 К/ч, однако при охлаждении, после обработки в подобном сплаву Fe-Al режиме. Изотермическое старение в конце каждого полуцикла нагрев-охлаждение проводилось при 570 К 1 ч. Эти условия были оптимальными для наблюдения λ -пиков.

Температурные зависимости ВТ при частоте $f \approx 89$ Гц сплава Fe₃Al при нагреве как разупорядоченного образца (рис. 1, кривая 2), так и при повторных циклах нагрева состаренных различного времени в области температур существования упорядоченной фазы Fe₃Al образцов (кривые 3, 4, 5) позволили установить, что температура λ -пика по мере отжига повышается в пределах 305 – 400 К, изменяется асимметрия пика. В отличие от углеродной релаксации (пик Снука) [5], снижения высоты пика в процессе старения не наблюдается (кривые 2 и 3-5). Высота пика даже повышается, что особенно выражено, если вычесть фон ВТ.

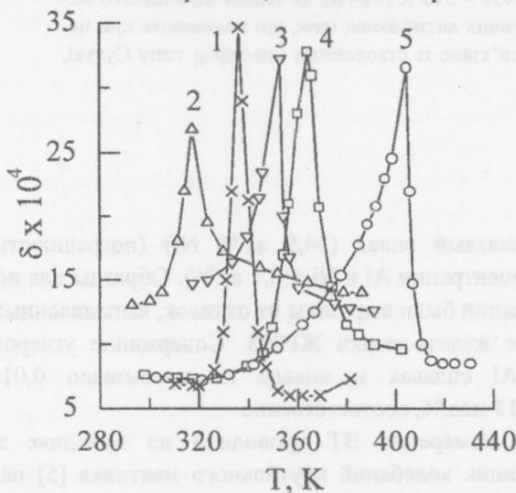


Рис. 1. Аномальные пики ВТ в сплавах Fe-9,4 ат. % Al (1) и Fe₃Al (2-5) после закалки от 1273 К (1, 2); 3, 4, 5 – при повторных нагревах после старения при $T_a = 643$ К (20 мин), 723 К (1, 2 ч) и 723 К (3 ч), соответственно (фон ВТ для кривой 1 уменьшен на $1,5 \cdot 10^{-3}$).

В инваре наблюдается подобная картина (рис. 2). λ -пик в этом случае появляется при 430 К ($f \approx 79$ Гц) только после нескольких циклов нагрев-охлаждение

(рис. 2, кривая 1, пик А), причем ему сопутствует спутник при 447 К. Измерения при двух амплитудах в следующем цикле нагрева показали (рис. 2, кривые 2 и 3), что высота пика А увеличивается. Высота как основного пика А, так и его спутника зависит от амплитуды (за вычетом фона), а пик-спутник смещается от 447 до 510 К (пик В, рис. 2). Мигрирующий по температуре при упорядочении довольно узкий пик ВТ наблюдался в системе Fe-Si-C [1]. Его смещение достигало 55 К за шесть циклов нагрев-охлаждение, что сопоставимо со смещением пика В (63 К). С учетом того, что такой же амплитуднозависимый пик наблюдается в упорядочивающихся сплавах Fe-Al, и результатов работы [1], выполненной на упорядочиваемом сплаве, можно полагать, что мигрирующие при циклических нагревах пики в инваре связаны с процессами упорядочения.

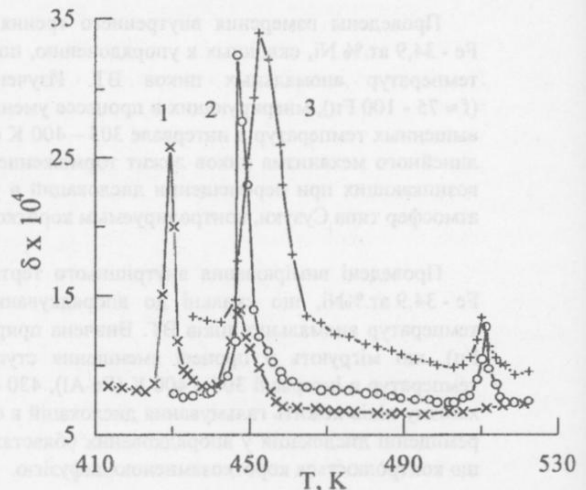


Рис. 2. Зависимости $\delta(T)$ инвара после закалки от 1073 К + трех циклов нагрева до 570 К с выдержкой 1 ч (1) и четырех циклов нагрева (2, 3) при $\gamma = 3,3 \cdot 10^{-5}$ (1, 2) и $1 \cdot 10^{-4}$ (3).

Поскольку высота релаксационных пиков не должна зависеть от амплитуды, то речь в данном случае может идти о нелинейно-вязком сопротивлении деформированию. Проверка методики ВТ на примере релаксационного пика Снука в сплаве Fe₃Al, показала, что в отличие от λ -пиков его высота за вычетом фона не зависит от γ .

Еще до появления теории известной дислокационной модели Келера-Гранато-Люкке [5] в холоднодеформированных образцах сплава Al - 0,5 мас. % Cu после отжигов при промежуточных температурах аномальный пик обнаружил Ке Тин Суй [8] и связал его с дислокациями, закрепленными подвижными в условиях эксперимента примесями. В отличие от пиков термофлуктуационной природы (неподвижные точки закрепления) в опытах Ке асимметричный пик смещался в направлении высоких температур при

повышении амплитуды. Этот же эффект наблюдается и в случае пиков, приведенных на рис. 1 и 2 (см. например кривые 2 и 3, рис. 2).

Что же является источником дислокаций в случае бы гомогенном разупорядоченном твердом растворе в нашем случае? Если следовать диаграмме состояния, то после закалки из α -области при комнатной температуре фиксируется гомогенный твердый раствор Al в α -железе [4]. Однако полностью разупорядоченное состояние не удастся получить даже при довольно резкой закалке и процессы образования упорядоченных по типу $D0_3$ (α_1 -фаза) областей протекают уже при охлаждении в закалочном интервале температур [9]. По данным дилатометрии [3], образование фазы α_1 сопряжено с объемным эффектом и поэтому уже в закаленном сплаве вполне вероятно образование "свежих" дислокаций.

Сила торможения дислокаций F_d в зависимости от скорости их перемещения должна меняться монотонно, с максимумом при некоторой критической скорости V_c , как это отмечалось в случае атмосфер Коттрелла и Снука [10, 11]. При этом сила торможения и ВТ будут максимальны при скорости дислокации некоторой средней между определяемыми только диффузией и только дрейфом примеси в поле напряжений дислокации [10].

Величина V_c может определяться временем релаксации диссипативного механизма, что указывает на возможность нелинейной зависимости силы торможения дислокации F_d от скорости V даже при сравнительно малых скоростях ($V_c \sim a/\tau_p$, где a – постоянная решетки) [12]. Если в нашем случае $V > V_c$, то это может объяснить наблюдаемое уменьшение, за вычетом фона, высоты пика ВТ с ростом амплитуды деформации (рис. 2, кривые 2 и 3).

Вычисление величины энергии активации H релаксационных пиков 2-5 (рис. 1) по их температурному положению (305 – 400 К) показали, что она варьируется в пределах 0,66 – 0,87 эВ (63,7 – 84,4 кДж · моль⁻¹), соответственно, т.е. она ниже энергии активации объемной диффузии сплава, которая порядка 2-х эВ (190 кДж · моль⁻¹) [13] и энергии активации объемной диффузии углерода (84 кДж · моль⁻¹) [5]). Таким образом, λ -пик вряд ли связан с формированием диффузионной атмосферы Коттрелла, либо Снука за счет объемной диффузии как атомов замещения, так и примесей внедрения.

За время релаксации τ_p атмосфера примесных атомов должна переместиться по крайней мере на величину вектора Бюргерса b , что требует сравнительно больших значений коэффициента диффузии для сравнительно низких температур λ -пика. Его величину можно оценить по формуле случайных

блужданий $D = \frac{\eta b^2}{\tau}$ [5]. При значениях

$$b_{Fe} \approx 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad \tau_p \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}, \quad \tau = \frac{2}{3} \tau_p \text{ и}$$

$$\eta = \frac{1}{24} \text{ (для ОЦК решётки [5]) получим}$$

$D \approx 1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Однако такого порядка ($10^{-15} - 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) значения для коэффициента объемной диффузии D_v сплава Fe₃Al отмечаются только в области температур 823-873 К [13], а для диффузии углерода в α -Fe – для температур примерно 400-450 К [5]. В области температур λ -пика в последнем случае D_v будет порядка $10^{-22} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, то есть на шесть порядков ниже. Если принять энергию активации объемной диффузии железа в сплаве Fe₃Al равной 167 кДж · моль⁻¹ и $D_v = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [13] (для 873 К), то для температур пика ВТ экстраполированные значения D_v будут по крайней мере на 15–20 порядков ниже. К подобному же заключению придем и в случае диффузии алюминия в сплаве Fe₃Al.

Можно предположить, что за подвижность точек закрепления дислокаций ответственны неравновесные коэффициенты диффузии. Изменение степени неравновесности упорядочивающегося сплава действительно проявляется в миграции λ -пика по шкале температур (повышении его энергии активации примерно от 64 до 84 кДж/моль, рис. 1), что ранее отмечалось в упорядочивающемся сплаве Fe-Si-C [1].

Действительно, процессы упорядочения протекают в неравновесных условиях (после закалки в присутствии закалочных вакансий) на 200-250 К ниже точки Курнакова T_K [3].

Это связано с тем, что неравновесные коэффициенты диффузии выше равновесных. Однако, учитывая, что пересыщение вакансиями после закалки составит не более 1-2 порядка, можно ожидать, что на 1-2 порядка выше будут и неравновесные коэффициенты объемной диффузии, что не позволяет разрешить проблему механизма пика. Отсюда следует, что речь может идти только о короткозамкнутой диффузии, коэффициенты которой могут быть на десять и более порядков выше коэффициентов объемной диффузии [14].

К примеру, в случае движения перегибов на дислокациях, контролируемого короткозамкнутой диффузией примесей по дислокациям в сплаве Al-Cu, аномальный пик ВТ располагается вблизи комнатной температуры [8]. В сплаве Al-Mg (0,02% Mg) [14] значения энергии активации 398-градусного пика того же типа близки к величине H λ -пика ($\sim 74 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

В отличие от λ -пика, наблюдавшегося в настоящей работе в случае концентрированных твердых

растворов, пик, связанный с трубочной диффузией, исчезает при концентрациях примесей выше 0,05 мас. % [5]. Таким образом, возникает потребность в разработке механизма ВТ для случая концентрированных твердых растворов, который реализуется при участии короткозамкнутой диффузии.

Рассматривая упорядоченное состояние, прежде всего следует обратить внимание на реальный вид дислокаций в сверхструктурах. В случае сверхструктуры $D0_3$ (Fe_3Al) сверхдислокация по [15] состоит из 4-х сверхчастичных дислокаций типа $a/2\langle 111 \rangle$, стянутых антифазной границей (АФГ). Формирование примесных атмосфер на них подобно образованию атмосфер Сузуки на расщепленных дислокациях, для которых закрепление частичных дислокаций связано с зависимостью энергии дефекта упаковки от состава.

По [10], для концентрированных растворов при внешних напряжениях $\sigma = 0$ равновесное расстояние r_p между частичными дислокациями, сила отталкивания F_r и поверхностная энергия дефекта упаковки γ_1 связаны соотношением $F_r = \frac{C}{r_p} = \gamma_1$, где $C = \text{const}$

Приложение внешних напряжений σ может приводить к смещению ведущей, либо ведомой или обеих частичных дислокаций. При скоростях, когда ведомая дислокация вырывается из тормозящей её атмосферы, сила торможения расщеплённой дислокации и внутреннее трение должны падать.

Оценим критические скорости движения дислокаций. В случае атмосферы Снука для железа при 300 К винтовые дислокации, двигаясь с критической скоростью V_c проходят порядка 20 атомных слоев за секунду [11]. В этом случае критическую скорость деформации можно оценить из выражения $\dot{\gamma}_c = \rho b V_c$ [10]. При величинах $\rho = 1 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$, $b \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $V_c \approx 6 \cdot 10^9 \text{ м/с}$ получим $\dot{\gamma}_c \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Для амплитуды $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-5}$ и частоты $f \sim 10\text{--}100 \text{ Гц}$ в экспериментах по ВТ средняя за четверть периода колебаний скорость деформации будет порядка $10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, в случае атмосферы Снука в реальных условиях эксперимента $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, то есть мы заведомо находились бы в области спада зависимости $F_d(V)$, что вполне объяснит снижение высоты λ -пика с ростом γ .

В случае образования на дислокациях атмосфер типа Сузуки в упорядочивающихся сплавах при более "быстрой" короткодействующей диффузии величина $\dot{\gamma}_c$ может быть существенно выше, приближаясь к реальной скорости деформации порядка $10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В пользу этого свидетельствует то, что для трубочной диффузии по дислокациям, по оценкам [10], критическое напряжение отрыва дислокации от примесей (без учета концентраторов напряжений) составляет порядка $G/20$ (для примеси углерода в железе). В этом

случае атомы примеси успевают диффундировать за дислокацией и отрыв ее невозможен вплоть до напряжений разрушения кристалла.

В рассматриваемом случае, учитывая что $\dot{\gamma}_c$, согласно сделанным оценкам, на два порядка ниже величины $\dot{\gamma}$ в экспериментах по ВТ, величина скорости движения дислокаций в последнем случае будет порядка $6 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$. Если оценить V_c для релаксационного механизма торможения дислокаций по [12], исходя из выражения $V_c = a / \tau_p$, где a для $\alpha\text{-Fe}$ равно $2,68 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [16] ($\tau_p \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$), то получим величину $V_c \approx 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$. Хорошее соответствие скоростей дислокации в реальном эксперименте по ВТ и оценки V_c для релаксационного механизма торможения дислокации свидетельствуют в пользу приемлемости этого механизма для концентрированных твердых растворов, склонных к упорядочению.

Дополнительную информацию о механизме обнаруженного λ -пика дает то, что он наблюдается и в сплавах нестехиометрического состава. Это позволяет конкретизировать его механизм. Позиция λ -пика для закаленного сплава Fe - 9,4 ат. % Al показана на рис. 1 (кр. 1).

Для сплавов, содержащих 8-10 ат. % Al характерно образование двух типов ближнего порядка [17]. При низкотемпературном отжиге разупорядоченного образца формируется ближний порядок типа $D0_3$. Отжиг при более высоких температурах ($\sim 730 \text{ К}$) приводит к появлению ближнего порядка В2 - типа [17]. Этот порядок сильно неоднороден и имеет микродоменный характер [18].

Поскольку для нестехиометрических составов АФГ с осажденными на них атомами избыточного компонента имеют наиболее низкую свободную энергию [10], то механизм λ -пика в сплавах, содержащих менее 25 ат. % Al может быть связан с некоторым избытком атомов железа в АФГ. Устойчивость пика по отношению к нагревам до 640-720 К связана с тем, что после них остается частично разупорядоченное состояние образца. В качестве доказательства этого можно привести результаты резистометрии (рис. 3).

Упорядоченный по типу $D0_3$ образец сплава Fe_3Al (после закалки и старения 1 ч при 573 К [3]), как оказалось, обнаруживает гистерезис величины удельного электросопротивления ρ , от Т. Повышение ρ , при комнатной температуре после нагрева до 720 К (рис. 3) свидетельствует об образовании двухфазного состояния $\alpha + \alpha_1$, которое является одной из разновидностей так называемого неоднородного ближнего порядка [18, 19]. В отсутствие закалочных вакансий при охлаждении процесс упорядочения не завершается даже при очень малых скоростях охлаждения. В результате ρ становится повышенным и снизить его (упорядочить сплав за обозримое время) можно толь-

ко с помощью применения специальных видов обработки, например, повторения схемы: закалка (как способ введения вакансий) + отжиг в α_1 -области.

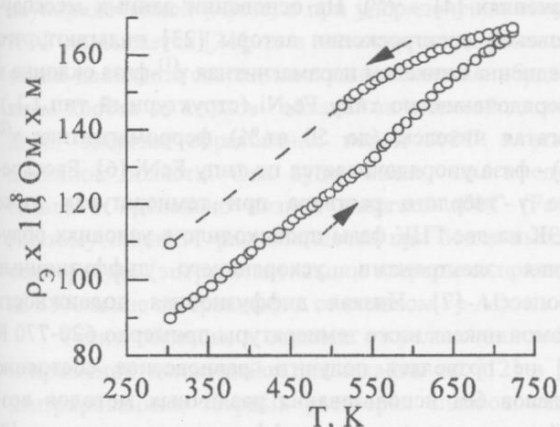


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления упорядоченного сплава Fe_3Al .

Прямые электронномикроскопические наблюдения [20] свидетельствуют, что начиная с 683 K (ниже T_K) при нагреве вплоть до $T_K \approx 813$ K образуется двухфазное состояние, то есть в неупорядоченной матрице наблюдаются когерентно сопряженные с ней выделения α_1 -фазы с дальним порядком $D0_3$, что убеждает в достоверность объяснения гистерезиса зависимости ρ_z от T (электросопротивление чувствительно к тем же процессам на более ранних стадиях). Это позволяет понять механизм пика ВТ.

Как представляется, следует исходить из 3-х возможных механизмов блокировки дислокаций в сверхструктурах [19], которые не характерны для неупорядоченных твердых растворов. Во-первых, нарушение правильного для сверхструктуры расположения атомов в АФГ изменяет корреляцию атомов в соседних плоскостях (равновесная конфигурация АФГ соответствует зоне в несколько атомных плоскостей). Такая релаксированная АФГ имеет более низкую энергию, чем "свежая", что закрепляет ведомые дислокации (в дальнейшем механизм 1). Во-вторых, на АФГ, образующейся за ведущей сверхчастичной дислокацией, осаждаются атомы Fe, что приводит к образованию атмосфер типа Сузуки для расщепленных дислокаций (механизм 2). В-третьих, может наблюдаться локальное изменение степени дальнего порядка или состава в упругих полях дислокаций с образованием на краевых дислокациях атмосфер Сумино (механизм 3).

Трансмиссионными электронномикроскопическими исследованиями показано [15], что в структуре Fe_3Al преобладают винтовые дислокации, что связывается с очень малой энергией упругой деформации для них в сравнении с краевыми дислокациями. Это позволяет ограничиться первыми двумя механизмами.

К этому же выводу можно прийти, если учесть, что атмосферы Сумино формируются только вблизи дислокации, в то время первые два механизма связаны с изменением упорядоченного состояния сплава и состава как вблизи, так и по всей поверхности АФГ, протяженность которой при низкой энергии АФГ может быть весьма большой. Даже при небольших отклонениях от стехиометрии первые два механизма станут сопутствовать друг другу и будут составлять процесс релаксации АФГ. Он и лежит, как представляется, в основе механизма λ -пика. Схема, поясняющая этот механизм, в случае сдвиговых АФГ, образующихся при движении дислокаций, приведена на рис. 4.

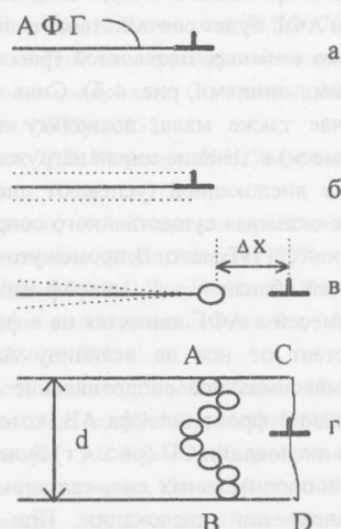


Рис. 4. Схема, поясняющая механизм λ -пика:

а) $V \gg V_c$, б) $V \ll V_c$, в) $V \sim V_c$, г) $V \sim V_c$ (вид в направлении, перпендикулярном к плоскости АФГ), d - ширина упорядоченной области

В сплаве Fe_3Al антифазные границы имеют очень низкую энергию, поскольку с ними связаны изменения расположения атомов преимущественно во второй координационной сфере [21]. В инваре АФГ также имеют малую энергию вследствие того, что порядок в них после проведенных обработок не очень устойчив (энергия АФГ по Фриделю [21] пропорциональна квадрату степени дальнего порядка внутри домена). В сплаве Fe_3Al очень широкие сверхдислокации (расчетное расстояние между сверхчастичными дислокациями примерно 60 нм [15]) даже не удастся наблюдать непосредственно. Поскольку величина энергии АФГ очень мала, чтобы перекрыть влияние различных противодействующих её образованию факторов (локальных внутренних напряжений), достаточно рассмотреть случай движения в упорядоченном домене шириной d одной ведущей дислокации (пересечение упорядоченной области одиночной дислокацией), оставляющей за собой полосу АФГ.

При предельно больших скоростях движения дислокации $V \gg V_c$, когда механизмы 1 и 2 не реализуются, сопротивление движению дислокации связано только с образованием самой АФГ за движущейся дислокацией (рис. 4 а). При малой энергии антифазной границы дислокация легкоподвижна, а ВТ минимально. При малых скоростях $V \ll V_c$ механизмы 1 и 2 реализуются уже в процессе движения дислокации и за ней, кроме АФГ, в плоскости антифазной границы появляется двумерный шлейф из атомов избыточного компонента и примесей на всем протяжении АФГ, образующий своеобразную асимметричную атмосферу за дислокацией. Причем в этом случае действие механизма 1 приводит к тому, что равновесной конфигурации АФГ будет соответствовать зона толщиной в несколько атомных плоскостей (расстояние между пунктирными линиями, рис. 4 б). Сила торможения в этом случае также мала, поскольку атомы железа (либо примеси) в течение цикла нагружения движутся синфазно с дислокацией (успевают диффундировать за ней), не оказывая существенного сопротивления её перемещению, и ВТ мало. В промежуточном интервале скоростей вблизи $V \sim V_c$ шлейф избыточных атомов и примесей в АФГ движется не в фазе с дислокацией (отстает от нее на величину Δx , рис. 4 в), создавая максимальное сопротивление её перемещению. Передний фронт шлейфа АВ, который параллелен линии дислокации CD (рис. 4 г) будет испытывать действие дополнительных сил, связанных с тянущим полем напряжений дислокации. При этом форма своеобразной атмосферы за дислокацией будет зависеть от скорости её движения и при $V \geq V_c$ будет близка к представленной на рис. 4 в. Поскольку величина полученного предэкспоненциального множителя τ_0 в уравнении Аррениуса имеет величину порядка 10^{-14} с, речь может идти об одиночных перескоках атомов, не связанных в пары, комплексы на величину порядка вектора Бюргерса. Причем для осаждения атомов железа (механизм 2) нужны очень малые времена, поскольку процесс контролируется короткозамкнутой диффузией, а процесс образования шлейфа обеспечивается скачками атомов в направлении, перпендикулярном направлению движения дислокации.

В случае, представленном на рис. 4 в, ВТ, по-видимому, будет максимальным. Энергия активации образующегося по описанному механизму пика ВТ имеет вполне приемлемую величину, близкую к энергии активации пика ВТ, связанного с перемещением примесных атомов в поле напряжений дислокации в деформированном никеле (0,84 эВ или 80,7 кДж/моль) [14].

Следует обратить внимание также на возможность образования упорядоченного состояния в инваре. В нем при нагреве, если следовать диаграммам, приведенным в [4, 7], могут образовываться фазы α ,

$\gamma^{(1)}$, $\gamma^{(2)}$ (или γ' [22]) и γ'' (FeNi₃), в зависимости от температуры старения. Согласно [22], α -фаза вообще не образуется, а из γ -фазы выделяется фаза γ' (в обозначениях [4] - $\gamma^{(2)}$). На основании данных мессбауэровской спектроскопии авторы [23] полагают, что обедненная никелем парамагнитная $\gamma^{(1)}$ -фаза склонна к упорядочению по типу Fe₃Ni (структурный тип L1₂). Богатая никелем (до 50 ат.%) ферромагнитная $\gamma^{(2)}$ (γ') - фаза упорядочивается по типу FeNi [6]. Расслоение γ -твёрдого раствора при температурах ниже 673 К на две ГЦК фазы происходило в условиях облучения электронами, ускоряющего диффузионные процессы [7]. Низкая диффузионная подвижность атомов никеля ниже температуры примерно 620-770 К [7] не позволяет получить равновесное состояние сплавов без использования различных методов воздействия для ускорения диффузионных процессов [7, 22]. С другой стороны, при отсутствии ускоряющих диффузию факторов, линия точек расслоения твёрдого раствора на $\gamma^{(1)}$ и $\gamma^{(2)}$ - фазы располагается гораздо ниже 673 К (для инвара ниже 473 К [4]).

Температура T_K для γ' - фазы (FeNi) составляет примерно 320 °С (593 К) [6, 23] и процессы упорядочения по этому типу при циклических нагревах до 570 К будут протекать при $T < T_K$ в неравновесных условиях. Поэтому, учитывая результаты на сплаве Fe₃Al, не удивительно появление аномальных, мигрирующих по температуре пиков ВТ. За один цикл нагрев-охлаждение основной пик А (рис. 2) смещается примерно на 20 К и повышается. Его сателлит смещается намного сильнее (на 64 К) и за вычетом фона снижается. Это свидетельствует о том, что пик-спутник соответствует более неравновесной фазе, для которой кинетика процессов структурообразования ускорена, то есть фазе с более высокой T_K . Такой фазой может быть γ'' - фаза FeNi₃ с T_K равной 776 К (структурный тип L1₂). В этом случае основной пик будет соответствовать γ' - фазе FeNi с более низкой T_K .

Можно определить энергию активации пиков А и В по их температурному положению для амплитуды $\gamma \approx 3,3 \cdot 10^{-5}$ и частоты $f \approx 80$ Гц. Для пика А при $T_n \approx 430-450$ К величина H лежит в пределах 0,95 - 1,0 эВ (91 - 96 кДж/моль), а τ_0 примерно $(1,7 - 1,8) \cdot 10^{-14}$ с. Для пика В с $T_n \approx 447-512$ К, 1,0 - 1,2 эВ (96 - 115 кДж/моль) и $(2 - 4) \cdot 10^{-15}$ с, соответственно.

Пик В, соответствующий фазе γ'' может порождаться сверхдислокациями, состоящими из двух сверхчастичных $a/2\langle 110 \rangle$ и полосы АФГ между ними, или двух дислокаций $a/3\langle 112 \rangle$, соединенных дефектом упаковки [19]. Поскольку состав сплава далек от стехиометрического для фазы FeNi₃ речь может идти о формировании только слабого локального порядка. Причем в инваре области, упорядоченные по типу FeNi₃ будут сосуществовать с участками

более "равновесной" после проведенной термической обработки фазы γ' (FeNi) со структурой ГЦК [4]. Поскольку дислокации в инваре расщеплены уже в неупорядоченной γ -фазе, а при упорядочении энергия АФГ повышается [21], то в этом случае энергия активации движения сверхдислокации связана с образованием хвоста из атомов "облака" за ведомой дислокацией, энергии образования новой АФГ в упорядоченной области. Она будет выше, чем в случае сплава с предельно низкой энергией АФГ (Fe-Al). Поэтому пики ВТ располагаются при более высокой температуре (энергия активации в среднем примерно на 35% выше по сравнению со сплавом Fe-Al).

Таким образом, в отличие от релаксации в поле напряжений движущейся дислокации по [12] в концентрированных твердых растворах сплавов, склонных к упорядочению, имеется особый механизм релаксации антифазных границ, возникающих при пересечении дислокациями упорядоченных областей кристалла. Его специфика заключается в том, что при сравнительно низких температурах идет довольно быстрый процесс релаксации, контролируемый короткозамкнутой диффузией. Он обеспечивает образование за дислокацией и эстафетного следования за ней без существенного массопереноса примесной атмосферы типа Сузуки, передний фронт которой может частично увлекаться полем напряжений дислокации в плоскости АФГ. При этом дислокация как линейный дефект выступает в весьма своеобразном качестве, порождая в упорядоченном кристалле при своем движении двумерную релаксирующую структурную неоднородность. В пользу участия процессов диффузии, особенно в инваре, свидетельствует зависимость температурного положения пика от амплитуды (рис. 2). Она носит аномальный характер (пик смещается вверх по температуре с ростом γ), что соответствует случаю перемещения дислокации, контролируемого короткозамкнутой поперечной диффузией [24].

1. Ю.В. Пигузов, Б.М. Драпкин, Ю.Н. Иванов, *ФММ*, **43**, 1095 (1977).
2. Н.Я. Рохманов, А.Ф. Сиренко, С.М. Абдель-Кадер, *Известия РАН. Сер. Физика*, **59**, 17 (1995).
3. Н.Я. Рохманов, А.Ф. Сиренко, в сб.: *Релаксационные явления в дефектных структурах твердых тел*, ВГТУ, Воронеж, Ч. 1, 111 (1996).
4. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов: Кристаллическая структура металлов и сплавов*, Наукова думка, Киев, (1986), с. 598.
5. М.А. Кристал, С.А. Головин, *Внутреннее трение и структура металлов*, Металлургия, Москва (1976), с. 376.
6. П.Л. Грузин, Ю.Л. Родионов, В.А. Прякин, *Доклады АН СССР*, **251**, 1384 (1980).

7. О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др., *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*, Справочник, Металлургия, Москва, (1986), с. 440.
8. T.S. Ke, *Phys. Rev.*, **78**, 420 (1950).
9. Е.Н. Власова, *ФММ*, **16**, 355 (1963).
10. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, пер. с англ. Атомиздат, Москва, (1972), с. 600.
11. G. Schoeck, A. Seeger, *Acta Met*, **7**, 469 (1959).
12. А.М. Косевич, В.Д. Нацик, *ЖЭТФ*, **51**, 1207 (1966).
13. Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко, *Структура и свойства металлов и сплавов: Тепловые свойства металлов и сплавов*, Наукова думка, Киев, (1985), с. 440.
14. T.S. Ke, Q. Tan, *Acta Met. Mat.*, **39**, 885 (1991).
15. M. J. Marcinkovski, N. Brown, *Acta Met.*, **9**, 764 (1961).
16. Л.И. Миркин *Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов*. Справочник, Машиностроение, Москва, (1979), с. 135.
17. Н.П. Кулиш, П.В. Петренко, И.Н. Радченко, *ФММ*, **41**, 125 (1976).
18. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах*, Наука, Москва (1977).
19. М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин, *Металлофизика высокопрочных сплавов*, Металлургия, Москва, (1986), с. 312.
20. H. Warlimont, *Zeitschrift für Metallkunde*, **60**, 195 (1969).
21. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва, (1967).
22. Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах*, Наука, Москва, (1989).
23. Н.М. Матвеева, А.А. Коляда, в кн.: *Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов*, Наука, Москва, (1978), с. 86.
24. W. Wincler-Gniewek, J. Schlipf, R. Shindlmayr, *Internal friction and ultrason. att. cryst. sol.*, Proc. 5-th Internal conf., 1973. - Aachen-Berlin, **2**, 246 (1975).

Mechanism of λ -peak internal friction in ordering Fe-Al alloys and invar

N.Ya. Rokhmanov, V.M. Andronov

The measurements of internal friction (IF) in binary alloys Fe-Al (9,4-25 at.% Al) и Fe-34,9 at.% Ni, which inclined to ordering, after different sort thermal treatment in the region of anomalous IF peaks were carried out. The nature of λ -shape peaks of low frequency IF ($f \approx 75-100$ Гц), which migrates during decreasing of nonequilibrium degree of alloys to the high temperature direction in region 300-400 K (Fe-Al), 430-450 K и 450-510 K (Fe-Ni) have been studied. In the basis of nonlinear mechanism of the peaks lies dislocation braking in the region of antiphase share boundary, which appears at the moving of dislocation in the ordering regions. It's connected to atmospheres of Suzuki-type, which short-range diffusion have been controlled.

Высокотемпературное внутреннее трение монокристаллов с различной субструктурой

М.М. Касьян, А.Ф. Сиренко

Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

Исследована температурная зависимость низкочастотного внутреннего трения (ВТ) монокристаллов Cu и Cu-Ni с содержанием Ni до 10% ат., имеющих различную субструктуру. Показано, что возникновение и развитие фрагментарной структуры приводит к повышению уровня фона ВТ; легирование вызывает обратный эффект. Экспериментальные данные о температурно-частотной зависимости ВТ согласуются с формулой Шоека. В качестве основного механизма появления высокотемпературного фона рассматривается диффузионное переполнение дислокаций.

Досліджена температурна залежність низькочастотного внутрішнього тертя (ВТ) монокристалів Cu та Cu-Ni з кількістю Ni до 10% ат., які мають різну субструктуру. Показано, що виникнення та розвиток фрагментарної структури призводить до підвищення рівня фону ВТ; легування спричиняє оборотний ефект. Експериментальні дані про температурно-частотну залежність фону узгоджуються з формулою Шоека. В якості основного механізму виникнення високотемпературного фону розглядається дифузійне переповнення дислокацій.

PACS: 62.40.+i

При изучении дефектов кристаллической структуры и их влияния на физические свойства твёрдых тел широко используются экспериментальные методы исследования разнообразных релаксационных процессов, в частности эффектов затухания звука, рассеяния энергии механических колебаний и других проявлений внутреннего трения (ВТ). Обладая высокой чувствительностью и избирательностью к конкретному типу дефектов, участвующих в релаксационном процессе, измерения ВТ дают важную информацию об особенностях дефектной структуры и её реакции на различные внешние воздействия.

Релаксационные спектры ВТ металлов и сплавов, как правило, содержат участки температурно-независимого (или слабо зависящего от температуры) ВТ и – при повышенных температурах – экспоненциально возрастающего с температурой фона. На эту монотонную зависимость накладывается ряд в общем случае асимметричных максимумов различного происхождения.

В приближении модели стандартного неупругого тела температурно-частотная зависимость ВТ описывается соотношением:

$$\operatorname{tg} \varphi = Q^{-1} = \Delta M \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \varphi = Q^{-1}$ – тангенс угла потерь, ΔM – дефект модуля, ω – частота колебаний, τ – время релаксации, определяемое уравнением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_m}{kT}\right). \quad (2)$$

Под U_m понимается энергия миграции дефектов, перемещение которых определяет кинетику релаксационного процесса.

Для низкочастотного ВТ при высоких температурах $\omega \tau \ll 1$ и, согласно [1,2]

$$Q^{-1} \approx \Delta M \omega \tau = \Delta M \tau_0 \exp\left(\frac{U_m}{kT}\right), \quad (3)$$

что не согласуется с экспериментальными данными, которые описываются соотношением [1,2]

$$Q^{-1} = A \left[\omega \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \right]^{-n} \quad (4)$$

где A и n – константы материала (в определенном температурном интервале), U_0 – энергия активации самодиффузии.

Неоднократно предпринимавшиеся попытки объяснить эмпирически установленную зависимость (1) пока не привели к однозначному результату. Наиболее вероятной представляется точка зрения Б.М. Даринского [6], согласно которой происхождение высокотемпературного фона ВТ связано с диффузионным переползанием дислокаций. Однако достаточно убедительного экспериментального подтверждения такого вывода пока нет. В связи с этим представляет интерес изучение высокотемпературного ВТ у монокристаллов, когда наблюдаемые закономерности не осложнены вкладом зернограничных эффектов. Кроме того, в монокристаллах можно реализовывать различную субструктуру, вид которой должен влиять на поведение дислокаций в поле внешних напряжений, а, следовательно, и на характеристики ВТ.

Экспериментальная методика

Образцы, имевшие форму прямоугольного параллелепипеда размером $1,7 \times 1,7 \times 120$ мм³, выращивали в вакууме 10^{-4} бар по методу Бриджмена в разборных формах, изготовленных из спектрально чистого графита. Конструкция установки для выращивания монокристаллов позволяла получать в одинаковых условиях четыре образца, структурное состояние которых было, согласно рентгенографическим данным, одинаковым. В качестве исходных материалов использована медь ВЗ с содержанием примесей не более 0,004% и никель Н1 (99,93). Контроль структурного состояния, включающий определение среднего размера субзерен и угла их разориентации, осуществлялся рентгенографическими и металлографическими методами. Изучение температурной зависимости ВТ проводилось с помощью низкочастотного вакуумного крутильного маятника при амплитудах деформации, не превышающих $6 \cdot 10^{-6}$. Для исключения возможного наклепа в процессе подготовки эксперимента все исследуемые образцы после монтажа в релаксаторе отжигали при температуре 1230 К на протяжении 2 час и охлаждали со скоростью ~ 2 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Основные результаты проведенного исследования температурной зависимости высокотемпературного ВТ монокристаллов Cu и сплавов Cu - Ni приведены на рис.1 и 2. Для образцов, не подвергавшихся после выращивания и стабилизирующего отжига в релаксаторе дополнительной обработке (см. ниже), эта

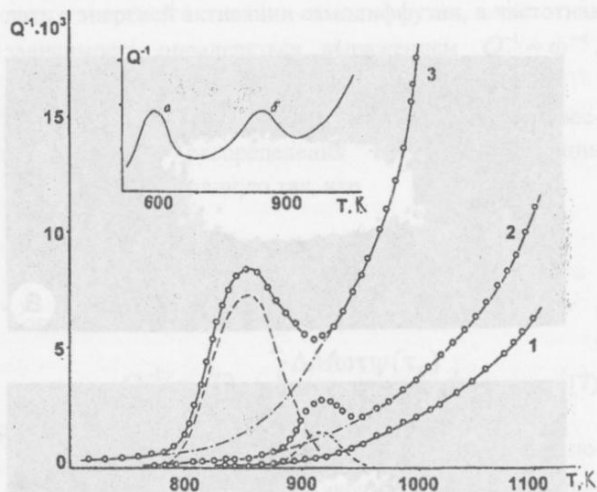


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения Q^{-1} у монокристаллов меди 1 – в исходном состоянии; 2 – после знакопеременной деформации с амплитудой $5 \cdot 10^{-5}$ при 1170 К на протяжении 30 мин.; 3 – после такой же деформации на протяжении 2 час. На вставке приведена схема зернограничного (а) и блочного (б) максимумов.

