МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

ISSN 0453-8048

Вісник Харківського державного університету

№418

Серія "Фізика". Вип.2.

Харків 1998

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

ISSN 0453-8048

Вісник Харківського державного університету

№418

Серія "Фізика"

Випуск 2

Харків 1998

УДК 530.1/539.8

Вісник містить статті, присвячені сучасному стану в галузі фізики.

Для науковців, викладачів ВУЗів, аспірантів та студентів фізичних спеціальностей.

Затверджена Вченою Радою фізичного факультету 05.09.97. Протокол №8.

Адреса редакції:
Україна, 310077, Харків, майдан Свободи, 4,
Харківський державний університет,
фізичний факультет.

Вестник Харьковского университета,

№418

серия "Физика", выпуск 2, 1998

Содержание

Памяти Якова Евсеевича Гегузина

Исполнилось 80 лет со дня рождения Якова Евсеевича Гегузина - основателя известной Харьковской научной школы кристаллофизиков, выдающегося учёного и учителя, учёного-романтика, беспредельно преданного науке, блестящего лектора и педагога, выдающегося популяризатора науки, человека высочайшей культуры.

Я.Е. Гегузин родился 1 августа 1918 г., в 1941 г. закончил физико-математический факультет нашего университета. За несколько месяцев до окончания университета поступил работать на завод ФЭД, где в течение шести лет прошел путь от мастера литейного цеха до заместителя главного металлурга завода. В 1947 г. поступил в аспирантуру к профессору Б.Я. Пинесу, который тогда заведовал отделом в Украинском физико-техническом институте и одновременно кафедрой физики твердого тела в университете. С 1950 г. до последних дней жизни Я.Е. Гегузин - сотрудник Харьковского университета. В 1950 г. он защитил кандидатскую, а в 1960 г. - докторскую диссертацию. В 1964 г. основал кафедру физики кристаллов, на которой создал широко известную в нашей стране и за рубежом школу кристаллофизиков.

С именем Я.Е. Гегузина связан целый ряд новых направлений исследований в области физики реального кристалла. Он один из основоположников физики спекания - огромной области фундаментальной и прикладной физики твердого тела. В пионерских работах Я.Е. Гегузина изучены механизмы и кинетические закономерности процессов спекания пористых тел и заложены физические основы технологии порошковой металлургии. Фундаментальный научный вклад Я.Е. Гегузина в физику спекания был отмечен премией им. Я.И.Френкеля и почетным дипломом международного института науки о спекании, избранием его Почетным членом этого института, членом редколлегии международного научного журнала "Science of Sintering" и советского журнала

"Порошковая металлургия". Его монография "Физика спекания" дважды переиздавалась в СССР и переведена на немецкий и английский языки.

Я.Е. Гегузин обнаружил и впервые исследовал целый ряд физических эффектов, связанных с направленными потоками неравновесных вакансий в металлах и ионных кристаллах. Эти работы обобщены в монографиях "Макроскопические дефекты в металлах" (премия им. П.Г. Соболевского) и "Диффузионная зона".

Я.Е. Гегузину принадлежат первые исследования в области массопереноса на поверхности и в приповерхностных слоях кристаллов. Результатом этих работ явились фундаментальные обзоры Якова Евсеевича в Успехах физ. наук по проблеме, книга "Поверхностная диффузия и растекание" под его редакцией и монография "Диффузионные процессы на поверхности кристалла".

Я.Е. Гегузин один из первых начал фундаментальные исследования процессов формирования в кристаллах макроскопических включений и поведения их во внешних силовых полях. Его монография по этой проблеме "Движение макроскопических включений в твердых телах" получила международное признание и была издана в США.

Оценка научной деятельности Я.Е. Гегузина определяется не только высокой значимостью полученных им результатов, а еще и тем, насколько оригинальными, изящными методами были получены эти результаты. В наш век крупных экспериментальных установок и больших научных коллективов зачастую теряется то, что раньше в физике ценилось особо: нестандартность мышления, интуиция, умение задумать и поставить простой эксперимент, однозначно проясняющий явление. Этим славились старые мастера в физике. Я.Е. Гегузин был одним из наиболее ярких и, может быть, одним из последних носителей этой великой традиции.

Это был яркий экспериментатор и яркий человек. Он был замечательным рассказчиком. Когда читаешь его книги, слышишь живую интонацию его голоса. Он был выдающимся популяризатором науки, умел рассказывать о сложнейших явлениях так просто, что его мог понять буквально каждый. Вот почему его научно-популярные книги "Капля", "Почему и как исчезает пустота", "Очерки о диффузии в кристаллах", "Живой кристалл", "Пузыри" пользуются широкой известностью в нашей стране и за ее пределами, вышли многими изданиями, переведены на английский, немецкий и испанский языки.

Он был Учителем. Это определяется, главным образом, тем, что созданная им кафедра физики кристаллов стала ядром мощной научной школы, которая учит не только высокой науке, но и высокой научной морали. Он воспитал 5 докторов наук, около 40 кандидатов и более 500 специалистов-физиков. Учить и научить можно только примером. Таким высоким примером он был для всех. Яков Евсеевич был изумительно доброжелательным человеком. Он умел радоваться успехам своих учеников и коллег. Он умел восхититься красивой поэтической строфой и красивым экспериментом. Он прививал всем тем, кто общался с ним, умение посмотреть на мир добрыми глазами ученого и художника.

Харьковский университет был его родным домом. Он гордился университетом и приумножал его славу. Память его хранила историю физики, свидетелем и участником которой он был.

Редакционная коллегия

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 4-7

Электромагнитные волны в слоистых проводниках и сверхпроводниках

В.М. Гвоздиков, Р. Вега-Монрой

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

В рамках модели, которая предполагает произвольной функцию отклика ток-ток и пренебрегает перескоками электронов между слоями, получено дисперсионное уравнение для электромагнитных волн, локализованных на дефектных слоях сверхпроводящей сверхрешетки. Показано, что вблизи критической температуры в лондоновском пределе локальные моды лежат внутри сверхпроводящей щели и имеют порог по волновому вектору, величина которого зависит от параметров сверхрешетки и дефектного слоя. Метод обобщён на случай нормального слоистого проводника, и с его помощью найдена новая магнитоплазменная волна, распространяющая вдоль магнитного поля (т.е. поперёк слоёв).

У рамках моделі, яка передбачає довільною функцію відгука струм-струм та нехтує перескоками електронів між шарами отримано дисперсійне рівняння для електромагнітних хвиль, які локалізовані на дефектних шарах надпровідної надгратки. Продемонстровано, що поблизу критичної температури у лондоновському наближенні локальні моди знаходяться всередині надпровідної щілини та мають поріг по хвильовому вектору, величина якого залежить від параметрів надгратки та дефектного шару. Метод узагальнено на випадок нормального шаруватого провідника, та з його допомогою знайдено нову магнітоплазмову хвилю, яка розповсюджується вздовж магнітного поля (впоперек шарів).

Исследования условий распространения электромагнитных волн в периодических структурах имеет большую историю [1]. Всплеск работ этого направления, наблюдаемый с начала 80-х годов, обусловлен появлением весьма совершенных металлических и полупроводниковых сверхрешеток [2] и, в особенности, открытием высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых купратах ВТСП купраты на основе Bi и Tl представляют собой слоистые материалы с сильной анизотропией, позволяющей моделировать такие системы стопкой проводящих плоскостей, электронными переходами между которыми можно пренебречь. Распространение электромагнитных волн в таких квазидвумерных системах в сверхпроводящем состоянии обладает рядом специфических особенностей по сравнению с обычными трехмерными 3D сверхпроводниками. В работах [3-6], в частности, показано что в противоположность случаю 3D сверхпроводников в этих материалах может распространяться низкочастотная ($\hbar\omega < \Delta$) коллективная мода Боголюбова - Андерсона (Δ — сверхпроводящая щель), а также Джозефсоновские плазменные моды [7-9], возникающие благодаря так называемому внутреннему эффекту Джозефсона. Обзор экспериментов по коллективным модам в слоистых ВТСП купратах дан в работе [10].

В настоящей работе мы обобщаем результаты работы [6] на случай слоистого сверхпроводника в котором один из слоев отличается массой и / или концентрацией носителей заряда. Кроме того мы используем метод работы [6] для получения дисперсионного уравнения электромагнитных волн в слоистых проводниках в пренебрежении электронными перескоками между слоями и находим новую магнитоплазменную моду в таких системах.

1. Основные уравнения

Для вывода основных уравнений предположим что внешнее электромагнитное поле, описываемое двумерным вектор-потенциалом $\mathbf{A} = \left\{ A_x, A_y \right\}$ действует на слой, расположенный в точках *an* оси *Z*

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},z,t)=\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,z)\exp\left[i(\omega t-\mathbf{qr})\right], \quad (1)$$

здесь **r**, **q** и ω соответственно двумерные векторы в плоскости слоя и частота. Поле создает в слоях сверхток пропорциональный функции реакции системы $Q(\mathbf{q},\omega)$

$$\mathbf{J}(\mathbf{q},\omega,z)=Q(\mathbf{q},\omega)\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,z)\sum_n\delta(z-na). \quad (2)$$

Запишем уравнение Максвелла

$$\mathbf{rot}\left(\frac{1}{\mu}\mathbf{rotA}\right)=\frac{4\pi}{c}\mathbf{J}-\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{d^2\mathbf{A}}{dt^2}, \quad (3)$$

тогда в калибровке $\operatorname{div}\mathbf{A}=0$ получим:

$$\left(q_\omega^2-\frac{d^2}{dz^2}\right)\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,z)= \quad (4)$$

$$=\frac{4\pi\mu}{c}Q(\mathbf{q},\omega,z)\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega)\sum_n\delta(z-an),$$

где введено обозначение

$$q_\omega^2=q^2-\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\omega^2, \quad (5)$$

ε и μ — диэлектрическая постоянная и проницаемость пространства между слоями.

С помощью функции Грина $G^o(z,z')=\frac{1}{2q_\omega}e^{-q_\omega|z-z'|}$ левой части уравнения (4) само это уравнение можно переписать в виде:

$$\sum_{n'}\left(\delta_{nn'}+\frac{2\pi\mu Q(\mathbf{q},\omega)}{q_\omega c}e^{-q_\omega|n-n'|a}\right)\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,an')=0. \quad (6)$$

Введём функцию Грина уравнения (6)

$$\sum_{n'}\left(Q^{-1}(\mathbf{q},\omega)\delta_{nn'}+\frac{2\pi\mu}{q_\omega c}e^{-q_\omega|n-n'|a}\right)G_{n'n''}(\mathbf{q},\omega)=\delta_{nn''} \quad (7)$$

и преобразуем его с помощью Фурье-преобразования

$$G_{nn'}(\mathbf{q},\omega)=\frac{a}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}dk\,e^{ik(n-n')a}G(\mathbf{q},k,\omega), \quad (8)$$

тогда получим

$$G(\mathbf{q},k,\omega)=\left[Q^{-1}(\mathbf{q},\omega)+\frac{2\pi\mu}{q_\omega c}S(\mathbf{q},k,\omega)\right]^{-1}, \quad (9)$$

где величина $S(\mathbf{q},k,\omega)$ определяется суммой по слоям

$$S(\mathbf{q},k,\omega)=\sum_n\exp\left[-(q_\omega|n|+ikn)a\right]= \quad (10)$$

$$=\frac{\sinh q_\omega a}{\cosh q_\omega a-\cos ka}.$$

Полюсы функции Грина (9) определяют закон дисперсии объемных мод, распространяющихся поперек слоев

$$\cos ka=\cosh q_\omega a+\frac{2\pi\mu}{q_\omega c}Q(\mathbf{q},\omega)\sinh q_\omega a. \quad (11)$$

Это дисперсионное уравнение было получено в [16] с помощью метода трансфер-матрицы, а его решение найдено вблизи критической температуры, в так называемом лондоновском пределе, когда функция отклика ток-ток не зависит от ω и от **q**. $Q_L(\mathbf{q},\omega)=-\frac{ca}{4\pi\delta^2}$, где $\delta=\left(mc^2/4\pi N_s e^2\right)^{1/2}$ — Лондоновская глубина проникновения, N_s — плотность сверхпроводящих электронов.