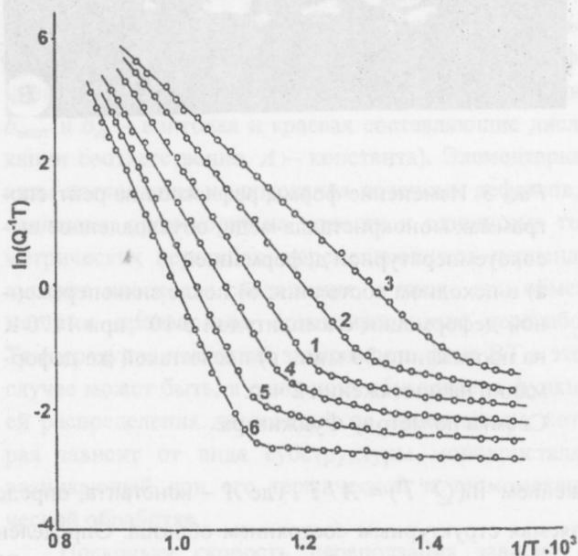


Рис. 2. Зависимость $\ln(Q^{-1}T)$ от $1/T$ для монокристаллов Cu (1,2,3 – обозначения те же, что на рис.1); 4 – Cu + 1% Ni; 5 – Cu + 2% Ni; 6 – Cu + 10% Ni.

зависимость имеет монотонный характер. До некоторой температуры (для Cu ~ 800 К) она является практически линейной, при более высоких температурах экспоненциальной, хорошо аппроксимируемой выра-

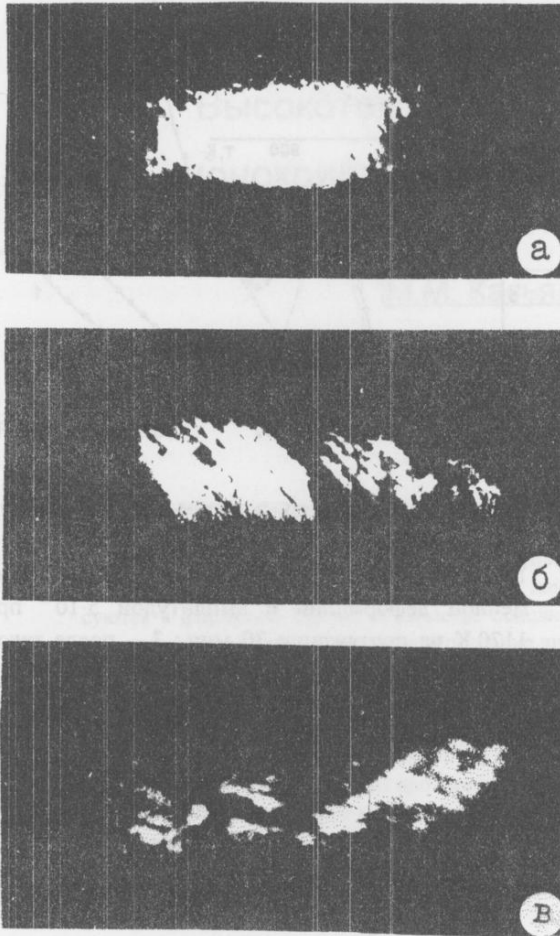


Рис. 3. Изменение формы рефлексов на рентгенограммах монокристалла меди, обусловленное высокотемпературной деформацией

а) в исходном состоянии; б) после знакопеременной деформации с амплитудой $5 \cdot 10^{-5}$ при 1170 К на протяжении 30 мин.; в) после такой же деформации на протяжении 2 час.

Съёмка по методу Фудживара.

жением $\ln(Q^{-1}T) = A/T$, где A – константа, определяемая структурным состоянием образца. Определённая по данным рис. 2 энергия активации фона ВТ (точнее говоря, её "кажущееся" значение U_ϕ составляет для монокристаллов Си в исходном, с наиболее совершенной в наших условиях эксперимента структурой, состоянии 120 КДж/моль. Изменение субструктуры, которое осуществлялось путём знакопеременной деформации с амплитудой $5 \cdot 10^{-5}$ при 1170 К непосредственно в релаксаторе, приводит к появлению на графике $Q^{-1}(T)$ небольшого максимума при $T = 910$ К. Увеличение степени наклепа сопровождается увеличением высоты этого максимума и его

смещением равно как и температуры перехода к экспоненциальной зависимости в область более низких значений T . Рентгенографически показано, что указанные изменения связаны с возникновением фрагментированной субструктуры (рис.3). Легирование никелем вызывает понижение уровня ВТ и повышение температуры перехода к экспоненциальной зависимости.

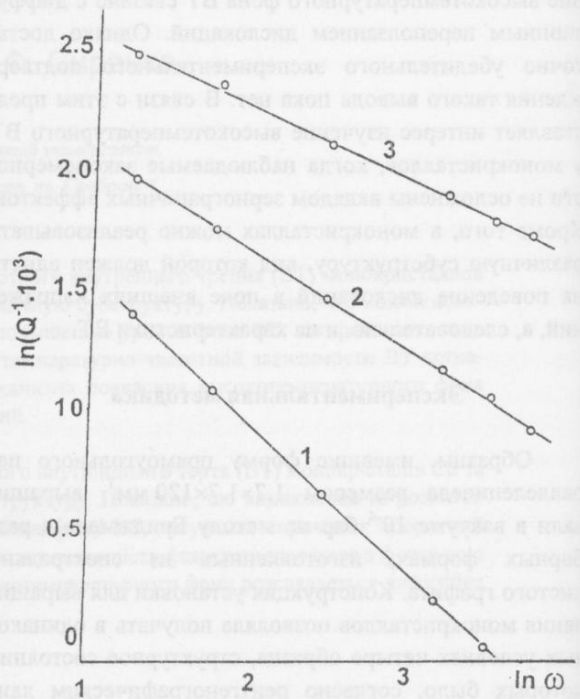


Рис. 4. Зависимость $\ln(Q^{-1})$ от $\ln \omega$ для монокристаллов меди. Обозначения те же, что на рис.1,2.

Если исходить из (4), определяемые по наклону прямых рис. 2 величины U_ϕ связаны с истинной энергией активации релаксационного процесса U_0 соотношением

$$U_\phi = nU_0. \quad (5)$$

Значения n в рамках такого подхода можно определить по частотной зависимости Q^{-1} . Соответствующие данные приведены на рис. 4. Как видно, $\ln Q^{-1}$ и $\ln \omega$ действительно связаны линейной зависимостью. Найденные по наклону прямых на рис.4 значения n зависят от структурного состояния образцов – с развитием фрагментарной субструктуры они уменьшаются; для образцов 1,2,3 (см.рис. 1) n равно 0,6; 0,4; 0,33 соответственно. Энергия активации фона U_0 , рассчитанная по (5), остаётся для всех образцов постоянной величиной, равной энергии активации объёмной самодиффузии Си ~ 200 кДж/моль. Неоднократно предпринимавшиеся попытки объяснить эмпирически установленное соотношение (4) пока не привели к однозначному результату. Исходя из общих сообра-

жений, можно предположить, что зависимость (4) отвечает существованию спектра времён релаксации. Действительно, уже при реологическом описании ВТ с возрастающим при повышении температуры фоном необходимо использовать по крайней мере четырёх-элементную модель с двумя характерными временами релаксации. Предположение о существовании спектра значений τ вводится и при трактовке некоторых других особенностей ВТ, например, пика Бордони.

В работах [4,5] предлагается альтернативный подход к толкованию механизма происхождения высокотемпературного фона ВТ. Предполагается, что релаксационный процесс характеризуется единственным значением τ_0 , которое принимается равным $1/\nu_D$, ν_D – дебаевская частота, и двумя слагаемыми энергии активации: энергией образования U_f и энергией миграции U_m тех дефектов, с помощью которых осуществляется релаксация. Для области высоких температур ($\omega\tau \ll 1$) авторы [4,5] получили выражение:

$$(Q^{-1}T)_{\phi} = A\omega\tau_0 \exp\left(\frac{U_f - U_m}{kT}\right). \quad (6)$$

Как видно, ожидаемая по (6) частотная зависимость Q не согласуется с наблюдаемой на опыте. Кроме того, значения энергетических характеристик U_f и U_m , определяемых по экспериментальным данным с использованием (6), получаются существенно большими, чем отвечающие одиночным вакансиям. Авторы [4,5] отождествляют их с энергиями образования и миграции бивакансий.

Однако концентрация дивакансий при температурах, далёких от точки плавления, охватывающих интервал экспоненциальной зависимости $Q^{-1}(T)$, явно слишком мала, чтобы контролировать развитие релаксационного процесса.

Видимо, более близким к действительности является предположение, что высокотемпературный фон ВТ связан с наличием некоторого спектра времён релаксации τ , т.е., согласно (2), спектра значений τ_0 и (или) U_m . Данные об энергетических характеристиках диффузионных процессов в металлах и сплавах показывают, однако, что существование непрерывного спектра U_f и U_m является мало реальным. В то же время τ может зависеть от типа дефектов, участвующих в релаксации, и локальных условий, в которых эти дефекты находятся (градиенты концентрации, напряжений, корреляционные эффекты взаимодействия с ближайшим окружением и т. д.). В теории фона ВТ, предложенной Б.М. Даринским [6], в качестве основного механизма рассеяния энергии механических колебаний при высоких температурах принимается неконсервативное движение дислокаций. Ожидается, что энергия активации ВТ должна совпа-

дать с энергией активации самодиффузии, а частотная зависимость определяться выражением $Q^{-1} \sim \omega^{-n}$, $n = 0,5 \div 1$.

Согласие с экспериментом получается, если ввести функцию распределения времён релаксации $\psi(\tau_0)$, нормированную так, что

$$\int_0^{\infty} \psi(\tau_0) d\tau_0 = 1.$$

Тогда

$$Q^{-1}(\omega, T) = \int_0^{\infty} \frac{\Delta M \omega \tau \psi(\tau_0)}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau. \quad (7)$$

Анализ различных вариантов выбора $\psi(\tau_0)$ показывает, что наблюдаемая экспериментально температурно-частотная зависимость фона ВТ достаточно хорошо описывается соотношением (7), если в качестве $\psi(\tau_0)$ использовать дробно-степенную функцию вида

$$\psi(\tau_0) = A\tau_0^{n-1}, \quad n < 1.$$

Известно, что скорость переползания дислокаций в поле внешних напряжений описывается выражением [7]

$$v = \frac{2\pi\nu_a b_{\text{винт}}}{b_{\text{кр}}^2 kT} = A \frac{D_{\text{сд}} \sigma b_{\text{винт}}}{kT b_{\text{кр}}^2}, \quad (8)$$

т.е. с максимальной скоростью должны перемещаться дислокации, близкие к винтовым (здесь $D_{\text{сд}}$ – коэффициент самодиффузии, σ – приложенное напряжение, $b_{\text{винт}}$ и $b_{\text{кр}}$ – винтовая и краевая составляющие дислокации соответственно, A – константа). Элементарные акты поглощения и испускания точечных дефектов, в основном, происходят на порогах и одиночных геометрических перегибах, перемещающихся перпендикулярно плоскости скольжения, а также при обмене местами произвольно ориентированных перегибов. Температурно-частотная зависимость фона ВТ в этом случае может быть, в основном, обусловлена функцией распределения дислокаций по ориентациям, которая зависит от вида субструктуры монокристалла, возникающей при его термической и термомеханической обработке.

Поскольку скорость переползания зависит от концентрации порогов и скорости их перемещения вдоль дислокации, введение примесей должно вызывать изменение параметров высокотемпературного фона ВТ. Чтобы установить характер возможных изменений, исследовалась температурная зависимость Q монокристаллов Cu - Ni с содержанием Ni до 10% ат. Экспериментальные данные показывают (рис. 2), что увеличение содержания никеля в сплаве приводит к понижению уровня фона, повышению температуры перехода к экспоненциальной зависимости и увеличению модуля сдвига.

Истинная энергия активации процесса, контролирующего фон ВТ, рассчитанная по данным рис. 2 с использованием (5) возрастает незначительно – от 200 до 214 КДж/моль, что согласуется с известными значениями энергии активации самодиффузии в сплавах Cu-Ni [8].

Примеси могут оказывать влияние на скорость переползания в силу: а) непосредственного взаимодействия с дислокациями, приводящего к частичной релаксации упругих напряжений; б) уменьшения подвижности вакансий за счёт образования комплексов вакансии - примесный атом и в) изменения энергии дефектов упаковки.

Рассмотрим возможное влияние этих факторов на параметры фона ВТ. Концентрация атомов примеси в окрестности дислокации определяется в условиях термодинамического равновесия соотношением

$$C = C_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (9)$$

где C_0 средняя концентрация примеси в сплаве, $E_{св}$ – энергия связи атома примеси с дислокацией. При температуре $T \leq T_k$ – температуры конденсации атмосферы Коттрелла, $C_d \cong 1$, следовательно, $T_k \cong E_{св} / k \ln C_0$. Энергию связи $E_{св}$ можно оценить по формуле

$$E_{св} \cong -4Gr^3 \left| \frac{r_{пр} - r}{r} \right|, \quad (10)$$

где G – модуль сдвига матрицы, r и $r_{пр}$ – атомные радиусы растворителя и растворённого вещества соответственно. В случае чисто упругого взаимодействия атомов Ni с дислокациями в меди $E_{св} \cong 0.075$ эВ, откуда $T_k \cong 200$ К. Следовательно, в исследованном температурном интервале атмосферы Коттрелла не должны существенно влиять на переползание дислокаций.

Атомы примеси могут замедлять поступление вакансий к дислокациям за счёт прямого взаимодействия с последними. Этот эффект играет заметную роль при концентрациях примеси $\geq 1\%$, т.е. более высоких, чем те, которые необходимы для образования атмосфер Коттрелла. Относительное количество пар "вакансия - примесь", $\frac{C^*}{C_B}$, можно оценить по соотношению

$$\frac{C^*}{C_B} = \frac{C_0 Z \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}{1 + C_0 Z \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}, \quad (11)$$

где Z – координационное число, C_B – концентрация свободных вакансий, E_d – энергия диссоциации пары. Принимая для E_d значение ~ 0.1 эВ, $C_0 \sim 10^2$, $T = 900$ К, получаем $\frac{C^*}{C_B} \sim 4 \cdot 10^{-1}$, т.е. около 40%

равновесных вакансий связаны с примесными атомами и менее подвижны, чем свободные вакансии. При более высоких концентрациях примеси переползание дислокаций затруднено также за счёт уменьшения энергии дефектов упаковки, приводящего к увеличению ширины растянутых дислокаций и энергии образования порогов.

Полученные результаты показывают, что диффузионное переползание дислокаций является если не определяющей, то, во всяком случае, существенной причиной возникновения высокотемпературного фона внутреннего трения.

1. G. Schoeck, E. Bisogni, J. Shyne, *Acta met.*, **12**, 1446 (1964).
2. Б.Я. Пинес, А.А. Кармазин, *ФММ*, **22**, 632 (1966).
3. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
4. Н.М. Гумен, А.А. Линевиц, *Металлы*, **2**, 169 (1987).
5. Н.М. Гумен, *ФММ*, **64**, 886 (1987).
6. Б.М. Даринский, С.К. Турков, Ю.А. Федоров, *ФТТ*, **10**, 1869 (1978).
7. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
8. Л.Н. Лариов, В.И. Исачев, *Диффузия в металлах и сплавах*, Наукова думка, Киев (1987).

High temperature internal friction of single crystals with different substructures

M.M. Kasjan, A.F. Sirenko

Temperature dependence of low frequency internal friction (IF) was investigated on single crystals of Cu and Cu-Ni with Ni content up to 10%. It is shown that generation and development of fragmental structure increases a background of IF; alloying results in the opposite effect. Experimental data on the temperature - frequency dependence of IF agrees with Shoenck equation. Diffusive climb of dislocations is discussed as a dominant mechanism for appearance of the high temperature background of IF.

Специфика магнитной структуры малых частиц

А.С. Камзин¹, Л.П. Ольховик², З.И. Сизова²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Российская Федерация, 194021, г. С.-Петербург, ул. Политехническая 24

²Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

Проведены исследования магнитных свойств системы нанокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита бария и мессбауэровские исследования магнитного состояния приповерхностного слоя соответствующего макрокристалла. Определена толщина приповерхностного слоя со «скошенной» магнитной структурой и прослежено изменение степени неоднородности магнитной структуры частиц в зависимости от их размера и температуры. Установлена температура, выше которой роль поверхности становится определяющей в формировании магнитных характеристик исследуемой высокодисперсной системы.

Проведені дослідження магнітних властивостей системи нанокристалів високоанізотропного гексагонального фериту барію та мессбауєрівські дослідження магнітного стану приповерхневого шару відповідного макрокристалу. Визначено товщину приповерхневого шару зі «скошеною» магнітною структурою та простежено зміну ступеню неоднорідності магнітної структури частинок залежно від їх розміру та температури. Встановлено температуру, вище якої роль поверхні стає визначальною у формуванні магнітних характеристик досліджуваної високодисперсної системи.

УДК 621.762:66.01

Магнитная структура малой частицы неоднородна по объёму [1]. В центральной её части она соответствует магнитной структуре макроскопического аналога, на поверхности – отличается от объёмной [1,2], а в «переходном» приповерхностном слое ориентация магнитных моментов изменяется от направления в объёме до направления на поверхности кристалла, то есть образуется так называемая «скошенная» магнитная структура [3]. Появление приповерхностной области конечной толщины является результатом взаимовлияния поверхности и объёма. Величина эффекта зависит как от энергии обменного взаимодействия, так и от энергии магнитокристаллической анизотропии. При определённых условиях малая частица может приобрести не свойственные данному веществу качества. Важность роли поверхности в формировании свойств магнитных кристаллов отмечал ещё Неель [4]. В настоящее время, когда высокодисперсные магнитные материалы широко используются в технике, особую роль приобретает выяснение механизмов формирования магнитных свойств систем малых частиц. Для высокоанизотропных ферритов эта проблема до последнего времени не находила своего решения.

В данной работе на основе результатов исследования магнитных свойств нанодисперсной системы кристаллов гексагонального феррита бария ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) и мессбауэровской конверсионной спектроскопии соответствующего монокристалла анализируются условия, при которых роль поверхности кристалла (даже в случае высокоанизотропного ферритового материала) становится определяющей в формировании магнитной структуры, намагниченности и эффективной магнитной анизотропии.

Исследуемый объект имеет коллинеарную магнитную структуру с нескомпенсированным магнитным моментом, направленным вдоль гексагональной оси с кристалла, одноосную магнитокристаллическую анизотропию, характеризующуюся константой $K_1 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} (300 \text{ К})$, и достаточно высокое значение температуры Кюри ($T_c = 733 \text{ К}$) [5].

Высокодисперсная система гексаферрита бария, полученная с использованием элементов криохимии

ческой технологии [11], обеспечила достаточно хорошие для модельного объекта морфологические параметры. До 70% частиц по диаметру принадлежат нанометровому диапазону (20-100 нм). Частицы имеют пластинчатую форму с отношением диаметра (размера в базисной плоскости) к толщине $d/h=2-4$. Если соотнести линейные размеры частиц с постоянными решётки бариевого феррита ($a=5.89 \text{ \AA}, c=23.19 \text{ \AA}$), то окажется, что толщина частиц составляет 2-20 параметров c , а диаметр – 30-200 параметров a . Из этого следует, что открытая поверхность базисной плоскости пластинчатого кристалла по сравнению с боковой является более сильным источником возмущения его кристаллической и, следовательно, магнитной структуры.

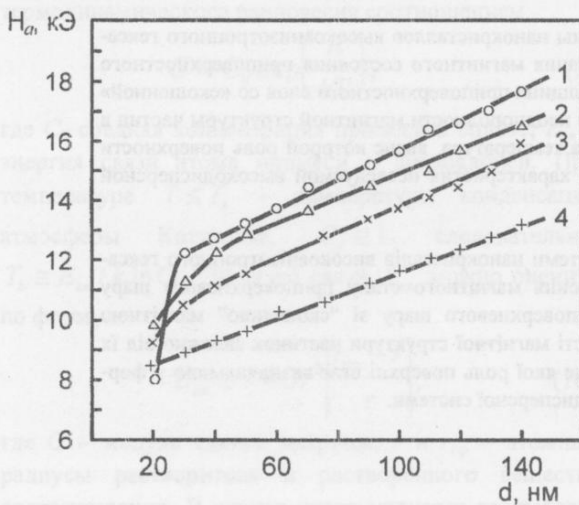


Рис. 1. Зависимость поля анизотропии высокодисперсной системы $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ от диаметра частиц.

Т, К: 1 – 300, 2 – 450, 3 – 550, 4 – 600.

Послойный анализ в базисной плоскости монокристаллов гексагональных ферритов структурного типа М, в том числе и $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, проведенный с помощью метода одновременной гамма-, рентгеновской, электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС) [6], показал, что толщина приповерхностного слоя со «скошенной» магнитной структурой при 300К не превышает 10 нм [7]. В работе [8] сообщается уточненное с помощью более высокочувствительной мессбауэровской установки [9] значение толщины приповерхностного слоя (3-2нм), которое примерно в 200 раз ниже, чем для антиферромагнитных кристаллов, обладающих более низкой магнитокристаллической анизотропией [10]. Эти результаты послужили основой для проделанного в данной работе анализа степени неоднородности магнитной структуры малых частиц $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ нанометрового диапазона.

Самые мелкие частицы исследуемой системы имеют толщину, соизмеримую с удвоенной толщиной приповерхностного (базисного) слоя кристалла при 300К, и, следовательно, их магнитная структура при данной и более высоких температурах возмущена во всем объеме. На основании этого удалось оценить константу энергии магнитной анизотропии приповерхностного слоя частицы K_s . В дальнейшем будем называть K_s константой «поверхностной» анизотропии, которая является следствием отсутствующих или разорванных связей на открытой поверхности кристалла. Как было показано в [12], константа K_s при 300К имеет тот же порядок величины, что и константа магнитокристаллической анизотропии, но противоположна ей по знаку. Благодаря этому в приповерхностной области более крупных частиц исследуемой системы также формируется «скошенная» магнитная структура.

О степени неоднородности магнитной структуры частицы можно судить по отношению объема приповерхностной области V_s к объему частицы V . При этом V_s включает в себя объемы приповерхностных слоев, примыкающих к двум открытым базисным плоскостям кристалла. С учетом того, что энергия магнитной анизотропии малой частицы включает в себя три вида анизотропии (магнитокристаллическую, анизотропию формы и «поверхностную») и в предположении, что первые две проявляются во всем объеме частицы, а «поверхностная» – лишь в приповерхностном слое, суммарная энергия магнитной анизотропии запишется в виде

$$E_a = K_{ef}V = K_1(V - V_s) + K_1'V_s + K_fV + K_sV_s, \quad (1)$$

где K_{ef} – эффективная константа анизотропии; K_1' – константа магнитокристаллической анизотропии в приповерхностном слое, которая будет, вообще говоря, несколько отлична от K_1 в объеме кристалла. Это связано с уменьшением вклада ионов Fe^{3+} в магнитокристаллическую анизотропию из-за нарушения в приповерхностном слое стехиометрии по железу и кислороду. Однако, в проделанных оценочных расчетах учесть это отличие не представляется возможным. Данные о температурной зависимости K_1 взяты из [5]. K_f – константа анизотропии формы. Для пластинчатых частиц она отрицательна и в исследуемом температурном интервале не превышает 10% от K_1 .

Из формулы (1) получаем

$$\frac{K_s V_s}{V} = K_{ef} - K_1 - K_f. \quad (2)$$

Поскольку для самых мелких частиц системы ($d \sim 20\text{ нм}$) $V_s \equiv V$, вклад поверхностной анизотро-

при $\frac{K_s V_s}{V}$ в K_{ef} равен константе K_s во всём температурном интервале. Зная K_s , можно определить $\frac{V_s}{V}$ в зависимости от размера частиц и температуры. Для этого распределение частиц системы по размерам сопоставлялось с их распределением по полям анизотропии H_a . Последнее, согласно [13], было получено для системы хаотически ориентированных частиц путем дифференцирования полевых зависимостей остаточной намагниченности, измеренных при разных температурах. Исследуемые образцы приготавливались путём плотной набивки ферритового порошка в кварцевую капсулу и фиксации частиц связующим.

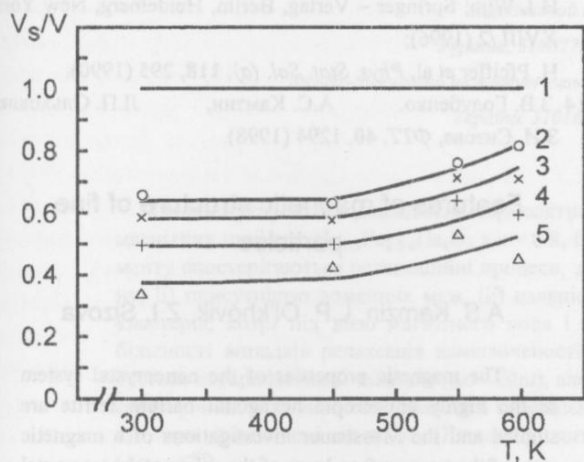


Рис. 2. Зависимость относительного объема приповерхностной области частиц от температуры. d , нм: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 100.

На рис. 1 приведены зависимости $H_a(d)$ для ряда температур. При 600 К указанная зависимость носит линейный характер во всем диапазоне значений d . Этот характер сохраняется и для других температур при $d > 50$ нм. В области меньших d наблюдается отклонение от линейности, которое тем больше, чем ниже температура. Из приведенной зависимости по формуле $H_a = \frac{K_{ef} J_s}{2}$ определялось $K_{ef} = f(d)$. Во всех расчетах в качестве J_s использовалось экспериментальное значение намагниченности в поле, равно полю магнитокристаллической анизотропии макрообъекта [14].

На рис. 2 представлена температурная зависимость относительного объема приповерхностной области частиц диаметром 20-100 нм. Ошибка в определении $\frac{V_s}{V}$ обусловлена, главным образом, погрешностью определения полей анизотропии и составляет

от 25 до 55% для частиц с диаметром от 30 до 100 нм соответственно.

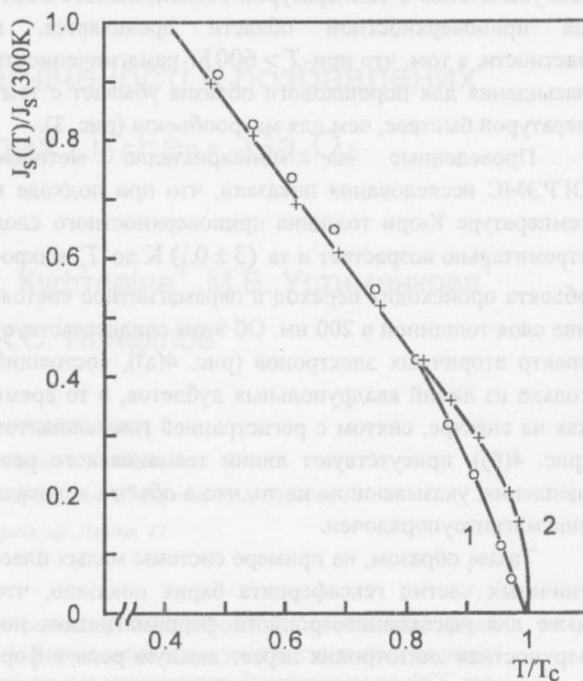


Рис. 3. Зависимость приведенной намагниченности от приведенной температуры. 1 – исследуемый порошковый образец; 2 – макроскопический аналог [5].

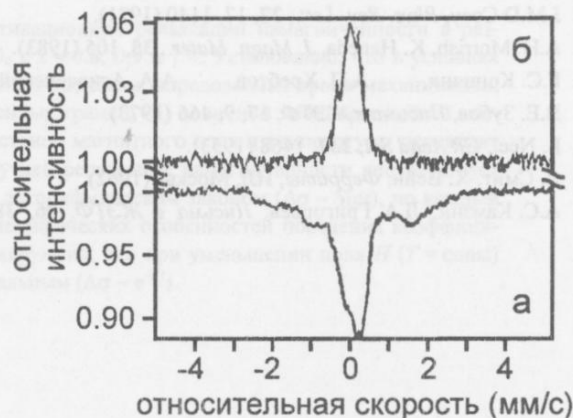


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, снятые при $T = 732$ К с регистрацией гамма-квантов из объема кристалла (а) и конверсионных и Оже-электронов, детектированных из поверхностного слоя толщиной ~ 200 нм (б).

Видно, что для частиц с $d \leq 60$ нм при всех температурах объем приповерхностной области превалирует, то есть роль «поверхностной» анизотропии в формировании магнитной структуры частицы по

сравнению с макрокристаллом становится определяющей. Наблюдаемая общая для всех частиц тенденция увеличения с температурой относительного объема приповерхностной области проявляется, в частности, в том, что при $T > 600$ К намагниченность насыщения для порошкового образца убывает с температурой быстрее, чем для макрообъекта (рис. 3).

Проведенные на монокристалле методом ОГРЭМС исследования показали, что при подходе к температуре Кюри толщина приповерхностного слоя стремительно возрастает и за (3 ± 0.1) К до T_c макрообъекта происходит переход в парамагнитное состояние слоя толщиной в 200 нм. Об этом свидетельствует спектр вторичных электронов (рис. 4(а)), состоящий только из линий квадрупольных дублетов, в то время как на спектре, снятом с регистрацией гамма-квантов (рис. 4(б)), присутствуют линии зеемановского расщепления, указывающие на то, что в объеме кристалла еще магнитоупорядочен.

Таким образом, на примере системы малых пластинчатых частиц гексаферрита бария показано, что даже для высокоанизотропного ферримagnetика поверхностная анизотропия играет важную роль в формировании магнитных свойств. Эффект влияния поверхности заметно усиливается с повышением температуры и в области высоких температур ($T > 600$ К) частицы нанометрового диапазона обнаруживают во всем объеме свойства, характерные для приповерхностного слоя кристалла.

1. J.M.D Coey, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 17, 1140 (1971).
2. A.H. Morrish, K. Haneda, *J. Magn. Mater.*, **35**, 105 (1983).
3. Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов, *Письма в ЖЭТФ*, **17**, 9, 466 (1973).
4. L. Neel, *CR Acad Sci*, **237**, 1468 (1953).
5. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, ИЛ, Москва (1962).
6. А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 38

(1990).

7. А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум, *ЖЭТФ*, **111**, 4, 1426 (1997).
8. Л.П. Ольховик, *Вестник Харьковского университета, сер. «Физика»*, **417**, 58 (1998).
9. R. Gellert, O. Geiss, G. Klingelhofer, H. Ladstatter, B. Stahl, G. Walter, E. Kankeleit, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.*, **B76**, 381 (1993).
10. А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, *Письма в ЖЭТФ*, **57**, 543 (1993).
11. L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, V.P. Shabatin, *Functional materials*, **3**, 84 (1996).
12. З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Ю.А. Попков, З.И. Сизова, *ФТТ*, **40**, 1894 (1998).
13. E. Kneller, in: *Handbuch der Physik*, Ed. S. Flügge and H.J. Wijn, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York XVIII /2 (1996);
H. Pfeiffer et al, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **118**, 295 (1990).
14. З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, *ФТТ*, **40**, 1294 (1998).

Features of magnetic structure of fine particles

A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova

The magnetic properties of the nanocrystal system of the highly anisotropic hexagonal barium ferrite are studied and the Mössbauer investigations of a magnetic state of the near-surface layer of the relevant macrocrystal are made. The thickness of the near-surface layer with a «canted» magnetic structure is determined and a behavior of the magnetic structure nonuniformity of particles as a function of their sizes and temperature is traced. The temperature is found above which the role of surface becomes decisive in the formation of magnetic properties of the fine system studied.

Механізми релаксації намагніченості в розбавлених феримагнітних оксидах $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$

Н.М. Єфімова¹, В.Б. Валійов¹, С.Р. Куфтеріна¹, М.Б. Устименкова¹
В.А. Десненко², А.С. Панфілов²

¹Харківський державний університет,

Україна, 310077, м. Харків, майд. Свободи, 4

²Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України,

Україна, 310164, м. Харків, пр. Леніна, 47

Подано результати досліджень термоактиваційної релаксації намагніченості в розбавлених феримагнітних шпінелях $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ з $x = 0.8, 0.9$ та 1.4 . Встановлено, що в умовах статичного експерименту спостерігаються релаксаційні процеси, зумовлені трьома механізмами: i) переходом до ФСС стану, ii) присутністю доменних меж, iii) наявністю неоднорідностей феримагнітної структури у вигляді кластерів, котрі під дією магнітного поля і температури переходять у суперпарамагнітний стан. У більшості випадків релаксація намагніченості відповідає широкому спектру енергій активації і описується логарифмічним законом ($\Delta\sigma \sim S \ln t$), але кожен із перелічених механізмів проявляється у вигляді специфічних особливостей поведінки коефіцієнта в'язкості $S = S(x, T, H)$. Для зразка з $x = 1.4$ знайдено, що при зменшенні поля H ($T = \text{const}$) логарифмічний закон може змінитися експоненціальним ($\Delta\sigma \sim e^{-1/t}$).

Представлены результаты исследования термоактивационной релаксации намагниченности в разбавленных ферримагнитных шпинелях $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ с $x = 0.8, 0.9$ и 1.4 . Установлено, что в условиях статического эксперимента наблюдаются релаксационные процессы, определяемые тремя механизмами: i) переходом в ФСС состояние, ii) присутствием доменных границ, iii) наличием неоднородностей магнитной структуры в виде кластеров, которые под действием магнитного поля и температуры переходят в суперпарамагнитное состояние. В большинстве случаев релаксация намагниченности соответствует широкому спектру энергий активации и описывается логарифмическим законом ($\Delta\sigma \sim S \ln t$), но каждый из перечисленных механизмов проявляется в виде специфических особенностей поведения коэффициента вязкости $S = S(x, T, H)$. Для образца с $x = 1.4$ обнаружено, что при уменьшении поля H ($T = \text{const}$) логарифмический закон может смениться экспоненциальным ($\Delta\sigma \sim e^{-1/t}$).

PACS: 76.60.Es

Вивчення термоактиваційної релаксації в магнетиках постійно привертає увагу дослідників, тому що дає цінну інформацію про достатньо широке коло проблем, що мають практичне та наукове значення [1-9]. Це, наприклад, проблема зниження рівня магнітних шумів у різноманітних технічних пристроях на феритах [2-4]. З іншого боку, дослідження магнітних шумів закладено в основу деяких методів неруйнівного контролю [5,6]. В експериментах по старінню спінового скла (СС) знайшла пряме експериментальне підтвердження гіпотеза про ієрархічну структуру

простору станів цих невпорядкованих магнетиків [7-9]. Крім того, наявність довгочасної релаксації нерівноважної намагніченості σ_{ZFC} , яка описується логарифмічним законом:

$$\sigma_{\text{ZFC}}(t) = \sigma(t_0) + S \ln \left(\frac{t}{t_0} \right), \quad (1)$$

є одним із канонічних ознак спін-скляного стану [7,8,10,11]. В цьому випадку в (1) коефіцієнт в'язкості $S > 0$, причому $S_H(T) \rightarrow 0$, коли $T \rightarrow 0$ К або $T \rightarrow T_f(H)$, де $T_f(H)$ – температура переходу в стан типу СС у магнітнім полі H [10,11]. У зв'язку з цим, дослідження

магнітної в'язкості (релаксація $\sigma_{ZFC}(t)$) широко використовується при дослідженні x - T - H фазових діаграм СС систем [7]. Такий підхід було використано і при побудові концентраційної фазової x - T діаграми розбавлених шпінелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$, приведеної на рис.1 [11].

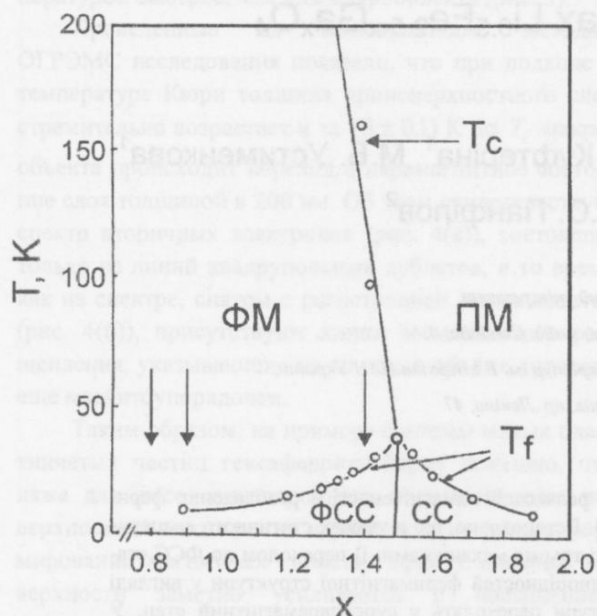


Рис. 1. Концентраційна фазова діаграма розбавлених феримагнітних шпінелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ [11]. Стрілками показані концентрації іонів Ga^{3+} в зразках, які досліджені в даній роботі. Позначення станів: ПМ — парамагнітний; ФМ — феримагнітний; ФСС — феримагнітне спінове скло; СС — спінове скло. T_c — лінія точок Кюрі (перехід ФМ-ПМ); T_f — лінія переходів між станами ФМ-ФСС та ПМ-СС.