2. Уравнение Лифшица и локальная мода

Предположим, что $Q_o(\mathbf{q},\omega)$, являющаяся функцией реакции в дефектном слое ($n=0$), отличается от значения этой величины $Q(\mathbf{q},\omega)$ в остальных слоях. Тогда (6) можно записать в следующем виде:

$$\sum_{n'}\left(Q_o^{-1}(\mathbf{q},\omega)+\frac{2\pi\mu}{q_\omega c}e^{-q_\omega|n-n'|a}\right)\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,an')= \quad (12)$$

$$=\delta Q^{-1}(\mathbf{q},\omega)\delta_{no}\mathbf{A}(\mathbf{q},\omega,0),$$

где величина $\delta Q(\mathbf{q},\omega)$ характеризует вариацию функции отклика

$$\delta Q^{-1}(\mathbf{q},\omega)=Q_o^{-1}(\mathbf{q},\omega)-Q^{-1}(\mathbf{q},\omega). \quad (13)$$

Решая неоднородное уравнение с помощью функции Грина (7), мы приходим к уравнению Лифшица — дисперсионному соотношению для электромагнитной волны локализованной в дефектном слое

$$1=\delta Q^{-1}(\mathbf{q},\omega)G_{oo}(\mathbf{q},\omega), \quad (14)$$

где функция Грина определяется соотношениями (8), (9).

Дисперсионное уравнение (14) определяет локализованную на дефектном слое волну, ибо ее закон дисперсии, $\omega(\mathbf{q})$, не зависит от k, так как эта волна не распространяется поперек слоев.

После интегрирования по k уравнение Лифшица принимает вид

$$-\delta\Omega^{-1}=F(\Omega), \quad (15)$$

где

$$F(\Omega)=\frac{1}{\Omega}\left[\frac{\operatorname{sign}(\Omega+\Omega_-)\sinh q_\omega a}{\sqrt{\left(\Omega\cosh q_\omega a+\sinh q_\omega a\right)^2-\Omega^2}}-1\right]. \quad (16)$$

Здесь были введены безразмерные величины

$$\Omega=\frac{q_\omega c}{2\pi\mu}Q^{-1}(\mathbf{q},\omega);\quad \delta\Omega=\frac{q_\omega c}{2\pi\mu}\delta Q^{-1}(\mathbf{q},\omega). \quad (17)$$

Уравнение (16) является общим в том смысле, что оно справедливо для произвольной функции от-

клика $Q(\mathbf{q},\omega)$ и её вариации $\delta Q(\mathbf{q},\omega)$ в дефектном слое. Переходя к лондоновскому пределу, предположим, что N_s и m в дефектном слое отличаются от соответствующих значений этих величин в остальных слоях, тогда

$$-\Delta^{-1} = \Omega F(\Omega, b), \qquad (18)$$

параметр Δ определяется вариациями m и N_s в дефектном слое

$$\Delta = \frac{N_s}{m}\delta\left(\frac{m}{N_s}\right). \qquad (19)$$

В лондоновском пределе q_ω и Ω являются линейно зависимыми величинами

$$q_\omega a = \Omega b, \text{ где } \quad b = \frac{2\pi\mu Q_s a}{c} = \frac{\mu}{2}\left(\frac{a}{\delta}\right)^2. \qquad (20)$$

Анализ показывает, что дисперсионное уравнение (18) имеет только один корень Ω^*. В соответствие с (20) закон дисперсии локализованной моды имеет вид

$$\omega^2 = \frac{c^2}{\varepsilon\mu}\left(q^2 - q_*^2\right), \qquad (21)$$

а величина порога по волновому вектору $q_* = \Omega^*(\Delta)b/a$, должна определяться численно. Локальная мода Лифшица существует только для $\Delta > 0$ в интервале:

$$-\frac{1}{A^*} \geq \Delta \geq 1, \text{ где } \quad A^* = \frac{b}{\sqrt{(1+b)^2 - 1}} - 1. \qquad (22)$$

3. Электромагнитные волны в нормальных слоистых проводниках в магнитном поле

Рассмотренный выше метод без труда может быть применен к нормальным слоистым металлам. В этом случае вместо (2) имеем:

$$J_\alpha(\mathbf{q},\omega,z) = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega,H)\frac{i\omega}{c}A_\beta(\mathbf{q},\omega,z)\sum_n \delta(z-na). \qquad (23)$$

Система уравнений для поля вектор-потенциала, аналогичная (6), выглядит так:

$$\sum_{\beta,n}\left(\delta_{\alpha\beta}\delta_{nn'} - \frac{2\pi i\omega}{c^2 q_\omega}\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega,H)V_{\alpha\beta}e^{-q_\omega|n-n'|a}\right)A_\beta(\mathbf{q},\omega,an') = 0. \qquad (24)$$

Здесь учтено, что в магнитном поле помимо диагональных компонент, двумерный высокочастотный тензор проводимости $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega,H)$ имеет холловские компоненты (α и β принимают значения x и y). Тензор $V_{\alpha\beta}$ имеет компоненты $V_{xx} = V_{xy} = 1$, $V_{yx} = V_{yy} = -c^2 q_\omega^2/\omega^2\varepsilon\mu$.

Дисперсионное уравнение, соответствующее (24) имеет вид:

$$\det\left\{\delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi i\omega}{c^2 q}\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q},\omega,H)V_{\alpha\beta}S(\mathbf{q},k,\omega)\right\} = 0. \qquad (25)$$

Уравнение (25) определяет закон дисперсии электромагнитных волн $\omega(\mathbf{q},k,H)$ в слоистом проводнике, явный вид которого зависит от тензора проводимости одного слоя $\sigma_{\alpha\beta}$, тогда как связь слоев определяется электромагнитным полем и задается фактором $S(\mathbf{q},k,\omega)$ (10). Анализ этих уравнений требует гораздо большего объема, чем позволяет формат данной публикации, и будет представлен отдельно. Сейчас, же рассмотрим кратко волны в магнитном поле. Тензор проводимости в этом случае определяется двумя компонентами [10]

$$\sigma_{xx} = \sigma_o\gamma\left(1-\gamma^2\right)^{-1}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_o + \gamma\sigma_{xx}, \qquad (26)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy}, \quad \sigma_{yx} = -\sigma_{xy},$$

$$\gamma = \left(\frac{\nu - i\omega}{\Omega}\right), \quad \sigma_o(H) = \frac{Ne^2}{m\Omega}. \qquad (27)$$

Здесь $\Omega = eH/mc$ — циклотронная частота, $\nu = \tau^{-1}$ — частота столкновений электронов. Считая $\nu = 0$, (аналогично теории магнитоплазменных волн в 3D металлах [11]) имеем в пределе $qa \to 0$:

$$\omega = \Omega\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\left[\left(\frac{\omega_*}{2}\right)^2 + \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]^{-1}, \qquad (28)$$

где $\omega_* = \omega_p a/c$, а $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/ma$ частота двумерного плазмона.

В условиях квантового эффекта Холла,

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0, \text{ а } \sigma_{xy} = n\frac{e^2}{h}, \quad n = 1,2,3...,$$

имеем квантовую волну с законом дисперсии при $qa \to 0$,

$$\omega = \frac{2c}{\alpha a}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\frac{1}{n}. \qquad (29)$$

$\alpha = e^2/\hbar c$ - постоянная тонкой структуры.

Эти результаты были получены ранее в [12]. Учет затухания, поверхностных мод и неоднородности сверхрешетки в рамках нашего подхода будут отражены в последующих публикациях.

1. Ф.Г. Басс, А.А. Булгаков, А.П. Тетервов, «*Высокочастотные свойства полупроводников со сверхрешетками*», Наука, Москва (1989).
2. B.V. Jin and J.B. Ketterson, *Adv. Phys.* **38**, 189 (1989).
3. S. Doniach and M. Inui, *Phys. Rev.* **B 41**, 6668 (1990).
4. H.A. Fertig and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1482 (1990).
   H.A. Fertig and S. Das Sarma, *Phys. Rev.* **B 44**, 4480 (1991).
5. R. Cote' and A. Griffin, *Phys. Rev.* **B 48**, 10404 (1993).
6. V.M. Gvozdikov. *Physica C* **224**, 293 (1994).
7. С.Н. Артеменко и А.Г. Кобельков, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 446 (1993).
8. M. Tachiki, S. Koyama and S. Takahashi, *Phys. Rev.* **B 50**, 7065 (1994).
9. L.N. Bulaevskii, M.P. Maley and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 801 (1995).
10. Y. Matsuda, M. Gaifullin, K. Kumagai et al., *Czech. J. Phys.* **46**, 3203 (1996).
11. T. Ando, A. Fowler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, (1982).
12. A.C. Tselis and J.J. Quinn, *Phys. Rev.* **B 29**, 2021 (1984).

Electromagnetic waves in layered conductors and superconductors

V.M. Gvozdikov and R. Vega-Monroy

A dispersion equation for electromagnetic wave localized on a defect layer of layered superconductor is obtained in the frame of a model which neglects electron hopping between layers but assumes arbitrary current-current response function within the layers. It is shown that near the critical temperature in the London limit the local mode lays within the superconducting gap and has a wavevector threshold depending on the layered crystal and defect layer parameters. The method is generalized on the case of the normal layered conductor and a new magnetoplasmon wave is found which propagates along the magnetic field (i.e. across the layers)

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 8-12

Распространение нелинейных волн вдоль плоскопараллельных дефектов

И.В. Герасимчук [1], А.С. Ковалёв [2]

[1] *Харьковский государственный университет,*

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

[2] *Физико-технический институт низких температур, им. Б.И.Веркина НАН Украины*

Украина, 310164, Харьков, просп. Ленина, 47

E-mail: kovalev@ilt.kharkov.ua

Исследована локализация нелинейных волн, распространяющихся в ангармонической среде вдоль системы двух идентичных плоскопараллельных волноводов (плоских дефектов). При превышении суммарной энергией волны порогового значения реализуется неоднородный режим, при котором волновой поток распространяется в основном вдоль одного из волноводов. Предложен метод аналитического исследования указанной проблемы в пределе слабой связи волноводов.

Досліджено локалізацію нелінійних хвиль, що розповсюджуються в ангармонійному середовищі вздовж системи двох площинно-паралельних хвильоводів (площинних дефектів). За перевищенням сумарною енергією хвилі порогового значення виникає неоднорідний стан, в якому хвильовий потік розповсюджується здебільшого вздовж одного з хвильоводів. Запропоновано метод аналітичного дослідження цієї проблеми у випадку слабкого зв'язку між хвильоводами.

В последнее время большой интерес как с теоретической точки зрения, так и с точки зрения технологических приложений вызывают исследования распространения нелинейных волн в слоистых и пространственно-ограниченных ангармонических средах. В первую очередь речь идет о прохождении нелинейных оптических сигналов в световодах различной конфигурации (в частности, в коаксиальных световодах с различными оптическими свойствами слоев) или через оптические переключатели, представляющие систему параллельных световодов. Теоретически эти задачи решаются, как правило, в рамках упрощенной модели плоскопараллельных волноводов. Аналогичные проблемы возникают при исследовании распространения нелинейных спиновых волн в слоистых магнетиках и упругих волн в кристаллах, содержащих параллельные плоские дефекты. Важным свойством нелинейных волн в связанных волноводах или на границе раздела нелинейных сред является нарушение симметрии волнового потока при пороговом значении его суммарной мощности. Это явление аналогично бифуркации в системе связанных ангармонических осцилляторов [1]. В нелинейной оптике на это обстоятельство было указано, например, в работе [2], где рассматривалась возможность несимметричного профиля нелинейного волнового потока, локализованного вблизи плоского световода. В работе [3] впервые было рассмотрено распространение сигнала в системе двух связанных волноводов и показано, что при больших мощностях равнораспределение потока между волноводами становится неустойчивым, и возникает неоднородное состояние с различной плотностью светового потока в волноводах. Обычно профиль показателя преломления в волноводах моделировался ступенчатыми [4] или сглаженными колоколообразными функциями [5]. Однако во всех перечисленных работах исследование проводилось методами численного моделирования.

В данной работе эта проблема исследуется аналитически, но для простоты предполагается слабой связь между волноводами, когда изменение характеристик оптической среды в волноводе по сравнению с

окружающей средой можно моделировать δ-функциями. Для «стационарных» состояний, в которых нелинейная волна распространяется параллельно плоскости световодов и однородна в этом направлении, задача становится одномерной и сводится к нахождению профиля поля в нелинейной системе с двумя точечными дефектами. Для одного изолированного дефекта такая задача подробно исследовалась в работах [6,7]. В случае нескольких дефектов, взаимодействующих через нелинейное поле, задача становится более громоздкой, и возникает необходимость разработки эффективных методов её исследования. Нами показано, что при слабой связи волноводов проблема сводится к хорошо изученной задаче о динамике двух слабо связанных ангармонических осцилляторов [1].