Метою даної роботи було дослідження релаксаційних процесів у Li-Ga шпінелях, але, на відміну від попереднього [11], основну увагу було зосереджено не на спін-скляних, а на феримагнітних (ФМ) станах при концентраціях немагнітних іонів $x = 0.8; 0.9; 1.4$ (див. рис.1). Структури ФМ-станів при $x = 0.8; 0.9$, з одного боку, і $x = 1.4$, з іншого, різко відрізняються [11-14]. Поблизу концентрації іонів Ga^{3+} $x_0 = 1.5$, при якій дальнього ФМ-порядку вже немає при будь-якій температурі $T \geq 0\text{K}$, реалізуються просторово неоднорідні ФМ-стани кластерного типу [11-12]. Це приводить до того, що ізотерми $\sigma_f(H)$ мають вигляд кривих намагнічування ансамбля однодомених або суперпарамагнітних часток [12]. При $x = 0.8; 0.9$ це майже однорідний стан — з високою спонтанною намагніченістю і добре вираженою доменною структурою; колінеарне ФМ-впорядкування має лише локальні неоднорідності у вигляді областей скошених

спинів. У цьому випадку ізотерми намагнічування типові для магнітом'яких матеріалів.

Інтерес до феримагнітних станів вибраних типів зумовлений наступним. Відомо, що закони релаксації не залежать від конкретних механізмів, завдяки котрим формуються метастабільні магнітні стани, а зумовлені лише функцією розподілу висот енергетичних бар'єрів, що відокремлюють ці стани [2,15,16]. В найпростішому випадку, коли висота бар'єрів майже однакова і дорівнює, наприклад, енергії анізотропії (ансамблі ідентичних невзаємодіючих однодомених або суперпарамагнітних часток), намагніченість змінюється з часом за експоненційним законом:

$$\sigma(t) = \sigma(t_0)e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2)$$

Тут τ — час релаксації, зумовлений висотою бар'єра, а t_0 — час від вмикання поля H до першого вимірювання σ , як і в (1) [15,16]. Але в реальних системах, як правило, має місце широкий розподіл висот бар'єрів і спостерігається логарифмічний закон релаксації (1) [2,15,16]. Крім СС, де існування експоненційно широкого спектру часів релаксації зумовлено особливостями енергетичного спектру (високий ступінь виродження основного стану і неергодичність), безперервний розподіл енергій активації завжди виникає в моделях, враховуючих наявність протяжних дефектів дислокацій, міжфазних, міжзеренних або доменних меж, а також в системах однодомених або суперпарамагнітних часток з широкою функцією розподілу за розміром [15]. Таким чином, у ФМ станах при $x = 1.4$, з одного боку, і $x = 0.8, 0.9$ — з іншого, існують передумови для виникнення магнітної релаксації, зумовленої різними механізмами. Представляло інтерес як порівняння одне з одним особливостей ходу релаксаційних процесів в ФМ станах з різним ступенем неоднорідності структури, так і порівняння їх із процесами спін-скляної релаксації.

Як вже згадувалось, в Li-Ga шпінелях при $1.35 \leq x < 2.0$ в області низьких температур було зареєстровано "спін-скляну" релаксацію нерівноважної намагніченості σ_{ZFC} (вимірюється при відігріві зразка в магнітному полі $H = \text{const}$ після його попереднього охолодження до $T < T_f$ при відсутності поля) [11]. В інтервалі концентрацій $0.9 \leq x < 1.35$ при $T = (4.2 \pm 12)\text{K}$ також існують ознаки неупорядкованих станів типу ФСС — лінійна залежність теплоємності від температури $C \sim T$, магнітна незворотність та інші [13,17]. Але за допомогою застосованого в [11] методу балістичного магнітометра з чутливістю $10^{-3} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ вдалося встановити лише сам факт наявності крипу намагніченості [13]. В даній роботі, у зв'язку з малою інтенсивністю релаксаційних процесів в цій області концентрацій, дослідження було виконано на СКВІД — магнітометрі (чутливість

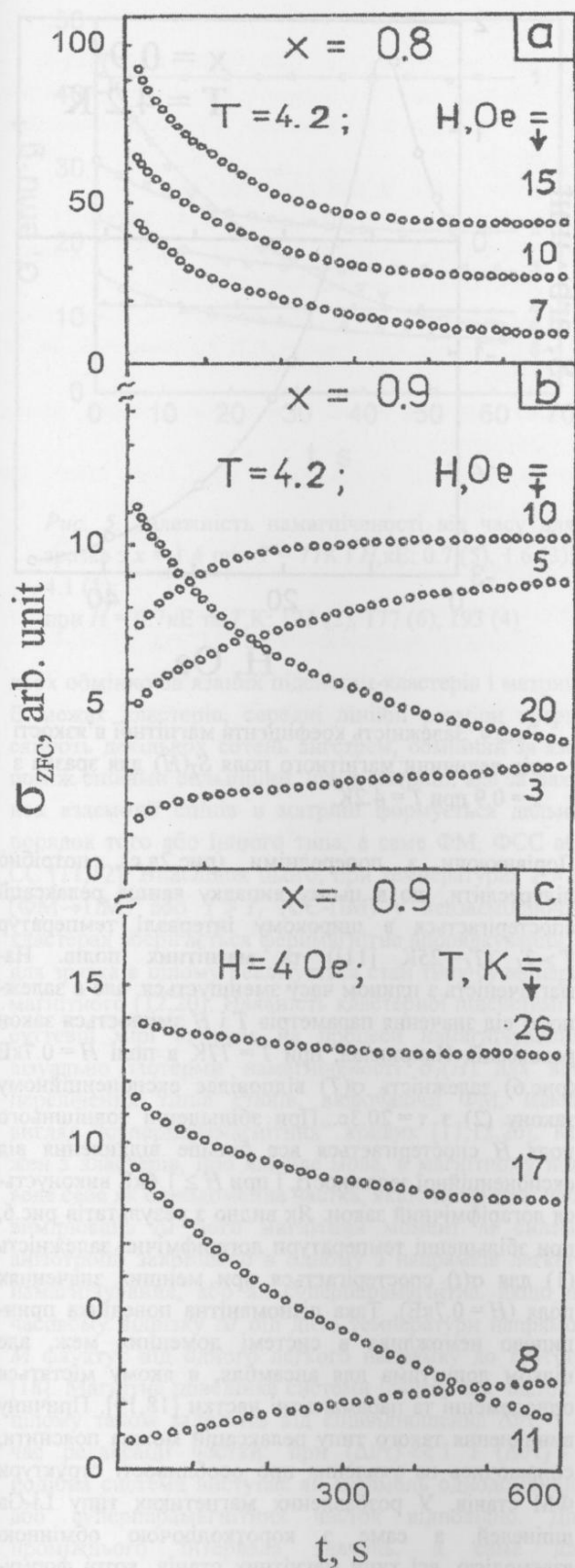


Рис. 2. Залежність нерівноважної намагніченості від часу - $\sigma_{\text{ZFC}}(t)$ для зразків:

$x = 0.8$ при $T = 4.2\text{K}$ та $H = (7+15)\text{E}$ (а)

$x = 0.9$ при $T = 4.2$ та $H = (3+20)\text{E}$ (б)

$x = 0.9$ при $H = 4\text{E}$ та $T = (8+26)\text{K}$ (с)

$2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). У відповідності з поставленим завданням (порівняння релаксації, зумовленої доменними межами, зі "спін-скляною") в програму досліджень було включено паралельний розгляд ФСС та ФМ станів, котрі передують ФСС за концентрацією ($x = 0.8$) або змінюють його при збільшенні температури і магнітного поля ($x = 0.9$, $H = \text{const}$, $T > T_f$; $T = \text{const}$, $T < T_f$). Отримані результати представлені на рис.2, а-с.

Як видно з даних рис.2а, для зразка з $x = 0.8$, який при $T \geq 4.2\text{K}$ не має канонічних ознак ФСС стану, в інтервалі полів $H = (7+15)\text{E}$, намагніченість зменшується з плином часу. Для зразка з $x = 0.9$ (при $T < T_f = 9\text{K}$ знаходиться в ФСС стані [13,17]) спостерігається значно складніша картина поведінки: характер релаксації, а саме збільшення або зменшення намагніченості, залежить від величини магнітного поля H (рис.2в, $T = 4.2\text{K}$) та температури (рис.2с, $H = 4\text{E}$). Із порівняння результатів, приведених на рис.2а-с, видно, що "спін-скляний зразок" $x = 0.9$ виявляє таку ж поведінку, як і "феримагнітний" $x = 0.8$, при температурі $T > T_f$ або в полях, що перевищують деяке порогове значення, при $T < T_f$. При цьому в усіх без винятку випадках (а саме x , T , H) релаксаційні криві добре описуються логарифмічним законом (1). Для ілюстрації на рис.3 залежності $\sigma_{\text{ZFC}}(t)$ зразка з $x = 0.9$ для $T = 4.2\text{K}$ подані в координатах $\sigma - \ln(t/t_0)$, а на рис.4 – надана залежність $S_f(H)$, яка розрахована відповідно з (1). Таким чином, одержані результати – логарифмічний закон для намагніченостей $\sigma_{\text{ZFC}}(t)$ – (1) і залежність знака коефіцієнта магнітної в'язкості S від концентрації, магнітного поля та температури – дозволяють зробити висновок, що для зразків з $x = 0.8$ та $x = 0.9$ вдалося зареєструвати два різних за природою типи релаксаційних процесів, котрі забезпечуються відповідно переходом до стану типу спінового скла і наявністю доменних меж. "Спін-скляна" релаксація існує лише в певному інтервалі концентрацій, температур і магнітних полів, завжди супроводжується збільшенням намагніченості σ_{ZFC} з плином часу (в (1) коефіцієнт в'язкості $S > 0$). Процеси релаксації, обумовлені доменними межами, приводять до зменшення намагніченості ($S < 0$) існують в широких інтервалах концентрацій, температур та магнітних полів. Додатково треба зазначити, що на відміну від "спін-скляної" релаксації, при збільшенні концентрації не існує передумов для активізації релаксації доменних меж, а саме зростання $|S(T, H)|$. Дійсно, якщо для станів СС-типу збільшення вмісту немагнітних іонів приводить до збільшення концентрацій фрустрованих обмінних зв'язків і, відповідно, зростанню ступеня розупорядкування магнітної підсистеми [7,11], то той самий процес зовсім інакше впливає на доменні межі. Області локальної неколінеарності, котрі служать центрами пінінгу для доменних

меж, при зростанні концентрації немагнітних іонів все в більшій мірі порушують колінеарність феримагнітної структури. Поява в структурі більшої кількості все сильніших центрів пінінгу, природньо, впливає на рухливість доменних меж, тому що збільшується висота потенційних бар'єрів, котрі межа переборює в процесі свого руху.

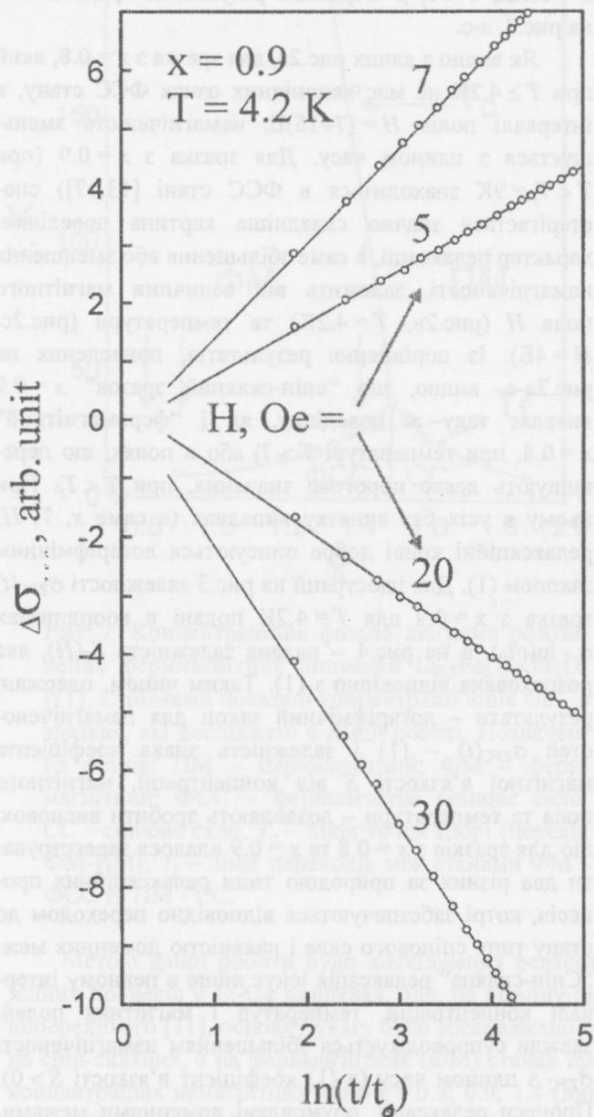


Рис. 3. Релаксаційні криві $\sigma_{ZFC}(t)$ зразка з $x = 0.9$, при $T = 4.2\text{ K}$, подані в координатах $\Delta\sigma \sim (t/t_0)$ у відповідності з рівнянням (1); $\Delta\sigma = \sigma_{ZFC}(t) - \sigma_{ZFC}(t_0)$

Разом з тим, в ФМ стані для загартованого зразка з $x = 1.4$ ми виявили релаксаційні процеси, котрі вдалося зареєструвати при вимірюванні намагніченості на маятниковому магнітометрі (чутливість $3 \cdot 10^{-1} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Для ілюстрації частина одержаних релаксаційних кривих представлена на рис.5.

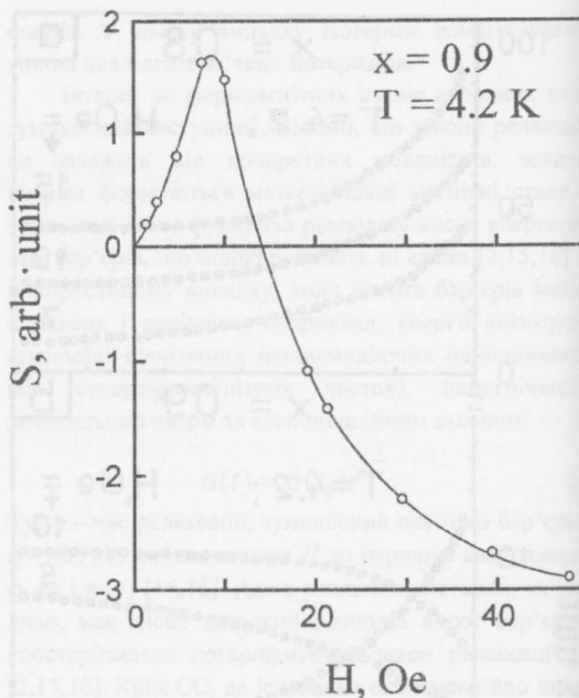


Рис. 4. Залежність коефіцієнта магнітної в'язкості від величини магнітного поля $S_T(H)$ для зразка з $x = 0.9$ при $T = 4.2\text{ K}$.

Порівнюючи з попередніми (рис.2в,с), потрібно підкреслити, що в цьому випадку явище релаксації спостерігається в широкому інтервалі температур $T > T_f$ ($T_f = 25\text{ K}$ [11]) та магнітних полів. Намагніченість з плином часу зменшується, але в залежності від значення параметрів T і H змінюється закон релаксації. Наприклад, при $T = 77\text{ K}$ в полі $H = 0.7\text{ кЕ}$ (рис.6) залежність $\sigma(T)$ відповідає експоненційному закону (2) з $\tau = 20.3\text{ с}$. При збільшенні зовнішнього поля H спостерігається все більше відхилення від експоненційної залежності, і при $H \geq 1.6\text{ кЕ}$ виконується логарифмічний закон. Як видно з результатів рис.6, при збільшенні температури логарифмічна залежність (1) для $\sigma(t)$ спостерігається при менших значеннях поля ($H = 0.7\text{ кЕ}$). Така різноманітна поведінка принципово неможлива в системі доменних меж, але цілком допустима для ансамбля, в якому містяться однодомні та парамагнітні частки [18,19]. Причину виникнення такого типу релаксацій можна пояснити, спираючись на уявлення про особливості структури ФМ станів. У розбавлених магнетиках типу Li-Ga шпінелей, а саме з короткодіючою обмінною взаємодією, всі типи магнітних станів, котрі формуються навколо мультикритичної точки $x-T$ діаграми (x_0), є просторово неоднорідними [7,11,12]. При наявності далекоюсяжних обмінних кореляцій (ФМ, ФСС, СС) їх структуру можна подати у вигляді сукупності

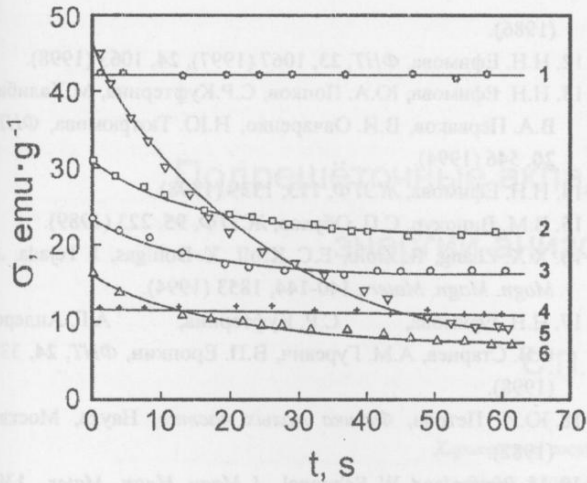


Рис. 5. Залежність намагніченості від часу для зразка з $x = 1.4$ при $T = 77K$ і H, kE : 0.7 (5), 1.6 (3), 4.1 (1); при $H = 0.7kE$ та T, K : 123 (2), 177 (6), 193 (4)

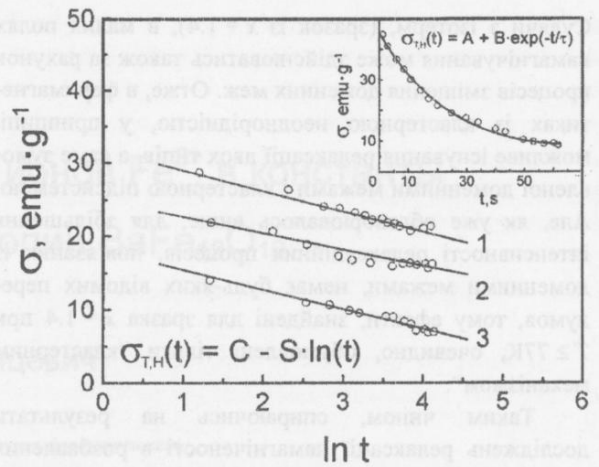


Рис. 6. Релаксаційні криві $\sigma(t)$ зразка з $x = 1.4$, подані в координатах $\sigma - \ln t$ для:

$H = 0.7kE$ та $T = 123K - 1$

$H = 0.7kE$ та $T = 177K - 3$

$H = 1.6kE$ та $T = 77K - 2$

На вставці: безперервна лінія – функція $\sigma_{T,H}(t) = A + B \exp(-t/\tau)$, при значеннях параметрів $[A = 7.6; B = 38.3] \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$; $\tau = 20.3\text{с}$; (о) – експериментальні точки для $H = 0.7kE$, $T = 77K$.

двох обмінно-зв'язаних підсистем-кластерів і матриці. В межах кластерів, середні лінійні розміри котрих сягають декількох сотень ангстрем, обмінний зв'язок поміж спінами сильніший, ніж в матриці, але за рахунок взаємодії спінів в матриці формується дальній порядок того або іншого типу, а саме ФМ, ФСС або СС [11,12]. Внаслідок цього, при температурах $T > T_c$ (ФМ→ПМ) або $T > T_f$ (СС-ПМ) у невзаємодіючих кластерах зберігається феримагнітне впорядкування, і, для зразка в цілому реалізується стан типу суперпарамагнітного [12,20]. Наявність кластерної підсистеми в суттєвій мірі впливає на процеси намагнічування: візуально ізотерми намагніченості $\sigma_T(H)$ для всіх перелічених типів станів, включаючи ФМ, мають вигляд "суперпарамагнітних" кривих [11,12,20]. Кожен з кластерів, про які йде мова, в магнітному полі веде себе як однодомenna частка, якщо на протязі часу вимірювань Δt його магнітний момент M силами анізотропії закріплено в одному з напрямків легкого намагнічування, або як суперпарамагнітна, якщо на часовому відрізку Δt під дією температури напрямок M флюктує від одного легкого напрямку до другого [18]. Магнітна поведінка системи ідентичних часток в цілому також залежить від співвідношення $\Delta t/\tau$, τ – час релаксації частки: при $(\Delta t/\tau) \ll 1$ і $(\Delta t/\tau) > 1$ подібна система виступає як ансамбль однодомених або суперпарамагнітних часток відповідно. Для проміжного інтервала значень, а саме для $\Delta t < \tau < 10^9 \text{с}$, спостерігається "магнітна в'язкість" – залежність намагніченості від часу [18]. У плані обговорення експериментальних результатів даної роботи (рис.5,6) важливе значення має наступне. При змінненні співвідношення V_c/T приблизно в два рази

(V_c – критичний об'єм кластера, при якому він стає суперпарамагнітним) характерний час релаксації τ змінюється майже на десять порядків [18]. На шкалі часу статичного експерименту перехід частки з кубічною анізотропією (декілька напрямків легкого намагнічування) в суперпарамагнітний стан здійснюється при $KV_c = 25k_B T$, де K – стала анізотропії, k_B – стала Больцмана [18]. В присутності зовнішнього поля H значення температури переходу знижується [18,20]. Якщо в додаток до попереднього врахувати, що кластерна підсистема зразка з $x = 1.4$ повинна описуватись деякою функцією розподілу за розмірами, то цілком імовірно в одному "експериментальному вікні $T-H$ " зареєструвати поведінку групи ідентичних кластерів, а в іншому – водночас декількох різних груп. Беручи до уваги, що як магнітне поле, так і температура сприяє переходу кластерів до суперпарамагнітного стану, поведінка релаксації, яка спостерігається у зразка $x = 1.4$, цілком закономірна: $T = 77K$ – експоненційний закон (2) при $H = 0.7kE$, із зростанням поля поступово через область кросовера змінюється на логарифмічний закон (1). З іншого боку, при $T > 77K$ логарифмічний закон спостерігається вже при $H = 0.7kE$. Завершуючи обговорення цього питання, ми хочемо підкреслити, що перехід кластерів в процесі намагнічування в суперпарамагнітний стан – не гіпотеза, оскільки виразно проявляється у вигляді нерегулярностей (невеликих стрибків) на ізотермі $\sigma_T(T)$ (наведено раніше в [12]).

Судячи з ізотерм, (зразок із $x = 1.4$), в малих полях намагнічування може здійснюватись також за рахунок процесів зміщення доменних меж. Отже, в феримагнетиках із кластерною неоднорідністю, у принципі, можливе існування релаксації двох типів, а саме зумовленої доменними межами і кластерною підсистемою. Але, як уже обговорювалось вище, для збільшення інтенсивності релаксаційних процесів, пов'язаних із доменними межами, немає будь-яких відомих передумов, тому ефекти, знайдені для зразка $x = 1.4$ при $T \geq 77\text{K}$, очевидно, обумовлені тільки "кластерним механізмом".

Таким чином, спираючись на результати досліджень релаксації намагніченості в розбавлених шпінелях $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8, 0.9$ і 1.4) можна зробити висновок про те, що в умовах статичного експерименту, в залежності від співвідношення параметрів x , T та H , можна спостерігати релаксаційні процеси, зумовлені трьома механізмами: переходом в неупорядкований стан типу спінового скла (ФСС), присутністю доменних меж, а також (поблизу мультикритичної точки x - T діаграми) наявністю неоднорідностей феримагнітної структури у вигляді кластерів, які під дією поля та температури переходять до суперпарамагнітного стану.

1. Sh.M. Kogan, *Solid State Comm.*, **38**, 1015 (1981).
2. Н.Н. Колачевский, *Радиотехника и электроника*, **8**, (1963); *Флуктуационные процессы в ферромагнитных материалах*, Наука, Москва (1985).
3. В.В. Потемкин, *Вестник МГУ*, сер.3, **6**, 54 (1960).
4. М.А. Розенблат, *Магнитные элементы автоматики и вычислительной техники*, Наука, Москва (1966).
5. В.К. Барсуков, Г.В. Ломаев, Ю.М. Мерзляков, *Дефектоскопия*, **6**, 117 (1981).
6. Г.В. Ломаев, *Дефектоскопия*, **4**, 75 (1977).
7. K. Binder and A.P. Yuang, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801 (1986).
8. С.Я. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стёклах*, Наука, Москва (1989).
9. С.В. Доценко, *УФН*, **163**, 1 (1993).
10. C.N. Guy, *Y.Phys.*, **F**, **5**, L 242 (1975); **7**, 1505 (1977); **8**, 1309 (1978).
11. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Н.В. Ткаченко, *ФНТ*, **9**, 981 (1988); **15**, 1055 (1989); **16**, 1565 (1990); *ЖЭТФ*, **90**, 1413

(1986).

12. Н.Н. Ефимова, *ФНТ*, **23**, 1067 (1997), **24**, 1063 (1998).
13. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, С.Р.Куфтеріна, М.Халиби, В.А. Перваков, В.И. Овчаренко, Н.Ю. Тютрюмова, *ФНТ*, **20**, 546 (1994).
14. Н.Н. Ефимова, *ЖЭТФ*, **113**, 1339 (1998).
15. В.М. Винокур, С.П. Обузов, *ЖЭТФ*, **95**, 223 (1989).
16. X.X. Zhang, R. Ziolo, E.C. Kroll, X. Bohigas, J. Tejada, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, 1853 (1994).
17. Н.Н. Ефимова, С.Р. Куфтеріна, А.Г. Андерс, С.В. Старцев, А.М. Гуревич, В.П. Еропкин, *ФНТ*, **24**, 337 (1998).
18. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1982).
19. M. Pfeifer and W. Schuppel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **130**, 92 (1994).
20. Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова, *ЖЭТФ*, **114**, 2065 (1998).

Relaxation mechanisms of magnetization in the deluted ferrimagnetic $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ oxides

N.N. Efimova, V.B. Valiyov, S.R. Kufferina, M.B. Ustimenkova V.A. Desnenko, A.S. Panfilov

Results of a study of the thermoactivated relaxation of magnetization in the deluted ferrimagnetic spinels $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ with $x = 0.8, 0.9$ and 1.4 are presented. It is established that in cases of a static experiment the relaxation processes are observed and are determined by the three mechanisms: i) the transition in to FSG state; ii) the presence of domain bounds; and iii) the presence of the ferrimagnetic structure inhomogeneities in the form of clusters which due to magnetic field and temperature make a transition into a superparamagnetic state. In most cases the magnetization relaxation corresponds to a wide spectrum of activation energies and it is described by a logarithmic law ($\Delta\sigma \sim S \ln t$), but each of the above listed mechanisms manifests as a salient feature of the viscosity coefficient $S = S(x, T, H)$ behaviour. For the sample with $x = 1.4$ it is found that with decreasing the field H ($T = \text{const}$), the logarithmic law may change to exponential one ($\Delta\sigma \sim e^{-H/T}$).

Подрешёточные вклады ионов Fe^{3+} в константы энергии анизотропии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

С.П. Кунцевич

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

На монокристаллических образцах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, обогащенных изотопом ^{57}Fe на 95% проведены исследования констант энергии анизотропии и локальных ЯМР характеристик ионов Fe^{3+} . При температурах 4,2К, 77К и 295К определены относительные намагниченности подрешёток ионов Fe^{3+} . На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны низкотемпературные вклады за счёт межионного магнитного диполь-дипольного взаимодействия в константу энергии анизотропии K_1 от ионов Fe^{3+} в позициях $12k$ и результирующий вклад ионов в позициях $2a, 4f_1, 4f_2, 2b$. Показано, что ионы Fe^{3+} в позициях $12k$ вносят основной вклад в константу энергии анизотропии K_1 гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На монокристалічних зразках $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, збагачених ізотопом ^{57}Fe на 95% проведені дослідження констант енергії анізотропії та локальних ЯМР характеристик іонів Fe^{3+} . При температурах 4,2К, 77К і 295К визначені відносні намагніченості підґраток іонів Fe^{3+} . На підставі здобутих експериментальних даних розраховані низькотемпературні внески за рахунок міжіонної диполь-дипольної взаємодії в константу енергії анізотропії K_1 від іонів Fe^{3+} в позиціях $12k$ та результируючий вклад іонів в позиціях $2a, 4f_1, 4f_2, 2b$. Визначено, що іони Fe^{3+} в позиціях $12k$ дають основний внесок в константу енергії анізотропії K_1 гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

PACS: 75.50Gg

Введение

Гексаферриты структурного типа М имеют поля анизотропии, константы энергии анизотропии и энергию анизотропии на один, два порядка больше, чем ферриты-шпинели и ферриты-гранаты. Это обстоятельство обуславливает их обширные технические применения. Поэтому изучение физических механизмов ответственных за большую энергию анизотропии представляет не только научный, но и большой прикладной интерес. Известно, что энергия анизотропии определяется релятивистскими взаимодействиями: межионным магнитным диполь-дипольным и спин-орбитальным. Наиболее обстоятельные расчёты одно-ионных вкладов, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием ионов Fe^{3+} в константу энергии анизотропии K_1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) были проведены в

работе [1]. Было показано, что при низких температурах расчетное значение вклада спин-орбитального взаимодействия в K_1 составляет одну четвертую от экспериментально определенной величины. Расчёты величин анизотропии дипольных полей, которые задают вклады подрешёток ионов Fe^{3+} в K_1 от межионного диполь-дипольного взаимодействия, проведенные в работах [2-5], имеют отличие у разных авторов до 50%. Поэтому представляет значительный интерес определение подрешеточных вкладов в K_1 обусловленных диполь-дипольным взаимодействием, исходя из экспериментальных данных. В настоящей работе предложен метод расчета подрешеточных вкладов исходя из данных о локальных ЯМР характеристиках ионов Fe^{3+} . Для гексаферрита BaM на основе полученных экспериментальных результатов

расчитаны обусловленные диполь-дипольным взаимодействием низкотемпературные подрешеточные вклады в K_1 от ионов Fe^{3+} в позициях $12k$ подрешетки a и результирующий вклад подрешеток $b(2a)$, $c(4f_1)$, $d(4f_2)$, $e(2b)$. Показано, что ионы Fe^{3+} в позициях $12k$ вносят определяющий вклад в константу энергии анизотропии K_1 , гексаферрита ВаМ.

Образцы и методика измерений

В качестве образцов использовались монокристаллы ВаМ, выращенные методом раствора в расплаве флюса $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Синтез кристаллов производился в интервале температур $1050-1150^\circ\text{C}$. Образцы имели 95% обогащение изотопом ^{57}Fe . Фазовый состав контролировался рентгенографическим методом. Постоянные кристаллической решетки исследуемых образцов при комнатной температуре: $a = 0,589\text{нм}$, $c = 2,319\text{нм}$. Константы энергии магнитной анизотропии определялись по экспериментальным зависимостям намагниченности от приложенного в направлении легкого и трудного намагничивания магнитного поля. Локальные частоты ЯМР ядер ^{57}Fe ионов Fe^{3+} в доменах измерялись с помощью некогерентного спектрометра спинного эха при температурах $4,2\text{К}$, 77К и 295К .

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены зависимости намагниченности J сферических образцов ВаМ от величины приложенного магнитного поля в направлении легкого намагничивания (гексагональная ось $\vec{c}$) и в направлении трудного намагничивания (базисная плоскость) при температурах 77К и 295К . Как следует из рисунка, во всех случаях имеет место линейная зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля. Такая особенность становится понятной, если учесть следующее. Для рассматриваемой геометрии опытов плотность свободной энергии F для ВаМ можно представить в виде:

$$F = K_1 J^2 J_s^{-2} + K_2 J^4 J_s^{-4} - JH + \frac{NJ^2}{2}, \quad (\text{H} \perp \vec{c}), \quad (1)$$

$$F = \frac{NJ^2}{2} - JH, \quad (\text{H} \parallel \vec{c}), \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы энергии анизотропии, J – проекция намагниченности на ось $\vec{c}$, J_s – намагниченность насыщения, $N = \frac{4\pi}{3}$ – размагничивающий фактор образца, H – внешнее магнитное поле. В выражениях (1) и (2) учтено то обстоятельство, что

в ВаМ направлением легкого намагничивания является гексагональная ось $\vec{c}$ и что при $H = 0$ имеются только две фазы магнитных доменов с ориентацией магнитных моментов параллельно и антипараллельно оси $\vec{c}$. Из условия минимума свободной энергии для соотношений (1) и (2) имеем:

$$H = 2K_1 J J_s^{-2} + 4K_2 J^3 J_s^{-4} + NJ, \quad (\text{H} \perp \vec{c}), \quad (3)$$

$$H = NJ, \quad (\text{H} \parallel \vec{c}), \quad (4)$$

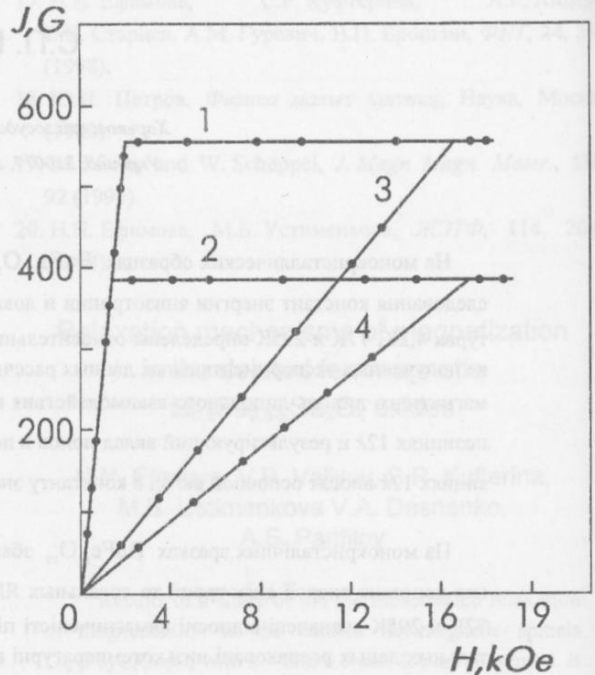


Рис. 1. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля, приложенного в направлении оси $\vec{c}$ (1,2) и в базисной плоскости (3,4) при температуре 77К (1,3) и 295К (2,4).

Из выражения (3) следует, что линейная зависимость J от H , наблюдаемая экспериментально при ориентации H в базисной плоскости, соответствует выполнению условия $K_1 \gg K_2$. Поэтому выражение (3) можно представить в виде:

$$H \cong J J_s^{-1} (2K_1/J_s - N J_s), \quad (\text{H} \perp \vec{c}), \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) следует, что техническое насыщение ($J = J_s$) достигается в магнитных полях H_s :

$$H_s = 2K_1/J_s + N J_s, \quad (\text{H} \perp \vec{c}), \quad (6)$$

$$H_s = J_s N, \quad (\text{H} \parallel \vec{c}), \quad (7)$$

Воспользовавшись экспериментальными значениями H_s , приведенными на рисунке 1, и соотношениями (6), (7) получим значения J_s и K_1 при 77К и 295К , которые представлены в таблице 1. Константу K_1 можно записать как сумму вкладов двух сла-

гаемых: $K_1^d(T)$ – от межйонного диполь-дипольного взаимодействия и $K_1^{SO}(T)$ – одноионного вклада, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием:

$$K_1(T) = K_1^d(T) + K_1^{SO}(T). \quad (8)$$

Температура, К	J_s, G	$K_1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$
77	550	4,4
295	380	3,3

Таблица 1. Намагниченности насыщения и константы энергии анизотропии при температурах 77К и 295К.

Вклад $K_1^{SO}(0)$ при низких температурах ($T \rightarrow 0$) и подрешёточные вклады K_{ii}^{SO} (i – индекс подрешётки) для ВаМ были рассчитаны в работе [1]. Значения вкладов для подрешеток $a(12k)$, $b(2a)$, $c(4f_1)$, $d(4f_2)$,

$e(2b)$ ионов Fe^{3+} по данным [1], в терминах K_{ii}^{SO} , представлены в таблице 2.

Величина $K_1^{SO}(0) = \sum_i K_{ii}^{SO} = 1.06 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$ приведена в таблице 4.

Подрешётка	$K_1^{SO}(0) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$	$K_1^{SO}(295K) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$
$a(12k)$	-0,59	-0,31
$b(2a)$	+0,13	+0,10
$c(4f_1)$	+0,20	+0,16
$d(4f_2)$	+0,56	+0,46
$e(2b)$	+0,76	+0,63

Таблица 2. Одноионные подрешёточные вклады в константу энергии анизотропии K_1 , при $T = 0K$ и $T = 295K$.

Подрешётка	$\nu_i(4,2K), \text{ МГц}$	$\nu_i(77K), \text{ МГц}$	$\nu_i(295K), \text{ МГц}$	$m_i(295K)$	$m_i^2(295K)$	$\hat{I}_{3/2}(295K)$
$a(12k)$	71,50	70,18	56,67	0,796	0,634	0,520
$b(2a)$	76,63	74,24	69,73	0,934	0,872	0,814
$c(4f_1)$	72,85	72,38	67,73	0,929	0,863	0,801
$d(4f_2)$	75,92	75,57	71,25	0,938	0,879	0,825
$e(2b)$	58,28	58,53	54,88	0,941	0,885	0,833

Таблица 3. Частоты ЯМР- ν_i , относительные намагниченности m_i и функции Бесселя $\hat{I}_{3/2}$ подрешёток при температурах 4,2К, 77К и 295К.

Температура, К	$K_1^d \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$	$K_1^{SO} \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$
0	3,34	1,06
295	2,26	1,04

Таблица 4. Вклад в константу энергии анизотропии K_1 от диполь-дипольного взаимодействия K_1^d и одноионный вклад K_1^{SO} при температурах $T = 0K$ и $T = 295K$.

Зависимость одноионного вклада $K_1^{SO}(T)$ от температуры можно представить в виде [6]:

$$K_1^{SO}(T) = \sum_i K_{ii}^{SO} \hat{I}_{3/2} m_i(T), \quad (9)$$

где $\hat{I}_{3/2}$ – приведенная гиперболическая функция Бесселя нормированная на единицу при $m_i = 1$ ($T \rightarrow 0$), аргументом которой является относительная

намагниченность подрешётки $m_i(T)$. Величины $m_i(T)$ можно выразить через локальные частоты ЯМР ядер ^{57}Fe ионов Fe^{3+} в доменах [7]:

$$m_i(T) = \frac{\nu_i(T)}{\nu_i(0)}, \quad (10)$$

где $\nu_i(T)$ частота ЯМР для подрешётки i при температуре T , $\nu_i(0)$ при температуре $T \rightarrow 0$. Значения $\nu_i(T)$ ядер в доменах для подрешёток a, b, c, d, e были определены при $T \rightarrow 0$ (4,2К), 77К, 295К. Они приведены в таблице 3. Там же представлены значения $\hat{I}_{3/2}(295K)$ подрешёток, вычисленные для температуры 295К. Используя данные таблиц 2, 3 и соотношение (9) можно рассчитать значения $K_{ii}^{SO}(295K)$ для температуры 295К. Они приведены в таблице 2. Определённая по этим данным величина $K_1^{SO}(295K) = \sum_i K_{ii}^{SO}(295K) = 1.04 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}$ приве-

дена в таблице 4. Зависимость $K_i^d(T)$ от величины $m_i(T)$ можно представить в виде [6]:

$$K_i^d(T) = \sum_i K_i^d(0) \cdot m_i^2(T), \quad (11)$$

где $K_{ii}^d(0)$ – вклад подрешётки i в K_i^d , при $T \rightarrow 0$. Из таблицы 3 следует, что в интервале 4,2К–77К изменения $m_i(T)$ подрешёток не превышает 1,5%, поэтому в соответствии с (8), (9) и (11) приближённо можно считать, что $K_i(77\text{К}) \cong K_i(4,2\text{К}) \cong K_i(0)$. Воспользовавшись соотношением (8), экспериментальными данными по $K_i(77\text{К})$, $K_i(295\text{К})$ и расчётными значениями $K_i^{so}(0)$, $K_i^{so}(295\text{К})$ получим значения $K_i^d(0)$, $K_i^d(295\text{К})$, приведенные в таблице 4. Из таблицы 3 следует, что различие m_i^2 при температуре 295К для подрешёток b , c , d и e не превышает по величине 2,5%. Поэтому выражение (11) можно приближённо представить в виде:

$$K_1^d(295\text{К}) \cong K_{1a}^d(0)m_a^2(295\text{К}) + K_{1r}^d(0) <m_r^2(295\text{К})>, \quad (12)$$

где $K_{1a}^d(0)$ – вклад в $K_1^d(0)$ от подрешётки $a(12k)$, $K_{1r}^d(0)$ – суммарный вклад в $K_1^d(0)$ от подрешёток b , c , d и e , $m_a^2(295\text{К}) = 0.634$ – квадрат относительной намагниченности подрешётки a при 295К, $<m_r^2(295\text{К})> = 0.875$ – среднее по подрешёткам b , c , d и e значение квадрата относительной намагниченности при 295К (таблица 3). Воспользовавшись данными таблиц 3,4, соотношением (12) и учтя, что $K_1^d(0) = K_{1a}^d(0) + K_{1r}^d(0)$, получим:

$$K_{1a}^d(0) = 2.73 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3};$$

$$K_{1r}^d(0) = 0.61 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^{-3}.$$

Из проведенного рассмотрения следует, что при низких температурах вклад ионов Fe^{3+} в $K_1(0)$ от позиций $12k$ подрешётки a $K_{1a}^d(0)$ в четыре раза превышает результирующий вклад $K_{1r}^d(0)$ подрешёток $b(2a)$, $c(4f_1)$, $d(4f_2)$, $e(2b)$ от межионного диполь-

дипольного взаимодействия и более чем в два раза превышает суммарный вклад всех подрешёток $K_1^{so}(0)$ от спин-орбитального взаимодействия.

1. Y. Xu., G.L. Yang, D.P. Chu, *Phys. Stat. Sol (b)*, **157**, 685, (1990).
2. H. Stepankova, J. English, B. Sedlak, *Czech. Phys.*, **33**, 816 (1983).
3. J. Smith, A. Duyvesteyn, *J. Phys. Rad.*, **20**, 368 (1959).
4. P. Novak, K. Idland, AV. Zaleskij, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 8171 (1989).
5. JJ. Van Loef, A.B. Broese van Groenou, *Proc Int. Conf. Magnetism*, Nottingham 1964, The Institute of Physics and Phys Soc, London, 646, (1965).
6. H.B. Callen, E. Callen, *J. Phys. Chan Solids*, **27**, 1271 (1966).
7. Е.А. Туров, М.П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва, (1969).

Sublattice contribution of Fe^{3+} ions to the anisotropy energy constant $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

S.P. Kuntsevich

Investigation of the anisotropy energy constants and local NMR characteristics of Fe^{3+} ions have been made on the monocrystal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples enriched with a ^{57}Fe isotope to 95%. At the temperature values of 4,2К, 77К and 295К the relative magnetizations of the Fe^{3+} ion sublattices are determined. The low-temperature contributions caused by the inter-ions magnetic dipole-dipole interaction to the anisotropy energy constant K_1 due to Fe^{3+} ions in the $12k$ sites and the total contribution of ions in sites $2a$, $4f_1$, $4f_2$ and $2b$ are calculated on the base of the experimental data obtained. It has been shown that the main contribution to K_1 is due to the Fe^{3+} ions in sites $12k$.

Структура і властивості оксидного скла в магнітному полі

О.Г. Петренко

Донецький державний університет

Україна, 340055, м. Донецьк, Університетська, 24.

Виявлені аномалії магнітних властивостей в силікатних склах, що піддані магнітній обробці в процесі скловання. В основу їх інтерпретації покладено уявлення про вплив магнітних полів на спін-залежний процес рекомбінації і нерівноважної концентрації парамагнітних радикалів при склованні.

Обнаружены аномалии изменения магнитных свойств в силикатных стёклах, подвергнутых магнитной обработке в процессе стеклования. В основу их интерпретации положено представление о влиянии магнитных полей на спин-зависимый процесс рекомбинации неравновесной концентрации парамагнитных радикалов при стекловании.

PACS: 75.20.Ck

Дослідження впливу магнітного поля (МП) на фізичні властивості матеріалів, зокрема оксидного скла складу, є актуальним в області фізики твердого тіла. Але малий об'єм експериментальних досліджень не дозволяє виділити превалюючий механізм дій МП на фізико-хімічні процеси скловання. У зв'язку з цим є цікавим вивчення впливу МП на структуру і властивості в оксидному склі.

В роботі представлені результати вимірювання магнітної сприйнятливості (МС) оксидного скла складу NaO-SiO_2 , синтезованого з реактивів марки "чда". МС зразків вимірювалась на автоматичних вагах Фарадея в інтервалі температур 77-400 К, відносна похибка виміру не перевищувала $\pm 3\%$.

Польова залежність МС зразків показала, що вони не містять феромагнітних домішок. В досліджуваних інтервалах температур МС від'ємна, що вказує на переважуючий внесок її діаманітної складової. З температурної залежності МС визначили сприйнятливості $\chi(T)$, χ_0 . Із отриманих результатів випливає, що магнітний момент – μ (0,08-0,18); сприйнятливості – χ_0 (-14.5 - 25.5) $\cdot 10^6 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$; постійна Вейсса – θ (45-200) К змінюються під дією МП різної напруженості на склорозплави в процесі скловання. Характер зміни параметрів їх зростанням напруженості МП (50-350) $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ при склованні є немонотонним. Найбільша

їх зміна має місце для зразків, що отримані склованням в МП з напруженістю 90 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$.

Температурно-залежна складова МС $\chi(T)$ обумовлена наявністю в зразках парамагнітних центрів. Вміст домішкових парамагнітних іонів заліза $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в скломасі не перевищує 0,0030 мас. %. Концентрації домішкових іонів Ni, Cu, Co складають не більше $1,0 \cdot 10^{-5}$; $1,9 \cdot 10^{-5}$; $1,9 \cdot 10^{-5}\%$ відповідно. Ефективні магнітні моменти перерахованих іонів рівні 2,8; 1,7; 4,4 μ_B відповідно.

Внесок парамагнітних іонів в температурно-залежну складову сприйнятливості $\chi_{\text{прим}}(T)$ з врахуванням їх ефективних магнітних моментів і концентрацій складає тільки 12% від експериментально спостереженої величини $\chi(T)$. Значні відмінності складової $\chi(T)$ для зразків з різними режимами термомагнітної обробки при ідентичності їх хімічного складу і концентрації домішкових парамагнітних іонів дають підстави передбачити наявність в їх структурі власних парамагнітних дефектів.

Зменшення магнітного моменту формульної одиниці складу скла в серії зразків, що заскловані в МП напруженістю до 90, 180, 360 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ відносно контрольної серії, одержаної склованням без МП, може бути пояснено рядом факторів: збільшенням сили кристалічного поля за рахунок зміни координаційного числа домішкового іону; делокалізацією електронів,

що обумовлена зростанням степені ковалентності зв'язків Me-O; зменшенням середнього значення магнітного моменту, що приходить на одну формульну одиницю, за рахунок викликаної МП анігіляції парамагнітних дефектів. Перераховані механізми змінюють не тільки μ , але і χ_0 .

Температурно-незалежну складову сприйнятливості χ_0 експериментально розділити на діаманітну – χ_d і ван-флексівську – χ_p складові є неможливим. Тому для з'ясування причин зміни χ_0 ми використали зв'язок χ_d з показником заломлення.

Скло системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ внаслідок хімічної і фізичної неоднорідності мікроструктури може розглядатись як складене з областей з різним вмістом Na і Si. В склі досліджуваного складу з високим вмістом Si є або ділянки вільного кремнезема, або ділянки висококремнезевих силікатів. В склад областей з високим вмістом Na входять ділянки метасилікату і ортосилікату. Іони натрію статистично розподілені в пустотах кремнекисневої сітки, при цьому число атомів кисню, що містять іон Na, залежить від складу і змінюється від 7 до 5.

Проведені нами оцінки з врахуванням вищевказаних особливостей мікронеоднорідної будови скла досліджуваного зразку показали, що зміна складової χ_d , що розрахована за даними поляризованості та показника заломлення, при переході від каркасних кремнекисневих угруповань до острівних складає менше 12%, тобто мікронеоднорідність структури не може в повній мірі пояснити зміну χ_0 при магнітній обробці розплаву.

Величина χ_p визначається симетрією розподілу електронної густини валентних електронів, тобто в осовному залежить від характеру хімічного зв'язку.

Ван-флексівська складова сприйнятливості відображається рівнянням:

$$\chi_p = \frac{\sigma_{\text{ков}}(1-l)}{E_{\text{ков}}},$$

де $(1-l)$ – параметр ковалентності хімічного зв'язку; $E_{\text{ков}}$ – ковалентний внесок в ширину забороненої зони; $\sigma_{\text{ков}}$ – параметр асиметрії ковалентного містку.

Параметри рівняння змінюються при термомагнітній обробці скла, ступінь ковалентності зв'язку складає у вказаних склах величину 0,5-0,7. Зміна ван-флексівського парамагнетизму може бути пов'язана із зміною параметру асиметрії внаслідок зміни характеру статистичного розподілу кремнекисневих угруповань різного типу в об'ємі матеріалу. Має місце також незначна зміна ковалентного внеску в ширину забороненої зони при змінах мікронеоднорідностей структури скла.

Нами запропонований спін-залежний механізм дії МП на процес рекомбінації парамагнітних радикалів при склованні [1,2]. При склованні силікатних

розплавів рекомбінація термоініційованих розривів зв'язків Si - O пов'язана із взаємною дифузією радикалів, що обумовлена наявністю неоднорідного розподілу температур і полів напруг в охолоджувальній скломасі, що здійснюється завдяки перемикаючій хімічних зв'язків. При цьому вплив зовнішнього МП на ймовірність рекомбінації радикалів проявляє себе в залежності концентрації центрів від режиму термомагнітної обробки. Наявність у двохкомпонентних склах парамагнітних центрів з різними значеннями спінових параметрів обумовлює неоднозначну залежність від зовнішнього МП ймовірність рекомбінації радикалів, що входять в склад різноманітних угруповань, що приводить до залежності мікронеоднорідностей структури скла від режиму термомагнітної обробки і проявляється в змінах χ_0 . Виявлені закономірності зміни χ від режиму обробки в МП корелюють із змінами інших фізичних властивостей, проведеними нами при дослідженні на інфрачервоному поглинанні, ЯМР на Si^{29} , електропровідності та інших вимірюваннях на склі цього складу.

Експериментальна залежність інтенсивності смуги поглинання в зразках скла від МП (ІЧ-спектри, рис. 1) свідчить про те, що при склованні зразків в МП з індукцією 0,04-0,20 Тл проходить збільшення ймовірності реакцій поліконденсації каркасу, що приводить до формування більш однорідного по структурі каркасу скла.

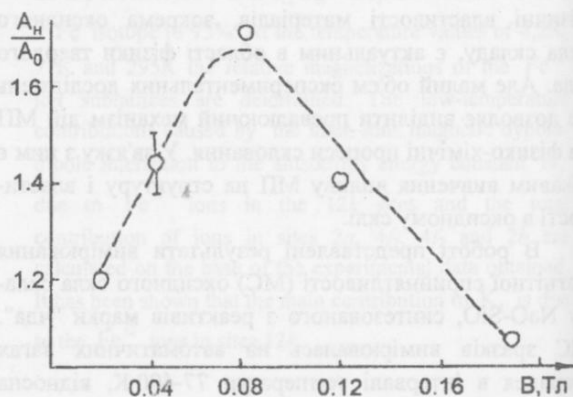


Рис. 1. Залежність відносної інтенсивності смуги поглинання $800-600 \text{ см}^{-1}$ в зразках скла від МП: A_n – інтенсивність поглинання в МП, A_0 – без МП.

Аналіз спектрів ЯМР на ^{29}Si зразків скла склованих в різноманітних полях (рис. 2) показав, що спектри являють собою суперпозицію ліній поглинання різної ширини. При тому, взаємне співвідношення компонентів цих спектрів змінюється в результаті магнітного скловання. Для визначення складових спектру використовувалось математичне моделювання параметрів спектру. Розрахунок проводився за мето-

дом найменших квадратів. Загальною характерною особливістю є немонотонний вигляд залежності із зміною від напружності МП, насичення досягається в порівняно слабких МП (0,14-0,35) Тл.

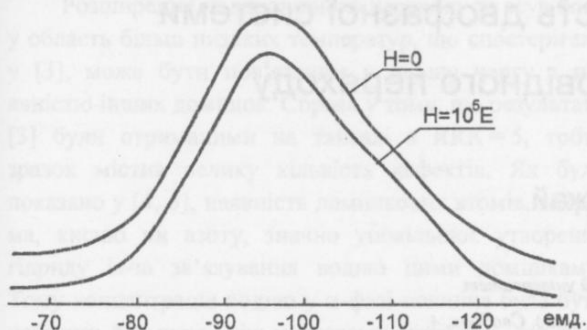


Рис. 2. Спектри ЯМР ^{29}Si в склі при різних МП при склюванні.

В зразках, отриманих склюванням в МП, відмічена зміна мікротвердості, яка залежить від напружності МП і анізотропії. Результати експериментальних даних мікротвердості зразків скла, отриманих в МП показані на рис. 3. Виміри проводились на взаємно-перпендикулярних поверхнях зразків, орієнтація яких корелювалась з напрямком вектора індукції МП. Аналіз експериментальних даних дозволяє відмітити те, що відбувається збільшення мікротвердості при склюванні в МП і при термомагнітній обробці (ТМО), причому характер зміни є немонотонним, і є відмінність мікротвердості для різних орієнтацій площин зразку, на яких проводилось втиснення відносно вектору напружності. Від величини МП і його орієнтації залежить також і характер мікротріщин, які утворюються при вимірюванні мікротвердості, що підтверджується за допомогою відбиття піраміди Віккерса. Таким чином, зміна мікротвердості для зразків скла, що отримані склюванням в МП або після циклу ТМО, відображає зміну структури скла.

Результати досліджень фізичних властивостей неорганічних стекол, отриманих магнітним склюванням показали, що МП впливає на фізико-хімічні процеси в інтервалі температур склювання при релаксації структури скла. Параметри досліджень фізичних властивостей немонотонним чином змінюються із зростанням напружності МП при склюванні, досягаючи в МП з індукцією (0,04-0,20)Тл. При цьому максимальні зміни складають до 9% середнього значення вимірюваних параметрів в контрольній серії.

Зміна мікронеоднорідної будови скла, про що говорять зміни ІК і ЯМР спектрів, а також МС, свідить про те, що МП змінює ступінь полімеризації каркасу скла і модифікує співвідношення типів кремнекисневих груп в його структурі.

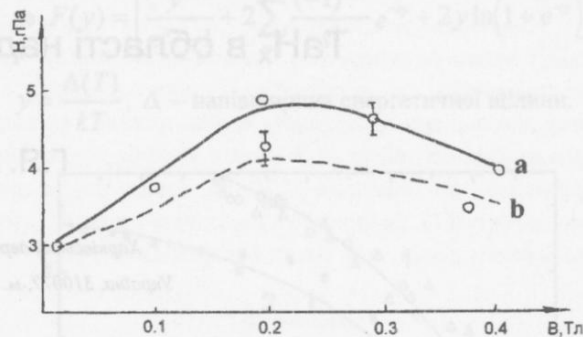


Рис. 3. Мікротвердість скла, отриманих в МП при різній напруженості:

а – виміряно на площині $\parallel$ вектору В при склюванні,
б – виміряно на площині $\perp$ вектору В при склюванні.

Таким чином виявлені аномалії зміни магнітних властивостей в силікатних склах, що піддані магнітній обробці в процесі склювання. В основу їх інтерпретації покладено уявлення про вплив МП на спин-залежний процес рекомбінації нерівноважної концентрації парамагнітних радикалів при склюванні.

1. А.Г. Петренко, *ФТВД*, 6, 58 (1996).
2. А.Г. Петренко, *Дефекти структури та властивості перовскітових сполук*, Донецьк, Юго-Восток, (1997).

The structure and properties oxide glasses in the magnetic field

A.G. Petrenko

The anomalies of change magnetic properties was founded in the silicon glasses, those exposed magnetic work up on the process of glassering. On the basis their interpretations put place idea about influence magnetic fields on back-dependence process of recombination unbalance concentration paramagnetic radicals on glassering.

Електро- та теплопровідність двофазної системи TaH_x в області надпровідного переходу

Г.Я. Хаджай

Харківський державний університет,
Україна, 310077, м. Харків, майд. Свободи, 4.

Експериментально досліджено електричний опір та теплопровідність двофазної системи TaH_x ($x = 0.0016, 0.0071$ та 0.04) поблизу надпровідного переходу. Температура та ширина надпровідного переходу не змінилися порівняно з чистим танталом, що свідчить про те, що ці характеристики визначаються надпровідною α -фазою, яка шунтує нормальну β -фазу. Температурний хід теплопровідності можна описати в рамках теорії БКШ зі значеннями параметру $2\Delta(0)/kT_c = 3.7$ для $TaH_{0.0016}$ та $TaH_{0.0071}$ і 3.1 для $TaH_{0.040}$.

Експериментально исследованы электросопротивление и теплопроводность двухфазной системы TaH_x ($x = 0.0016, 0.0071$ и 0.04) вблизи сверхпроводящего перехода. Температура и ширина сверхпроводящего перехода не изменились по сравнению с чистым танталом, что свидетельствует о том, что эти характеристики определяются сверхпроводящей α -фазой, которая шунтирует нормальную β -фазу. Температурный ход теплопроводности можно описать в рамках теории БКШ со значениями параметра $2\Delta(0)/kT_c = 3.7$ для $TaH_{0.0016}$ и $TaH_{0.0071}$ и 3.1 для $TaH_{0.040}$.

PACS: 74.25.Fy

Вступ

Просторово-неоднорідні твердотільні системи широко використовуються у техніці. Але до теперішнього часу нема задовільного засобу розрахунку характеристик таких систем, виходячи з властивостей їх компонентів. Тому є оправданим інтерес до експериментального вивчення властивостей багатофазних матеріалів, зокрема, до процесів переносу тепла і заряду в них, особливо в області надпровідного переходу.

Зручним для таких експериментів двофазним надпровідником є система $Ta-H$ при порівняно низьких концентраціях водню, у котрій тільки одна з фаз (α) є надпровідною. α -фаза являє собою тантал, що містить експоненціально малу кількість водню, тобто практично чистий метал. Нормальна β -фаза являє собою платівки гідриду Ta_2H , що орієнтовані паралельно площинам $\{100\}$ танталу [1]. Можна чекати, що провідності будуть суттєво залежати від властивостей фаз (особливо надпровідної) та від їх кількісного співвідношення. У теплопровідності мож-

на чекати також внеску міжфазних границь у розсіювання носіїв тепла – електронів.

1. Деталі експерименту

Ми вивчили тепло- та електропровідність у області надпровідного переходу на зразку танталу ($RRR = 70$), котрий послідовно електролітично насичували воднем до складів $TaH_{0.0016}$, $TaH_{0.0071}$ і $TaH_{0.040}$. Електричний опір вимірювали за стандартною чотирьохзондовою схемою; теплопровідність вимірювали методом стаціонарного теплового потоку з двома термометрами опору ТСУ-2.

2. Електричний опір

Температура та ширина надпровідного переходу для зразків із концентраціями водню, що були вказаними, не змінилися порівняно з такими для вихідного зразка без водню – $T_c = 4.38$ К, $\Delta T_c = 0.02$ К. Цей результат легко зрозуміти, виходячи з морфології двофазної системи $Ta-H$. Практично увесь водень

зосереджений у гідридних платівках, які при малих концентраціях повністю зашунтовані чистим танталом (α -фазою). Аналогічний результат для надпровідного переходу в системі Nb-H спостерігали у [2].

Розширення надпровідного переходу та зсув його у область більш низьких температур, що спостерігали у [3], може бути пов'язаним у першу чергу з наявністю інших домішок. Справа у тому, що результати [3] були отриманими на танталі з $RRR=5$, тобто зразок містив велику кількість дефектів. Як було показано у [4, 5], наявність домішкових атомів, зокрема, кисню чи азоту, значно уповільнює утворення гідриду із-за зв'язування водню цими домішками. Тому концентрація водню у α -фазі повинна була бути набагато більшою, ніж у чистому матеріалі, що призвело до змінення надпровідних властивостей. Крім того, результати [3] було отримано при більш високих концентраціях водню, що відповідають приблизно складу $TaH_{0.1}$, у зв'язку з чим до уширення надпровідного переходу можуть привести і пружні напруження, що супроводжують проникнення водню у тантал.

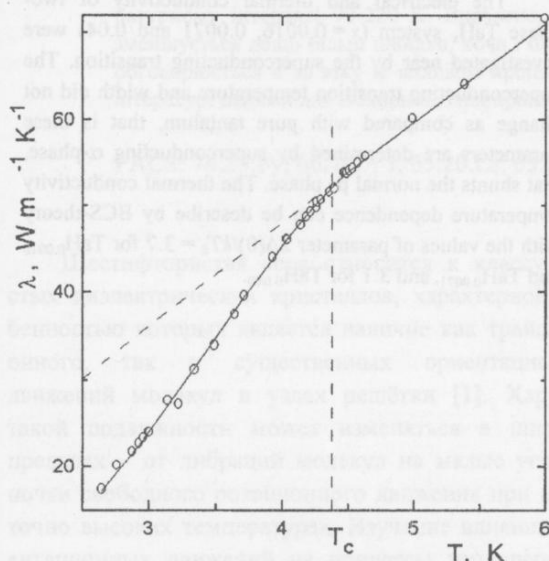


Рис. 1. Теплопровідність $TaH_{0.0016}$. Пунктиром показано екстраполяцію з нормального стану.

3. Теплопровідність

На рис.1 для прикладу наведено температурну залежність теплопровідності зразка складу $TaH_{0.0016}$ у надпровідному стані. Добре видний злам у районі T_c , що є характерним для слабкозбруднених надпровідників у випадку $T_c < T_{max}$, де T_{max} – температура максимуму теплопровідності [6].

У рамках теорії БКШ відношення електронних теплопровідностей у надпровідному і нормальному

станах для випадку переважання пружного розсіювання дорівнює [6]:

$$\frac{\lambda_{ed}^s}{\lambda_{ed}^n} = \frac{F(T)}{F(0)}, \quad (1)$$

$$\text{де } F(y) = \left[\frac{y^2}{e^y + 1} + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1}}{s^2} e^{-sy} + 2y \ln(1 + e^{-y}) \right];$$

$$y = \frac{\Delta(T)}{kT}, \quad \Delta - \text{напівширина енергетичної щілини.}$$

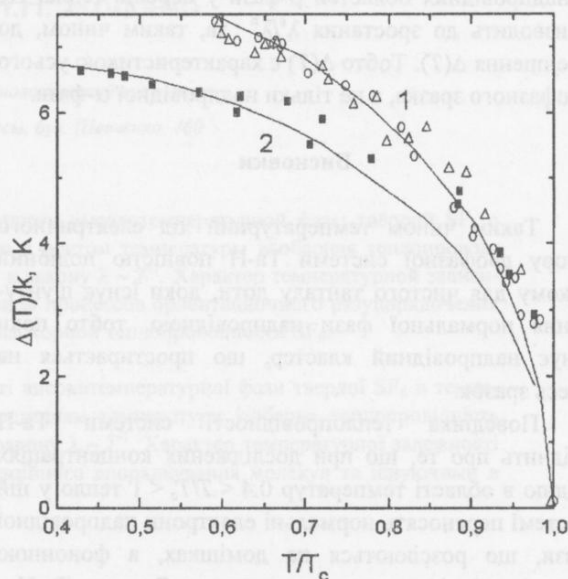


Рис. 2. Температурна залежність енергетичної щілини: 1 - $TaH_{0.0016}$ та $TaH_{0.0071}$; 2 - $TaH_{0.040}$.

З формули (1) витікає, що відношення $\frac{\lambda_{ed}^s}{\lambda_{ed}^n}$ опи-

сується універсальною функцією температури та параметру $\Delta(T)$. Використовуючи експериментальні значення λ^s та значення λ^n , що отримано екстраполяцією залежності $\lambda(T)$ при $T > T_c$ (де $\lambda \sim T$) на область $T < T_c$, ми здобули температурну залежність енергетичної щілини (рис. 2). Суцільні лінії на рис.2 відповідають залежності $\Delta(T)$ [7] при значенні параметра $\Delta(0)/k \cong 8.2$ K для $TaH_{0.0016}$ та $TaH_{0.0071}$ і $\Delta(0)/k \cong 6.8$ K для $TaH_{0.040}$. Це дає значення параметру $2\Delta(0)/kT_c = 3.7$ і 3.1 відповідно, що досить близько до значення $2\Delta(0)/kT_c = 3.52$ за теорією БКШ. З рис.2 видно, що експериментальна залежність $\Delta(T)$ добре описується теорією БКШ, котра лежить в основі формули (1) та розрахунків [7], тільки на віддаленні від T_c : $T/T_c < 0.9$ для $TaH_{0.0016}$ та $TaH_{0.0071}$ і $T/T_c < 0.8$ для $TaH_{0.040}$. У безпосередній близькості від надпровідного переходу теплопровідність зразків декілька більша, ніж це виходить з теорії БКШ, що може бути пов'язаним з

надпровідними флуктуаціями. Внеску фононів у переніс тепла не знайдено.

Здобуті значення $\Delta(0)$ при малих концентраціях водню добре узгоджуються з літературними даними для чистого танталу – $2\Delta(0)/kT_c = 3.5 \pm 0.2$ (див., напр., [8, 9]).

Тенденція до зменшення $\Delta(T)$ при зростанні вмісту водню не суперечить сталості T_c , що знайдено у експериментах по електричному опору. Справа в тому, що при зростанні вмісту водню зростає і внесок ненадпровідних областей β -фази у переніс тепла. Це призводить до зростання λ^2/λ^n та, таким чином, до зменшення $\Delta(T)$. Тобто $\Delta(T)$ є характеристикою усього двофазного зразка, а не тільки надпровідної α -фази.

Висновки

Таким чином температурний хід електричного опору двофазної системи Ta-H повністю подібний такому для чистого танталу доти, доки існує шунтування нормальної фази надпровідною, тобто поки існує надпровідний кластер, що простирається на увесь зразок.

Поведінка теплопровідності системи Ta-H свідчить про те, що при досліджених концентраціях водню в області температур $0.4 < T/T_c < 1$ тепло у цій системі переносять нормальні електрони надпровідної фази, що розсіюються на домішках, а фононою теплопровідністю можна знехтувати. Система Ta-H є класичним надпровідником, особливо при малих (до $x \approx 0.01$) концентраціях водню, але поблизу T_c спостерігаються відхилення від поведінки, що передбачається теорією БКШ. При зростанні концентрації водню з'являється внесок у переніс тепла електронів, що рухаються у нормальних областях β -фази.

1. D.G. Westlake, S.T. Ockers, *J. of Less-Common Met.*, **42**, 255 (1975).
2. Е.Ф. Ходосов, В.Ф. Шкарь, *Письма в ЖЭТФ*, **25**, 313 (1977).
3. В.Р. Голик, Б.Г. Лазарев, В.И. Хоткевич, *ЖЭТФ*, **19**, 202 (1949).
4. P. Lecoc, C. Wert, *Thin Solid Films*, **25**, 77 (1975).
5. K. Rosan, H. Wipf, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **38**, 611 (1976).
6. Б.Т. Гейлиман, *Исследования по физике низких температур*, Атомиздат, Москва (1979).
7. B. Mühlischlegel, *Z. für Physik*, **155**, 313 (1959).
8. W. Wasserbäch, *Ibid. (b)*, **84**, 205 (1977).
9. С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*, Наука, Москва (1977).

The electric and thermal conductivity of two-phase TaH_x system near by the superconducting transition

G. Khadzhai

The electrical and thermal conductivity of two-phase TaH_x system ($x = 0.0016, 0.0071$ and 0.04) were investigated near by the superconducting transition. The superconducting transition temperature and width did not change as compared with pure tantalum, that is these parameters are determined by superconducting α -phase, that shunts the normal β -phase. The thermal conductivity temperature dependence can be describe by BCS-theory with the values of parameter $2\Delta(0)/kT_n = 3.7$ for TaH_{0.0016} and TaH_{0.0071}, and 3.1 for TaH_{0.040}.

Изобарная теплопроводность твёрдой SF_6 в пластической фазе

О.И. Пурский, Н.Н. Жолонко

Черкасский инженерно-технологический институт

Украина, 257006, г. Черкассы, бул. Шевченко, 460

Проведены исследования изобарной теплопроводности высокотемпературной фазы твёрдой SF_6 в температурном интервале 90-220 К. Обнаружено, что с ростом температуры изобарная теплопроводность уменьшается несколько быстрее, хотя и близко к закону $\lambda \sim T^{-1}$. Характер температурной зависимости теплопроводности обсуждается в связи с влиянием процессов ориентационного разупорядочения молекул и существующими в литературе данными по изохорной теплопроводности SF_6 .

Проведені дослідження ізобарної теплопровідності високотемпературної фази твердої SF_6 в температурному інтервалі 90-220 К. Виявлено, що із зростанням температури ізобарна теплопровідність зменшується дещо більш швидко, хоча і близько до закону $\lambda \sim T^{-1}$. Характер температурної залежності обговорюється в зв'язку із впливом процесів орієнтаційного впорядкування молекул та існуючими в літературі даними для ізохорної теплопровідності SF_6 .

PACS: 74.25.Fy; 66.70. + f; 63.20.Ls; 63.20.Np

Шестифтористая сера относится к классу простых диэлектрических кристаллов, характерной особенностью которых является наличие как трансляционного, так и существенных ориентационных движений молекул в узлах решётки [1]. Характер такой подвижности может изменяться в широких пределах – от либраций молекул на малые углы до почти свободного ротационного движения при достаточно высоких температурах. Изучение влияния ориентационных движений на процессы теплопереноса позволяет получать важную информацию о высокотемпературной динамике и кинетике решётки реальных молекулярных кристаллов.

В настоящей работе представлены результаты исследований изобарной теплопроводности высокотемпературной фазы твёрдой SF_6 . Образцы гексафторида серы являются удобным объектом для изучения влияния ориентационных движений на поведение температурных зависимостей теплофизических свойств и, в частности, – на теплопроводность диэлектрических кристаллов, поскольку это вещество имеет весьма уникальную протяжённую область существования высокотемпературной твёрдой фазы. Кристаллизация SF_6 происходит при 222,4 К, а фазовый пере-

ход, понижающий симметрию кристалла, – только при 94,3 К [2]. Молекула шестифтористой серы имеет октаэдрическую форму. В результате исследований [3-5] было установлено, что высокотемпературная фаза SF_6 имеет кубическую ОЦК структуру пространственной симметрии I_{m3m} , молекулы которой вблизи фазового перехода ориентированы связями S-F вдоль основных направлений решётки $\{100\}$.

Согласно [4,10], взаимодействие между ближайшими соседями в пластической фазе SF_6 способствует упорядочению молекул связями S-F вдоль $\{100\}$, а во взаимодействии со следующими соседями (между атомами фтора) преобладает отталкивание. Поэтому, нецентральное взаимодействие для SF_6 способствует ориентационному упорядочению в первой координатной сфере и разупорядочению во второй [6]. Такой характер взаимодействия с повышением температуры приводит к заметному увеличению амплитуды либраций и облегчает реориентацию молекул, хотя при этом дальний ориентационный порядок может сохраняться вплоть до температуры плавления [1,3,10].

Исследования выполнены плоским стационарным методом [7]. Датчиками температуры были германиевые термометры и термopара медь-константан.

Измерения проводились методом одного термометра, что позволило устранить погрешности в определении теплопроводности за счёт неучтенных потоков тепла и различий в калибровке термометров. Исследования проведены на двух свободных образцах (чистота не хуже 99,98 %) высотой 7 см и диаметром 7,2 мм, находившихся под давлением насыщенных паров. Общая погрешность измерений теплопроводности не превышала 15%, из которой основная часть (10%) связана с погрешностью определения размеров ампулы и является систематической. В пределах точности эксперимента теплопроводности обеих образцов практически совпадают. Результаты измерений представлены на рис. 1.

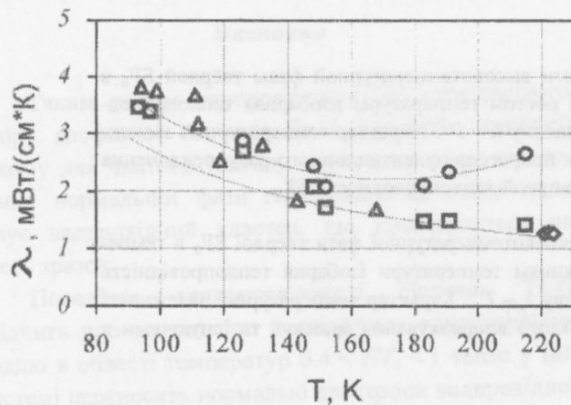


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплопроводности твердой SF_6 : (Δ) – образец №1, ($\square$) – образец №2; ($\diamond$) – экспериментальные данные из работы [1]. Нижняя сплошная линия соответствует закону $\lambda \sim T^{-1}$; ($\circ$) – пересчитанные на постоянный объем результаты (образец №2); верхняя сплошная линия – соответствующая сглаженная изохорная кривая.

Полученные экспериментальные данные согласуются в предплавленной области с результатами работы [1]. Изобарная теплопроводность образцов, как это видно из графика, падает с повышением температуры. Теория фононного рассеяния для процессов с участием трех квазичастиц предсказывает поведение теплопроводности кристаллических диэлектриков при $T > \theta_D$ (θ_D – характеристическая температура Дебая) согласно закону $\lambda \sim T^{-1}$ [8,10]. Результаты настоящих экспериментов, проведенные для твердой SF_6 в её высокотемпературной фазе, указывают на несколько более быстрое уменьшение теплопроводности с температурой в низкотемпературной области, чем по закону $\lambda \sim T^{-1}$. Таким образом, можно утверждать, что в пределах точности эксперимента закон $\lambda \sim T^{-1}$ для изобарной теплопроводности SF_6 выполняется достаточно хорошо. Эта особенность, однако, исчезает

после пересчёта полученных результатов на постоянный объём образца с помощью известной формулы [16], из которой для нашего случая следует:

$$\lambda_v = \lambda_p (1 + \beta \Delta T)^g,$$

где $g = 5,2$ – коэффициент Бриджмена [1], β – коэффициент объёмного расширения, данные для которого можно взять из [10]. Новая кривая (рис. 1) имеет минимум вблизи температуры 170 К, причём переход к росту λ согласуется с данными изохорных исследований теплопроводности для гексафторида серы в пластической фазе [1].