Если система однородна вдоль оси x и монохроматическая электромагнитная волна вида $E = E(x,z)e^{i(kx-\Omega t)}$ распространяется в этом направлении, то медленно меняющаяся в пространстве амплитуда такой волны $E(x,z)$ приближенно описывается [4,5] следующим нелинейным эволюционным уравнением (записанным в безразмерных переменных):

$$i\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - E + n(z,|E|)E = 0, \qquad (1)$$

где функция n связана с показателем преломления среды и зависит от напряженности поля

$$n(z,|E|) = n_0(z) + n_1(z)|E|^2. \qquad (2)$$

В работах [4,5] наличие плоских световодов, расположенных перпендикулярно оси z, учитывалось в зависимости от этой координаты величины $n_1(z)$. В данной статье для простоты учитывается зависимость от z функции n_0, которая моделируется двумя δ-функциями в плоскостях $z = \pm a$:

$$n_0 = (1-\omega_0) + \lambda[\delta(z+a) + \delta(z-a)].$$

Уравнение (1) при указанном предположении о виде функции $n(z,|E|)$ и при формальной замене координаты x на время t описывает также нелинейную динамику одномерных систем с точечными дефектами. После перенормировки амплитуды уравнение сводится к следующему виду

$$i\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \omega_0 u + 2|u|^2 u = \qquad (3)$$
$$= -\lambda[\delta(z+a) + \delta(z-a)]u.$$

Параметр λ характеризует «мощность» дефектов. В случае обсуждавшейся оптической задачи, при положительном значении параметра λ электромагнитная волна локализуется близи областей с большим значением n_0 уже в линейном приближении, и эти плоскости моделируют световоды (оптические волноводы). Нашей задачей является изучение влияния нелинейности среды на характер локализации света в системе двух световодов (или локализации возбуждений на двух дефектах).

Проблема сводится к решению однородного уравнения

$$i\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \omega_0 u + 2|u|^2 u = 0 \qquad (4)$$

с граничными условиями в точках $z = \mp a$:

$$u|_{\mp a-0} = u|_{\mp a+0}, \qquad (5a)$$

$$\left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{\mp a+0} - \left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{\mp a-0} = -\lambda u|_{\mp a}. \qquad (5b)$$

Стационарным локализованным состояниям соответствуют решения уравнения (4) вида $u(z,t) = u(z)e^{-i\omega t}$ с нулевыми условиями на бесконечности: $u(z \to \mp\infty) \to 0$. Если фаза волны в волноводах совпадает (синфазные колебания дефектов), то это решение имеет в областях $z < -a$ (1), $z > a$ (2) и $-a < z < a$ (3) следующий вид:

$$u_{1,2}(z) = \varepsilon \cdot \mathrm{sech}[\varepsilon(z - z_{1,2})], \qquad (6a)$$

$$u_3(z) = \frac{k'\xi}{\mathrm{dn}[\xi(z - z_3), k]}, \qquad (6b)$$

где $\mathrm{dn}(\varphi, k)$ — эллиптическая функция Якоби, k — её модуль ($k' = \sqrt{1-k^2}$) и $\xi = \dfrac{\varepsilon}{\sqrt{2-k^2}}$. Параметр ε связан с частотой $\varepsilon \equiv \sqrt{\omega_0 - \omega}$ и определяет амплитуду нелинейной волны. Решение (6) содержит 5 параметров: ε, k и z_i. С учетом 4-х граничных условий в точках $z = \mp a$, это локализованное состояние является однопараметрическим и может характеризоваться, например, частотой ω (т.е. параметром ε).

Поскольку волновой поток в основном локализован вблизи плоскостей световодов, то удобной характеристикой локализованной волны являются амплитуды поля в этих плоскостях $U_1 = u(z=-a)$ и $U_2 = u(z=a)$. При подстановке решения (6) в граничные условия (5) получаем следующие 6 соотношений между параметрами ε, k, z_i и U_i:

$$U_{1,2} = \varepsilon \cdot \mathrm{sech}[\varepsilon(a \pm z_{1,2})] = \frac{k'\xi}{\mathrm{dn}[\xi(a \pm z_3), k]}, \qquad (7)$$

$$U_i(2\sqrt{\varepsilon^2-U_i^2}-\lambda)+[\sqrt{U_i^2-k'^2\xi^2}\sqrt{\xi^2-U_i^2}-U_i\sqrt{\varepsilon^2-U_i^2}]=0, \qquad i=1,2. \tag{8}$$

Анализ системы начнем со случая линейной среды. В этом пределе частота локализованных возбуждений изолированного дефекта равна $\omega_l=\omega_0-\frac{\lambda^2}{4}$, т.е. $\varepsilon=\frac{\lambda}{2}$. В случае двух дефектов частота их синфазных колебаний находится из трансцендентного уравнения $\varepsilon=\frac{\lambda}{2}+\frac{\varepsilon}{2}[1-\mathrm{th}(\varepsilon a)]$. Таким образом, взаимодействие дефектов определяется параметром $a\varepsilon$ и мало при $\varepsilon a>>1$. В этом пределе слабого взаимодействия частоты основных локальных мод — синфазной и противофазной - равны соответственно

$$\omega_{1,2}=\omega_l\mp\nu, \qquad \text{где} \quad \nu=\frac{\lambda^2}{2}e^{-\lambda a}. \tag{9}$$

Учет нелинейности среды приводит к тому, что частота локального колебания изолированного дефекта становится функцией его амплитуды [6]:

$$U^2=\varepsilon^2-\frac{\lambda^2}{4}. \tag{10}$$

В случае двух дефектов вместо зависимости (10) возникает система двух уравнений (8) для U_i, которые кроме частоты (ε) содержат дополнительный параметр k, подлежащий определению из системы уравнений (7). Легко видеть, что соотношение (10) для изолированного дефекта следует из (8) в пределе $k\to 1$, когда зануляются квадратные скобки, которые, таким образом, описывают взаимодействие локализованных возбуждений через нелинейное поле. Как известно из теории солитонов [1], размер области локализации нелинейных возбуждений уравнения (4) имеет порядок величины $1/\varepsilon$. Поэтому слабость взаимодействия нелинейных локальных состояний означает малость этого размера по сравнению с расстоянием между дефектами $1/\varepsilon<<a$, что совпадает с приведенным выше неравенством. Из неравенства $a\varepsilon>>1$ и выражения (10) следует выполнение условия $U_i<<1$. Ниже мы для упрощения исследования будем предполагать также неравенство $U_i<<\varepsilon$.

В малоамплитудном пределе (в области частот, близких к ω_l) уравнения (8) упрощаются:

$$(\omega_l-\omega)U_i-U_i^3-\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2[U_i-\sqrt{U_i^2-k'^2\varepsilon^2}]=0, \qquad i=1,2. \tag{11}$$

Для нахождения связи параметра k с амплитудами U_i воспользуемся соотношениями (7) и учтем, что в интересующем нас пределе и при предположении о слабой связи локальных колебаний для синфазных колебаний дефектов $U_1\approx U_2$, $|z_3|<<a$, $k'<<1$, $2a>>1/\varepsilon$ и $\varepsilon\approx\lambda/2$. При этом имеем:

$$k'\varepsilon\approx\frac{4U_1U_2}{U_1+U_2}e^{-\lambda a/2}<<U_i, \qquad i=1,2, \tag{12}$$

и окончательная система уравнений для зависимости амплитуд синфазных локальных волн U_i от частоты колебания ω принимает вид

$$(\omega_1-\omega)U_i-U_i^3+\nu(U_i-U_j)=0, \qquad i=1,2. \tag{13}$$

Полученная система уравнений (13) полностью эквивалентна уравнениям, определяющим стационарные колебания с частотой ω двух слабо связанных ангармонических осцилляторов (см.[1]). Уравнения (13) могут быть переписаны в виде:

$$(U_1-U_2)(U_1U_2-\nu)(U_1+U_2)=0, \tag{14}$$

откуда следует, что существуют 2 типа синфазных колебаний (или волн): с $U_1=U_2$ и $U_1=\nu/U_2\neq U_2$.

Уровень возбуждения системы (суммарный волновой поток) удобно характеризовать параметром

$$I=\sum_i U_i^2, \tag{15}$$

связанным с полным числом элементарных возбуждений системы.

При равном распределении энергии между двумя локальными модами с одинаковой фазой амплитуды зависят от частоты следующим образом:

$$U_1=U_2=\sqrt{\omega_l-\nu-\omega}, \tag{16}$$

и зависимость $I=I(\omega)$ имеет вид:

$$I(\omega)=2(\omega_l-\nu-\omega). \tag{17}$$

Однако, как показано в [1], такое решение является устойчивым лишь до значения суммарной мощности возбуждения (плотности потока)

$$I_b=2\nu \qquad \text{при} \quad \omega_b=\omega_l-2\nu. \tag{18}$$

В точке бифуркации (ω_b, I_b) возникает новое решение с $U_1=\nu/U_2$, описывающее состояние с разным уровнем возбуждения дефектов (разной плотностью потока в двух волноводах):

$$U_{1,2}^2=\frac{1}{2}[(\omega_l-\omega)\pm\sqrt{(\omega_l-\omega)^2-4\nu^2}], \tag{19}$$

и другой зависимостью $I=I(\omega)$:

$$I(\omega)=\omega_l-\omega. \tag{20}$$

При $I>I_b$ $(\omega<\omega_b)$ такое неоднородное состояние является устойчивым.

Подставляя найденные бифуркационные значения $U_i(\omega=\omega_b)$ и $\varepsilon_b=\sqrt{\omega_0-\omega_b}$ в использованное неравенство $U_i/\varepsilon<<1$, легко свести его к соотноше-

нию $a >> 1/\varepsilon$. Следовательно, вблизи интересующей нас точки бифуркации сохраняется применимость нашего рассмотрения.

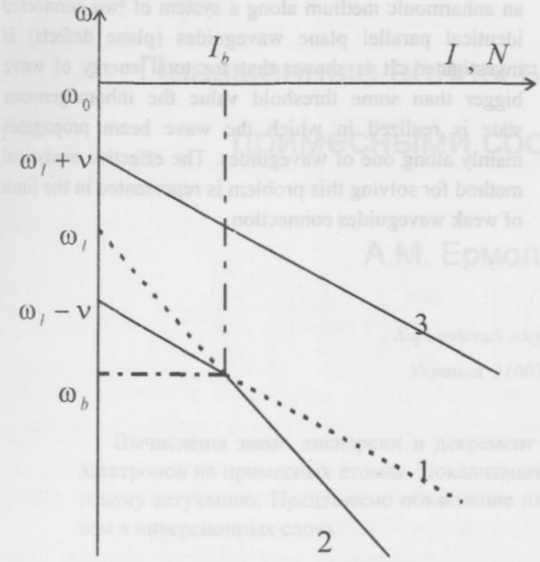


Рис.1. Зависимости $\omega(I)$ и $\omega(N)$ для синфазной симметричной (SS) моды (1), синфазной несимметричной (SN) моды (2) и антифазной (A) моды (3).

Перейдем к исследованию антисимметричных состояний с противоположным значением фазы возбуждений дефектов (фаз в двух волноводах). Решение (6) модернизируется при этом следующим образом:

$$u_{1,2}(z) = \pm\varepsilon \cdot \mathrm{sech}[\varepsilon(z - z_{1,2})], \quad (21a)$$

$$u_3(z) = -kk'\eta \frac{\mathrm{sn}[\eta(z - z_3), k]}{\mathrm{dn}[\eta(z - z_3), k]}, \quad (21b)$$

где $\eta = \dfrac{\varepsilon}{\sqrt{2k^2 - 1}}$ и величина эллиптического модуля k меняется в пределах от 1 до $\dfrac{1}{\sqrt{2}}$.

Из граничных условий (5a) получаем соотношения, заменяющие (7):

$$U_{1,2} = \pm\varepsilon \cdot \mathrm{sech}[\varepsilon(a \pm z_{1,2})] = \pm kk'\eta \frac{\mathrm{sn}[\eta(a \pm z_3), k]}{\mathrm{dn}[\eta(a \pm z_3), k]}. \quad (22)$$

Величины U_i, по-прежнему, определяют амплитуды поля в местах расположения дефектов (или в плоскостях волноводов), но теперь, как следует из (22), эти амплитуды имеют противоположные знаки. Учитывая (22), из второго граничного условия (5b) легко получить уравнения, аналогичные (8):

$$U_i^2(\lambda - \sqrt{\varepsilon^2 - U_i^2})^2 = (U_i^2 + k'^2\eta^2)(k^2\eta^2 - U_i^2), \quad i = 1,2 \quad (23)$$

Проделав в малоамплитудном пределе те же вычисления, что и для синфазных решений, и выразив параметр k через амплитуды U_i, можно убедиться, что и в данном случае величины U_i удовлетворяют соотношению (14).

Для противофазной моды зависимости от частоты амплитуд U_i и величины I имеют вид:

$$U_1 = -U_2 = \sqrt{\omega_l + \nu - \omega}, \quad (24)$$

$$I(\omega) = 2(\omega_l + \nu - \omega). \quad (25)$$

Найденные 3 вида локализованных состояний (противофазное (24) и синфазные с равными (16) и не равными (19) амплитудами) исчерпывают все возможные типы локализованных стационарных мод. Соответствующие зависимости (17), (20) и (25) приведены на рис.1 в виде кривых 1, 2 и 3.

Введенная нами величина I характеризует уровень возбуждения системы, но не имеет наглядного физического смысла. С физической точки зрения более важной характеристикой является интеграл движения $N = \int_{-\infty}^{+\infty} |u|^2 dz$, описывающий полное число элементарных возбуждений системы (квантов поля). Проводя квазиклассическое квантование решений (6) или (21), находим, что в малоамплитудном пределе слабосвязанных волноводов введенная выше характеристика возбуждения I фактически совпадает с числом элементарных возбуждений: $I = (\lambda / 2)N$, и приведенные на рис.1 графики изображают одновременно и зависимости $\omega = \omega(N)$ для синфазной симметричной (SS), синфазной несимметричной (SN) и антифазной (A) мод.

Таким образом, нами установлено, что при превышении плотностью энергии порогового значения, при фиксированном значении I минимальной энергией обладает SN-состояние, равное распределение волновых потоков в связанных волноводах становится неустойчивым, и нелинейная волна распространяется преимущественно в одном из волноводов (возбуждается, в основном, один из дефектов).

1. А.М. Косевич, А.С. Ковалев, *Введение в нелинейную физическую механику*, Наукова думка, Киев (1989).
2. L. Leine, Ch. Wachter, U. Langbein et al, *Opt.Lett.*, **11**, 590 (1986).
3. S.M. Jensen, *IEEE J.Quantum Electron.*, **QE-18**, 1580 (1988).
4. L. Thylen, E.M. Wright, G.I. Stegeman et al, *Opt.Lett.*, **11**, 739 (1986).

5. S. Wabnitz, E.M. Wright, C.T. Seaton et al, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 838 (1986).
6. М.М. Богдан, И.В. Герасимчук, А.С. Ковалев, *ФНТ*, **23**, 197 (1997).
7. A.S. Kovalev, Fei Zhang, Y. Kivshar, *Phys.Rev.*, **B51**, 3218 (1995).

Propagation of nonlinear waves along the parallel plane defects

I.V.Gerasimchuk, A.S.Kovalev

The localization of nonlinear waves propagating in an anharmonic medium along a system of two connected identical parallel plane waveguides (plane defects) is investigated. It is shown that for total energy of wave bigger than some threshold value the inhomogeneous state is realized in which the wave beam propagates mainly along one of waveguides. The effective analytical method for solving this problem is represented in the limit of weak waveguides connection.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 13-16

Плазменные волны в двумерных проводниках с примесными состояниями электронов

А.М. Ермолаев, Бабак Хакики

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Вычислены закон дисперсии и декремент затухания двумерных плазмонов с учетом локализации электронов на примесных атомах. Локализация приводит к уменьшению частоты плазмонов и их пороговому затуханию. Предложено объяснение плазменных экспериментов с двумерным электронным газом в инверсионных слоях.

Розраховано закон дисперсії і декремент згасання двовимірних плазмонів з врахуванням локалізації електронів на домішкових атомах. Локалізація приводить до зменшення частоти плазмонів і їх пороговому згасанню. Запропоновано пояснення плазмових експериментів з двовимірним електронним газом у інверсійних шарах.

УДК 537.3, 539.2

Предсказанные в 1957 году [1] плазменные волны в двумерном проводнике обнаружены экспериментально в системе электронов на поверхности жидкого гелия, в инверсионных слоях на границе кремния и двуокиси кремния, в интеркалированном графите [2]. Эти волны представляют собой продольные коллективные колебания плотности электронов, распространяющиеся в плоскости проводника. В отличие от трехмерного случая закон дисперсии двумерных плазмонов корневой. $\omega \approx q^{\frac{1}{2}}$ (q и ω - волновое число и частота) [1,2]. Затухание длинноволновых плазмонов при низких температурах обусловлено столкновениями электронов с примесными атомами и дефектами решетки. С ростом волнового числа спектр плазмонов перекрывается со спектром одночастичных возбуждений, что приводит к бесстолкновительному затуханию плазменных волн.

Обычно при изучении плазмонов в двумерных проводниках ограничиваются расчетом их спектра и бесстолкновительного затухания. Что касается примесных атомов, то они учитываются путем введения частоты столкновений электронов, которая предполагается постоянной. При этом локализация электронов не учитывается. Между тем наличие локализации означает, что роль примесей в системе двумерных электронов не является тривиальной. Известно, что в двумерном случае как угодно слабая потенциальная яма способна локализовать электрон. В спектре энергии электронов возникают примесные (локальные и резонансные) уровни. На этих уровнях плотность состояний и частота столкновений электронов как функции энергии, имеют резкие максимумы, которые проявляются в кинетических и высокочастотных характеристиках системы. В частности, примесные уровни обусловливают перестройку спектра коллективных возбуждений системы.

В настоящей статье показано, как локализация электронов в поле изолированных примесных атомов влияет на спектр и затухание двумерных плазмонов. Использована стандартная модель строго двумерного электронного газа на границе двух сред [2]. Предполагается, что электроны движутся в плоскости границы на фоне положительного компенсирующего заряда. Закон дисперсии электронов предполагается изотропным и квадратичным, а короткодействующие примесные атомы - редкими и случайно распределенными в плоскости слоя. Частота плазмонов предполагается большой по сравнению с частотой столкновений электронов.

Предположим, что двумерный электронный газ находится на границе двух полупространств с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2. В этом случае компонента Фурье энергии кулоновского взаимодействия электронов равна [2]:

$$V_q = \frac{2\pi\bar{e}^2}{q},$$

где $$\bar{e} = e\left(\frac{2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\right)^{1/2},$$

e — заряд электрона. Спектр и декремент затухания плазмонов являются корнями дисперсионного уравнения, которое в приближении хаотических фаз имеет вид [2]

$$1 - V_q \boldsymbol{P}(q,\omega) = 0, \qquad (1)$$

где $\boldsymbol{P}$ — запаздывающий поляризационный оператор. Решение этого уравнения равно $\omega = \omega_q - i\gamma_q$ где ω_q — закон дисперсии плазмонов, γ_q — декремент затухания. Если электронный газ вырожден, имеем [3]

$$\omega_q = \sqrt{\frac{2\pi\bar{e}^2 nq}{m}}(1+aq)\left(1+\frac{aq}{2}\right)^{1/2}\left[1+\frac{aq^3}{2k_F^2}\left(1+\frac{aq}{2}\right)\right]^{1/2}.$$

Здесь m и n — эффективная масса и плотность электронов, k_F — фермиевское волновое число, $a = \frac{1}{2m\bar{e}^2}$ — эффективный боровский радиус. При $aq << 1$ и $q << k_F$, из этой формулы находим

$$\omega_q = \sqrt{\frac{2\pi\bar{e}^2 nq}{m}}. \qquad (2)$$

Декремент затухания длинноволновых плазмонов в вырожденном электронном газе равен частоте столкновений электронов с примесными атомами.

До сих пор мы предполагали, что примесные атомы проявляются только в декременте столкновительного затухания плазмонов и не влияют на их спектр. Между тем роль примесей в двумерном электронном газе более существенна. Как уже упоминалось, сколь угодно слабая примесь притяжения приводит к возникновению локальных уровней у нижней границы двумерной зоны электронного спектра. Это приводит к дополнительному затуханию плазмонов, обусловленному активацией локализованных на примесных атомах электронов, а также к существенной перестройке спектра плазмонов.

Чтобы получить спектр плазмонов при наличии примесных состояний, необходимо рассчитать поляризационный оператор $\boldsymbol{P}$ с учетом локализации электронов. Обычно при вычислении $\boldsymbol{P}$ столкновения электронов с примесными атомами учитывают введением частоты столкновений ν, которая предполагается постоянной. Это допустимо в том случае, когда электроны испытывают лишь потенциальное рассеяние на примесях. При наличии примесных состояний частота столкновений, как функция энергии электрона, имеет брейт-вигнеровские максимумы на примесных уровнях, которые должны быть учтены при вычислении $\boldsymbol{P}$. Эти вычисления аналогичны описанным в работах [4,5] и поэтому здесь не приводятся.

В интересующей нас области высоких частот ($\omega >> \nu$) поляризационный оператор, входящий в уравнение, (1) равен $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_0 + \delta\boldsymbol{P}$, где слагаемое $\boldsymbol{P}_0$ обусловлено электронами, испытывающими лишь потенциальное рассеяние на примесях, а $\delta\boldsymbol{P}$ — вклад локальных уровней. Он равен

$$\delta\boldsymbol{P}(q,\omega) = 2\int\frac{d^2k}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\,\delta\rho\left(\vec{k}+\vec{q},\varepsilon\right)\times \qquad (3)$$

$$\times\left[f(\varepsilon)+f(\varepsilon_k)\right]\left(\frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_k+\omega+i0}+\frac{1}{\varepsilon-\varepsilon_k-\omega-i0}\right),$$

где $\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m}$ — энергия электрона с волновым вектором k, $\delta\rho$ — вклад локальных уровней в спектральную плотность одночастичной функции Грина, усредненной по конфигурациям примесей [4,5], f — функция Ферми, квантовая постоянная принята равной единице. При наличии редких короткодействующих примесных атомов функция $\delta\rho$ равна [5]:

$$\delta\rho(k,\varepsilon) = |v_0| n_i (\varepsilon-\varepsilon_k)^{-2}\delta\left[1-v_0 F(\varepsilon)\right], \qquad (4)$$

где константа v_0 характеризует интенсивность рассеивающего потенциала, n_i — плотность примесных атомов, F — преобразование Гильберта плотности состояний электронов в чистом проводнике.

Рассмотрим ситуацию, когда в спектре энергии двумерных электронов имеется лишь один локальный уровень $\varepsilon_l = -\varepsilon_l$, обусловленный примесью притяжения. Тогда из (3) и (4) получаем

$$\delta P(q,\omega)=\frac{mrn_i}{\pi}\times$$

$$\times\int_0^\infty d\varepsilon\left[f(\varepsilon_l)-f(\varepsilon)\right]\frac{\varepsilon+\varepsilon_q-\varepsilon_l}{\left[\left(\varepsilon+\varepsilon_q-\varepsilon_l\right)^2-4\varepsilon\varepsilon_q\right]^{3/2}}\times$$

$$\times\left(\frac{1}{\varepsilon_l-\varepsilon+\omega+i0}+\frac{1}{\varepsilon_l-\varepsilon-\omega-i0}\right),\qquad(5)$$

где константа

$$r=\left|\left(\frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_l}\right|^{-1}$$

связана с вычетом амплитуды электрон-примесного рассеяния в полюсе ε_l [5]. В случае вырожденных электронов вещественная часть (5) может быть представлена в виде

$$\mathrm{Re}\,\delta P=\frac{mrn_i}{\pi\left(|\varepsilon_l|+\varepsilon_q\right)^2}\times$$

$$\times\int_b^\infty dx\frac{1+x}{\left[(1+x)^2-4cx\right]^{3/2}(x+d)}+(\omega\to-\omega),\qquad(6)$$

где

$$b=\frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon_l|}\left[1+\frac{\varepsilon_q}{|\varepsilon_l|}\right]^{-1},\qquad c=\frac{\varepsilon_q}{|\varepsilon_l|}\left[1+\frac{\varepsilon_q}{|\varepsilon_l|}\right]^{-1},$$

$$d=\left[1-\frac{\omega}{|\varepsilon_l|}\right]\left[1+\frac{\varepsilon_q}{|\varepsilon_l|}\right]^{-1},$$