I, отн. ед.

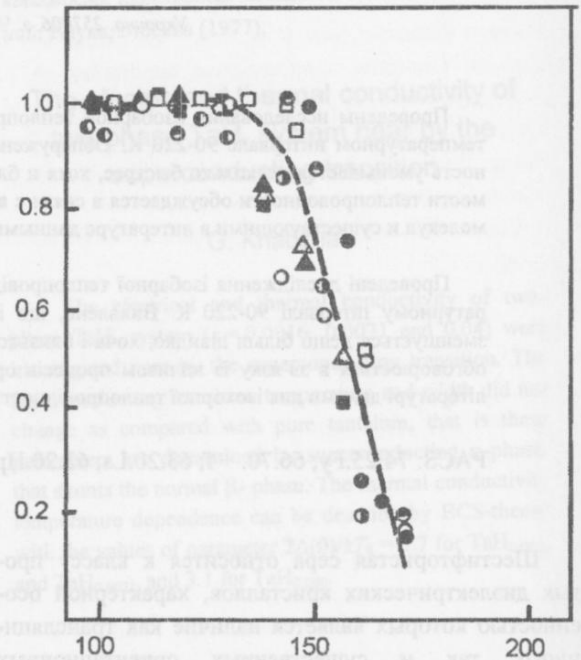


Рис. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности рентгеновских отражений, нормированных к значениям при 100 К. Различными символами обозначены серии для нескольких образцов [10].

Характер полученных зависимостей свидетельствует о присутствии, наряду с трёхфононным взаимодействием, дополнительного механизма рассеяния фононов. Как уже отмечалось, одной из особенностей молекулярных кристаллов, в отличие от атомарных, есть факт наличия ориентационных движений молекул (либрации, заторможенное вращение). Представляется логичным связать этот дополнительный механизм рассеяния фононов с влиянием ориентационного движения молекул в узлах решётки [1]. Аргументом в пользу такого предположения, помимо данных о теплопроводности, являются результаты по исследованию структуры твердой SF_6 , в частности – работы [10,11]. Анализ структурных данных свиде-

тельствует о жёстком ориентационном порядке в высокотемпературной фазе SF_6 вблизи фазового перехода 94,3 К. С ростом температуры интенсивности отражений уменьшаются (рис. 2). Последние по своей величине приближаются к рассчитанным в модели ориентационного разупорядочения [11]. Уменьшение интенсивности рентгеновских отражений свидетельствует о нарастании процессов ориентационного разупорядочения. При этом их усиление при 170 К и выше, по-видимому, не прекращается вплоть до температуры плавления и структура не становится полностью ориентационно разупорядоченной [10]. Отмеченные процессы постепенного перехода к заторможенному вращению имеют динамическую природу, причём повышение степени беспорядка с ростом температуры не является следствием простого увеличения амплитуды либраций и связано с динамическими переориентациями молекул [10,13].

Таким образом, представленные результаты изобарной теплопроводности пластической фазы твёрдой SF_6 можно связать с влиянием на фоновый теплоперенос процессов ориентационного разупорядочения молекулярной кристаллической структуры. Однако, всё же следует заметить, что упомянутые соображения нуждаются в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях. В частности, представляет интерес сложный вопрос о роли изменений скорости звука при возрастании температуры для нашего случая и в изохорных исследованиях [1]. Так, например, для изобарного случая вследствие слабого уменьшения упругих модулей с ростом температуры скорости звука также уменьшаются [10,17,18]. Интересно отметить, что учёт этого эффекта для нашего случая твёрдой SF_6 (без пересчёта на постоянный объём) даёт полное совпадение расчётных значений теплопроводности с данными эксперимента. Эффект роста изохорной теплопроводности в [1] объясняется, аналогично данным по метану [13,14,19] и некоторым другим молекулярным кристаллам, растормаживанием либрационного движения молекул по мере роста температуры, что приводит к ослаблению фононного рассеяния на либронах [15] вследствие распада либронных ветвей и эффективному росту длины свободного пробега.

Авторы выражают большую признательность В.Г.Манжелию, В.А.Константинову и Б.Я.Городилову за полезные советы и обсуждения, что несомненно способствовало повышению уровня настоящей работы. Исследования выполнены при частичной под-

держке ФТИНТ НАН Украины и фонда «Відродження» (грант №APU072030).

1. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, С.А. Смирнов, *ФНТ*, **18**, 1290 (1992).
2. A. Eucken, F. Schroder, *Z. Phys. Chem.*, **A41**, 307 (1938).
3. G. Dolling, B.M. Powell, V.F. Sears, *Mol. Phys.*, **37**, 1859 (1979).
4. M.T. Dove, G.S. Pawley, G. Dolling, *Mol. Phys.*, **57**, 865 (1970).
5. J. Michel, M. Drifford, P. Rigny, *J. Chem. Phys.*, **67**, 31 (1970).
6. M.T. Dove, G.S. Pawley, *J. Phys. Chem.*, **16**, 5969 (1983).
7. Т.Н. Анцыгина, Б.Я. Городилов, Н.Н. Жолонко, А.И. Кривчиков, В.Г. Манжелий, В.А. Слюсарев, *ФНТ*, **18**, 417 (1992).
8. R. Berman, *Adv. Phys.*, **2**, 103 (1953).
9. В.Г. Манжелий, В.Б. Кокшенев, Л.А. Колоскова, И.Н. Крупский, *ФНТ*, **1**, 1302 (1975).
10. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, *ФНТ*, **19**, 201 (1993).
11. M.T. Dove, G.S. Pawley, *J. Phys.*, **C 17**, 6581 (1984).
12. B.M. Powell, C. Dolling, *Can. J. Chem.*, **66**, 897 (1988).
13. H. Yasuda, *J. Low Temp. Phys.*, **31**, 223 (1978).
14. I.N. Krupskii, L.A. Koloskova, V.G. Manzhelii, *J. Low Temp. Phys.*, **14**, 403 (1974).
15. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, В.П. Ревякин, *ФНТ*, **21**, 102 (1995).
16. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов, *ФНТ*, **14**, 90 (1988).
17. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
18. I.I. Kieffe, R. Renney, M.J. Clouter, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5846 (1988).
19. V.A. Konstantinov, V.G. Manzhelii, V.P. Revyakin, S.A. Smirnov, *Physica B*, **262**, 421 (1999).

Isobaric thermal conductivity of solid SF_6 in the plastic phase

O.I. Pursky, N.N. Zholonko

The high temperature isobaric thermal conductivity of solid SF_6 in the temperature range 90 – 220 K has been studied. It has been found that with the temperature increase the isobaric thermal conductivity decrease as the $1/T$ law or more rapidly. The relation between the temperature dependence of the thermal conductivity and the influence of the orientation motions of the molecules on heat transport is discussed and also it do in connection with the existent isochoric thermal conductivity data.

Экспериментальные исследования теплового расширения объёмных образцов твёрдой SF_6

В.В. Цыбулин, Н.Н. Жолонко

Черкасский инженерно-технологический институт

Украина, 257006, г. Черкассы, бульв. Шевченко, 460

Проведены прямые дилатометрические исследования теплового расширения высокотемпературной фазы твёрдой SF_6 в интервале температур 84-170 К с помощью лазерного оптического дилатометра, выполненного на базе интерферометра Майкельсона. Результаты согласуются с имеющимися в литературе данными рентгенографических исследований и дополняют их. Вследствие перехода с ростом температуры от либраций молекул к заторможенному вращению в линейном расширении гексафторида серы наблюдается дополнительный эффект по сравнению с тепловым расширением отвердевших инертных газов. Произведен расчёт коэффициентов Грюнайзена, значения которых оказываются слабо зависящими от температуры и близкими атомарным кристаллам.

Проведені прямі дилатометричні дослідження теплового розширення високотемпературної фази твёрдої SF_6 в інтервалі температур 84-170 К за допомогою лазерного оптичного дилатометра, виконаного на базі інтерферометра Майкельсона. Результати узгоджуються з існуючими в літературі рентгенографічними даними та доповнюють їх. Внаслідок переходу із зростанням температури від лібрацій молекул до загальмованого обертання в лінійному розширенні гексафториду сірки спостерігається додатковий ефект у порівнянні з тепловим розширенням кристалів інертних газів. Проведені розрахунки коефіцієнтів Грюнайзена, значення яких виявились слабо залежними від температури і близькими атомарним кристаллам.

PACS: 65.70.+y

Твёрдый гексафторид серы относится к простейшим молекулярным кристаллам, узлы которых имеют дополнительные степени свободы (вращательное движение молекул и внутримолекулярные колебания). Поэтому динамика решётки SF_6 определяется не только трансляционными движениями молекул (как это имеет место, например, в кристаллах инертных элементов), но и вращательными, а также внутримолекулярными колебаниями. Как известно, наличие дополнительных молекулярных и внутримолекулярных движений может весьма существенным образом изменять теплофизические свойства тела, важнейшими из которых являются тепловое расширение, теплопроводность и теплоёмкость [1,2,14]. В силу сложности расчёта реальных кристаллов из первых принципов экспериментальные данные по тепловому расширению, совместно с другими исследованиями, дают ценную информацию для физики конденсированного состояния вещества.

Высокотемпературная (пластическая) фаза твёрдой шестифтористой серы существует в широком интервале температур: от фазового перехода при 94,3 К до плавления при 222,4 К [3]. В рентгеновских [4], нейтронографических [5] и электронографических исследованиях [6,7,8] было установлено, что высокотемпературная фаза SF_6 имеет кубическую ОЦК структуру. При температурах ниже 94,3 К кристаллы SF_6 имеют, согласно [6,7], тригональную симметрию, а при температурах ниже 50 К — моноклинную или триклинную [8-10]. Уникальность SF_6 в том, что, благодаря весьма протяжённой области существования высокотемпературной фазы, это вещество позволяет изучать роль смены характера вращательных состояний его молекул с ростом температуры и влияние этого фактора на тепловые свойства в области выше температуры Дебая (62 К по данным [15]).

Настоящие исследования теплового расширения твёрдого SF_6 выполнены при помощи оптического

дилатометра, сконструированного на базе интерферометра Майкельсона с использованием гелий-неонового лазера¹ (длина волны 0,63 мкм).

Образцы без видимых дефектов начальной длиной 9,6 см и диаметром 9 мм (чистота 99,98%) выращивались конденсацией из газа в ампуле из молибденового стекла. Перед началом измерений производилось нагревание стенок ампулы по всей длине образца с откачкой из ампулы испаряющегося вещества.

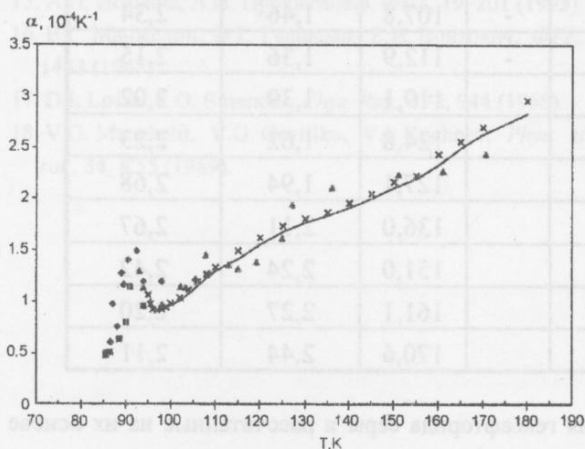


Рис. 1. Результаты дилатометрических исследований гексафторида серы в сравнении с рентгенографическими данными [15]:

■, ◆, ▲ — результаты для образцов 1,2,3;
кресты и сплошная линия — данные работы [15].

Температура образцов изменялась в диапазоне 84–170 К. При этом её измерения в нижней части образца производились германиевым термометром сопротивления Института полупроводников НАН Украины. Перепад температур по образцу контролировался термопарой. Сообщаемый системе градиент при дополнительном нагреве для измерения коэффициента линейного расширения α составлял величину 1 К. Основной вклад в погрешность определения α связан с ошибкой измерения и поддержания температур (10%). Возникающая с ростом температуры нагрузка на образец со стороны штока из молибденового стекла и сильфона (жесткость $2 \cdot 10^3$ Н/м), передающих усилие на зеркало интерферометра, приводила к незначительному занижению результата измеренного α в сравнении с истинным (менее 0,1%). Эффект теплового расширения штока мог приводить к завышению измеренного результата в сравнении с истинным на величину, по оценкам составляющую 5 %.

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения представлена на рис. 1. В интер-

вале температур 84–93 К наблюдается увеличение α с ростом температуры. Дальнейшее поведение α вблизи фазового перехода 94,3 К [3] имеет, как видно из рисунка, λ -подобный характер. Как известно, такого рода аномалии термодинамических свойств обусловлены сильными корреляциями вращательного движения молекул и их изменениями с температурой как слева, так и справа от температуры фазового перехода [14].

При $T > 98$ К наблюдается монотонный рост коэффициента теплового расширения, более быстрый, чем в случае атомарных кристаллов инертных газов [16,18]. Это свидетельствует о дополнительном влиянии процессов ориентационного разупорядочения [11,12]. Согласно [12], они связаны с динамическими переориентациями, облегчаемыми фрустрацией (скачкообразным ослаблением интенсивности) межмолекулярного взаимодействия. При этих же температурах происходит уменьшение интенсивности ряда отражений от поликристаллических образцов в рентгенографических исследованиях, проведённых в ФТИНТ НАН Украины [15], свидетельствующее о нарастании процессов ориентационного разупорядочения. В нашем случае, однако, в области температуры 110 К имеется дополнительно точка перегиба, что возможно связано с большей чувствительностью дилатометрического метода к отмеченным скачкообразным корреляциям по всему объёму образца в сравнении с рентгенографическим, где изменения можно фиксировать лишь вблизи поверхности.

Экспериментальные данные, полученные в [15] и настоящих исследованиях, свидетельствуют о наличии жёсткого ориентационного порядка в высокотемпературной фазе SF_6 вблизи фазового перехода 94,3 К. Дальнейший рост температуры образца постепенно приводит к ослаблению ориентационного упорядочения. В этом интервале температур трансляционную составляющую с достаточной точностью можно оценить в предположении, что закономерности поведения трансляционной составляющей теплового расширения молекулярных кристаллов близки к достаточно хорошо изученным атомарным кристаллам отвердевших инертных газов, воспользовавшись соотношением (см. [14–17]):

$$L_0 \beta = \Phi \left(\frac{T}{\theta_0} \right),$$

где L_0 — теплота сублимации при $T = 0$, β — коэффициент объёмного расширения, $\Phi \left(\frac{T}{\theta_0} \right)$ — универсальная функция, θ_0 — температура Дебая. Представленные результаты дилатометрических исследований теплового расширения твёрдой SF_6 , совместно с приведен-

¹ Более подробно экспериментальная методика будет описана в одной из следующих статей.

Образец №1			Образец №2			Образец №3		
T, K	$\alpha \cdot 10^4, K^{-1}$	γ	T, K	$\alpha \cdot 10^4, K^{-1}$	γ	T, K	$\alpha \cdot 10^4, K^{-1}$	γ
84,5	0,63	-	85,5	0,48	-	93,0	1,30	-
85,5	0,51	-	86,6	0,51	-	94,2	1,14	-
86,5	0,61	-	88,5	0,64	-	97,8	0,97	1,74
87,0	0,98	-	89,9	0,80	-	102,2	1,15	2,04
88,0	0,76	-	90,9	0,93	-	103,3	1,14	1,99
89,0	1,28	-	91,1	1,15	-	107,8	1,46	2,34
89,5	1,17	-	94,0	0,96	-	112,9	1,36	2,15
90,5	1,41	-				119,1	1,39	2,02
92,5	1,50	-				124,8	1,62	2,23
94,0	1,20	-				127,1	1,94	2,68
98,0	1,20	2,16				136,0	2,11	2,67
105,5	1,22	2,09				151,0	2,24	2,42
108,5	1,28	2,18				161,1	2,27	2,20
115,0	1,32	2,02				170,6	2,44	2,11

Таблица 1. Результаты измерений линейного расширения гексафторида серы и рассчитанные на их основе константы Грюнайзена.

ными в [15] данными о теплоёмкости при постоянном давлении C_p , адиабатической сжимаемости χ_s и молярном объёме V_m , позволяют рассчитать коэффициенты Грюнайзена γ (табл.1). Результаты вычислений постоянной Грюнайзена $\gamma = V\beta/\chi_s C_p$ слабо изменяются с температурой, а их среднее значение 2,2 близко как к наблюдаемым в атомарных кристаллах [13], так и в разупорядоченных фазах молекулярных кристаллов [14].

Таким образом, рассмотренные значения коэффициентов линейного расширения, измеренные прямым дилатометрическим методом, согласуются с результатами рентгенографических исследований [15]. Наши результаты подтверждают и дополняют данные [15] для более низкотемпературной области ниже перехода 93,4 К. Важно отметить, что авторы работы [15] установили факт отсутствия полного перехода с ростом температуры ориентационной структуры к свободному вращению молекул, на что указывают и наши данные. Правда, в настоящих дилатометрических исследованиях, помимо отмеченной выше точки перегиба, при самых высоких температурах наблюдается ослабление роста α , что приводит к ещё одному пересечению с зависимостью α из [15]. Вполне возможно, однако, что такое поведение α связано с затиранием образца на стенках ампулы при наиболее высоких температурах эксперимента, либо с прогрузанием штока в образец (при этом, конечно, нельзя исключать и наличия на кривой ещё одного перегиба). В любом случае дополнительное неучтён-

ное тепловое расширение штока привело бы в среднем не к заниженным, а к завышенным значениям коэффициента линейного расширения в сравнении с данными [15]. Для ответа на этот и другие вопросы нужны дальнейшие исследования.

В завершение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность А.И. Прохвятилову, А.Н. Александровскому и В.Г. Гаврилко за полезные советы и дискуссии в процессе выполнения данной работы. Исследования выполнены при частичной поддержке ФТИНТ НАН Украины и фонда «Відродження» (грант №APU072030).

1. H. Yasuda, *J. Low Temp. Phys.*, **31**, 223 (1978).
2. А.М. Косевич. *Физическая механика реальных кристаллов*, Наукова думка, Київ (1982).
3. A. Eucken, F. Schroder, *Z. Phys. Chem.*, **A41**, 307 (1938).
4. J. Michel, M. Drifford, P. Rigny, *J. Chem. Phys.*, **67**, 31 (1970).
5. G. Dolling, B.M. Powell, V.F. Sears, *Mol. Phys.*, **37**, 1859 (1979).
6. G. Raynard, G.J. Tatlock, J.A. Venables, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1896 (1982).
7. R. Raynard, J.A. Venables, *Ultramicroscopy*, **23**, 433 (1987).
8. L.S. Bartell, E.J. Valente, J.C. Caillat, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2498 (1987).
9. B.M. Powell, M. Dove, G.S. Pawley, L.S. Bartell, *Mol. Phys.*, **62**, 1127 (1987).
10. L.S. Bartell, J.C. Caillat, B.M. Powell, *Science*, **236**, 1463 (1987).

Phys., **62**, 1127 (1987).

10. L.S. Bartell, J.C. Caillat, B.M. Powell, *Science*, **236**, 1463 (1987).
11. M.T. Dove, G.S. Pawley, *J. Phys.*, **C 16**, 5969 (1983).
12. M.T. Dove, G.S. Pawley, *J. Phys.*, **C 17**, 6581 (1984).
13. *Rare gas solids*, M.L. Klein, L.A. Venables (eds.), Acad. press, London (1976-1977).
14. Криокристаллы, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
15. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, *ФНТ*, **19**, 201 (1993).
16. В.Г. Манжелій, В.Г. Гаврилко, Е.И. Войтович, *ФТТ*, **9**, 1483 (1967).
17. D.I. Losee, R.O. Simmons, *Phys. Rev.*, **172**, 944 (1968).
18. V.G. Manzhelii, V.G. Gavrilko, V.I. Kuchnev, *Phys. stat. sol.*, **34**, K55 (1969).

Experimental investigations of the thermal expansion for the volume samples of solid SF_6

V.V. Tsibulin, N.N. Zholonko

The direct dilatometric study of the thermal expansion are carried out for the high temperature phase of solid SF_6 in the temperature range 84 – 170 K by laser Michelson interferometric dilatometer. Received results are in the good agreement with existing structure analysis X-ray data and gives the additional information. It is found that with the temperature increase due to transitions from the state of molecule libration to the hindered rotation the additional effect has take place in comparison with solidified rare gases. Grunisen's constants for the solid SF_6 were calculated. It is shown that this constants are the same as for solidified rare gases nearly and weakly depends on the temperature.



Висновок. Прямі дослідження теплового розширення об'ємних образців твердого SF_6 в діапазоні температур 84 – 170 К виконані за допомогою лазерного інтерферометричного дилатометра. Отримані результати добре узгоджуються з існуючими даними рентгенівської структурної аналізу та дають додаткову інформацію. Встановлено, що з підвищенням температури внаслідок переходу молекул з лібраційного стану в стан обмеженої обертливості відбувається додатковий ефект порівняно з твердими рідкими газами. Для твердого SF_6 розраховані константи Грюнайсена. Показано, що ці константи майже не залежать від температури та є близькими до констант для твердих рідких газів.

Анализ концентрационных зависимостей в трёхкомпонентных вакуумных конденсатах

В.М. Андронов¹, И.П. Гребенник¹, С.В. Дукаров²

¹Харьковский государственный университет.

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

²Научный физико-технологический центр, г. Харьков

Выполнен анализ концентрационных зависимостей составов трёхкомпонентных вакуумных конденсатов по производным dz/dt , где z, t — ортогональные координаты точек в концентрационном треугольнике, связанные с концентрациями c_i соотношениями $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. Предложены способы получения трёхкомпонентных сплавов, соответствующих квазибинарным сечениям тройной диаграммы состояния.

Виконано аналіз концентраційних залежностей складів трикомпонентних вакуумних конденсатів згідно похідних dz/dt , де z, t – ортогональні координати точок у концентраційному трикутнику, зв'язані з концентраціями c_i співвідношеннями $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. Запропоновано способи одержання трикомпонентних сплавів, що відповідають квазібінарним перетинам потрібної діаграми стану.

PACS: 68.55.-a, 81.15

Введение

Известно, что концентрации трёхкомпонентных сплавов описываются точками внутри равностороннего треугольника, для которых c_i — косоугольные координаты соответствующей точки. Применение косоугольных координат затрудняет использование их для описания концентрационных зависимостей. Исключения составляют прямые, параллельные сторонам треугольника, для которых достаточно указать величины $c_i = \text{const}$. Для других квазибинарных сечений, использование косоугольных координат не позволяет проводить их описание. В то же время от этого недостатка можно освободиться, если перейти от косоугольных координат c_i к ортогональным z, t (рис.1) с помощью соотношений [1]

$$z = c_2 \sin 60^\circ, \quad t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ. \quad (1)$$

Здесь декартова система координат $z - t$ размещена так, что начало координат совпадает с одной из вершин концентрационного треугольника (например, 1), а ось абсцисс — с одной из сторон (например 1-3).

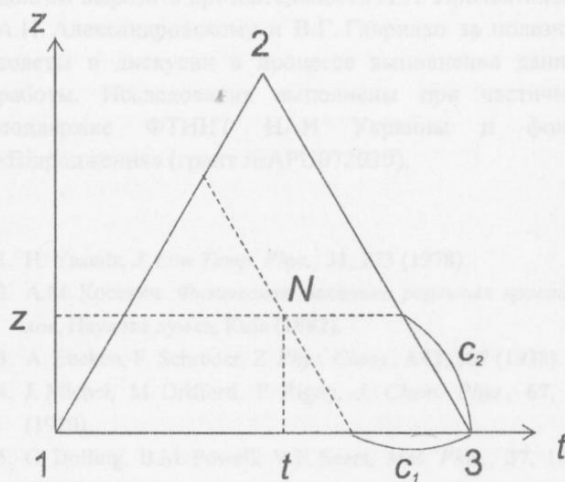


Рис. 1. Связь в концентрационном треугольнике 1-2-3 между концентрациями c_i в точке N (косоугольная система координат) и ортогональными координатами z, t .

В этом случае ход зависимости $z = f(t)$ можно анализировать, определяя производную dz/dt в разных

точках (z, t) . Такой подход наиболее целесообразен при получении трёхкомпонентных вакуумных конденсатов переменного состава, распределение концентрации в которых, как и в двойных сплавах [2], определяются законами распределения на подложке толщины испаряемых компонентов. Как и для двухкомпонентных сплавов, толщины конденсатов в любой точке подложки зависят от геометрии испарения, масс испаряемых веществ и типа используемых испарителей [3,4]. На основании знания геометрии расположения k испарителей по отношению к подложке, масс испаряемых материалов m_{ik} ($i = 1,2,3$ для трёхкомпонентных сплавов) можно рассчитать концентрации c_i , а по ним – величины z, t из выражений (1).

Распределение концентрации трёхкомпонентных сплавов на плоской подложке

В этом случае в точке P , отстоящей на расстояниях r_k от проекций испарителей на плоскость подложки (рис 2), концентрации c_i могут быть рассчитаны из формул:

$$c_i = \frac{\sum_k \rho_i l_{ik}}{\sum_i \sum_k \rho_i l_{ik}}. \quad (2)$$

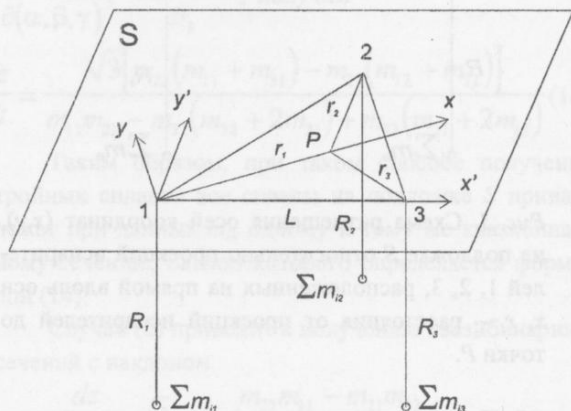


Рис. 2. Схема размещения осей координат (x,y) , (x',y') на плоской подложке S относительно проекций испарителей k_i в вершинах равностороннего треугольника 1-2-3. OE – медиана, R_i – расстояния от проекций испарителей до точки P .

Здесь $l_{ik} = \frac{1}{\rho_i} m_{ik} F_k(r)$ – толщина плёнки компонента i , испаренного из испарителя k и сконденсированного в точке P , m_{ik} , ρ_i – массы и плотности компонентов, $F_k(r_k)$ – функция распределения, конкретный вид которой зависит от типа испарителя и геометрии напыления. По рассчитанным c_i можно построить

графики зависимости $z = f(t)$ и проанализировать положение этой кривой в концентрационном треугольнике 1-2-3.

Одним из способов анализа зависимости $z = f(t)$ является нахождение производной dz/dt и её изменения от точки к точке. Особый интерес представляет определение условий, при которых производная dz/dt оказывается постоянной. В этом случае прямая $z = Kt + M$ описывает одно из квазибинарных сечений тройной диаграммы.

Учитывая сложный характер зависимости $z = f(t)$ в общем случае, для получения производной dz/dt в разных точках подложки $P(r_1, r_2, r_3)$ целесообразно перейти к новым переменным α, β, γ :

$$\alpha = \sum_k m_{1k} F_k(r_k), \quad \beta = \sum_k m_{2k} F_k(r_k), \quad \gamma = \sum_k m_{3k} F_k(r_k). \quad (3)$$

В этих переменных c_i, z, t приобретают вид:

$$c_1 = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad c_2 = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad (4)$$

$$z = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad t = \frac{1}{2} \frac{\beta + 2\gamma}{\alpha + \beta + \gamma}. \quad (5)$$

Определив производные по r_k переменных z, t

$$\frac{dz}{dr_k} = \frac{\partial z}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dr_k} + \frac{\partial z}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dr_k} + \frac{\partial z}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dr_k}, \quad \frac{dt}{dr_k} = \frac{\partial t}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dr_k} + \frac{\partial t}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dr_k} + \frac{\partial t}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dr_k}, \quad (6)$$

можно затем найти производную dz/dt в любой точке подложки $P(r_1, r_2, r_3)$.

Основываясь на (3) получим

$$\frac{\partial z}{\partial \alpha} = \frac{\partial z}{\partial \gamma} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\alpha + \gamma}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial t}{\partial \alpha} = -\frac{\beta + 2\gamma}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial t}{\partial \beta} = \frac{\alpha - \gamma}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial t}{\partial \gamma} = \frac{2\alpha + \beta}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2}. \quad (7)$$

Для нахождения $\frac{d\alpha}{dr_k}, \frac{d\beta}{dr_k}, \frac{d\gamma}{dr_k}$ необходимо конкретизировать вид функций $F_k(r_k)$.

Пусть для испарения компонентов используются плоские направленные испарители малой площади. В этом случае $F_k(r_k) = \frac{R_k^2}{\pi(R_k^2 + r_k^2)^2}$ и тогда

$$\begin{aligned} A &= \frac{d\alpha}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{1k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}, \\ B &= \frac{d\beta}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{2k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}, \\ C &= \frac{d\gamma}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{3k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя выражения для производных (7) и (8) в (6) получим

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dr_k} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta A - (\alpha + \gamma) B + \beta C}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \\ \frac{dt}{dr_k} &= \frac{1}{2} \frac{(\beta + 2\gamma) A - (\alpha - \gamma) B + (2\alpha - \beta) C}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Следовательно, выражение для dz/dt приобретает вид

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{\beta A - (\alpha + \gamma) B + \beta C}{(\beta + 2\gamma) A - (\alpha - \gamma) B - (2\alpha + \beta) C}. \quad (10)$$

Полученное выражение (10) может быть использовано при анализе распределения концентрации трёхкомпонентных конденсатов на плоской подложке для некоторых частных случаев (при различной геометрии расположения испарителей, их количества, размещения компонентов $i = 1, 2, 3$ на испарителях и их масс m_{ik}).

1. Испарение чистых компонентов ($m_{ik} = 0$, при $i \neq k$), размещенных в одной плоскости ($R_1 = R_2 = R_3 = R$), параллельной плоскости подложки. Испарители размещены в вершинах равностороннего треугольника со стороной L (рис.2). В этом случае выражения (3) имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{m_{11} R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)^2}, \quad \beta = \frac{m_{22} R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)^2}, \\ \gamma &= \frac{m_{33} R^2}{\pi(R^2 + r_3^2)^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

С учётом этих выражений производные dz/dt в любой точке $P(r_1, r_2, r_3)$ подложки S (рис.2) могут быть записаны следующим образом

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\sqrt{3}[m_{11}m_{22}Q_3(r_k) - m_{22}m_{33}Q_1(r_k)]}{m_{11}m_{22}Q_3(r_k) + 2m_{11}m_{33}Q_2(r_k) + m_{22}m_{33}Q_1(r_k)}. \quad (12)$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= (R^2 + r_1^2)^3 (r_2 - r_3), \quad Q_2 = (R^2 + r_2^2)^3 (r_1 - r_3), \\ Q_3 &= (R^2 + r_3^2)^3 (r_1 - r_2). \end{aligned}$$

Выражение (12) имеет достаточно сложный вид, однако в плоскости S можно выбрать три направления (вдоль медиан равностороннего треугольника 1-2-3),

где $dz/dt = \text{const}$. Вдоль этих направлений $z = Kt + M$ (квазибинарное сечение). Для точек вдоль медианы, выходящей, например, из вершины 1, $r_1 \neq r_2 = r_3$, $Q_2(r_k) = Q_3(r_k)$, $Q_1(r_k) = 0$ и

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}}{m_{22} + 2m_{33}}, \quad (13)$$

т.е. наклон прямой $z = Kt + M$ зависит лишь от соотношения между массами компонентов, расположенных на равноудалённых от медианы испарителях. Если ввести в плоскости подложки оси x, y (рис.2), то точки вдоль медианы ОЕ описываются формулами $r_1 = \sqrt{x^2 + y^2}$, $r_2 = \sqrt{(L-x)^2 + y^2}$,

$r_3 = \sqrt{(L/2 \pm x)^2 + 3/4 L^2}$. Для системы координат (x', y') , в которой ось x' совмещена с медианой выполняются соотношения $r_1 = x$,

$$r_2 = r_3 = \sqrt{(L-x)^2 + L^2/4}.$$

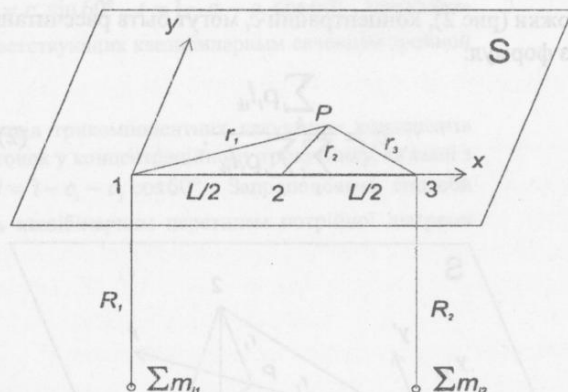


Рис. 3. Схема размещения осей координат (x, y) , на подложке S относительно проекций испарителей 1, 2, 3, расположенных на прямой вдоль оси x , r_i – расстояния от проекций испарителей до точки P .

2. Испарение чистых компонентов из трёх испарителей, расположенных в одной плоскости ($R_1 = R_2 = R_3 = R$) на одной прямой, на расстояниях $L/2$ друг от друга. В этом случае распределение концентрации на подложке вдоль оси x (рис.3), т.е. при $r_1 = x$, $r_2 = L/2 \pm x$, $r_3 = L - r_1 = L - x$, описывается, как и в предыдущем общем случае, сложной зависимостью $z = f(t)$, а производные dz/dt – выражением (12). Однако и в этом случае на подложке можно указать направление (параллельное оси y), для точек на котором можно записать $r_1 \neq r_2 = r_3$. Следовательно, в этом направлении трёхкомпонентные сплавы имеют составы, отвечающие квазибинарному сечению тройной диаграммы с $dz/dt = \text{const}$ (в соответствии с (13)).

3. **Испарение компонентов из двух испарителей.** Здесь можно рассмотреть общий случай: а) испарение трёх компонентов из двух испарителей (составы сплавов в испарителях различны, т.е. $m_{11} \neq m_{12}$) и частные, возникающие при отсутствии в испарителях некоторых компонентов сплавов: б) испарение двух компонентов из двух испарителей (например, когда $m_{31} = m_{32} = 0$); в) испарение чистого компонента (1) и двухкомпонентного сплава (2,3), т.е. $m_{21} = m_{31} = m_{12} = 0$.

а) В любой точке P плоскости S (рис.4) при использовании плоских направленных испарителей малой площади для α , β и γ ($R_1 = R_2 = R$) можно записать

$$\alpha = \frac{m_{11}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{21}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)},$$

$$\beta = \frac{m_{21}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{22}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)},$$

$$\gamma = \frac{m_{31}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{32}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)}.$$

Тогда, найдя значения производных $\frac{\partial z}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}$,

$\frac{\partial t}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}$, $\frac{d(\alpha, \beta, \gamma)}{dr_k}$, получим

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\sqrt{3}[m_{22}(m_{11} + m_{31}) - m_{21}(m_{12} + m_{32})]}{m_{11}m_{22} - m_{31}(m_{22} + 2m_{21}) + m_{32}(m_{21} + 2m_{11})} \quad (14)$$

Таким образом, при таком способе получения тройных сплавов все сплавы на подложке S принадлежат при данных m_{ik} одному и тому же квазибинарному сечению, наклон которого определяется формулой (14).

Случай (б) приводит к получению квазибинарных сечений с наклоном

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}m_{11} - m_{21}m_{32}}{m_{11}m_{22} + m_{32}m_{21} + 2m_{11}m_{32}}, \quad (15)$$

$$(m_{12} = m_{31} = 0),$$

а в случае (в), когда из одного источника испаряется чистый компонент (например, $m_{11}, m_{21} = m_{31}$), для dz/dt получается выражение

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}}{m_{22} + 2m_{32}}. \quad (16)$$

При получении трёхкомпонентных сплавов, представляющих квазибинарные сечения, помимо наклона прямых, необходимо ещё задавать в уравнении прямой $z = Kt + M$ ещё и величину отрезка M , отсекаемого прямой с наклоном $K = dz/dt$ на оси z .

Если записать уравнение прямой, проходящей

через две точки z', t' и z'', t'' , можно получить выражение для M в виде:

$$M = \sqrt{3} \frac{c_2'(1 - c_1'') - c_2''(1 - c_1')}{2(c_1' - c_1'') + c_2' - c_2''}. \quad (17)$$

Подставляя в (17) выражения (4) получим соответствующие соотношения для M .

Так в случае (а) – испарения из двух источников:

$$M = \frac{\sqrt{3}(m_{21}m_{32} - m_{22}m_{31})}{m_{11}m_{22} - m_{31}(m_{22} + 2m_{21}) + m_{32}(m_{21} + 2m_{11})}. \quad (18)$$

Для случая (в) прямая проходит через одну из вершин треугольника 1-2-3. Сечения, параллельные стороне 1-2 концентрационного треугольника, отвечающие одинаковой концентрации компонента 3 в обоих испарителях, т.е. $\frac{m_{31}}{m_{31} + m_{21} + m_{11}} =$

$\frac{m_{32}}{m_{32} + m_{22} + m_{12}} = c_3$, характеризуется значениями

$K = \sqrt{3}$, $M = -\sqrt{3} c_3$, $\varphi = \arctan K = 60^\circ$.