ε_F — энергия Ферми, а через $(\omega\to-\omega)$ обозначено слагаемое, которое получается из предыдущего изменением знака частоты. Из формулы (6) видно, что параметром, определяющим роль пространственной дисперсии δP, является $\frac{\varepsilon_q}{|\varepsilon_l|}$. Если $\varepsilon_q<<|\varepsilon_l|$, можно ограничиться длинноволновым приближением

$$\mathrm{Re}\,\delta P=\frac{mrn_i}{\pi\omega^2}\mathrm{Ln}\left|1-\left[\frac{\omega}{\varepsilon_F+|\varepsilon_l|}\right]^2\right|.\qquad(7)$$

Мнимая часть (5) легко вычисляется при любой степени вырождения электронов:

$$\mathrm{Im}\,\delta P=-mrn_i\omega_+\theta\left(\omega-\omega_g\right)\left[\omega_+^2-4\varepsilon_q\left(\omega-\omega_g\right)\right]^{-\frac{3}{2}}\times$$

$$\times\left[f(\varepsilon_l)-f(\varepsilon_l+\omega)\right]-(\omega\to-\omega)\qquad(8)$$

где $\omega_q=|\varepsilon_l|$, $\omega_\pm=\omega\pm\varepsilon_q$, θ — функция Хевисайда. Из (8)следует, что декремент затухания плазмонов $\gamma\sim\mathrm{Im}\,P$ в двумерных проводниках с локальными состояниями электронов имеет порог на частоте ω_q, связанный с активацией локализованных электронов в зону. Разность функций Ферми в (8) приводит к тому, что при нулевой температуре порог смещается в точку $\varepsilon_F+|\varepsilon_l|$ в соответствии с принципом Паули. В этой точке вещественная часть поляризационного оператора (7) имеет логарифмическую особенность. Если $q=0$, из (8) получаем

$$\mathrm{Im}\,\delta P=-\frac{mrn_i}{\omega^2}\theta\left(\omega-\omega_g\right)\left[f(\varepsilon_l)-f(\varepsilon_l+\omega)\right]-$$

$$-(\omega\to-\omega),\qquad(9)$$

Как и следовало ожидать, (7) — четная функция частоты, а (9) — нечетная.

Выражения (7) и (9) должны быть учтены в дисперсионном уравнении (1) для длинноволновых плазмонов в двумерном вырожденном электронном газе. Его решение удобно представить в виде

$$q(\omega)=\frac{m\omega^2}{4\pi\bar{e}^2n}\left\{1+\left[1-\frac{16\pi\bar{e}^4nn_ir}{\omega^4}\mathrm{Ln}\left|1-\left(\frac{\omega}{\varepsilon_F+|\varepsilon_l|}\right)^2\right|\right]^{1/2}\right\}\qquad(10)$$

Эта функция имеет логарифмическую особенность на пороговой частоте $\varepsilon_F+|\varepsilon_l|$. Если локальное состояние электрона отсутствует $r\to0$, выражение (10) переходит в(2).

Декремент затухания плазмонов содержит слагаемое

$$\delta\gamma_q=\frac{m^2rn_i\omega_q}{2nq^2}\theta\left(\omega_q-\omega_g\right)\left[f(\varepsilon_l)-f(\varepsilon_l+\omega)\right],\qquad(11)$$

обусловленное упомянутой выше активацией локализованных электронов полем плазменной волны.

Из формул (2) и (10) видно, что локализация электронов в поле примесных атомов приводит к уменьшению частоты длинноволновых плазмонов. По мере понижения плотности электронов пороговая частота $\varepsilon_F+\varepsilon_l$ уменьшается, разность частот (2) и (10) становится более заметной. Такое уменьшение наблюдалось экспериментально в инверсионных слоях на границе кремния и двуокиси кремния [2,6].Авторы работы [6] измеряли зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения, проходя-

щего через инверсионный слой, от частоты. Они обнаружили резкий максимум поглощения на друдевском фоне, связанный с возбуждением плазмонов. При малой плотности электронов максимум поглощения оказался смещенным в область низких частот от положения, предсказанного теорией, не учитывающей локализацию электронов. Для объяснения этого эффекта было высказано предположение об увеличении эффективной массы электронов проводимости при уменьшении их плотности [6]. Из формулы (10) видно, что уменьшение частоты плазмонов может быть связано также с локализацией электронов. При таком объяснении сдвига частоты нет необходимости учитывать зависимость эффективной массы от плотности электронов.

Рассмотренные здесь эффекты уменьшения частоты плазмонов, их порогового поглощения могут быть обнаружены также в опытах по измерению характеристических потерь энергии пучка электронов, проходящих через электронный слой в двумерных металлах, инверсионных слоях, гетероструктурах, слоистых системах [2]. На графике зависимости функции потерь от передачи энергии электронов должен присутствовать максимум, положение которого совпадает с энергией плазмона, а ширина — с декрементом затухания.

1. R.H. Ritchie, *Phys. Rev.*, **106**, 874 (1957).
2. Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн, *Электронные свойства двумерных систем*, Мир, Москва (1982).
3. Е.А. Андрюшин, А.П. Силин, *ФТТ*, **35**, 324 (1993).
4. Э.А. Канер, А.М. Ермолаев, *ЖЭТФ*, **92**, 2245 (1987).
5. Н.В. Глейзер, А.М. Ермолаев, Бабак Хакики, *ФНТ*, **23**, 1223 (1997).
6. S.J. Allen. D.C. Tsui . R.A. Logan. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 980 (1977).

Plasma waves in two-dimensional conductors with impurity electron states

A.M. Ermolaev, Babak Haghighi

Low of dispersion and damping decrement of two-dimensional plasma waves were calculated and electrons localization on impurity atoms was taken into account. The localization leads to decreasing of frequencies of plasma waves and threshold's damping. Explanation of plasma experiments with two-dimensional electron gas in inversion layers was offered.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 17-21

Квантово-механическое описание экзотических солитонов

А.С. Ковалёв [1], М.В. Гвоздикова [2]

[1] *Физико-технический институт низких температур, им. Б.И.Веркина НАН Украины*

Украина, 310164, Харьков, просп. Ленина, 47

[2] *Харьковский государственный университет,*

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Исследованы связанные многочастичные состояния в бозе-газе со сложным парным межчастичным взаимодействием. Показано, что комбинация притяжения и отталкивания между частицами приводит к возможности существования связанных состояний с необычными физическими свойствами. В пределе большого числа связанных частиц в хартриевском приближении эти состояния близки по структуре и свойствам к экзотическим солитонам в классических системах со слабой пространственной дисперсией.

Досліджені зв'язані багаточастинкові стани в бозе-газі зі складною парною взаємодією. Показано, що комбінація притяжіння та відштовхування між частинками призводить до можливості існування зв'язаних станів із незвичайними фізичними властивостями. У випадку великої кількості частинок у наближенні Хартрі ці стани близькі по структурі та властивостям до екзотичних солітонів у класичних системах зі слабкою просторовою дисперсією.

Причиной существования динамических солитонов является конкуренция нелинейности и пространственной дисперсии [1]. Вид закона дисперсии $\omega = \omega(k)$ влияет на свойства солитонных состояний. Их структура существенно отличается при сильной дисперсии, когда величина $D = \partial^2\omega / \partial k^2$ остается конечной в пределе $k \to 0$, и в слабодисперсных средах, где $D \to 0$ при $k \to 0$. Но оказывается, что даже в случае $D \equiv 0$ сохраняется возможность существования солитонов за счет «нелинейной дисперсии», хотя они при этом принимают «экзотический» вид. Впервые на это было указано в [2] при описании изинговского ферромагнетика (ФМ).

В случае одномерного Гайзенберговского ФМ с одноосной обменной и одноионной анизотропией энергия системы равна:

$$E = \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial \vec{m}}{\partial x}\right)^2 + \frac{\alpha_1}{2}\left(\frac{\partial m_z}{\partial x}\right)^2 - \frac{\beta}{2} m_z^2, \qquad (1)$$

где $\vec{m}$ — вектор намагниченности и $\beta > 0$ для легкоосного ФМ. Измеряя время в единицах $1/\omega_0$, где $\omega_0 = 2\beta\mu_0 M_0 / \hbar$, и вводя переменные $\psi = m_x + im_y$, и $m = m_z = \sqrt{1 - |\psi|^2}$, сводим уравнения динамики намагниченности (уравнения Ландау-Лифшица) к виду [1]:

$$i\frac{\partial \psi}{\partial t} - l^2 m \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + L^2 \psi \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} + m\psi = 0, \qquad (2)$$

где введены «магнитные длины» $l = \sqrt{\alpha / \beta}$ и $L = \sqrt{(\alpha + \alpha_1)/\beta}$.

В случае неподвижного солитона с $\psi = \sqrt{1 - m^2(x)}\exp(i\omega t)$ уравнение (2) после интегрирования представимо в форме

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 = u^2 \frac{(1-\omega) - u^2}{4(L^2 - l^2)u^2 + l^2/(1-u^2)}, \qquad (3)$$

$$u = \sqrt{(1-m)/2}$$

В пределе изинговского ФМ с $l = 0$ солитон имеет вид[2]:

$$u=\sqrt{1-\omega}\cos(x/2L), \qquad (|x|<\pi L),$$
$$u=0, \qquad (|x|>\pi L). \tag{4}$$

Так как поле отлично от нуля в конечной области, такие решения названы «компактонами». В них зависимость амплитуды от частоты такая же, как и в обычных солитонах, но область локализации не зависит от ω. Отметим, что в изинговском пределе линеаризованное по ψ уравнение (2) имеет нулевую дисперсию: $\omega(k)\equiv 1$. В магнетиках, близких к изинговским с $l<<L$, в малоамплитудном пределе уравнение (3) упрощается:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2=u^2\frac{(1-\omega)-u^2}{l^2+4L^2u^2}. \tag{5}$$

Интерес к компактонам возник после работ Розенау [3,4], предложившего новый вариант уравнения КдФ с нелинейным дисперсионным слагаемым, обладающий компактонным солитонным решением стационарного профиля. Тогда же в работах [5,6] были рассмотрены компактные солитоны огибающей для противофазных колебаний в ангармонической цепочке при учете нелинейных дисперсионных слагаемых. При этом уравнение для атомных смещений $v(x)$ имеет вид:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}+\varepsilon\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+v+v^3+\lambda v\frac{\partial^2(v^2)}{\partial x^2}=0. \tag{6}$$

При $\lambda>0$ в резонансном приближении $v\approx W(x)\sin(\omega t)$ и при пренебрежении линейной дисперсией $(\varepsilon=0)$ решение уравнения (6) имеет форму компактона, близкую к выражению (4).

В 1994 году Холм и Камасса предложили свою модификацию уравнения КдФ, которая при определенной скорости V_0 допускала локализованную волну вида $A\exp(-B|x-V_0t|)$. Этот тип экзотических солитонов назван пиконом. Аналогично находятся и солитоны огибающей пиконного типа, существующие при определенной частоте. Если в ангармонической цепочке (см.(6)) учесть слабую линейную дисперсию $(\varepsilon\neq 0)$ и изменить знак нелинейной дисперсии $(\lambda<0)$, то амплитуда волны $W(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{dW}{dx}\right)^2=W^2\frac{(\omega-1)-3W^2/8}{\varepsilon-3|\lambda|W^2/2}. \tag{7}$$

При частоте $\omega=\sqrt{1+\varepsilon/4|\lambda|}$ решение (7) имеет вид пикона:

$$W=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{3|\lambda|}}\exp\left(-\frac{|x|}{2\sqrt{\lambda}}\right). \tag{8}$$

Для решений уравнения (6) типа стоячих волн $v=W\sin(kx)\sin(\omega t)$ нелинейный закон дисперсии имеет вид $\omega^2=1-\varepsilon k^2+9W^2/16+3|\lambda|k^2W^2/2$, и при амплитуде $W=\sqrt{2\varepsilon/3|\lambda|}$, совпадающей с амплитудой пикона (8), дисперсия D обращается в ноль.

Уравнения (5) и (7) характерны для задач, в которых возникают солитоны, близкие к компактонам и пиконам. Из-за необычного характера распределения в них поля, интересно рассмотреть квантовые системы, допускающие существование состояний с подобными свойствами. Классическим нелинейным уравнениям можно сопоставить определенные квантовые системы взаимодействующих частиц. Так, солитоны слабонелинейных систем описываются нелинейным уравнением Шредингера (НУШ) [1]:

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\psi-g|\psi|^2\psi=0, \tag{9}$$

солитонное решение которого имеет стандартный вид:

$$\psi=\sqrt{\frac{2}{g}}\varepsilon\,\mathrm{sech}(\varepsilon x)\exp(-i\omega t), \quad \varepsilon=\sqrt{1-\omega}. \tag{10}$$

Свойства этих солитонов во многом аналогичны свойствам связанных многобозонных стационарных состояний в квантовом одномерном бозе-газе с δ-образным притяжением между частицами [1]. Волновая функция таких состояний $\Phi(x_1,x_2,\ldots,x_N)$ удовлетворяет уравнению Шредингера ($\hbar=1$, $m=1/2$):

$$-\sum_i\frac{d^2\Phi}{dx_i^2}+N\Phi+\sum_{i<j}U_{ij}\Phi=$$
$$=E\Phi, U_{ij}=-g\delta(x_i-x_j). \tag{11}$$

Квантовое уравнение Шредингера с δ-образным взаимодействием полностью интегрируется методом анзаца Бете [11]. Спектр энергий связанного многобозонного состояния имеет вид: $E=N-\frac{g^2N(N^2-1)}{48}$ и совпадает с результатом квазиклассического квантования солитонного решения (9) при учете связи $\varepsilon(N)=gN/4$, а распределение плотности бозонов совпадает с профилем $|\psi|^2$ для солитона (9) в пределе $N>>1$.

Однако, описание солитонной динамики в рамках НУШ оправдано лишь в малоамплитудном пределе, а ограничение роста амплитуды при больших N учитывают, вводя в него слагаемые с более высокой нелинейностью. При этом НУШ модернизируется [1,8,9]:

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\psi-g|\psi|^2\psi+\delta|\psi|^4\psi=0. \tag{12}$$

Солитон этого уравнения имеет «плато» и соответствует «капле» конденсированного состояния. Квазиклассическим аналогом «НУШ с насыщением» (12) является 1D бозе-газ с парным и трехчастичным

δ - образным взаимодействием [8], в котором параметр 2δ характеризует трехчастичное взаимодействие.

Из солитонного решения (10) видно, что амплитуда солитона $|\psi|$ и пространственная производная $\partial/\partial x$ имеют один порядок малости: $|\psi|,\ \partial/\partial x \propto \varepsilon$. Поэтому в уравнении (12) наряду со слагаемым $\propto \psi^5$ необходимо учитывать кубические слагаемые с двумя пространственными производными. Так, уравнение Ландау-Лифшица (2), с точностью до ε^5 имеет вид:

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} - l^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \psi - \frac{1}{2}|\psi|^2\psi = \\ = \frac{1}{8}|\psi|^4\psi - \frac{l^2}{2}|\psi|^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{L^2}{2}\psi\frac{\partial^2(|\psi|^2)}{\partial x^2}. \tag{13}$$

Так как в основном приближении $\psi \propto \varepsilon$, $\partial/\partial x \propto \varepsilon/l$, то для ФМ, близких к изинговским, с $l << L$ из слагаемых в правой части (13) необходимо оставить лишь последнее:

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} - l^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \psi - \frac{1}{2}|\psi|^2\psi - \\ - \frac{L^2}{2}\psi\frac{\partial^2(|\psi|^2)}{\partial x^2} = 0. \tag{14}$$

Уравнение (14) содержит лишь кубические нелинейные слагаемые, и ему должна соответствовать квантовая система с парным, но более сложным, чем в (11) взаимодействием частиц.

Учтем в потенциале U_{ij} притяжение и отталкивание на разных расстояниях. Для существования связанных солитонных состояний суммарный потенциал должен иметь характер притяжения. Будем моделировать потенциал системой δ - функций. Возможны два варианта выбора подобного потенциала:

$$U_{ij} = 2V\delta(x_i - x_j) - \\ - 2U[\delta(x_i - x_j + a) + \delta(x_i - x_j - a)], \tag{15}$$

где в первом случае (А) $V > 0,\ U > 0,\ V - 2U = -W > 0$, а во втором (В) $V < 0,\ U < 0,\ V - 2U = -W > 0$. Уравнение (11) с потенциалом (15) интегрируется методом анзаца Бете, но мы упростим задачу, заменив потенциал (15) точечным потенциалом

$$U_{ij} = -2W\delta(x_i - x_j) - 2Ua^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\delta(x_i - x_j). \tag{16}$$

и воспользовавшись приближением Хартри.

Зависящее от времени приближение Хартри (TDHA), приводит к уравнению типа (14) для хартриевской функции. Но для стационарных солитонных состояний можно пользоваться обычным приближением, в котором функция $\Phi(x_1, x_2, ..., x_N)$ в (11) представляется в виде: $\Phi = \prod \varphi(x_i)$, где $\varphi(x)$ — одночастичная хартриевская функция ($\int|\varphi|^2 dx = 1$). Обычным образом (см.[1]) получим уравнение для $\varphi(x)$ в случае потенциала (16):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \varepsilon\varphi + 2(N-1)W\varphi^3 + \\ + 2(N-1)Ua^2\varphi\frac{d^2(\varphi^2)}{dx^2} = 0, \tag{17}$$

где хартриевская энергия ε и полная энергия E равны соответственно

$$\varepsilon = \int dx\left(-\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + 2(N-1)W\varphi^4 - 2(N-1)Ua^2\varphi^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2\right), \tag{18}$$

$$E = N + N\int dx\left(\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - (N-1)W\varphi^4 + (N-1)Ua^2\varphi^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2\right). \tag{19}$$

Уравнение (17) имеет структуру уравнения (14) для изинговского ФМ.

Подстановка его решения в условие нормировки определяет зависимость $\varepsilon = \varepsilon(N)$. После этого находится зависимость $E(N)$.

Использование дифференциальных уравнений предполагает малость производных d/dx. При этом последнее слагаемое в (17) имеет смысл оставлять лишь при $Ua^2/W >> 1$. Если исходить из потенциальной энергии (15), то переход к упрощенному потенциалу (16) возможен при выполнении условия $WUa^2 << 1$. Выполнение обоих неравенств требует малости суммарного потенциала $W << 1$.

После интегрирования (17) сводится к виду (учтем, что $N >> 1$):

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \varphi^2\frac{\varepsilon - NW\varphi^2}{1 + 4NUa^2\varphi^2}. \tag{20}$$

В случае (А) уравнение (20) имеет вид уравнения (5), допускающего в предельном случае компактонные решения. В случае (В), (с $U < 0$), уравнение (20)

совпадает с уравнением (7), имеющем пиконное решение.

В случае (А) с $U>0$ решение уравнения (20) имеет вид:

$$\frac{1}{\sqrt{A}}\ln\frac{\sqrt{A}-f}{\sqrt{A}+f}-\arcsin\frac{f^2-1}{f^2+1}=2x\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{A}}, \quad (21)$$

где

$$A=4Ua^2\varepsilon/W,$$

$$f=\sqrt{4Ua^2/W}\sqrt{(\varepsilon-WN\varphi^2)/(1+4Ua^2N\varphi^2)}.$$

В случае (В) с $U<0$ решение также записывается в неявном виде:

$$\frac{1}{\sqrt{B}}\ln\frac{F-\sqrt{B}}{F+\sqrt{B}}-$$

$$-2\ln((1-F)\sqrt{1-4|U|Na^2\varphi^2})=\sqrt{\frac{W}{4|U|a^2}}x, \quad (22)$$

где

$$B=4|U|a^2\varepsilon/W,$$

$$F=\sqrt{4|U|a^2/W}\sqrt{(\varepsilon-WN\varphi^2)/(1+4|U|a^2N\varphi^2)}.$$

Решения (21,22) содержат подлежащую определению зависимость $\varepsilon=\varepsilon(N)$. Она находится из условия нормировки и уравнения (20).

Если ввести характерную энергию $\varepsilon_*=W/4Ua^2$ и число частиц $N_*=1/\sqrt{4WUa^2}$, то зависимость $N=N(\varepsilon)$ в случае (А) следующая:

$$\frac{N}{N_*}=\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}}+\left(1+\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}\right)\arcsin\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+\varepsilon_*}}, \quad (23)$$

т.е. при малых $N(N<<N_*)$ имеем $\varepsilon\approx(NW/2)^2$, а при $N>>N_*$ эта зависимость линейна $\varepsilon\approx(NW/2\pi)\sqrt{4W/Ua^2}$.

В случае (В) зависимость $N=N(\varepsilon)$ изменяется:

$$\frac{N}{N_*}=\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}}+\left(1-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}\right)\ln\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_*}+\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon_*}-\sqrt{\varepsilon}}\right)^{1/2}, \quad (24)$$

где в определении ε_*, N_* заменено $U\to|U|$. При малых N функция $\varepsilon=\varepsilon(N)$ совпадает с таковой для (А). Но в случае (В) N ограничено сверху значением N_*, при котором ε принимает максимальное значение $\varepsilon=\varepsilon_*$.

При $N<<N_*$ решения для случаев (А) и (В) имеют вид:

$$\varphi=\frac{\sqrt{NW}}{2}\operatorname{sech}\left(\frac{NW}{2}x\right). \quad (25)$$

Из обсуждавшихся неравенств следует, что $N_*>>1$. Поэтому решение (25) существует и при больших значениях N: $1<<N<<N_*$.

В случае (А) при $N>>N_*$ амплитуда солитона стремится к пределу $(W/\pi^2Ua^2)^{1/4}$ и он локализуется области $2\Delta=2/\sqrt{\varepsilon_*}$. При $N\to\infty$

$$\varphi=\sqrt{2/\pi\Delta}\cos(x/\Delta), \quad |x|>\pi\Delta/2,$$
$$\varphi=0, \quad |x|<\pi\Delta/2, \quad (26)$$

и солитон имеет компактонный вид (см.(4)). Хотя плотность бозонов в солитоне $\rho=N\varphi^2\to\infty$ с ростом N, его размер остается конечным.

Подставляя решение (26) в выражение для энергии (19), видим, что для него зависимость $E=E(N)$ также необычна:

$$E=N(1+\varepsilon_*)-N^2\frac{11\varepsilon_*}{12\pi N_*}. \quad (27)$$

То есть, в компактоне нелинейная по N добавка к энергии пропорциональна N^2, а не N^3, как в обычных солитонах. Зависимость $E=N\omega_c-\gamma N^2$ характерна для ангармонического осциллятора, т.е. компактон в результате своей необычной локализации обладает некоторыми его чертами. Для магнитного компактона (4) в изинговском ФМ, подставляя решение (4) при $\alpha=0$ в выражение для энергии (1) и числа спиновых отклонений $N=\int(1-m)dx=2\int u^2dx$, находим

$$E=N-N^2/8\pi L. \quad (28)$$

В пределе $N\to N_*$ в случае (В) уравнение (20) имеет вид:

$$(\sqrt{\varepsilon_*}-\varphi^2)\left(\Delta^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2-\varphi^2\right)=0, \quad (29)$$

и его солитонное решение принимает форму пикона:

$$\varphi=(1/\sqrt{\Delta})\exp(-|x|/\Delta), \quad (30)$$

где $\Delta=1/\sqrt{\varepsilon_*}$. Формально решение (30) имеет скачок производной в точке $x=0$. Но амплитуда в этой точке не произвольна, а совпадает с однородным решением $\varphi^2=\sqrt{\varepsilon_*}$ уравнения (29). Подставляя решение (30) в (19), находим связь энергии с числом бозонов в солитоне $E=N_*(1+3\varepsilon_*/8)$. Видно, что энергия пикона больше энергии N_* свободных частиц, и эти состояния, возможно, неустойчивы.

1. А.М. Косевич, А.С. Ковалев, *Введение в нелинейную физическую механику*, Наукова думка, Киев (1989).
2. A.M. Kosevich, B.A. Ivanov, A.S. Kovalev, *Phys. Rep.*, **194**, 117 (1990).

3. P. Rosenau, J. Hyman, *Phys. Rev. lett.*, **70**, 564 (1993).
4. P. Rosenau, *Phys. Rev. lett.*, **73**, (1994)
5. Yu.A. Kosevich , *Phys. lett.*, **A176**, 257 (1993).
6. Yu.A. Kosevich , *Phys. Rev.*, **B47**, 3138 (1993).
7. L.D. Faddeev, V.E. Korepin, *Phys. Rep.*, **42C**, 1 (1978).
8. Е.К. Склянин, Л.Д. Фаддеев, *ДАН СССР*, **243**, 1430 (1978).
9. Е.К. Склянин, Л.А. Тахтаджан, Л.Д. Фаддеев, *ТМФ*, **40**, 2 (1979).
10. В.Е. Захаров, Л.А. Тахтаджан *ТМФ*, **381**, 26 (1979).
11. G.R.W. Quispel, H.R. Capel *Physica. A.*, **117**, 1 (1983).
12. H.B. Thacker, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 253 (1981)
13. E.H. Lieb, W. Liniger, *Phys. Rev.*, **130**, 1605 (1963).
14. J.B. Mc Guire, *J. Math. Phys.*, **5**, 622 (1964).
15. А.С. Ковалев, А.М. Косевич, *ФНТ*, **2**, 913 (1976).