Таким образом, описание концентрационных зависимостей трёхкомпонентных вакуумных конденсатов на плоской подложке с помощью ортогональных координат z, t позволяет выявить условия получения квазибинарных сечений и исследовать затем связь свойство – состав таких сплавов на плоскости, как и в случае двухкомпонентных сплавов.

1. В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров, *Труды украинского вакуумного общества*, 2, 55 (1996).
2. С.А. Векшинский, *Новый способ металлографического исследования сплавов*, ОГИЗ-Гостехиздат, Москва-Ленинград (1944).
3. В.В. Слущкая, *Тонкие плёнки в технике сверхвысоких частот*, Гостехиздат, Москва (1962).
4. *Технология тонких плёнок*, Справочник, т. 1, Советское радио, Москва (1979).

The analysis of concentration dependencies in three-component vacuum condensates

V.M. Andronov, I.P. Grebennik, S.V. Dukarov

The analysis of concentration dependencies of compositions of three-component vacuum condensates was carried out starting from the derivatives dz/dt , where z, t - orthogonal coordinates of points in side a concentration triangle that are related with concentrations c_i according to formulas $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. The method were proposed of obtaining three-component alloys corresponding to the ternary diagram of state.

Фазообразование в тонкоплёночной системе медь-селен

И.П. Гребенник

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

Приведены данные расчёта электронограмм от плёнок Se + Cu (21,3-91,5 мас.% Se), в результате взаимодействия в которых образовывались кристаллические фазы Cu_{2-x}Se и CuSe. Наряду с известными наблюдалось образование не описанной ранее тетрагональной фазы с $a = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$. Наблюдалась кристаллизация аморфного Se в присутствии примеси Cu (плёнка толщиной $10 \text{ \AA}$) в тетрагональную решётку с $a = 12,39 \text{ \AA}$, $c = 13,59 \text{ \AA}$.

Наведені результати розрахунків електронограм від плівок Se + Cu (21,3-91,5 мас.% Se), в результаті взаємодії в яких з'являлись кристалічні фази Cu_{2-x}Se і CuSe. Поряд з відомими спостерігалось формування не описаної раніше тетрагональної фази з $a = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$. Спостерігалась кристалізація аморфного Se у присутності домішок Cu (плівка товщиною $10 \text{ \AA}$) у тетрагональну ґратку з $a = 12,39 \text{ \AA}$, $c = 13,59 \text{ \AA}$.

PACS: 68.55Ik, 68.55Nq, 68.60Dv, 68.65.+q

В связи с задачами микроэлектроники представляет интерес исследование процессов, происходящих в контактирующих плёнках металл-селен. Большая часть работ посвящена системе Ag-Se, в то же время взаимодействие в тонкоплёночной системе Cu-Se изучено недостаточно.

Данные о диаграмме равновесия сплавов Cu-Se в массивном состоянии содержатся в [1], для ограниченного интервала составов – в [2-4]. Система Cu-Se характеризуется наличием трёх соединений – Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_2 , CuSe. Фазы Cu_{2-x}Se и CuSe претерпевают полиморфные превращения при 140 и 80°C. При изменении состава ($0 < x < 0,2$) параметр решётки кубической β -фазы Cu_{2-x}Se типа CaF_2 уменьшается от 5,85 до 5,768 $\text{ \AA}$, а при уменьшении температуры фаза становится тетрагональной ($a = 11,51 \text{ \AA}$, $c = 11,74 \text{ \AA}$). При низких температурах отмечается наличие нескольких кристаллических метастабильных структур. Соединение Cu_3Se_2 имеет ромбическую решётку ($a = 4,28 \text{ \AA}$, $b = 6,40 \text{ \AA}$, $c = 12,46 \text{ \AA}$) с 20 атомами в элементарной ячейке, CuSe – гексагональную типа

CuS ($a = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 17,25 \text{ \AA}$). У массивного Se известны несколько кристаллических (2 моноклинных, гексагональная) и аморфная модификации, в работе [5] упоминается о наличии 7 метастабильных структур.

$d_{\text{эксп}}$	(hkl)	$a(\text{ \AA})$
3,31	111	5,76
2,86	200	5,74
2,02	220	5,76
1,73	311	5,75
1,66	222	5,75
1,43	400	5,76
1,32	331	5,75
1,28	420	5,72
1,17	422	5,73

Таблица 1. Кубическая фаза Cu_{2-x}Se .

Среднее значение $a = 5,75 \text{ \AA}$.

$d_{\text{эксп}}$	(hkl)	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
6,78	111	11,54	-
3,52	311	11,6	-
3,36	222	11,46	-
3,03	004	-	12,12
2,48	332	11,52	-
2,31	115	11,45	-
2,24	510	11,43	-
2,05	440	11,58	-
1,76	622	11,60	-
1,51	605,008	11,54	12,08
1,34	660	11,46	-
1,29	814	11,50	-
1,19	654	11,50	-
1,13	666	11,50	-

Таблица 2. Тетрагональная фаза Cu_{2-x}Se .

Средние значения $a = 11,51 \text{ Å}$, $c = 12,10 \text{ Å}$
 $c/a = 1,05$.

Тонкие плёнки сплавов системы Cu-Se разного состава получали путем последовательного испарения компонентов Se/Cu и Cu/Se в вакууме 10^{-4} Па и конденсации их на находящуюся при комнатной температуре стеклянную пластинку с подслоем NCl, служащим для отделения плёнок от подложки. Толщина плёнок Se составляла 100, 200 Å, у слоёв Cu – изменялась в пределах 10 – 200 Å (при этом концентрация Se в образующихся сплавах Cu-Se изменялась в пределах 21,3 мас.% - 91,5 мас.%). Наряду с двухслойными плёнками Cu-Se исследовали также плёнки после их отжига при температурах 100-150°C. Для предотвращения улетучивания Se отжиг вели под слоем желатина.

Электроннограммы от плёнок Se, Se+Cu приведены на рис.1. Расчёт электроннограмм проводили с

$d_{\text{эксп}}$	(hkl)	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
3,42	002	-	6,84
3,24	200	6,48	-
2,98	201	6,52	-
2,10	301	6,46	-
1,71	004	-	6,84
1,63	400	6,53	-
1,30	420	6,50	-
1,16	411	6,48	-

Таблица 3. Тетрагональная фаза Cu_{2-x}Se .

Средние значения $a = 6,5 \text{ Å}$, $c = 6,84 \text{ Å}$ $c/a = 1,05$.

$d_{\text{эксп}}$	(hkl)	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
3,38	101	3,92	-
3,18	102	3,95	-
2,88	006	-	17,28
1,99	110	3,98	-
1,82	108	3,94	-
1,70	201	3,91	17,10
1,64	116	3,98	-
1,36	208	3,98	-
1,30	213	3,97	-

Таблица 4. Гексагональная фаза CuSe.

Средние значения $a = 3,95 \text{ Å}$, $c = 17,19 \text{ Å}$.

$d_{\text{эксп}}$	(hkl)	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
6,83	002	-	13,66
6,18	200	12,26	-
3,52	123	12,37	-
3,38	004	-	13,52
2,94	330	12,47	-
2,33	502	12,45	-
2,07	442	12,40	-
1,76	632	12,36	-
1,53	802	12,46	-
1,33	920	12,35	-

Таблица 5. Тетрагональная фаза Se.

Средние значения $a = 12,39 \text{ Å}$, $c = 13,59 \text{ Å}$.

помощью стандартных методов структурного анализа, учитывая различное структурное состояние фаз. Данные расчётов приведены в таблицах 1-5. Они показывают, что в зависимости от состава в тонких слоях взаимодействие приводит к образованию известных для массивного состояния фаз Cu_{2-x}Se и CuSe. Фаза Cu_{2-x}Se с решёткой типа CaF_2 ($a = 5,75 \text{ Å}$) наблюдалась при отжиге слоёв при 100-150°C. При последовательном напылении слоёв Se и Cu (без отжига) наблюдалось образование тетрагональной фазы с $a = 11,51 \text{ Å}$, $c = 12,10 \text{ Å}$, которая существует и в массивных сплавах Cu-Se. Непродолжительный отжиг при $T < 100^\circ\text{C}$ приводил к образованию тетрагональной фазы с $a = 6,50 \text{ Å}$, $c = 6,84 \text{ Å}$. При этом у обеих фаз отношение осей оказалось одинаковым и составляет $c/a = 1,05$ (табл.2,3). Увеличение концентрации Se приводило к образованию фазы CuSe с гексагональной решёткой (табл.4), параметры которой близки наблюдаемым в массивной фазе CuSe ($a = 3,95 \text{ Å}$, $c = 17,19 \text{ Å}$). Дальнейший отжиг при 100-150°C приводит к переходу к кубической решётке с $a = 5,75 \text{ Å}$,

которая оказывается устойчивой и сохраняется в течение длительного времени.

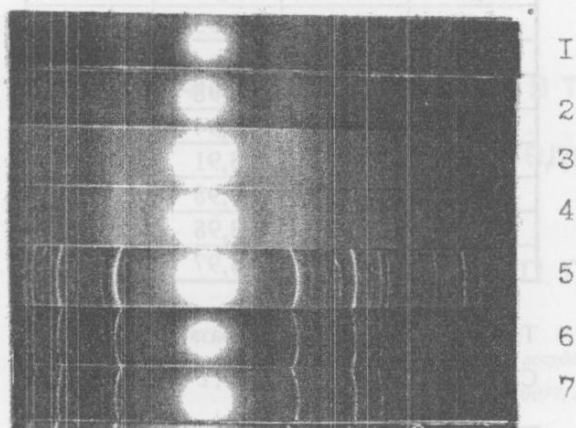


Рис. 1. Электронограммы от плёнок системы Cu-Se. 1, 2 – аморфный Se; 5 – гцк Se; 3, 4 – CuSe + аморфный Se; 6, 7 – Cu_{2-x}Se , решётка типа CaF_2

Во всех двухслойных плёнках Cu-Se плёнки Se, сконденсированные на холодную подложку, имели аморфное строение, которое сохранялось в течение всего времени наблюдения (до 5 месяцев). В то же время образования аморфных сплавов, как например, в системе Ni/GaAs [6] в системе Cu-Se не выявлено. Переход в кристаллическую фазу у Se происходил при отжиге аморфных плёнок при $T=100-120^\circ\text{C}$ (2-3 часа) под слоем желатина. В результате такой термообработки получали гексагональную форму Se с параметрами $a = 4,36 \text{ \AA}$, $c = 4,96 \text{ \AA}$, не отличающимися от наблюдаемых для массивного Se.

Известно, что процессу кристаллизации Se способствует наличие примесей [5]. В качестве примесных центров в экспериментах были сегрегации атомов Cu, для получения которых на слои Se конденсировали тонкие ($\sim 10 \text{ \AA}$) слои Cu. Электронограммы, снятые через непродолжительное время (в день конденсации) от плёнок Se со слоем Cu, содержали систему дифракционных линий, свойственных ГЦК-решётке Se с $a = 5,76 \text{ \AA}$, в сочетании с линиями одной из модификаций моноклинного Se. Ранее ГЦК-Se был обнаружен при нагревании образцов до 160°C . Наряду с ГЦК и моноклинной формами в присутствии примеси Cu в плёнках наблюдалось образование тетрагональной решётки с параметрами $a = 12,39 \text{ \AA}$, $c = 13,59 \text{ \AA}$. Ранее решётка с близкими параметрами ($a = 12,46 \text{ \AA}$, $c = 13,65 \text{ \AA}$) наблюдалась при кристаллизации Se в присутствии примесных центров из Ag [7]. Она оказывается неустойчивой и через 6-7 дней ($T = 20^\circ\text{C}$) переходит в ГЦК Se с $a = 5,76 \text{ \AA}$ с примесью неболь-

шого количества моноклинного α -Se. Следует отметить, что существует затруднение в идентификации электронограмм от кубических Se и Cu_{2-x}Se ввиду близости параметров решётки этих фаз. Дифракционные линии этих фаз различали путём сравнения интенсивностей линий (200) и (220) с расчётными значениями структурных множителей для ГЦК-решётки Se и решётки типа CaF_2 фазы Cu_{2-x}Se .

Таким образом, при взаимодействии тонких плёнок аморфного Se со слоями Cu происходит образование кристаллических фаз системы Cu – Se – Cu_{2-x}Se – CuSe. Наряду с известными в тонких слоях наблюдается образование не описанной ранее тетрагональной фазы с параметрами $a = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$, которая оказывается неустойчивой и при отжиге при $T = 100 - 150^\circ\text{C}$ переходит к кубической структуре типа CaF_2 с $a = 5,75 \text{ \AA}$. Кристаллизация аморфного селена в присутствии примеси Cu приводит к росту тетрагональной фазы с $a = 12,39 \text{ \AA}$, $c = 13,59 \text{ \AA}$, параметры которой близки наблюдавшейся ранее решётки у Se, кристаллизация которого происходила в присутствии примесных центров из Ag [7].

В заключение автор благодарит Белую А.Н. за помощь в проведении экспериментов.

1. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов*, Справочник. Наукова думка, Киев (1986).
2. М. Хансен, К. Андерко, *Структура двойных сплавов*, Металлургиздат, Москва (1962).
3. Р.П. Эллиот, *Структуры двойных сплавов*, Металлургия, Москва (1970).
4. Ф.А. Шанк, *Структуры двойных сплавов*, Металлургия, Москва (1973).
5. Д.М. Чижилов, В.П. Счастливый, *Селен и селениды*, Наука, Москва (1964).
6. Н.Т. Гладких, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров, *Металлофизика и новейшие технологии*, 19, 66, (1997).
7. B.Ya. Pines, I.P. Grebennik, R.I. Bazyura, C.V. Zozulya, *Phys. Status Sol.*, 20, 213, (1967).

Phase formation in Cu-Se thin film system

I.P. Grebennik

The results of calculation of electronograms from films of Se+Cu (21,3-91,5 mass. % of Se) are presented. Here due to interaction the crystalline phases Cu_{2-x}Se and CuSe were formed. Alongside with known phases the formation of earlier not described tetragonal one with $a = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 6,84 \text{ \AA}$ was observed. The crystallization of amorphous Se was observed at the presence of impurity Cu (film with thickness $10 \text{ \AA}$) in tetragonal lattice with $a = 12,39 \text{ \AA}$, $c = 13,59 \text{ \AA}$.

Особенности термической стабильности структуры слоёв, полученных магнетронным распылением карбида вольфрама

А.А. Козьма, Е.А. Соболев, О.В. Соболев

Харьковский государственный политехнический университет,
310002, Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21

Для образцов карбида вольфрама толщиной 1-1500 нм, полученных магнетронным распылением α -WC мишени, проанализировано влияние параметров нанесения на термическую стабильность структуры. Экспериментально установлено:

- в карбидных слоях толщиной 1 нм, используемых в качестве элементов многослойных периодических структур, наблюдается обезуглероживание, стимулирующее образование α -W₂C фазы,
- в более толстых плёнках основной фазой является метастабильный β -WC карбид,
- в зависимости от исходной структуры существуют несколько путей превращения $\beta \rightarrow \alpha$ -WC при термообработке.

Предложены модели, объясняющие эти результаты.

Для зразків карбиду вольфрама товщиною 1-1500 нм, одержаних магнетронним розпиленням α -WC мішені, проаналізовано вплив параметрів нанесення на термічну стабільність структури. Експериментально встановлено:

- в карбідних шарах товщиною 1 нм, які використовуються в якості елементів багат шарової періодичної структури, спостерігається знеуглеречовання, яке стимулює формування α -W₂C фази.
- в більш товстих плівках основною фазою є метастабільний карбід β -WC.
- в залежності від початкової структури, при термічній обробці існують декілька шляхів $\beta \rightarrow \alpha$ -WC перетворення.

Запропоновані моделі, які пояснюють ці результати.

PACS 68.55J; 81.15cd; 64.40My

Применение плёночных карбидных покрытий в новой технике и устройствах, в условиях воздействия мощных потоков электромагнитного излучения, энергетических частиц, повышенных температур и давления предъявляют особые требования к радиационной и термической стабильности структуры плёнок. Особенно остро вопрос термической стабильности стоит при использовании тонких карбидных слоёв в качестве элементов многослойных периодических структур (МПС), являющихся новым классом искусственных материалов. Перспективность применения материалов на основе МПС состоит в том, что путём подбора химического состава и толщины слоёв периодической структуры можно получать системы, с

не имеющими природных аналогов заданными свойствами.

В данной работе проведен сравнительный анализ термической стабильности структуры тонких слоёв карбида вольфрама в составе многослойной короткопериодной системы WC-Si (толщина карбидного слоя 1.0 - 1.4 нм), используемой в рентгеновской оптике в качестве эффективного отражающего элемента для мягкого диапазона длин волн 0.67 - 3.1 нм [1,2], и плёнок карбида вольфрама толщиной 20 нм и 500 - 1500 нм, применяемых соответственно в качестве диффузионных барьерных слоёв [3] и защитных износостойких покрытий [4].

Периодические системы были получены путём чередующегося осаждения слоёв WC и Si из двух

магнетронных источников на подложки монокристаллического кремния (ориентация плоскости поверхности (111)), расположенные на вращающемся подложкодержателе. Предварительная откачка вакуумной камеры осуществлялась до давления (P) $5 \cdot 10^{-6}$ Торр, после чего напускался газ Ag (99.99 ат.%) до $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр. При распылении мишеней WC и Si подавалось напряжение 340 - 355 В, что позволяло установить рабочее значение тока распыления (I_2) 100 мА. Толщина каждого из слоёв регулировалась временем остановки подложки над распыляемым веществом. Время нанесения, необходимое для получения покрытий заданных толщин, определялось из градуировочного графика "период системы - время нанесения", для построения которого использовались тестовые периодические структуры с изменяющимся временем нанесения одного из слоёв. По данным рентгendifрактометрического анализа мишень, используемая для получения слоёв карбида вольфрама, состояла из α -WC фазы с соотношением W/C ≈ 1 (данные лазерной масс-спектрометрии). Период многослойного покрытия соответствовал суммарной толщине 3.0 - 3.5 нм с соотношением толщины слоёв WC и Si, 1:2. Число периодов 100 - 120. Для исследования плёночных карбидных покрытий использовались два типа образцов: тонкие плёнки, толщиной 20 нм и толстые - толщина которых превышала 500 нм. Условия их получения были идентичны условиям получения карбидных слоёв в составе многослойной системы. Подложками служили кремний ориентации (111) и Al_2O_3 с ориентацией (10 $\bar{1}$ 1). Для получения толстых плёнок был использован расширенный интервал скоростей нанесения ω , включающий помимо низких скоростей нанесения 0.08 - 0.3 нм/с, что соответствовало скоростям нанесения тонких слоёв, более высокие скорости 0.4 - 1.8 нм/с, характерные для высокопроизводительных промышленных режимов нанесения защитных покрытий. Достижение высоких скоростей нанесения покрытий осуществлялось путём увеличения подаваемого напряжения до 360 - 380 В ($I_2 = 450 - 800$ мА). В этом случае разогрев подложки при конденсации увеличивалась от 120 до 350°C.

Отжиг в течение одного часа проводился в вакуумной камере, откачанной до давления $1 \cdot 10^{-5}$ Торр. Разогрев осуществлялся галогенными лампами до температур 350, 400, 550, 600, 650, 700, 750, 830, 900, 1100 и 1200°C.

Исследования структуры и фазового состава покрытий и МПС, а также сравнительный анализ отражательной способности и периода многослойной структуры выполнялись на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3М в излучениях $Co_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.178892$ нм) и $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.154051$ нм). Предварительные

исследования изменений отражательной способности многослойных периодических структур показали, что характер изменений в жёстком излучении ($\lambda = 0.154051$ нм) хорошо коррелирует с соответствующими результатами испытаний для больших длин волн мягкого рентгеновского диапазона (1.89 нм ($F_{K\alpha 1}$) и 2.36 нм ($O_{K\alpha 1}$)). Поэтому для упрощения сравнительного анализа характеристик отражательной способности МПС в работе использовались только данные полученные в жестком излучении.

Многослойные периодические структуры

Многослойные плёнки характеризовались сильно разупорядоченной структурой. На рентгенограммах выявляются широкие линии (полуширина B_{Co} для отражения (101) составляла 0,15 рад, что соответствует среднему размеру кристаллитов 0.9 нм) от плоскостей (101), (201), (301) α -W₂C и гало со стороны меньших углов рефлекса (101), что соответствует местоположению линии (100) α -W₂C фазы. По данным рентгенфлуоресцентного анализа (VRA-30), содержание атомов распыляющего газа (Ag) в МПС достигает трёх атомных процентов. Коэффициент отражения (пиковое значение для первого порядка брэгговского отражения) на длине волны $\lambda = 0.154051$ нм составлял 67%.

Термический отжиг в интервале температур 350 - 650°C привёл к плавному уменьшению периода МПС. При температуре отжига 650°C период уменьшился на 5.5% по сравнению с исходной величиной. Отжиг образцов также сопровождался появлением слабых рефлексов, отвечающих рекристаллизационным процессам в кремнии и формированию WSi₂ (400°C) и α -WC (650°C) фаз. При этом наблюдаемые структурные изменения практически не влияли на отражательную способность МПС в целом, что проявлялось в сохранении интенсивности первой и второй гармоник отражения.

Деградационные процессы в МПС, выраженные в уменьшении интенсивности второй гармоники отражения (что связывается с развитием межфазной шероховатости [2]) без существенного уменьшения интенсивности первой гармоники, наблюдаются при термообработке до температур 700-720°C. Как свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, такое изменение оптических характеристик сопровождается увеличением интенсивности дифракционных линий от WSi₂ фазы и появлением линий карбида вольфрама β -WC (ГЦК решётка типа NaCl [6]) - рисунок 1а.

Увеличение температуры отжига до 750°C приводит к резкому падению отражательной способности МПС до значений 10-12% от исходного (рисунок 2, кривая 1). Этот факт скорее всего обусловлен измене-

нием фазового состава в приграничных областях МПС, о чём свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности линий принадлежащих WSi_2 и $\beta-WC$ фазам, появление слабых дифракционных максимумов соответствующих $\alpha-WC$ фазе и снижение интенсивности линий, принадлежащих $\alpha-W_2C$ фазе (рисунок 1б).

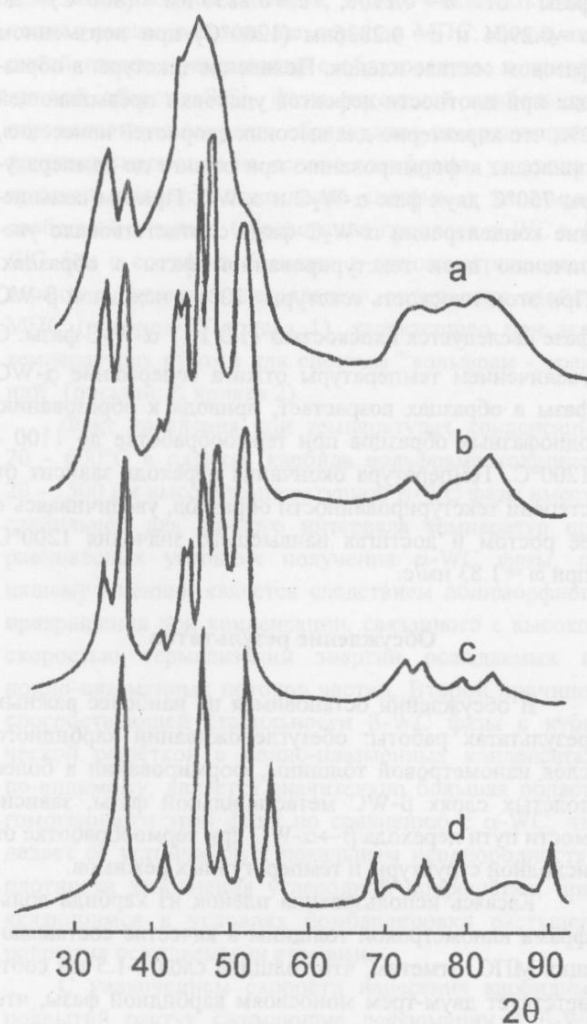


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы в излучении $Co_{K\alpha}$ многослойной периодической структуры WC-Si при температурах отжига: а – 700°C; б – 750°C; в – 830°C; д – 1100°C

При повышении температуры термообработки до 830°C происходит падение интенсивности первой гармоники и отражательной способности МПС в целом практически до нулевых значений (рисунок 2, кривая 1). Такое катастрофическое падение оптических характеристик соответствует дальнейшему увеличению интенсивности линий WSi_2 фазы в сравнении с линиями кремния, $\alpha-WC$ и $\alpha-W_2C$ фаз.

Дальнейшее увеличение температуры до 1100°C приводит к формированию структуры, состоящей только из двух фаз WSi_2 и $\beta-SiC$.

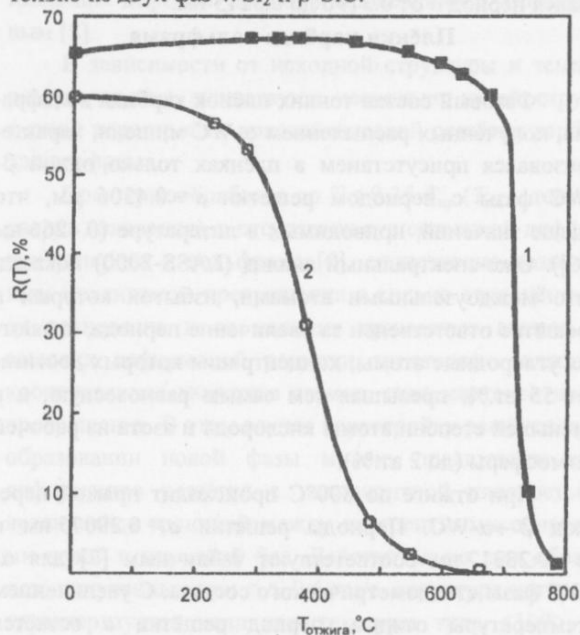


Рис. 2. Изменение коэффициента отражения на длине волны $\lambda = 0.154$ нм для МПС: 1 – WC-Si; 2 – W-Si.

Анализ изменения параметров решётки фаз МПС, а также рассчитанная из соотношения интенсивностей дифракционных линий с близкими значениями структурного фактора [5] относительная объёмная концентрация этих фаз в плёнке показали, что с ростом температуры отжига от 350 до 700 - 720°C происходит увеличение периодов решетки a (от 0.2966 до 0.2989 нм) и c (от 0.4683 до 0.4779 нм) $\alpha-W_2C$ фазы, сопровождающееся уменьшением её объёмной концентрации по сравнению с содержанием WSi_2 фазы, доля которой увеличивалась, достигая 10-11%. Повышение температуры термообработки до 750 - 830°C приводит к небольшому уменьшению a (до 0.2970 нм) и c (0.4735 нм) при постоянном снижении объёмной концентрации до 5% (750°C) и 1% (830°C) $\alpha-W_2C$ фазы, увеличению периода решётки $\beta-WC$ фазы от 0.4188 нм (750°C) до 0.4190 нм (830°C) при практически неизменном её количественном содержании, появлению $\alpha-WC$ фазы. Одновременно с изменениями в карбидном слое происходил рост концентрации WSi_2 фазы до 29% (для периода 3.07 нм это эквивалентно толщине слоя 0.89 нм) при 750°C и до 41% (эквивалентно толщине слоя 1.25 нм) при 830°C сопровождавшийся увеличением периода её решётки c от 0.7784 до 0.7814 нм при практически неизменном значении периода a . Тенденция к увеличению периода решётки WSi_2 фазы сохраняется до

температуры отжига 1100°C, при которой период c становился равным 0.7833 нм и несколько увеличивался период a от 0.3190 до 0.3215 нм.

Плёнки карбида вольфрама

Фазовый состав тонких плёнок карбида вольфрама, полученных распылением α -WC мишени, характеризовался присутствием в плёнках только одной β -WC фазы с периодом решетки $a = 0.4306$ нм, что выше значений, приводимых в литературе (0.4266 нм [6]). Оже-спектральный анализ (LASS-2000) показал, что междоузельными атомами, избыток которых в решётке ответственен за увеличение периода, являются углеродные атомы, концентрация которых достигает 55 ат.%, превышая тем самым равновесную, и в меньшей степени атомы кислорода и азота из рабочей атмосферы (до 2 ат.%).

При отжиге до 800°C происходит прямой переход $\beta \rightarrow \alpha$ -WC. Периоды решетки $a = 0.29075$ нм и $c = 0.28317$ нм соответствуют табличным [7] для α -WC фазы стехиометрического состава. С увеличением температуры отжига, период решётки a остаётся практически неизменным, в то время как период c несколько уменьшается, достигая значений 0.27835 нм при отжиге до 1100°C. Одновременно при этом появляются слабые рефлексы от β -WC фазы с $a = 0.4202$ нм, что соответствует нижнему значению предела концентраций по углероду для β -WC фазы $C/W = 0.7$ [6].

Полученные при аналогичных режимах распыления ($I_{\Sigma} = 100$ мА, что соответствовало скорости нанесения 0.19 нм/с) плёнки толщиной более 1000 нм, также как и плёнки толщиной 20 нм, состояли из β -WC фазы ($a = 0.4291$ нм). Исследования напряжённого состояния покрытий методом рентгеновской тензометрии [5], свидетельствуют о высоких сжимающих макродеформациях решётки β -WC фазы, достигающих -1.17%.

В зависимости от скорости нанесения толстых плёнок их структура изменялась от поликристаллической, что соответствовало малым скоростям $\omega = 0.09 - 0.3$ нм/с, до частично текстурированной с осью текстуры [100], перпендикулярной поверхности растущей плёнки, для больших скоростей нанесения. Степень текстурированности увеличивалась с ростом скорости нанесения и при $\omega = 1.83$ нм/с образцы состояли практически из одной текстурированной β -WC фазы. Отметим, что увеличение степени текстурированности образцов коррелировало с ростом концентрации деформационных дефектов упаковки, определяемых по смещениям рентгеновских линий от ГЦК решетки β -WC [5]. Уровень сжимающих деформаций изменялся от $\epsilon = -0.38\%$ (0.09 нм/с) до -1.25% (0.3 нм/с) для нетекстурированных образцов и от -1.2% до -1.35% в образцах с наличием текстуры.

Период решётки в ненапряжённом сечении уменьшался с ростом скорости нанесения, достигая значений 0.4247 нм при $\omega = 1.83$ нм/с.

Отжиг до температуры 750 - 800°C нетекстурированных образцов сопровождался прямым превращением $\beta \rightarrow \alpha$ -WC. В этом случае дальнейшее увеличение температуры термообработки сопровождалось лишь небольшим уменьшением периодов решетки α -фазы от $a = 0.2906$, $c = 0.2839$ нм (800°C) до $a = 0.2904$ и $c = 0.2836$ нм (1200°C) при неизменном фазовом составе плёнок. Появление текстуры в образцах при плотности дефектов упаковки превышающей 2%, что характерно для высоких скоростей нанесения, приводит к формированию при отжиге до температуры 750°C двух фаз: α -W₂C и α -WC. Причем повышение концентрации α -W₂C фазы соответствовало увеличению доли текстурированной фазы в образцах. При этом плоскость текстуры (100) в исходной β -WC фазе наследуется плоскостью (10 $\bar{1}$ 1) α -W₂C фазы. С увеличением температуры отжига содержание α -WC фазы в образцах возрастает, приводя к образованию однофазных образцов при термообработке до 1100 - 1200°C. Температура окончания перехода зависит от степени текстурированности образцов, увеличиваясь с её ростом и достигая наивысшего значения 1200°C при $\omega = 1.83$ нм/с.

Обсуждение результатов

В обсуждении остановимся на наиболее важных результатах работы: обезуглероживании карбидного слоя нанометровой толщины, формировании в более толстых слоях β -WC метастабильной фазы, зависимости пути перехода $\beta \rightarrow \alpha$ -WC при термообработке от исходной структуры и температурных режимов.

Касаясь использования плёнок из карбида вольфрама нанометровой толщины в качестве составляющих МПС, отметим, что толщина слоя 1-1.5 нм соответствует двум-трём монослоям карбидной фазы, что создаёт предпосылки для определяющего влияния внешней среды на процесс формирования его структуры. Так за время механического перемещения коромысла с образцом в вакуумной камере для нанесения следующего слоя, составляющее несколько секунд, происходит интенсивный обдув подложки с покрытием атомами рабочей атмосферы, в том числе кислородом, что значительно повышает эффективность взаимодействия кислорода с углеродными атомами карбидного слоя и образования легколетучего соединения CO₂. Расчёты показали, что в интервале температур 25 - 250°C выигрыш свободной энергии Гиббса при распаде карбида α -WC в присутствии кислорода с образованием CO₂ составляет -393...-411 кДж/моль.

Изменение соотношения концентраций вольфрама и углерода в карбидном слое в сторону избытка атомов вольфрама служит фактором термической неустойчивости в МПС, позволяя образовываться WSi_2 фазе в приграничной с кремниевыми слоями области, начиная с малых величин термического воздействия ($300 - 400^\circ C$). Именно образованием WSi_2 фазы, удельный объём которой меньше суммы объёмом исходных компонентов, можно объяснить отмеченное выше уменьшение периода МПС. Движущей силой такого превращения с образованием в приграничной области WSi_2 фазы, имеющей наибольшую отрицательную энергию образования по сравнению с другими системами на основе вольфрама, углерода и кремния, является стремление системы к минимуму свободной энергии. Образование прослоек α -WC и β -WC фаз с составом близким к стехиометрическому, тормозят лавинную деградацию оптических свойств МПС (рисунок 2, кривая 1), характерную при этих температурах отжига для системы "вольфрам - кремний" (рисунок 2, кривая 2).

Факт появления при температурах конденсации $20 - 600^\circ C$ в плёнках карбида вольфрама толщиной $20 - 1500$ нм высокотемпературной β -WC фазы вместо стабильной для данного интервала температур при равновесных условиях получения α -WC фазы, по нашему мнению, является следствием полиморфного превращения при конденсации, связанного с высокой скоростью термализации энергии осаждаемых из ионно-плазменных потоков частиц. Второй причиной способствующей стабильности β -WC фазы с кубической решёткой в ионно-плазменных конденсатах, по-видимому, является значительно большая область гомогенности этой фазы по сравнению с α -WC, что делает её устойчивой к локальным неоднородностям плотности заполнения углеродной подрешётки, проявляющимся в условиях бомбардировки растущего покрытия осаждаемыми атомами.

С увеличением скорости нанесения карбидных покрытий растут сжимающие деформации в β -WC решётке, достигая при $\omega = 0.4 \dots 0.7$ нм/с значений $-1.2 \dots -1.25\%$. Дальнейшее повышение ω не приводит к значительному увеличению сжимающих деформаций решётки, а сопровождается появлением высокой концентрации ($3 \dots 12\%$) деформационных дефектов упаковки и формированием текстуры $\langle 100 \rangle$. Направления смещений дифракционных линий от плоскостей β -WC фазы свидетельствуют [8] об образовании в ГЦК решётке деформационных дефектов упаковки типа вычитания, формирование которых стимулируется стремлением системы к релаксации конденсационных сжимающих деформаций решётки. Формирование аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$ в плёнках и уменьшение периода решётки, являются следствием появления высокой концентрации дефектов упаковки

в покрытии. Такой вывод следует из анализа особенностей образования текстуры в ГЦК материалах имеющих дефекты упаковки, проведенного Вишняковым [8].

В зависимости от исходной структуры и температуры отжига существуют несколько путей структурной перестройки кристаллической решётки карбида вольфрама.

При термообработке до $T \leq 0.35 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления), в отсутствие существенной диффузии углерода в вольфраме [6], единственно возможным механизмом превращения в сильно отклонённых от равновесия из-за наличия примесных атомов и высоких деформаций решётки кристаллах является кооперативное движение атомов, типа мартенситного превращения. В этом случае перестройку решётки при образовании новой фазы можно представить как деформацию решётки с инвариантной плоскостью, являющейся границей между когерентными областями новой и исходной фаз. Действительно, для образцов, полученных при $\omega > 0.4$ нм/с, структура которых характеризуется наличием текстуры типа $\langle 100 \rangle$, в случае β -WC $\rightarrow$ α -W₂C перехода существует взаимосвязь решёток: преимущественное расположение кристаллов с плоскостью $(100)_{\beta-WC}$, параллельной поверхности, наследуется плоскостью $(10\bar{1}1)_{\alpha-W_2C}$. ГЦК(β -WC) и ГПУ(α -W₂C) решётки отличаются только последовательностью укладки плотноупакованных слоёв: решётка ГЦК-трехслойная, с чередованием слоёв типа ABCABC, а ГПУ-двухслойная – типа ABAB. Перестройку решётки из трехслойной в двухслойную упаковку описывают [9], как сдвиг на $1/6$ трансляции в направлении $\langle 211 \rangle$ по каждой второй из последовательностей плотноупакованных плоскостей. Описанный механизм перестройки решётки может реализоваться [9] при расщеплении дислокации $a/2 [1\bar{1}0]$ в плоскости (111) и движении частичных дислокаций $a/6 [\bar{1}2\bar{1}]$ и $a/6 [211]$. Дефект упаковки, образующийся при таком расщеплении, уже представляет собой слой гексагональной упаковки.