EXOTIC SOLITONS QUANTUM-MECHANICAL DESCRIPTION

A.S. Kovalev, M.V. Gvozdikova

The bound many-particle states of the Bose-gas with the complicate particle-particle pair interaction are studied. It is shown, that combination of attraction and repulsion between particles leads to the opportunity of existence of bound states with nontrivial physical properties. Within the Hartree approximation in the limit of a big number of bounded particles the structure and properties of these states are similar to those for exotic solitons known in classical systems with weak spatial dispersion.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 22-24

Пиннинг в сверхпроводящих структурах с туннельными магнитными барьерами

С.В. Куплевахский*, А.В. Надуев*, И.И. Фалько**

*Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

**Харьковский государственный политехнический университет

Рассмотрена задача о пиннинге вихрей Абрикосова в сверхпроводящих структурах с туннельными магнитными барьерами. Показано, что наличие магнитных атомов в барьере способствует пиннингу вследствие уменьшения отрицательного вклада джозефсоновского тока в силу пиннинга и появления нового положительного вклада вследствие локального подавления параметра порядка.

Розглянуто задачу про піннінг вихорів Абрикосова у надпровідних структурах з тунельними магнітними бар'єрами. Показано, що присутність магнітних атомів поліпшує піннінг внаслідок зменшення негативного внеску джозефсонівського струму до сили піннінгу та наявності нового позитивного внеску внаслідок локального зниження параметра порядку.

Проблеме пиннинга вихрей в сверхпроводящих структурах различного рода (внутренний пиннинг в ВТСП [1], на плоскостях двойникования [2], в джозефсоновских системах [3]) уделяется большое внимание в настоящее время.

В данной работе мы рассматривали пиннинг вихря Абрикосова в системе, состоящей из двух полубесконечных сверхпроводников, разделенных туннельным магнитным барьером (его плоскость совпадает с плоскостью yz). Барьер предполагается достаточно тонким, чтобы можно было пренебречь ядром вихря.

Рассмариваемая система описывается гамильтонианом

$$H = H_0 + H_b, \tag{1}$$

где

$$H_0 = \int d^3\vec{r}\psi^+_\alpha(\vec{r})\left\{-\frac{1}{2m}\left(\vec{\nabla} - \frac{ie}{c}\vec{A}\right)^2 - \mu\right\}\psi_\alpha(\vec{r}) - \frac{g}{2}\int d^3\vec{r}\psi^+_\alpha(\vec{r})\psi^+_{-\alpha}(\vec{r})\psi_{-\alpha}(\vec{r})\psi_\alpha(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}\frac{\left[\vec{\nabla}\times\vec{A}\right]^2}{8\pi}, \tag{2}$$

$$H_b = \int d^3\vec{r}\psi^+_\alpha(\vec{r})\left\{\left[V\delta_{\alpha\beta} + J\sum_j\left(\vec{S}_j\sigma_{\alpha\beta}\right)\delta\left(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j\right)\right]\delta(x)\right\}\psi_\beta(\vec{r}), \tag{3}$$

где использованы стандартные обозначения [4].

Для данной модели, описываемой уравнениями (1)-(3) джозефсоновский ток при $\vec{A} = 0$ был определен ранее [4-6]

$$j^c = \frac{e\pi N(0)v_0\Delta_\infty}{2}\int_0^1 dt\, t\left[T(t) - 2T_S(t)\right]\mathrm{th}\left(\frac{\Delta_\infty}{2T}\right)\Theta\left(T(1) - 2T_S(1)\right), \tag{4}$$

где $T(t)$ и $T_S(t)$ — вероятности туннелирования полная и с переворотом спина, соответственно.

Будем рассматривать случай температур вблизи критической. В пределе $\kappa >> 1$ уравнения Гинзбурга-Ландау имеют вид

$$-\xi^2\left(\vec{\nabla}-\frac{2\pi i}{\phi_0}\vec{A}\right)f-f+f|f|^2=0, \tag{5}$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{A}=\frac{|f|^2}{\lambda^2}\left(\frac{\phi_0}{2\pi}\nabla\theta-\vec{A}\right), \tag{6}$$

где $f\equiv\frac{\Delta_{GL}}{\Delta_\infty}$, $\left(f=|f|\exp(i\theta)\right)$. Фаза θ имеет сингулярность на линии $\vec{r}_0(x_0>0,0,z)$ (ядро вихря).

Уравнения (5),(6) дополняются граничными условиями, которые определяются как решение линеаризованного интегрального уравнения [6] для $\Delta(\vec{r})\equiv g\,\psi_\uparrow(\vec{r})\psi_\downarrow(\vec{r})$ на расстояниях от барьера меньших ξ_0 (при $\vec{A}=0$). Решая эту систему, получим

$$f(x)=\mathrm{th}\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}+C\right), \tag{7}$$

где $C=\frac{1}{2}\mathrm{Arcsh}\left(\frac{\sqrt{2}b}{\xi}\right)$. Экстраполяционная длина [7], b дается выражениями

$$b=\frac{7\zeta(3)\xi_0}{3\pi^2}\left[\int_0^1 dt\,t\,T_S(t)\right]^{-1},\quad \left(2T_S(1)\le T(1),\ T_S(1)<<1\right),$$

$$b=\frac{14\zeta(3)\xi_0}{3\pi^2}\left[\int_0^1 dt\,t\left[T(t)+2T_S(t)\right]\right]^{-1},\quad \left(2T_S(1)>T(1),\ T_S(1)<<1\right). \tag{8}$$

При $T(1)<<1$ сила взаимодействия между вихрем и барьером может быть представлена в виде $F=F_0+F_1+F_2$, где F_0 — сила изображения [8], F_1 — компонента, обусловленная джозефсоновскими токами [3], и F_2 — вклад пространственных вариаций $|f|$. При $x_0<<\lambda$ $F_0\approx x_0^{-1}, F_1\approx -j^c F_0$. Для того, чтобы определить F_2 найдем из уравнений (5)-(8) поправку к энергии вихря [7], возникающую вследствие локального подавления параметра порядка (на единицу длины).

$$\varepsilon_2(x_0)=-\frac{2\sqrt{2}}{16\pi^3}\frac{\phi_0^2}{\lambda^2\kappa}(1-\mathrm{th}\,C)\int_0^1\frac{dy\,K_1\left(\sqrt{\left(\frac{x_0}{\lambda}\right)^2+y^2}\right)}{\left(\frac{x_0}{\lambda}\right)^2+y^2}, \tag{9}$$

где $K_1(u)$ функция Бесселя первого порядка. Дифференцируя (9) по x_0 получим

$$F_2(x_0)=-\frac{\phi_0^2\xi}{16\pi^3\lambda^2}(1-\mathrm{th}\,C)\frac{1}{x_0^2},\quad \xi_0\le x_0<<\lambda. \tag{10}$$

В результате получаем оценку силы пиннинга

$$F\approx-\frac{\phi_0^2}{\lambda^2\xi}+\Theta\left(T(1)-2T_S(1)\right)\int_0^1 dt\,t\left[T(t)-T_S(t)\right]\frac{\phi_0^2}{\lambda^2\xi}-(1-\mathrm{th}\,C)\frac{\phi_0^2}{\lambda^2\xi}. \tag{11}$$

Как известно, магнитные атомы, локализованные в туннельном барьере приводят к разрушению куперовских пар в процессе туннелирования с переворотом спина. Из полученных формул мы наблюдаем понижение критического тока Джозефсона и подавление параметра порядка вблизи барьера. Таким образом, присутствие магнитных атомов способствует пиннингу двумя способами [9]. Во-первых, уменьшается негативное влияние джозефсоновского тока. Во-вторых, новый положительный вклад в силу пиннинга дает эффект подавления параметра порядка вблизи барьера.

1. M. Tachiki, S. Takahashi, *Solid State Communs.*, **70**, 291 (1989).
2. G. Blatter, J. Rhyner, V.M. Vinokur, *Phys. Rev.*, **B43**, 7826 (1991).
3. A. Gurevich, *Phys. Rev.*, **B43**, 3187 (1992).
4. S.V. Kuplevakhsky, I.I. Fal'ko, *Journal of Magn. and Magn. Materials*, **148**, 218 (1995).
5. С.В. Куплевахский, И.И. Фалько, *ФНТ*, **10**, 691 (1984).
6. С.В. Куплевахский, И.И. Фалько, *Теор. и мат. физика*, **67**, 252 (1986).
7. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, Москва (1969).
8. C.P. Bean, J.D. Livingston, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 14 (1964).
9. S.V. Kuplevakhsky, I.I. Fal'ko, in *Critical State in Superconductors* (ed. by K.Tachikawa, K.Kitazawa, H.Maeda, T.Matsushita) 1995, p.173

Vortex pinning in superconducting structures with tunnel magnetic barriers.

S.V.Kuplevakhsky, A.V.Naduev, I.I.Fal'ko

The problem of the Abrikosov vortex pinning in superconducting structures with tunnel magnetic barriers is considered. It is shown that the presence of magnetic atoms in a barrier facilitates pinning in two different ways: the negative influence of the Josephson currents is diminished and a completely new positive contribution arises owing to the local depression of Δ.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 25-28

Движение вихрей вдоль плоскостей двойников в монокристаллах YBaCuO при больших плотностях транспортного тока

А.В. Бондаренко

Харьковский государственный университет.

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Экспериментально исследовано направленное движение магнитного потока вдоль плоскостей границ двойников (ГД) при больших плотностях транспортного тока в параллельном и наклонном относительно оси **c** кристалла магнитном поле. Показано, что при малых плотностях тока в параллельном поле осуществляется направленное движение магнитного потока в ab -плоскости вдоль плоскостей ГД. При больших плотностях тока становится существенным вклад крипа магнитного потока в направлении перпендикулярном плоскости двойников. В наклонном магнитном поле дополнительно реализуется направленное движение магнитного потока вдоль ГД в направлении оси **c** кристалла.

Експериментально досліджено спрямований рух магнітного потоку вздовж меж двійників (МД) при великих гущинах транспортного струму у паралельному та похилому відносно осі **c** кристала магнитному полі. Доведено, що при малій гущині транспортного струму здійснюється спрямований рух магнитного потока в ab - площині вздовж площин МД. При великій гущині транспортного струма стає істотним вклад крипа магнитного потока у напрямку перпендикулярному площині двійників. У похилому полі додатково здійснюється спрямований рух магнітного потока вздовж МД у напрямку осі **c** кристала.

УДК 538.22

Границы двойников (ГД) в монокристаллах YBaCuO существенно влияют на динамические свойства вихревой системы. Это влияние вблизи температуры плавления вихревой решетки T_M проявляется в виде минимума продольного электросопротивления ρ_{xx} [1] и, при определенных условиях эксперимента, большого поперечного электросопроивления ρ_{xy} [2] при ориентации вектора магнитного поля **H** параллельной плоскости ГД. Оба явления обусловлены повышенным пиннингом вихрей на границах двойников, который приводит к преимущественному движению магнитного потока вдоль плоскостей двойникования [3] и к подавлению термоактивируемого крипа.

Необходимо отметить, что предшествующие исследования [1,2] проводились при малых плотностях транспортного тока, $J < 100$А/см^2, то есть в линейном режиме. Целью настоящей работы является исследование продольного и поперечного электросопротивления при больших плотностях транспортного тока при ориентации вектора **H** в окрестности оси **c** кристалла. Измерения проводили на образце, схематическое изображение которого показано на рис.1а. Видно, что границы двойников в измеряемой части образца ориентированы только в одном направлении, а вектор тока ориентирован под углом $\theta = 20°$ по отношению к плоскости ГД в мостике М1 и параллелен плоскости ГД в мостике М2. Таким образом, при ориентации поля параллельной оси **c** (перпендикулярной плоскости рисунка) сила Лоренца $\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$, действующая на вихревые нити, ориентирована под углом 20° и перпендикулярно к плоскости ГД в мостиках М1 и М2, соответственно. Четыре пары потенциальных контактов позволяют измерять ρ_{xx} и ρ_{xy} каждого из мостиков, а большая площадь токовых контактов, около 3мм^2, позволяла проводить измерения при плотностях тока до 10^4 А/см^2 без перегрева токовых контактов.