Заметную роль диффузионные процессы начинают играть при термообработке образцов выше температуры $1000^\circ C$ ($T > 0.35 T_{пл}$). В этом случае наличие остаточной сжимающей деформации в образцах (связанной, по-видимому, с примесными атомами атмосферы распыления, и, в частности, Ag и N), стимулируют диффузионную перестройку решётки α -W₂C фазы в α -WC, идущую с уменьшением удельного объёма.

Несколько иной характер превращений в поликристаллических образцах, структура которых в исходном состоянии не имеет особенностей в виде дефектов упаковки. В этом случае, уже при относи-

тельно низких $T = (0.28 - 0.32) T_{пл}$ осуществляется прямой переход $\beta \rightarrow \alpha$ -WC. Движущей силой такого процесса, по-видимому, является выигрыш свободной энергии при переходе $\beta \rightarrow \alpha$ -WC на что и указывает более высокая термодинамическая стабильность в этом температурном интервале α -WC фазы [6].

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Юлину С.А. за помощь в получении образцов и проведении исследований отражательной способности МПС.

1. Рентгеновская оптика *Труды ФИАН*. 196, Наука, Москва (1989).
2. А.В. Виноградов, И.А. Брытов, А.Я. Грудский и др.; Под общ. ред. А.В. Виноградова, *Зеркальная рентгеновская оптика*, Машиностроение, Ленинград 1989.
3. H.Y. Yang, X.-A. Zhao, M.A. Nicolet, *Thin Solid Films*, **158**, 45 (1988).
4. О.В. Соболев, А.А. Козьма, В.В. Кондратенко, С.А. Юлин, *Proced. Int. Conf. "New Leading-Edge Technologies In Machinebuilding"* Rubachie. KhAI. (1992), p. 186.
5. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок*, Наука, Москва (1972).
6. Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор, *Физическое материаловедение карбидов*, Наукова думка, Киев (1974).
7. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак, *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справ. изд.*,

Металлургия, Челябинск (1989).

8. Я.Д. Вишневский, *Дефекты упаковки в кристаллической структуре*, Металлургия, Москва (1970).
9. А. Зегер, *Механизм скольжения и упрочнения в кубических границированных и гексагональных плотноупакованных металлах*, В кн.: *Дислокации и механические свойства кристаллов*. Перевод с англ. под ред. М.В. Классен-Неклодовой и В.Л. Инденбома. Иностран. лит., Москва (1960).

The peculiarities of structure thermal stability in magnetron sputtered tungsten carbide layers

A.A. Koz'ma, E.A. Sobol', O.V. Sobol'

The effects of deposition parameters on structure thermal stability of 1-1500 nm tungsten carbide coatings produced by magnetron sputtering from α -WC target were analysed. It was found experimentally that :

- in 1 nm carbide layers of multilayer periodical structures WC-Si, carbon deficiency results in α -W₂C phase formation,
 - in thicker films, the main phase is β -WC,
 - depending on initial structure, there are several ways of $\beta \rightarrow \alpha$ -WC transformation at heat treatment.
- Models explaining described results are proposed.

Влияние гамма и нейтронного облучения на параметры пассивных элементов интегральных схем

Н.М. Пелихатый

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4*

Рассмотрена роль радиационных дефектов в изменении параметров полупроводниковых резисторов. Для анализа использовались данные измерений уровня третьей гармоники при прохождении сигнала через резистор. Показано, что изменение формы сигнала на резисторах интегральных схем зависит от дозы облучения. Проанализирован механизм изменения формы сигнала, определен тип радиационных дефектов, ответственных за такие изменения.

Розглянута роль радіаційних дефектів на параметри напівпровідникових резисторів. Для аналізу були використані дані вимірювання рівня третьої гармоніки при проходженні сигналу через резистор. Показано, що зміна форми сигналу на резисторах інтегральних схем залежить від дози опромінення. Проаналізовані механізми зміни форми сигналу, визначено тип радіаційних дефектів, відповідальних за такі зміни.

PACS: 78. 40. – q

Введение

При прохождении электрических сигналов (синусоидальных, прямоугольных и других) в интегральных схемах малой и большой степени интеграции распространяющийся электрический сигнал деформируется. Степень деформации зависит от дозы облучения высокоэнергетичными частицами. Изменяются характеристики переднего и заднего фронтов распространяющегося импульса, изменяется его длительность.

Попытки объяснить эти процессы изменением характеристик только активных элементов интегральных схем не привели к положительному решению этого вопроса. Поэтому возникла задача изучения процессов, которые имеют место в облученных пассивных компонентах интегральных схем, изготовленных на основе тонких слоев полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Известно, что при облучении высокоэнергетичными частицами металлов и полупроводников наблюдается формирование поврежденных областей и изменение свойств материалов [1, 2]. Теоретические модели [3, 4], а также экспериментальные результаты

по исследованию термических пиков [5] и других микронеоднородностей [6,7] позволяют говорить о размерах областей (порядка $100 \text{ \AA}$) со свойствами, отличающимися от свойств матрицы. Прямые методы изучения таких областей практически отсутствуют. Поэтому было решено попытаться использовать гармонический анализ для выяснения вопроса влияния облучения на форму сигнала, распространяющегося в полупроводнике, включающего такие области.

Ниже приведены результаты исследований изменения сопротивления облученных резисторных структур и их характеристик.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучение третьей гармоники в элементах интегральных схем при облучении высокоэнергетичными частицами (нейтронами и гамма-квантами) приобретает особое значение в связи с необходимостью формирования и передачи сигналов в датчиках радиоэлектронной аппаратуры во время и после ионизирующего воздействия.

Полупроводниковые резисторы подвергались воздействию потоков нейтронов и гамма-квантов. Измерялось сопротивление резистора и величина третьей гармоники.

Результаты измерений приведены на рисунке 1. Сопротивление резисторов интегральных схем с изоляцией диффузным $p-n$ переходом при облучении нейтронами с энергией $E = 2$ МэВ изменяет номинал на 1.5 – 2 % (рис. 1а). При воздействии гамма-квантов с энергией 1.25 МэВ, величина сопротивления резисторов изменяется на 7% (рис. 1б).

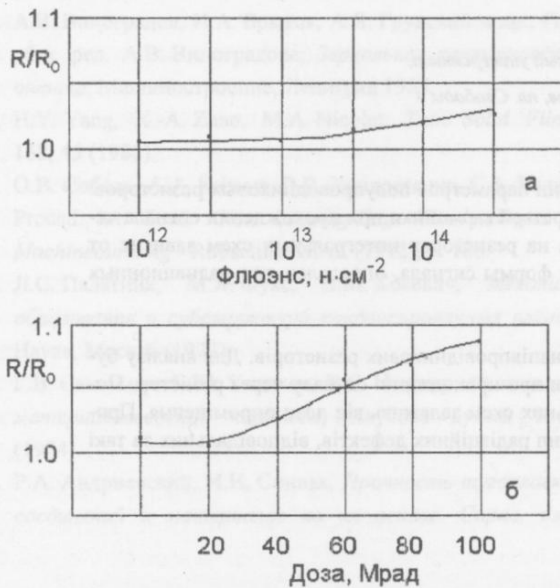


Рис. 1. Сопротивление резисторов, изолированных $p-n$ переходом. а – облучение нейтронами, б – облучение гамма-квантами.

Облучение резисторов, изолированных $p-n$ переходом, гамма-квантами при дозах 1–100 М рад (рис. 2) увеличивает амплитуду напряжения третьей гармоники в 2 – 6.2 раза, в зависимости от подаваемого на резистор сигнала (напряжение первой гармоники 0.66 В; 0.7 В; 0.74 В).

Облучение потоком нейтронов ($\Phi = 10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ н/см²) ведёт к увеличению амплитуды третьей гармоники в 3.5 – 5.8 раза (рис. 3), в зависимости от величины напряжения первой гармоники (0.66 В; 0.7 В; 0.74 В).

Рассмотрение влияния гамма-квантов и нейтронных потоков на изменение амплитуды третьей гармоники, позволяет говорить о сопоставимости эффектов и некоторой эквивалентности воздействия потоков нейтронов и гамма-квантов.

Увеличение амплитуды сигнала частотой 6.5 кГц, подаваемого на полупроводниковые резисторы, изготовленные с $p-n$ изоляцией, вызывает не только увеличение амплитуды третьей гармоники, но и увеличе-

ние отношения амплитуды третьей гармоники, на резисторах, подвергшихся облучению гамма-квантами или потоком нейтронов, к её величине на этих же резисторах при тех же режимах измерения до облучения.

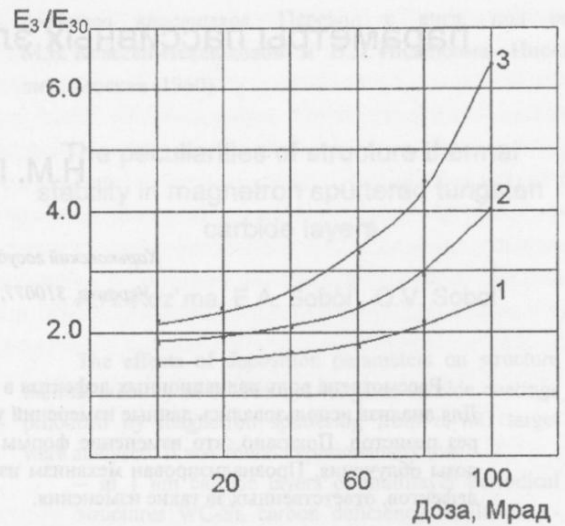


Рис. 2. Облучение гамма-квантами. Напряжение первой гармоники: 1 – 0.66 В, 2 – 0.7 В, 3 – 0.74 В.

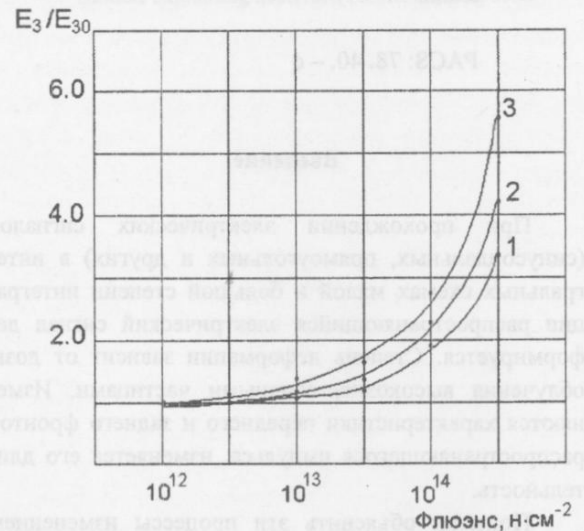


Рис. 3. Облучение нейтронами. Напряжение первой гармоники: 1 – 0.66 В, 2 – 0.7 В, 3 – 0.74 В.

Увеличение дозы облучения гамма-квантами и нейтронами приводит к дальнейшему увеличению амплитуды третьей гармоники при неизменных значениях напряжения подаваемого сигнала. Это можно объяснить большей ролью скоплений радиационных дефектов по сравнению с простыми точечными дефектами. Известно, что процесс формирования слож-

ных дефектов и скоплений более интенсивен при повышении дозы ионизирующего воздействия [3].

Резисторы, изготовленные по планарно-эпитаксиальной технологии с окисной изоляцией элементов, характеризуются меньшим уровнем третьей гармоники по сравнению с резисторами, изолированными диффузионным $p-n$ переходом (рис.4).

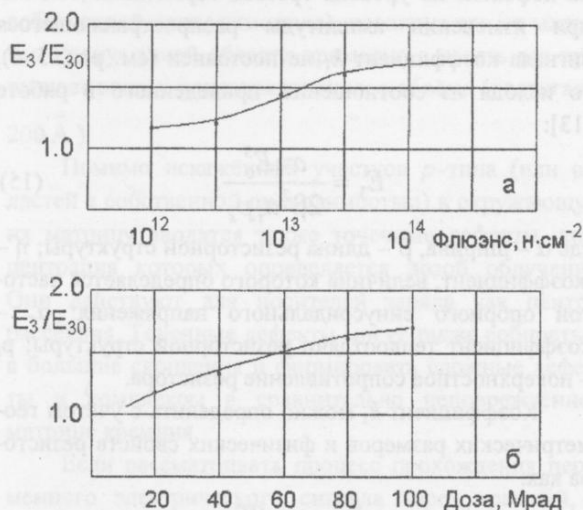


Рис. 4. Третья гармоника резисторов, изолированных окислом. а – облучённых нейтронами, б – облучённых гамма-квантами.

Пренебрегая переходными процессами на дефектах, вольтамперная характеристика облучённого резистора определяется выражением [8]:

$$J(t) = [E(t)]. \quad (1)$$

Рассмотрим воздействие на полупроводниковый резистор гармонического сигнала:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

Считаем, что резистор обладает безынерционными свойствами. Разложим $J[E(t)]$ в ряд по степеням $E(t)$ в точке $E = 0$. Тогда

$$J(t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n E^n(t), \quad (3)$$

$$\text{где } b_n = \left. \frac{d^n J(t)}{dE^n(t)} \right|_{E(t)=0}.$$

Используя соотношение Эйлера, запишем:

$$E(t) = \frac{1}{2} E_0 [e^{i(\omega t + \varphi)} + e^{-i(\omega t + \varphi)}] \quad (4)$$

Тогда выражение для тока (3) может быть представлено как:

$$J(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{1}{2^n} b_n E_0^n e^{i(\omega t + \varphi)(n-2k)} C_n^k, \quad (5)$$

$$\text{где } C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Введём $n-2k = a$. Выражение (5) преобразуется к следующему виду:

$$J(t) = \frac{J_0}{2} + \sum_{a=1}^{\infty} J_a \cos_a(\omega t + \varphi), \quad (6)$$

где

$$J_a = \sum_{n=a}^{\infty} \frac{E_0^n}{2^{n-1}} b_n C_n^{(n-a)/2} \cos^2 \left[\frac{\pi(n+a)}{2} \right]. \quad (7)$$

Для определения $C_n^{(n-a)/2}$, при расчёте коэффициентов n , воспользуемся формулой Стирлинга [9]:

$$n! = n^{n-\frac{1}{2}} e^{-n} \sqrt{2\pi} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{228^2} + \dots \right). \quad (8)$$

Тогда

$$C_n^{\frac{n-a}{2}} = \frac{\sqrt{2\pi} n^n (1 + 1/12n) 2^{\frac{n-a}{2}}}{a^n (n-a)^{\frac{n-a}{2}} [1 + 1/12n + 1/6(n-a)]}. \quad (9)$$

Запишем формулу (6) в общем виде:

$$J(t) = \frac{J_0}{2} + \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{n=a}^{\infty} E_0^n b_n \frac{n^n (1 + 1/12n) 2^{\frac{3-n-a}{2}} \sqrt{\pi} \cos_a(\omega t + \varphi)}{a^n (n-a)^{\frac{n-a}{2}} [1 + 1/12n + 1/6(n-a)]} \cos^2 \frac{\pi(n-a)}{2}. \quad (10)$$

Выше приведенная формула свидетельствует о том, что при взаимодействии распространяющегося сигнала (гармонического колебания) с нелинейной электрической цепью выходной сигнал можно представить в виде сложной периодической функции, составляющими которой будут её гармоники. Номер самой высокой гармоники совпадает с наибольшим показателем степени полинома.

Если при малых значениях распространяющегося сигнала (E_0 – малое) пренебречь значениями членов

ряда, содержащих E_0 в степени большей m , тогда приближённое значение амплитуды гармоники с номером m равно:

$$J_m = \frac{1}{2^{m-1}} b_m E_0^m, \quad (11)$$

т. е., амплитуда m -той гармоники пропорциональна m -й степени амплитуды распространяющегося сигнала.

Для анализа процесса в облучённых полупроводниковых резисторах мы применяем измерение уровня

третьей гармоники, поэтому выражение (11) можно записать в виде:

$$J_3 = 1/4 b_3 E_0^3. \quad (12)$$

Считаем $1/4 b_3$ как коэффициент, постоянный по величине при изменении амплитуды распространяющегося сигнала, тогда:

$$k = 1/4 b_3 = \text{const} \quad (13)$$

и амплитуда третьей гармоники равняется:

$$E_3 = k_1 E_0^3, \quad (14)$$

где $k_1 = kR$.

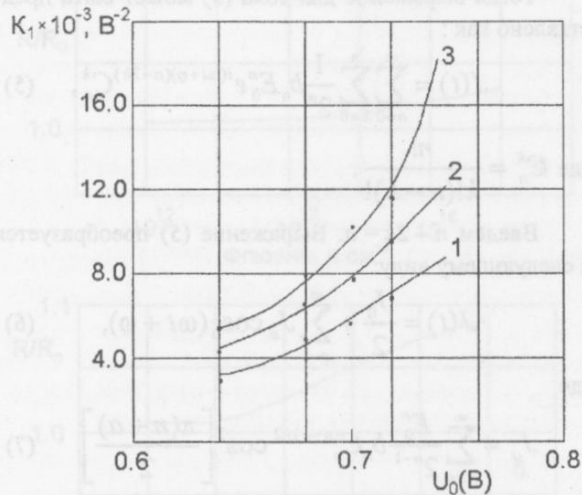


Рис. 5. Зависимость коэффициента K_1 от величины подаваемого сигнала в облученных гамма-квантами резисторных структурах. Доза: 1 – 20 Мрад, 2 – 60 Мрад, 3 – 100 Мрад.

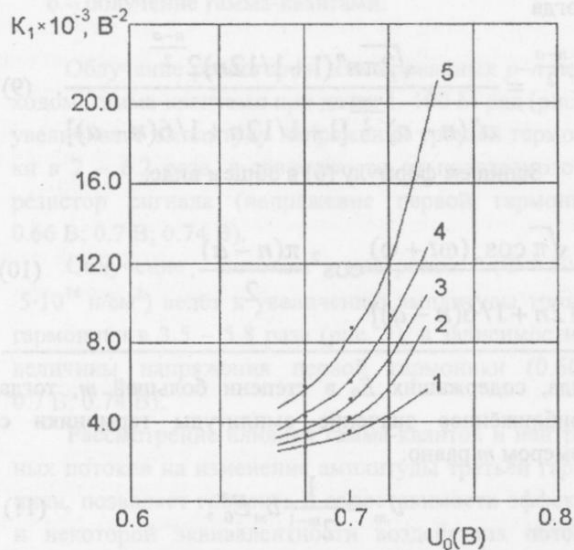


Рис. 6. Зависимость коэффициента K_1 от величины подаваемого сигнала в облученных нейтронами резисторных структурах. Доза: 1 – 10^{12} н/см², 2 – 10^{13} н/см², 3 – 5×10^{13} н/см², 4 – 10^{14} н/см², 5 – 5×10^{14} н/см².

Анализ результатов расчётных значений коэффициента k_1 при прохождении гармонического сигнала через полупроводниковые резисторы, которые изготовлены по различной технологии (изоляция $p-n$ переходом и изоляция слоем окисла), подвергнутых гамма и нейтронному воздействию, позволяет предположить значительное влияние переходных процессов на дефектах на уровень третьей гармоники. Так как при изменении амплитуды распространяющегося сигнала коэффициент k_1 не постоянен (см. рис. 5–6), то исходя из соотношения, приведенного в работе [13]:

$$E_3 = \frac{\alpha \eta E_0^3}{2\beta^2 a_t p_s}, \quad (15)$$

где α – ширина, β – длина резисторной структуры; η – коэффициент, величина которого определяется частотой опорного синусоидального напряжения; a_t – коэффициент теплоотдачи резисторной структуры; p_s – поверхностное сопротивление резистора.

Коэффициент k_1 можно определить с учётом геометрических размеров и физических свойств резистора как:

$$k_1 = \frac{E_3}{E_0^3} = \frac{\alpha \eta}{2\beta^2 a_t p_s}. \quad (16)$$

Анализ расчётных данных позволяет сделать вывод о непостоянности коэффициента при изменении величины сигнала первой гармоники. Можно предположить, что при изменении уровня первой гармоники изменяются эффективные размеры резисторной структуры и величина поверхностного сопротивления резистора.

Поведение кремния, облучённого потоком быстрых нейтронов, проанализировано в работе [2] на основе модели, учитывающей искажённые области, образующиеся вследствие формирования "термических пиков". Размер искажённых областей может быть различным (от нескольких до сотен ангстрем).

Значительная часть их будет больше $100 \text{ \AA}$. Локальная концентрация дефектов (акцепторных центров) принималась равной $5 \times 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При таких концентрациях акцепторных центров образец кремния n -типа в пределах повреждённого участка переходит в p -тип и будет иметь собственную проводимость. В крайнем случае локальное увеличение концентрации носителей противоположного типа в области электронно-дырочного перехода будет искажать его в области повреждения. Это обусловлено изменением распределения концентрации основных носителей.

Предположение о том, что концентрация дефектов резко изменяется на границе между искажённой и неискажёнными областями, позволило авторам [10–12] определить наличие потенциальной ямы, окружающей

разупорядоченную область (на схеме энергетических зон).

Ширина и глубина таких потенциальных ям в кремнии, облучённом нейтронами, влияет на объёмные электрические свойства. Согласно рассматриваемой модели, область положительного пространственного заряда в матрице n -типа окружает разупорядоченный участок p -типа (или область с собственной проводимостью), изолируя его от матрицы. Радиус такой области примерно в десять раз превышает радиус разупорядоченного объёма (достигая $\approx 200 \text{ \AA}$).

Помимо искажённых участков p -типа (или областей с собственной проводимостью) в окружающую их матрицу вводятся также точечные дефекты, концентрация которых определяется дозой облучения. Они действуют для носителей заряда как центры рассеяния. Точечные дефекты могут также собираться в большие скопления и формировать сложные дефекты и комплексы в сравнительно неповреждённой матрице кремния.

Если рассматривать процесс прохождения переменного электрического сигнала через кремний, в котором сформированы разупорядоченные области, то можно заметить, что процесс взаимодействия носителей заряда с такими микронеоднородностями не может быть симметричным.

То есть, при увеличении амплитуды первой гармоники может иметь место процесс зарядки областей подчиняющийся закону

$$J_1 = J_0 e^{-\lambda t}, \quad (17)$$

где J_0 – начальный ток зарядки; J_1 – ток зарядки в момент времени t ; λ – постоянная зарядки.

После заряда области в связи с уменьшением сигнала будет происходить её разряд. Он будет иметь отличную по величине от J_1 постоянную разряда, так как процесс не может быть обратимым. А это вызовет появление асимметрии в распространяющемся сигнале.

На величину амплитуды третьей гармоники значительное влияние оказывают тепловые свойства компонент: температурный коэффициент сопротивления, теплопроводность и теплоёмкость материала [13].

Образование повреждённых областей приводит к изменению постоянной решётки как в самих повреждённых зонах, так и в окружающей их матрице и, соответственно, к локальным изменениям тепловых свойств: удельной теплоёмкости и коэффициента теплопроводности. Так, для области локального разупорядочения значение коэффициента теплопроводности находится между величиной для стекловидного тела ($10^{-3} \text{ кал} \times \text{см}^{-1} \times \text{с}^{-1} \times \text{K}^{-1}$) и величиной, характерной для кристаллической решётки ($10^{-1} \text{ кал} \times \text{см}^{-1} \times \text{с}^{-1} \times \text{K}^{-1}$). Уменьшение теплопроводности аморфизированных областей

при быстро протекающих процессах (частота сигнала 6.5 кГц) может приводить к разности температур матрицы и повреждённых областей.

Все это может вызвать изменение температурного коэффициента сопротивления в локальных областях, что, по-видимому, и будет определять относительное изменение составляющей третьей гармоники по отношению к основной гармонике.

Разницу в характере зависимостей для нейтронного и гамма - воздействия можно объяснить тем, что при облучении тяжелыми частицами преобладает процесс образования сложных дефектов: скоплений вакансий и смещённых атомов, а также разупорядоченных областей, образовавшихся при формировании термических пиков. Гамма-кванты вызывают образование дефектов типа пар: вакансия – смещённый атом, в некоторых случаях отдельных вакансий и отдельных смещённых атомов. При гамма - облучении с ростом дозы также наблюдается объединение дефектов в скопления, но эффективность введения сложных дефектов ниже, чем при нейтронной бомбардировке.

Но при дозах гамма - облучения 10^8 рад и нейтронного $\Phi = 5 \times 10^{14} \text{ н/см}^2$ влияние введенных дефектов на амплитуду третьей гармоники сравнимо. По-видимому, в этих условиях можно говорить об интенсивном процессе образования сложных дефектов в монокристаллическом кремнии и в процессе гамма-воздействия.

Различие в характере изменения уровня третьей гармоники в резисторах, изолированных p - n переходом и слоем окисла, можно объяснить наличием разупорядоченных областей, расположенных рядом с p - n переходом, изолирующим резистор, или рядом со слоем окисла.

В случае изоляции p - n переходом разупорядоченные области, имея собственную проводимость или проводимость противоположную проводимости матрицы, будут деформировать «металлургический» p - n переход. Это приведёт к локальным микронеоднородностям в распределении электрического поля по кристаллу, что увеличивает возможность взаимодействия близко расположенных соседних p - n переходов. При прохождении сигнала в области p - n перехода могут появляться флуктуации тока, а это будет влиять на прохождение сигнала, вызывая его деформацию по сравнению с резисторами, изолированными окисным слоем, где имеют место лишь объёмные дефекты.

Выводы

Изменение величины сопротивления резисторов в сторону его увеличения или уменьшения не позволяет судить об изменениях формы сигнала, передающегося по системе, состоящей из интегральной схемы или группы схем.

Проведенные исследования по изучению третьей гармоники, наблюдающейся на резисторах (изолированных p - n переходами и окисным слоем) при различных дозах высокоэнергетичного гамма- и нейтронного облучения, позволяют сделать вывод о том, что величина амплитуды третьей гармоники зависит от технологии изготовления интегральных схем и определяется дозой облучения и амплитудой распространяющегося сигнала. Амплитуда третьей гармоники характеризует изменение формы сигнала на резисторах интегральных схем, следовательно, изменение формы сигнала, проходящего через интегральную схему, определяется наличием достаточно крупных областей скопления дефектов.

1. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах*, Мир, Москва (1971).
2. В.С. Вавилов, *Действие излучений на полупроводники*, Атомиздат, Москва (1963).
3. *Физические процессы в облученных полупроводниках*, Под ред. Л.С. Смирнова. Наука, Новосибирск (1977).
4. F. Seitz Disk. *Farad Soc.*, **5**, 271 (1949).
5. А.К. Гнап, В.И. Бендилов, В.С. Крихтин, В сб. трудов респ. совещания "Радиационная физика твердого тела", т. 1. Киев (1974). С. 26.
6. Р.И. Габер, А.К. Гнап, А.К. Малик, *Восьмая всесоюзная конф. по электронной микроскопии*, Москва, т. 2. (1971). С.95.
7. В.М. Кулаков, В.И. Шихавцов, В сб. "Физ. основы рад.

технологии электронных приборов", Наукова думка, Киев (1978). С. 36.

8. А.М. Заздний *Гармонический синтез в радиотехнике и электросвязи*, Госэнергоиздат, Москва (1961).
9. *Справочник по специальным функциям*, Под ред. М. Абрамовица, И. Стегана. Наука, Москва (1979).
10. J.A. Brinkman, *J. Appl. Phys.*, **25**, 961 (1954).
11. F. Seits, J.S. Koehler, *Solid State Phys.*, **2**, 307 (1956).
12. Р.Г. Родес, *Несовершенства и активные центры в полупроводниках*, Металлургия, Москва (1968).
13. В.К. Сорокин, В.А. Столяр, *Надежность и контроль качества*, Изд. стандартов. № 5, С. 48, Москва (1979).

Gamma and neutron irradiation effect on passive integral circuit element parameters

N.M. Pelikhatiy

The role of radiation defects in the change of semiconductor resistors parameters has been considered. The data on measuring the level of the third harmonics with the signal passing through the resistor have been used for the analysis. It has been shown that the change in the signal form on the integral circuit resistors depends on the irradiation dose.

The mechanism of the signal form change has been analyzed, the type of radiation defects responsible for such changes has been determined.

Электрооптические характеристики электролизной радикал-рекомбинационной люминесценции

Н.Н. Рожицкий

Харьковский государственный технический университет радиоэлектроники

Украина, 310166, г. Харьков, просп. Ленина, 14

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Рассмотрены и обсуждены основные электрооптические характеристики люминесценции, испускаемой в радикал-рекомбинационных процессах в электролизируемых растворах органических соединений – спектры, зависимости интенсивности от электродного потенциала, концентрации люминофора, температуры, воздействия ультразвука.

Розглянуто й обговорено основні електрооптичні характеристики люмінесценції, що випромінюються в радикал-рекомбінаційних процесах у розчинах органічних сполук, які електролізуються – спектри, залежності інтенсивності від електродного потенціалу, концентрації люмінофора, температури, вплива ультразвука.

PACS: 42.78.Gi

Свечение конденсированных сред во время электролиза изучают достаточно редко, что вызвано рядом объективных и субъективных трудностей, вытекающих из необходимости сочетания подходов, используемых в оптике, электрохимии, химической физике, др. дисциплинах. Между тем недостаточное понимание природы процессов, ответственных за эмиссию света при пропускании тока через электропроводящие среды, препятствует установлению основных закономерностей и применению этого весьма сложного и нетривиального оптического явления. С середины 60-х г.г. систематически исследуют принципиально новое оптическое (люминесцентное) явление при электролизе – испускание света приэлектродными пространствами конденсированных электропроводящих сред (неводные и водные растворы, расплавы), содержащих сложные органические соединения с достаточно длинной цепочкой сопряжённых двойных σ - π -связей в молекулах [1, 2]. Данное явление, названное электро(генерированной) хемилюминесценцией (ЭХЛ), классифицируют по способу создания эмиттера (электронно-возбуждённых молекул) как специфическую разновидность радикал-рекомбинационной люминесценции (РРЛ), возбуждаемую энергией электролиза. Особен-

ности явления в сравнении с известными видами люминесценции заключены в начальных стадиях: *электродные реакции молекул* при протекании электрического тока и *экзоэргические приэлектродные рекомбинационные процессы* (ион)-радикалов – продуктов электролиза, относящихся к прерогативе электрохимии органических соединений и химической физики. Эти процессы инициируют и, в значительной мере, определяют механизм электролизной РРЛ. Они поставляют весьма высокую энергию, необходимую для образования эмиттеров, одновременно изменяя оптические характеристики границы раздела фаз электрод-раствор. Электрохимическое возбуждение света в *бирадикальных межмолекулярных рекомбинациях*, существенно отличаясь от оптического, обратного *внутримолекулярной* электронной релаксации, обуславливает уникальность явления ЭХЛ и его большие возможности – в изучении фундаментальных физических процессов, таких, как перенос электрона (ПЭ), сопровождающихся образованием электронно-возбуждённых состояний в конденсированных средах, а также в различных приложениях: анализ жидких сред, оптоэлектроника и пр. [2-4]. Для реализации этих целей необходимо, помимо решения методических вопросов [5], определить и изучить основные

характеристики ЭХЛ-систем, что является предметом настоящего сообщения.

Наличие двух «каналов» – электрохимического и оптического, по которым может поступать, перерабатываться и выдаваться информация, позволяет в первом приближении разделить процессы, происходящие в ЭХЛ-системе (композиция + ячейка + внешняя среда). Обычно электрохимию систем исследуют в рамках классического подхода органической электрохимии, поэтому рассмотрим их оптический канал, описываемый электрооптическими характеристиками (ЭОХ). К основным ЭОХ можно отнести:

- концентрационные люмограммы – зависимости I_{ecl} от концентрации электрохемилюминофора c_a или фонового электролита c_{el} ;
- ЭХЛ-термоллюмограммы – зависимости интегральной или спектральной интенсивности свечения I_{ecl} от температуры среды;
- квантовую Φ_{ecl} либо энергетическую Φ_{ecl}^E эффективность ЭХЛ, определяющие в общем смысле КПД процесса электролизной РРЛ;
- магнитооптическую характеристику (ЭХЛ-магнитоллюмограмму) – зависимость I_{ecl} от напряжённости H внешнего магнитного поля;
- сонолюмограмму – зависимость I_{ecl} от мощности и частоты ультразвукового (УЗ) излучения, налагаемого на ЭХЛ-систему;
- частотную характеристику, кинетику и долговечность ЭХЛ τ_{ecl} – зависимости I_{ecl} от частоты и длительности переменного (импульсного) напряжения электролиза, в том числе при его включении и выключении.

Кроме приведенных ЭОХ, некоторые из них рассмотрены ниже, исследование оптического канала ЭХЛ-систем требует знания их свойств при оптическом возбуждении – спектров поглощения, флуоресценции (ФЛ), фосфоресценции, соответствующих квантовых выходов Φ_f и Φ_{ph} .

Цель изучения вольтолюмограмм – установление в оптическом канале оптимальной поляризации рабочего электрода (т.е. отклонения его потенциала от равновесного при протекании тока), определение редокс-потенциалов электрохемилюминофоров и процессов, происходящих в ЭХЛ-системе при изменении напряжения электролиза. Чтобы избежать влияния побочных продуктов электролиза, ВЛГ целесообразно изучать в области напряжения, отвечающей первым редокс-потенциалам, отвечающей рождению катион- A^+ и анион-радикалов A^- . ВЛГ характеризуется потенциалом начала свечения, пика ЭХЛ Φ_p^{ecl} при пиковой I_p^{ecl} (фототоке i_p^{ecl}). Потенциал Φ_p^{ecl} практически совпадает с электрохимическим аналогом – параметром Φ_p циклической вольтамперограммы (ЦВАГ). Характерные параметры в методе вращающегося дискового электрода (ВДЭ) – предельный фототок i_{ecl}^d и потенциал полувольты $\Phi_{1/2}^{ecl}$. Обычно ВЛГ при электролизе методами цикловольтамперометрии (ЦВАМ) или ВДЭ имеют форму кривых с максимумом, рис. 1; они симбатны вольтамперограммам, по крайней мере на нарастающем участке. Это позволяет высокоточное ЭХЛ-определение редокс-потенциалов [3]. Рассмотрим причину поведения ВЛГ. Известно, что скорость катодных и анодных реакций ПЭ (РПЭ) экспоненциально увеличивается с ростом

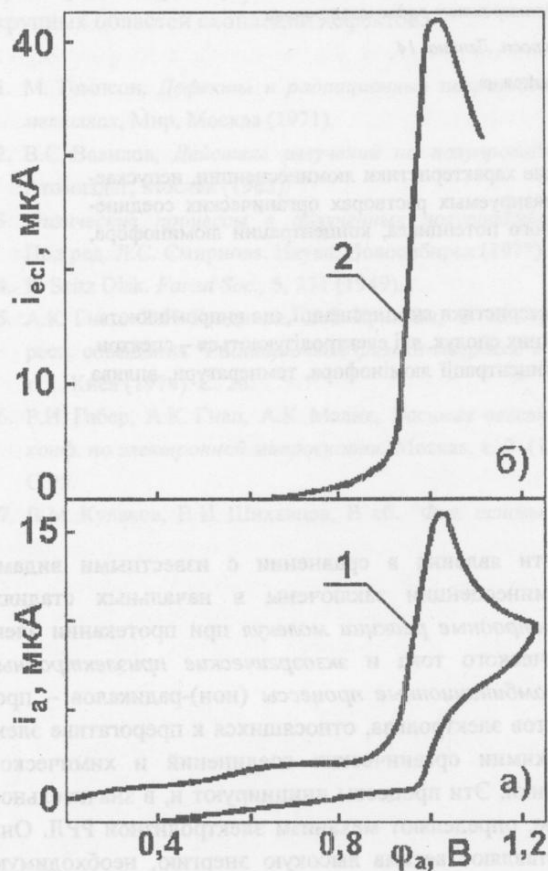


Рис. 1. Анодные вольтамперограмма (1) и ВЛГ (2). 1 мМ 1-п-хлорфенил-3-бутадиенил-5-фенилпиразолина (IV.5) в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Электролит фона 0,1 М ТБАП. ЦВАМ-электролиз, дисковый рабочий электрод из Pt, Ø2 мм, $v = 100$ мВ/с. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод (НКЭ).

- вольтолюмограммы (ВЛГ) – зависимости интенсивности ЭХЛ I_{ecl} (фототока ФЭУ i_{ecl}) от напряжения электролиза u (потенциала электрода ϕ);
- спектр ЭХЛ – зависимость I_{ecl} от длины волны λ_{ecl} ;

по модулю потенциала рабочего электрода, т.к. потенциал влияет на их энергию активации [6]. Так, изменение энтальпии активации $\Delta H_{het}^\#$ и константы скорости k_{het} таких реакций можно разделить на «химическую» $\Delta H_{ch}^\#$ и «электрохимическую» $\Delta H_{el}^\#$ компоненты:

$$\Delta H_{het}^\# = \Delta H_{ch}^\# + \Delta H_{el}^\#, \quad (1)$$

$$k_{het} = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{ch}^\#}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{el}^\#}{RT}\right). \quad (2)$$

Здесь $\Delta H_{ch}^\#$ – изменение энтальпии системы в случае, если исключить влияние поля ДЭС на энергетику и кинетику РПЭ – связано с наличием активационного барьера на пути реакции. При изобарно-изохорном процессе $\Delta H_{ch}^\# = \Delta E_{ch}$ – изменению энергии активации. Согласно теории замедленного разряда [6] $\Delta H_{el}^\#$ зависит от потенциала электрода ячейки и структуры ДЭС, т.е. потенциала ϕ_1 на внешней эквипотенциальной плоскости Гельмгольца. Для катодной ($\phi_{el}^k, \phi_1^k < 0$) и анодной реакций соответственно имеем:

$$\Delta H_{el}^{\#,k} = \alpha z_e F (\phi^k - \phi_1^k), \quad (3)$$

$$\Delta H_{el}^{\#,a} = (\alpha - 1) z_e F (\phi^a - \phi_1^a), \quad (4)$$

где $0 \leq \alpha \leq 1$ – так называемый «коэффициент переноса электрона». В феноменологических теориях электрохимической кинетики α суть эмпирический параметр, учитывающий влияние скачка потенциала электрод-раствор на энергию активации электродного процесса). Физический смысл α раскрывается в квантово-механических теориях РПЭ [1]. Тогда скорость гетерогенных РПЭ $v_{het}^{k,a} = k_{het}^{k,a} c_0 \equiv k_e^{k,a} c_0$ и, следовательно, фарадеевский ток

$$i_F^{k,a} = z_e F v_{het}^{k,a} S_w, \quad (5)$$

S_w – площадь рабочего электрода, увеличиваются с ростом потенциала (если не учитывать специфическое влияние введенного Фрумкинским ϕ_1 -потенциала). Поскольку I_{ecf} пропорциональна произведению концентраций $A^\cdot$ и A^+ , т.е. компонент i_F^-, i_F^+ фарадеевского тока i_F [1-3], то наблюдаемый ход зависимости $I_{ecf} = f(\phi)$ с ростом напряжения до области максимума очевиден. Электрохимические превращения электрохемилюминофоров наиболее интенсивно протекают в области потенциалов, соответствующих i_p (i_F^{lim} в методе ВДЭ). При этом число образующихся реагентов – ион-радикалов, а, следовательно, скорость I_{ecf} гомогенных РПЭ со светоиспусканием достигают максимума. Спад на ВЛГ после максимума, помимо расходования реагентов в приэлектродном слое, обусловлен (электро)химическими реакциями полизаряд-

ных ионов электрохемилюминофора, продуктов разряда растворителя, электролита фона и т.п. Это ведёт к уменьшению времени жизни, концентрации $c_\pm$ ион-радикалов и скоррелированному падению выхода эмиттеров ЭХЛ. Для минимизации влияния указанных процессов на I_{ecf} следует применять потенциостатирование рабочего электрода при потенциалах, соответствующих ϕ_p ($\phi_{1/2}$). Дальнейшее повышение напряжения может привести к кратковременному неконтролируемому увеличению световыхода (но не ЭХЛ), обусловленному протеканием необратимых ХЛ-реакций с участием упоминавшихся побочных продуктов электролиза. Некоторую начальную нелинейность ВЛГ можно объяснить нефарадеевскими процессами заряда ёмкости двойного слоя. В ячейках с малой площадью рабочих электродов ($S_w \sim 0,01 \text{ см}^2$) такой нелинейности практически не наблюдается, что учитывалось нами при конструировании электродных систем. Форму кривых с максимумом также имеют ВЛГ, полученные методом ВДЭ без электрогенерирования противоположно заряженного партнера рекомбинационных РПЭ. Его роль при этом выполняют присутствующие в растворе различные донорные и акцепторные соединения-примеси.

Одной из основных задач исследований ЭХЛ является спектральный анализ излучения, позволяющий судить о механизмах ЭХЛ, природе эмиттера и различных превращениях, происходящих в системе при электролизе. Прежде всего, спектр ЭХЛ определяется природой электрохемилюминофора А, а также растворителя, электролита фона, параметрами возбуждающего напряжения и др. Сопоставление спектров систем при электрохимическом и оптическом возбуждении позволяет их классифицировать по основным признакам, выделив следующие типы [1]. 1. Совпадение спектров ЭХЛ и ФЛ в течении электролиза, причем спектральный состав ФЛ остаётся практически неизменным до и после электролиза. 2. Спектр ЭХЛ с течением времени смещается (обычно – батохромно) относительно предэлектролизной ФЛ, а в спектре постэлектролизной ФЛ появляются новые полосы. 3. Спектр ЭХЛ с начала электролиза батохромно смещен относительно спектра ФЛ, последний не изменяется в течении электролиза.

Причины данных явлений существенны для понимания природы ЭХЛ, механизмов процессов в ЭХЛ-системах; они заключаются в возможности рождения частиц – продуктов гомогенных РПЭ в разных возбуждённых состояниях и различных путях их рождения. Так, в системах 1-го типа за процесс ЭХЛ отвечает дезактивация синглет-возбуждённых молекул электрохемилюминофоров $^1A^\cdot$, однако остается открытым маршрут их образования – или непосредственно, или в реакциях, следующих за гомоген-

ными РПЭ, например в триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Для идентификации механизма образования эмиттера ЭХЛ в этом случае можно использовать иные экспериментальные и расчётные приёмы – исследование ЭХЛ-систем во внешнем магнитном поле, определение свободной энергии экзоэргических РПЭ со светоиспусканием и сопоставление её со спектроскопическими энергиями 0-0-переходов и др. В формировании спектра ЭХЛ в системах 2-го типа участвуют примеси или побочные продукты электролиза. Обычно в тщательно очищенных композициях с соответствующим подбором растворителя и электролита, электролиз в которых проводится при контролируемом потенциале, такие эффекты не наблюдаются.

Для систем 3-го типа характерен излучательный распад комплексов частиц – эксимеров в композициях с одним и эксиплексов в композициях с двумя или более электрохемилюминофорами. Кроме того, в этих системах может проявляться электрохемифосфоресценция – излучение триплетных молекул 3A [1], что возможно благодаря высоким скоростям их рождения в РПЭ и значительным концентрациям в зоне реакции, где маловероятно парамагнитное тушение 3A ион-радикалами, поскольку мала стационарная концентрация $A^{\cdot-}$ и $A^{\cdot+}$. На рис. 2 приведены спектры ЭХЛ и ФЛ некоторых изученных композиций, которые в

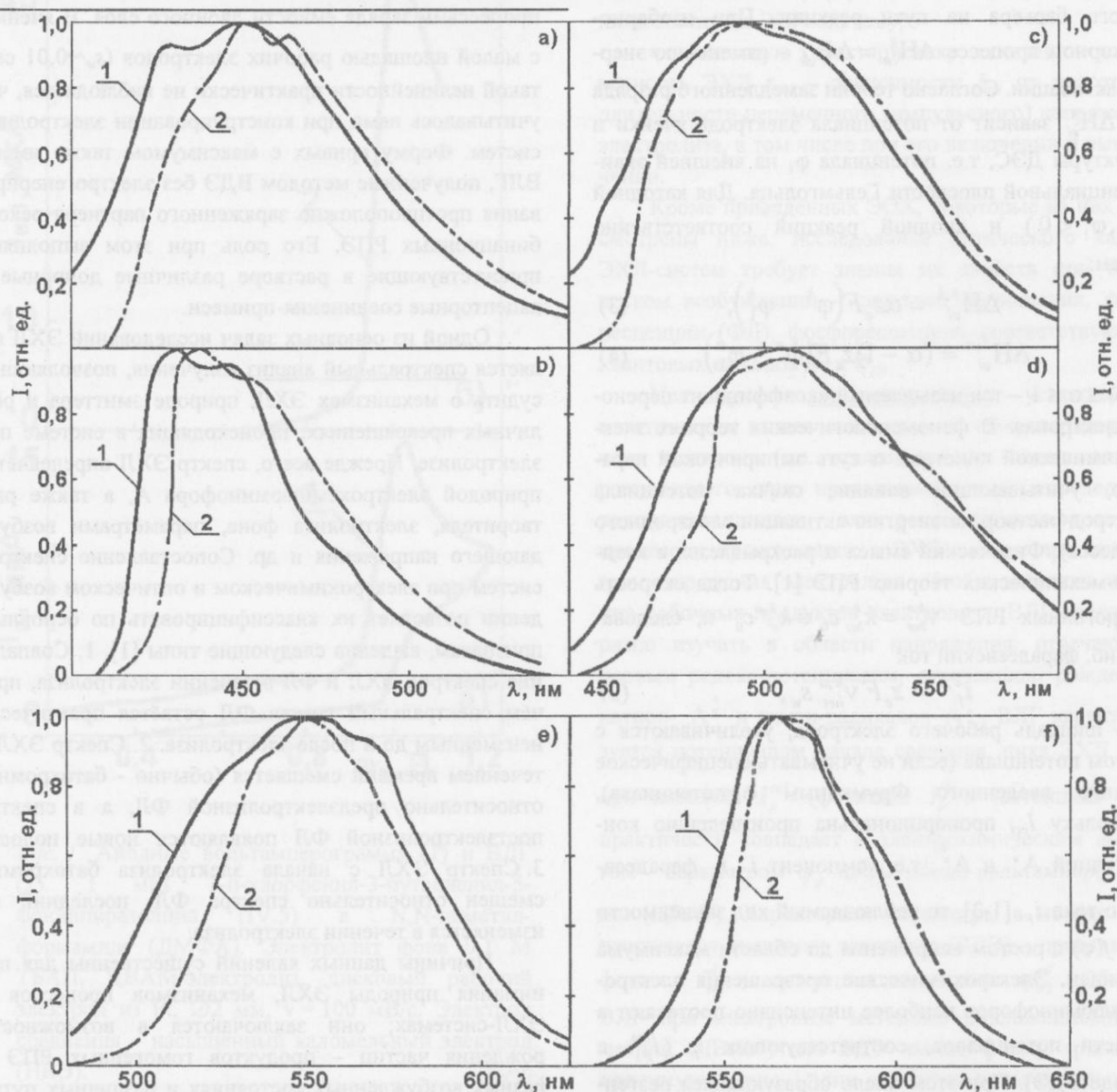


Рис. 2. Спектры флуоресценции (ФЛ) - 1 и ЭХЛ - 2. Состав систем. Электрохемилюминофоры ($c_a = 10^{-2}$ М): а) II.2 – 2-метил-1,4-дистирилбензол; б) N-метилакридон; в) III.3 – 2-п-(5-стильбензилфурил)-фенил-5-толилоксазол-1,3; д) IV.4 – 1-п-толил-3-стирил-5-фенилпиразолин; е) 4'5'-стирил-1,8-нафтоилен-1'2'-бензимидазол; ф) – 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (РУ). Электролит фона 50 мМ LiCl, растворитель – ДМФА. Возбуждение ЭХЛ – электролиз прямоугольным биполярным импульсным (ПБИ) напряжением.

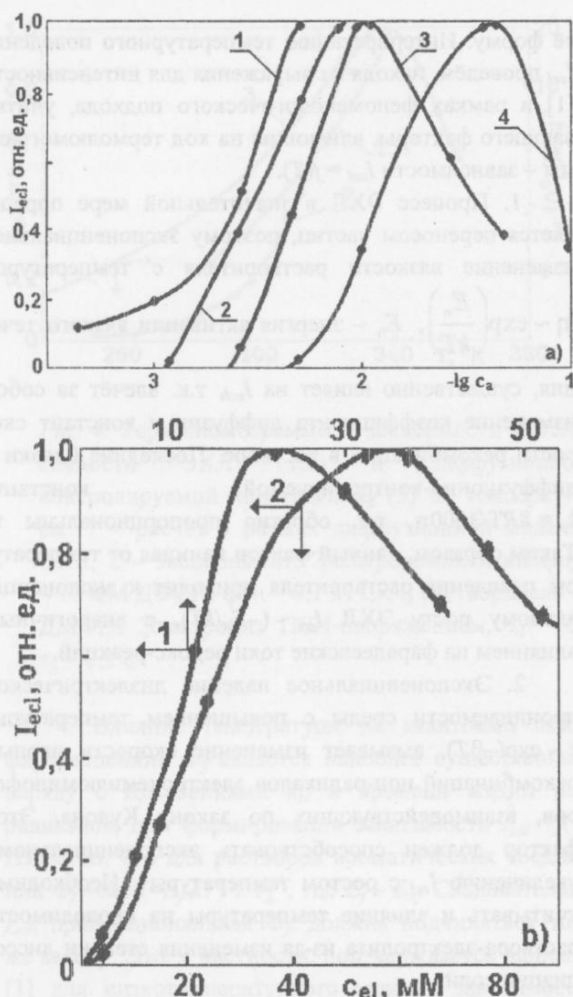


Рис. 3. Концентрационные люмограммы $I_{ecl} = f(c_a)$ – а) и $I_{ecl} = f(c_{el})$ – б). Состав систем. Электрохемилюинофоры: а) 1 – 4'5'-стирил-1,8-нафтоилен-1'2'-бензимидазол; 2 – IV.5 – 1-хлорфенил-3-бутадиенил-5-фенилпиразолин; 3 – II.2 – 2-метил-1,4-дистирилбензол; 4 – N-метилакридон; б) 1 – III.3 – 2-п-(5-стильбензилфурил)-фенил-5-толилоксазол-1,3; 2 – IV.4 – 1-п-толил-3-стирил-5-фенилпиразолин ($c_a = 10^{-2}$ М). Фон: а) 50 мМ LiCl, б) LiCl (1) и $(C_2H_5)_4NCl + 20$ мМ LiCl (2); растворитель – ДМФА. Электролиз ПБИ-напряжение, длительности импульсов, с: анодного $\tau_1 = 1$, катодного $\tau_3 = 0,1$.

основном попарно совпадают, причём ЭХЛ этих систем перекрывает почти всю видимую область. Отчётливо видно характерное для полярных растворителей размытие колебательной структуры. Некоторая асимметрия спектров ЭХЛ со стороны коротких волн обусловлена реадсорбцией излучения, проявляющийся при высоких концентрациях электрохемилюинофоров ($>10^{-2}$ М). Совпадение спектров ЭХЛ и ФЛ оста-

ётся и после длительного (≥ 60 мин) электролиза. Исходя из изложенного, исследованные нами ЭХЛ-системы можно отнести к 1-му типу.

Концентрационные люмограммы позволяют определить оптимальные для интенсивности ЭХЛ величины c_a и c_{el} , что существенно в ряде приложений, а также способствуют изучению механизмов явления. Кроме того, установление функциональной связи между I_{ecl} и c_a чрезвычайно важно для использования ЭХЛ в анализе [2]. Исходя из состава композиции и механизма ЭХЛ можно выделить два типа зависимости $I_{ecl} = f(c_a)$, рис. 3: 1) I_{ecl} практически линейно растёт с увеличением c_a вплоть до области превалирования процессов тушения ЭХЛ, $I_{ecl} = f(c_a)$ иногда может быть нелинейной при малых c_a ; 2) рост I_{ecl} до максимума нелинеен, однако зависимость можно линеаризовать в «логнормальных координатах» $\lg I_{ecl} - \lg c_a$, причём тип 2 превалирует для подавляющего числа систем. Зависимости I_{ecl} от c_{el} также могут быть различными для разных электролитов, рис. 3.

Рассмотрим подробнее данные зависимости. Нелинейный рост I_{ecl} при увеличении c_a очевиден и связан с повышением выхода продуктов фарадеевских РПЭ A^+ и A^- , т.е. анодной и катодной компонент тока i_F через рабочий электрод. Последние, как известно, прямо пропорциональны c_a для любого метода электролиза [6], включая вторую ступеньку прямоугольного биполярного импульсного (ПБИ)-напряжения. Для «световой» радикал-рекомбинационного процесса в первом приближении $I_{ecl} \sim c_+ c_- \sim c_a^2$. Такой закон, однако, не соблюдается для гомогенных РПЭ «Т-типа», когда в зависимости от скорости рекомбинации интенсивность пропорциональна или первой степени, или квадрату концентрации триплетных молекул c_T [1]. В последнем случае I_{ecl} зависит от более высоких, чем квадрат, степеней c_a . Линейная зависимость I_{ecl} возможна, когда в «светоиспускающих» радикал-рекомбинационных РПЭ партнёры A^+ (A^-) суть частицы иных соединений, образующиеся в растворе при электролизе или вводимые в него извне. Однако с увеличением концентрации продуктов рекомбинаций – электронно-возбуждённых молекул – становятся заметными процессы, дезактивирующие эти частицы: столкновение A^+ с молекулами в основном состоянии (самотушение), с ион-радикалами (парамагнитное тушение 3A , с ионами электролита. Преобладание таких процессов над фарадеевскими, ведущими к росту c_+ и c_- , вызывает спад кривой $I_{ecl} = f(c_a)$. Определённую роль при высоких c_a играет замедление доставки люминофора к рабочему электроду. Наличие на некоторых зависимостях точек перегиба в области малых c_a можно объяснить образованием ионных ассоциатов в ДЭС из-за эффекта диэлектрического насыщения и

влияния поля ионов, локальные концентрации которых в этой области высоки [1]. Выход эмиттеров при рекомбинации в таких ассоциатах выше, чем в диффузионно-контролируемых парных рекомбинациях путешествующих в растворе ион-радикалов.

Ход зависимости $I_{ecl} = f(c_{el})$ для индифферентных электролитов обусловлен влиянием c_{el} на структуру ДЭС, ϕ_1 -потенциал, константу скорости гетерогенных РПЭ, редокс-потенциалы и др. (если не учитывать возможные реакции католита/анолита с АР/КР, приводящие к катализу или ингибированию электролизных световых РПЭ [2,3]. Для 1,1-зарядных электролитов изменение c_{el} приводит к изменению ϕ_1 (в В):

$$\phi_1^k \cong -0.06 + \left(\frac{RT}{F}\right)(\ln c_{el} - 2 \ln |\phi^k|), \quad (6)$$

$$\phi_1^a \cong 0.06 - \left(\frac{RT}{F}\right)(\ln c_{el} - 2 \ln \phi^a), \quad (7)$$

ϕ^k и ϕ^a – потенциалы электрода во время катодных и анодных РПЭ; (6), (7) справедливы при $|\phi^k|, \phi^a > 0,1$ В. Отсюда увеличение c_{el} для анодного процесса уменьшает ϕ_1^a , а для катодного – смещает ϕ_1^k в положительную область. При этом согласно (2) ÷ (7) возрастают константы скорости k_e , что обуславливает увеличение фарадеевского тока, т.е. концентраций c_-, c_+, a , следовательно, I_{ecl} . Однако изменение потенциала на плоскости Гельмгольца ϕ_2 смещает редокс-потенциалы полуволи деполаризаторов, $\phi_2 = \Delta\phi_{1/2}$ [6]. Тогда изменение свободной энергии световых РПЭ $-\Delta G^0 = F(\phi_{1/2}^{ox} - \phi_{1/2}^{red})$ согласно (6), (7) уменьшается на 0,12 эВ при росте c_{el} на порядок $\left\{\left(\frac{RT}{F}\right) \ln 10 \cong 0.06 \text{ В}\right\}$. Это снижает бимолекулярную

константу k_{bi} скорости парных рекомбинаций ион-радикалов А. Преобладание этого процесса над « ϕ_1 -эффектом» увеличения c_-, c_+ вызывает спад I_{ecl} при больших c_{el} . В этой области тушение ЭХЛ может быть следствием ассоциации в ДЭС ионов электролита с ион-радикалами А в квазиустойчивые ионные пары. При высокой константе ассоциации такие процессы конкурентноспособны со световой РПЭ.

Термоллюмограммы. Важной характеристикой ЭХЛ-систем является зависимость I_{ecl} от температуры. Её изучение способствует пониманию механизмов жидкофазных гетеролитических реакций, природы возбуждённого состояния [1], а также нахождению путей создания относительно температурно-стабильных композиций. Зависимость $I_{ecl} = f(T)$ обычно представляет уширенную колоколообразную кривую, быстро спадающую при повышении и, более медленно, при понижении температуры от некоторой области вблизи комнатной, рис. 4. Замена компонентов ЭХЛ-системы может смещать максимум кривой, изменять

её форму. Интерпретацию температурного поведения I_{ecl} проведём, исходя из выражения для интенсивности [1] в рамках феноменологического подхода, учитывающего факторы, влияющие на ход термоллюмограммы – зависимости $I_{ecl} = f(T)$.

1. Процесс ЭХЛ в значительной мере определяется переносом частиц, поэтому экспоненциальное изменение вязкости растворителя с температурой

$$\eta \sim \exp\left(\frac{E_\eta}{kT}\right), \quad E_\eta - \text{энергия активации вязкого тече-}$$

ния, существенно влияет на I_{ecl} , т.к. влечёт за собой изменение коэффициента диффузии и констант скорости рекомбинации в растворе. Последние близки к диффузионно-контролируемой константе $k_d = 8RT/3000\eta$, т.е. обратно пропорциональны η . Таким образом, данный фактор начиная от температуры плавления растворителя приводит к экспоненциальному росту ЭХЛ $I_{ecl} \sim (-E_\eta/kT)$, с аналогичным влиянием на фарадеевские токи редокс-реакций.

2. Экспоненциальное падение диэлектрической проницаемости среды с повышением температуры, $\epsilon \sim \exp(-\beta T)$, вызывает изменение скорости парных рекомбинаций ион-радикалов электрохемилюминофоров, взаимодействующих по закону Кулона. Этот фактор должен способствовать экспоненциальному увеличению I_{ecl} с ростом температуры¹. Необходимо учитывать и влияние температуры на проводимость раствора-электролита из-за изменения степени диссоциации соли.

3. Температурная зависимость времени жизни электрогенерированных ион-радикалов электрохемилюминофоров в растворах – его сокращение с ростом температуры, что должно приводить к снижению вероятности встреч реагентов гомогенных РПЭ, и, как следствие, тушению ЭХЛ.

¹Это следует из закона Кулона. Если учитывать более общее выражение Дебая для константы скорости реакции, происходящей при столкновении одновалентных разноименно заряженных ионов с радиусами r_+, r_- в однородном сплошном диэлектрике $k_{bi}^i = k_d \delta_e / (\exp \delta_e - 1)$, $\delta_e = -e^2 / \epsilon r_0 kT$, $r_0 = r_+ + r_-$, которое при $\beta T \ll 1$ ($\beta \sim 10^{-3}$ – константа, характерная для данного растворителя), т.е. $\exp(-\beta T) \cong 1 - \beta T$,

$$\text{трансформируется в } k_{bi}^i = \frac{a_e k_d}{b(T)} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{a_e}{b(T)}\right] \right\},$$

$$a_e = \frac{e^2}{r_0 k}, \quad b(T) = T(1 - \beta T), \quad \text{то зависимость } \epsilon(T) \text{ в}$$

явном виде получить достаточно сложно, если не вводить ряд упрощающих предположений.

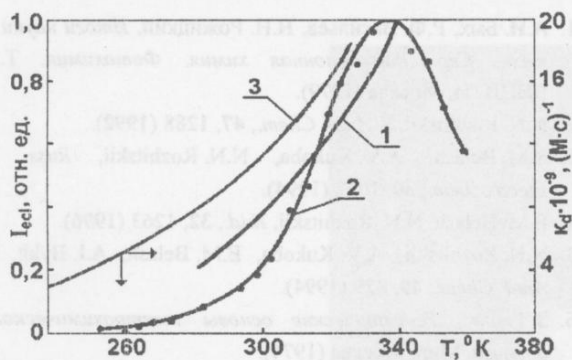


Рис. 4. Термолуминограммы – зависимости интенсивности ЭХЛ (1,2) и диффузионно-контролируемой константы k_d (3) от температуры. 1 – расчёт в рамках диффузионной модели ЭХЛ, 2 – эксперимент. Электрохемилуминофор – 10 мМ ДФСР, фон – 0,1 М LiCl, растворитель – ДМФА. Электролиз ПБИ-напряжением, $\tau_1 = 1$ с, $\tau_3 = 0,1$ с.

4. Влияние температуры на квантовый выход флуоресценции Φ_f является наиболее существенным, наряду с изменениями k_{bi} и времени жизни ион-радикалов, при формировании зависимости $I_{ecl} = f(T)$. Известно, что для растворов ароматических соединений $\Phi_f \sim \exp[-(E_f/kT) + 1]^{-1}$, где $E_f \sim E_n$. Следовательно, I_{ecl} , пропорциональная Φ_f , должна подчиняться тому же закону. Это, в частности, подтверждается данными [1] для низкотемпературного участка зависимостей Φ_{ecl} и Φ_f хелатов рутения.

Таким образом, если пренебречь влиянием температуры на изменение за счёт члена $T\Delta S$ энтальпии ΔH ЭХЛ-реакции [1], то в области температур $\pm 50^{\circ}\text{C}$ относительно комнатной ход кривой $I_{ecl} = f(T)$ обусловлен, по крайней мере, тремя наиболее значимыми механизмами, имеющими противоположный температурный ход. Так, достаточно медленное тушение ЭХЛ при снижении температуры от области максимума определяется, несмотря на возрастание Φ_f увеличением вязкости раствора, т.е. снижением k_{bi} «световых» РПЭ. Это подтверждается сопоставлением «аррениусовских» энергий активации $E^{\#}$ кривых $k_d(T)$ и $I_{ecl}(T)$ на участках возгорания, показывающих их вполне удовлетворительное совпадение, рис.5 [1]. С другой стороны, весьма резкий спад I_{ecl} при повышении температуры с существенно большими $E^{\#}$ обусловлен сокращением времени жизни электрогенерированных $A^{\cdot-}$ $A^{\cdot+}$ из-за увеличения столкновительных процессов, приводящих к гибели этих частиц, а также значительным падением Φ_f из-за роста скорости процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии, безызлучательно дезактивирующих эмиттер. Не исключено наложение эффекта падения ϵ среды. Уста-

новление роли каждого механизма возможно при проведении дальнейших экспериментальных и теоретических исследований достаточно нетривиальной характеристики $I_{ecl} = f(T)$, способствующих пониманию как природы температурного эффекта, так и явления ЭХЛ.

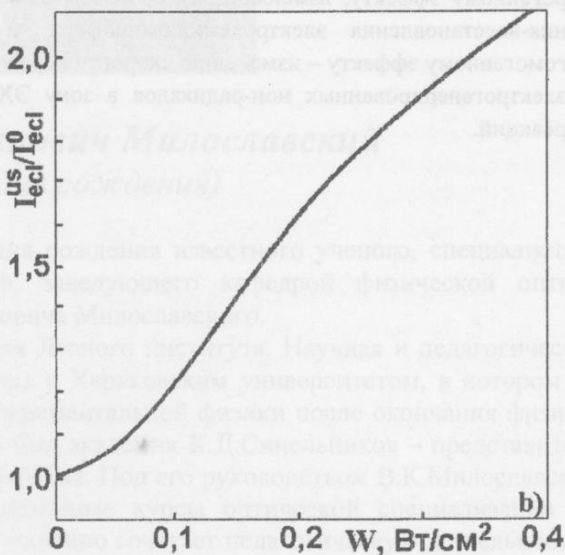
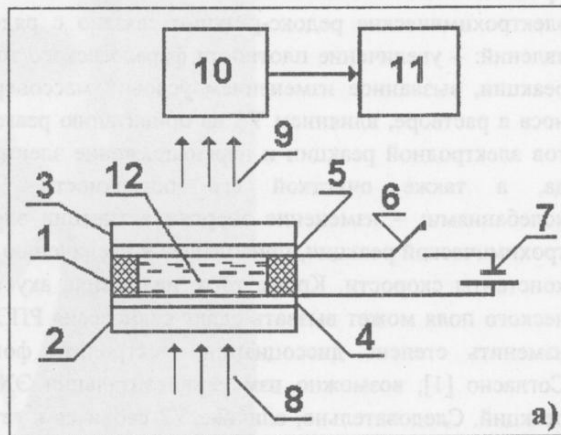


Рис. 5. Схема ЭХЛ-устройства для измерения мощности УЗ (а) и сонолюминограмма (б). а): 1 – тонкослойный (150 мкм) датчик; 2, 3 – стеклянные окна; 4, 5 – оптически прозрачные плёночные электроды; 6 – устройство коммутации; 7 – источник возбуждающего ЭХЛ напряжения; 8 – поток измеряемого УЗ; 9 – кванты ЭХЛ; 10 – фотоприёмник; 11 – детектор; 12 – ЭХЛ-композиция. Состав (для б): электрохемилуминофор – 1 мМ рубрена, фон – 50 мМ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, растворитель – ДМФА. Возбуждение ЭХЛ – постоянное напряжение 1,2 В.

Сонолюминограммы. Зависимость I_{ecl} от мощности и частоты УЗ-волны, воздействующей на ЭХЛ-систему (сонолюминограмма), позволяет получать до-

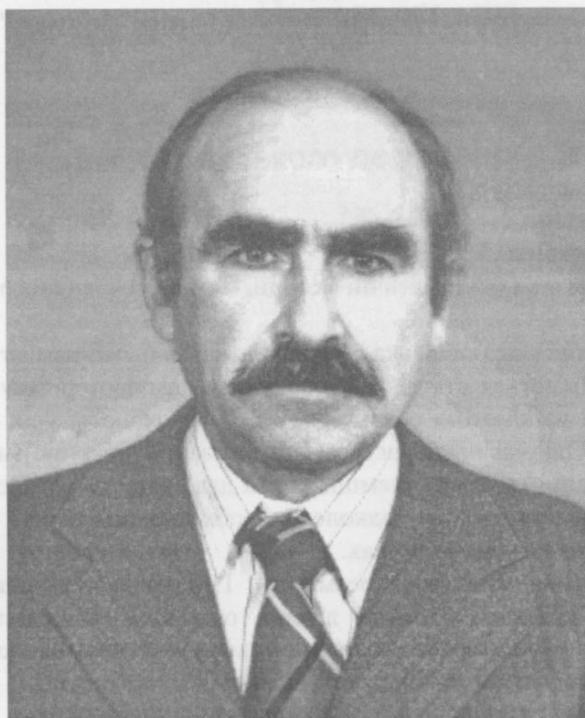
полнительные сведения о кинетике и механизмах реакций, вызывающих свечение. Для прикладных целей важно, что наложение УЗ-олебаний может повышать световыход ЭХЛ-систем, что позволило нам разработать соответствующее устройство, рис. 5. Природа влияния акустического поля на ЭХЛ-процессы недостаточно выяснена. Так, влияние УЗ на электрохимические редокс-реакции связано с рядом явлений: – увеличение плотности фарадеевского тока реакции, вызванное изменением условий массопереноса в растворе, влиянием УЗ на ориентацию реагентов электродной реакции и перенапряжение электрода, а также очисткой его поверхности УЗ-колебаниями; – изменение энергии активации электрохимической реакции, приводящее к увеличению её константы скорости. Кроме того, наложение акустического поля может вызвать сдвиг равновесия РПЭ и изменить степень диссоциации электролита фона. Согласно [1], возможно изменение энтальпии ЭХЛ-реакций. Следовательно, влияние УЗ сводится к гетерогенному эффекту, изменяющему процессы окисления-восстановления электрохемилюминофора, и к гомогенному эффекту – изменению скорости переноса электрогенерированных ион-радикалов в зону ЭХЛ-реакций.

1. А.И. Бых, Р.Ф. Васильев, Н.Н. Рожницкий, *Итоги науки и техн. Сер. Радиационная химия. Фотохимия*, Т.2. ВИНТИ, Москва (1979).
2. N.N. Rozhitskii, *J. Anal. Chem.*, **47**, 1288 (1992).
3. Е.М. Belash, A.V. Kukoba, N.N. Rozhitskii, *Russ. J. Electrochem.*, **30**, 1042 (1994).
4. Е.М. Belash, N.N. Rozhitskii, *Ibid.*, **32**, 1263 (1996).
5. N.N. Rozhitskii, A.V. Kukoba, Е.М. Belash, A.I. Bykh, *J. Anal. Chem.*, **49**, 829 (1994).
6. 3. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа*, Мир, Москва (1974).

Optical-electronic characteristics of electrolysis radical recombinative luminescence

N.N. Rozhitskii

The main optical-electronic characteristics of luminescence emitting in radical recombinative processes in electrolyzed solutions of organic compounds – its spectrum, luminescence intensity dependencies upon electrode potential, luminescer concentration, temperature, ultrasonic irradiation are discussed.



Владимир Константинович Милославский
(к 70-летию со дня рождения)

25 ноября 1998 г. исполнилось 70 лет со дня рождения известного ученого, специалиста в области оптики и спектроскопии твердого тела, заведующего кафедрой физической оптики Харьковского университета Владимира Константиновича Милославского.

Он родился в г. Пензе в семье преподавателя Лесного института. Научная и педагогическая деятельность В.К.Милославского неразрывно связана с Харьковским университетом, в котором он начал работать в 1952 г. ассистентом кафедры экспериментальной физики после окончания физико-математического факультета. Его первым учителем был академик К.Д.Синельников – представитель знаменитой плеяды физиков школы Харьковского физтеха. Под его руководством В.К.Милославский вносит большой вклад. Он читает основные лекционные курсы оптической специализации по спектроскопии твердого тела и нелинейной оптике, успешно сочетает педагогическую деятельность с исследованиями в области магнито-оптики тонких полупроводниковых пленок. В 1972 г. В.К.Милославский защищает докторскую диссертацию, с 1979 г. он профессор кафедры физической оптики и с 1990 г. по настоящее время является бессменным заведующим этой кафедрой. Среди его учеников 14 кандидатов и 1 доктор наук.

Владимиром Константиновичем опубликовано более 220 научных работ, которые пользуются широкой известностью у специалистов. Он является признанным авторитетом в спектроскопии полупроводников и диэлектриков, в магнитооптике тонких пленок, в области исследований фотоиндуцированных эффектов в тонких полупроводниковых слоях. За вклад в развитие физической оптики в Украине он отмечен медалью им. С.И.Вавилова Украинского оптического общества.

Профессора В.К.Милославского отличает высокая культура общения, принципиальное, но неизменно доброжелательное отношение к собеседнику. Много сил и энергии он отдает научно-общественной деятельности, является членом специализированных ученых советов при физическом факультете ХГУ и в Институте монокристаллов НАН Украины, членом редколлегии журнала «Функциональные материалы».

От всей души, Владимир Константинович, желаем Вам доброго здоровья, многих лет творческой деятельности.

Редакционная коллегия

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

журналу " Вісник ХДУ. Серія "Фізика"

Тематика журналу:

1. Теоретична фізика.
2. Фізика твердого тіла.
3. Фізика низьких температур.
4. Фізика магнітних явищ.
5. Оптика та спектроскопія.
6. Загальні питання фізики (математичні методи, методика фізичного експерименту та ін.).

1. Мова статей – українська, російська чи англійська (за бажанням авторів).

2. До Редколегії приймаються статті, що виконані в комп'ютерному вигляді на стандартній дискеті та підготовлені за допомогою редактора WORD з набором усіх формул у MICROSOFT EQUATION та символів. Одночасно подається надрукований рукопис (на папері формату А4 у вигляді, зручному для читання) у двох екземплярах та два екземпляри ілюстрацій. Для рукописів, підготовлених на англійській мові, до Редколегії необхідно подати по одному надрукованому екземпляру на англійській та російській мовах.

3. Один надрукований варіант треба розмітити. Грецькі літери підкреслюються червоним олівцем, вектори – синім. Великі та малі літери, однакові за написанням, підкреслюються звичайним олівцем: великі – двома рисочками знизу, малі – зверху. Індеси та показники степені позначаються знаком пониження чи підвищення (дужкою).

4. Графіки та схеми на дискеті надаються в форматах:

а) .PCX, .TIF, .BMP чи .GIF розміром від 800 до 1100 точок по горизонталі для однієї колонки (7-7,5 см завширшки) та від 1600 до 2200 точок для двох колонок (до 14.5-15 см завширшки); і до 20 см заввишки. Розрізнення по вертикалі та по горизонталі повинно бути однаковим,

б) .WMF чи .CDR, (версії до 7.0 включно).

в) у форматі GRAPHER for DOS чи WINDOWS (версії до 1.21 включно) (файли .GRF та .DAT).

Фотографії та тонові рисунки повинні бути контрастними з розмірами: а) 7-7,5 см завширшки та до 20 см заввишки чи б) 14.5-15,5 см завширшки та до 20 см заввишки. На звороті кожного рисунка олівцем треба проставити прізвища авторів, назву статті та номер рисунка.

5. Усі сторінки рукопису треба занумерувати. Рисунки, підписи до них, таблиці, список цитованої літератури та анотації треба додати на окремих аркушах. Анотації до 10 рядків з прізвищами, ініціалами авторів та назвою статті подаються на українській, російській та англійській мовах. Обов'язково указати PACS.

6. До рукопису необхідно додати: 1. Направлення від установи, в якій виконана робота (не для співробітників ХДУ). 2. Акти експертизи в двох екземплярах. 3. Адресу, прізвище, повне ім'я та по батькові авторів, номери службового чи домашнього телефонів, e-mail, а також зазначити автора, з яким буде вестись листування.

Схема побудови статті:

Назва статті

Ініціали, прізвища авторів

Повна назва організації, де виконана робота
почтова адреса організації

PACS

Текст статті, література, анотації (на українській, російській та англійській мовах з П.І.Б. та назвою на трьох мовах), підписи під рисунками, рисунки, таблиці – все на окремих аркушах.

Приклади оформлення списку літератури :

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1978).
2. И.И. Иванов, ФТТ, 25, 762 (1998).
3. A.D. Ashby, Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert, in Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

Наукове видання

Вісник Харківського державного університету

№ 440

Серія "Фізика", випуск 3

Оригінал-макет виготовлено на фізичному факультеті ХДУ.

Комп'ютерна верстка

Д.В. Мацюкін

Підписано до друку 27.09.99. Формат 60×84 1/8. Папір офсетний. Друк офсетний.

Умовно-друк. арк. 20.1. Обл.-вид. арк. 17.5. Тираж 150 прим. Зак № 507 від 29.09.99

310077, Харків - 77, майд. Свободи, 4, ХДУ.Видавничий центр ХДУ

310051, Харків - 51, вул. Артема, 32. Типографія ТОВ "Знання"