На рис.2 показаны переходы в сверхпроводящее состояние мостика М1 в нулевом магнитном поле и в магнитном поле H = 15 кЭ при ориентации **H**||c и в наклонном магнитном поле. Видно, что критическая температура T_c = 93.1 К при ширине перехода в нулевом поле $\Delta T_c \approx 0{,}4$К, а удельное электросопротивление в нормальном состоянии составляет около 50 мкОм·см. Эти характеристики свидетельствуют о хорошем качестве монокристалла.

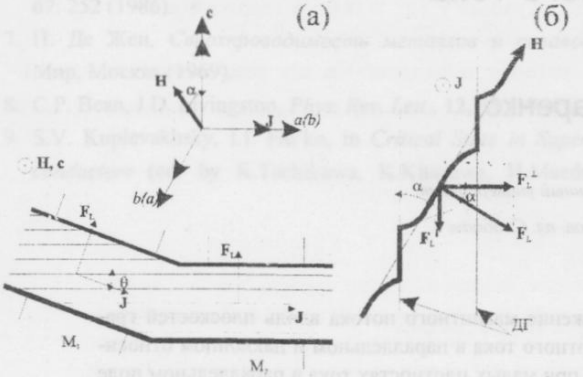


Рис.1. (а) Схематичное изображение мостиков и геометрии эксперимента.
(б) Структура вихревой нити и составляющие силы Лоренца, действующей на вихревую нить в наклонном магнитном поле.

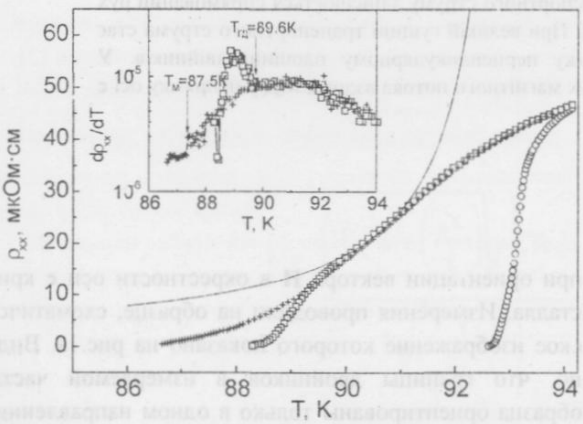


Рис 2. Переходы в сверхпроводящее состояние мостика М1 в нулевом магнитном поле (o) и в магнитном поле 15 кЭ при α = 0 (□) и α=20° (+). Сплошная кривая показывает температурную зависимость сопротивления вязкому течению магнитного потока в модели Бардина-Стефена. На вставке показаны температурные зависимости производных $d\rho/dT$.

В магнитном поле переходы существенно уширяются, а температурная зависимость электросопротивления в линейном режиме удовлетворительно описывается соотношением Бардина-Стефена для сопротивления вязкого течения потока, что свидетельствует о незапиннингованном состоянии вихревой жидкости. При ориентации поля **H**||c при температуре $T_{ГД} \cong 89.6$ К на зависимости $\rho(T)$ наблюдается загиб вниз, свидетельствующий о начале перехода вихревой системы в запиннингованное состояние. Температуру $T_{ГД}$ связывают с началом пиннинга на границах двойников [1]. Плавление вихревой решетки проявляется в виде дополнительного излома на зависимости $\rho(T)$ в наклонном магнитном поле. Этот излом, как видно из вставки на рис.3, отчетливо проявляется на температурной зависимости производной $\frac{d\rho(T)}{dT}$ при $T_M \cong 87{,}5$ К. Таким образом, в интервале температур 87,5 К < T < 89,6 К вихревая система находится в жидком состоянии. Поскольку линейное сопротивление в этом интервале температур, как видно из рис.2, меньше сопротивления вязкому течению потока, можно сделать вывод, что вихревая жидкость находится в частично запиннингованном состоянии.

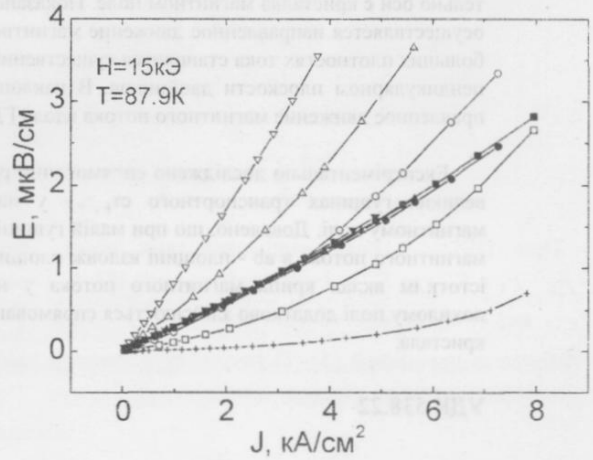


Рис.3. Продольные (полые символы) и поперечные (заштрихованные символы) вольт-амперные характеристики мостика М1, измеренные при углах α, град.: 0 (□,■); 0,5 (o,•); 1 (Δ,Δ); 2 (∇,∇). Нижняя кривая (+) - вольт-амперная характеристика мостика М2, измеренная при α = 0°.

На рис.3 показаны продольные $E_{xx}(J)$ и поперечные $E_{xy}(J)$ вольт-амперные характеристики, измеренные на мостике М¹ в магнитном поле H = 15 кЭ при температуре T = 87,9 К и при разных углах разориентации α между вектором **H** и плоскостью ГД, а также $E_{xx}(J)$, измеренная на мостике М2 при α = 0. Видно, что при α = 0 продольная напряженность электрического поля на мостике М1 существенно превышает E_{xx} на мостике М2 при одинаковых плотностях транспортного тока. Также видно, что E_{xx} на мостике М2 быстро возрастает с увеличением угла α, а E_{xy} не зависит от угла α. Отмеченным закономерностям

соответствуют токовые зависимости дифференциального сопротивления $\rho_d \equiv dE/dJ$, представленные на рис.4, которые характеризуют переход из запиннингованного состояния в незапиннингованное при увеличении плотности транспортного тока.

На рис.5 представлены токовые зависимости отношения E_{xy}/E_{xx}, полученные при разных углах α для мостика М1, которые характеризуют соотношение между продольной и поперечной скоростями движения магнитного потока. Видно, что это отношение не зависит от тока при $J < 1$ кА/см^2, а затем уменьшается с ростом плотности транспортного тока. Также видно, что величина отношения E_{xy}/E_{xx} быстро уменьшается с увеличением угла α.

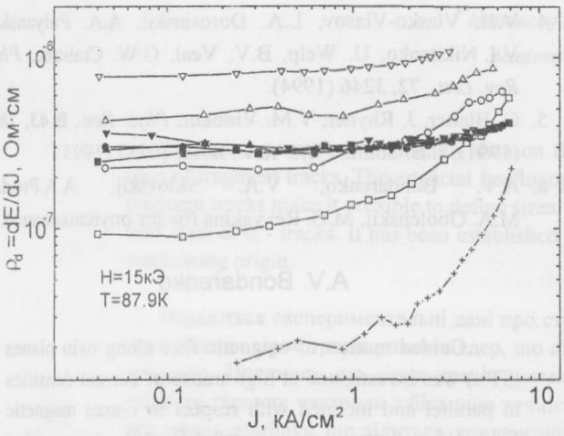


Рис.4. Токовые зависимости дифференциального сопротивления $\rho_d \equiv dE/dJ$ мостика М1, измеренные при углах α, град.: 0 (,■); 0,5 (o,•); 1 (Δ,Δ); 2 (∇,∇). Нижняя кривая (+) — ρ_d для мостика М2, измеренная при $\alpha = 0^o$.

Сравнение токовых зависимостей E_{xx} и ρ_{xx}, полученных для мостиков М1 и М2 при $\alpha = 0$, показывает, что при относительно малых плотностях тока, $J < 1$ кА/см^2, поперечная скорость движения вихрей в мостике М2 почти на порядок величины больше, чем в мостике М1. Такая ситуация возможна, если предположить, что в этом диапазоне транспортных токов движение вихрей под действием силы Лоренца реализуется преимущественно вдоль плоскостей двойников, которые являются эффективными центрами пиннинга при поперечном (относительно плоскости ГД) движении вихрей [4]. Действительно, в этом случае соотношение между поперечным и продольным напряжениями мостика М1 определяется котангенсом угла рассогласования между вектором **J** и плоскостями ГД, а именно, $E_{xy}/E_{xx} = \mathrm{ctg}\theta$. Как видно из верхней кривой на рис.5, полученная при малых плотностях тока, $J < 1$ кА/см^2, величина отношения $E_{xy}/E_{xx} = 3$ хорошо согласуется со значением котангенса для мостика М1: $\mathrm{ctg}20^o \cong 2{,}8$. С увеличением плотности транспортного тока, $J > 1$ кА/см^2, величина отношения E_{xy}/E_{xx} уменьшается. Это значит, что поперечная скорость движения вихрей возрастает с увеличением J быстрее, чем продольная. Такое поведение кореллирует с быстрым ростом дифференциального продольного сопротивления мостика М2 при токах $J > 1$ кА/см^2,(нижняя кривая на рис.4), свидетельствующего о начале интенсивного крипа вихрей от плоскостей ГД. Таким образом, уменьшение отношения E_{xy}/E_{xx} при увеличении плотности тока обусловлено началом интенсивного крипа вихрей, локализованных на ГД, от плоскостей двойников.

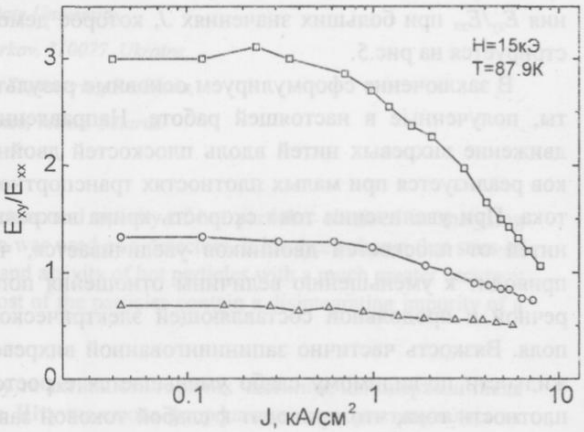


Рис.5. Токовые зависимости отношений E_{xy}/E_{xx} мостика М1 для α, град.: 0 (□); 0,5 (o); 1 (Δ).

Как видно из рис.3 и рис.4, при отклонении вектора **H** от плоскости ГД продольные напряжение и дифференциальное сопротивление мостика М1 быстро растут с увеличением угла α, в то время как значения E_{xy} и ρ_{xy} остаются неизменными. Такое поведение можно объяснить, если учесть, что при малых углах α вихревые нити деформируются в окрестности плоскостей ГД [5], как это показано на рис.1б: в наклонном магнитном поле часть вихревой нити оказывается захваченной плоскостью ГД, а между двойниками вихревая нить ориентирована вдоль направления магнитного поля. Поскольку при малых значениях J вихревые сегменты, захваченные плоскостями ГД, запиннингованы, то движение вихревых нитей вдоль составляющей силы Лоренца $\mathbf{F}_L^{\perp}$ подавлено, и реализуется движение вдоль составляющей $\mathbf{F}_L^{\parallel}$. В этом случае эффективная скорость в направлении перпендикулярном плоскости ГД пропорциональна $\sin\alpha$, то есть поперечная скорость вихрей и, соответственно, продольная составляющая вектора электрического поля линейно возрастают с увеличением угла в области малых значений α [6]. Продольная же скорость движения вихрей в ab-плоскости, и соответствующая ей поперечная компонента вектора электрического

поля, при реализации зигзагообразной структуры вихревой нити в наклонном магнитном поле остается неизменной. По мере увеличения плотности транспортного тока скорость поперечного (относительно плоскостей ГД) крипа вихревых сегментов, захваченных плоскостями ГД, растет и, соответственно, увеличиваются E_{xy} и ρ_{xy}. Относительно медленный рост E_{xy} и ρ_{xy} при увеличении плотности тока, вероятно, связан со слабым уменьшением вязкости частично запиннингованной жидкой вихревой фазы с ростом J. Быстрое увеличение поперечной и слабый рост продольной составляющих скорости движения вихрей при росте транспортного тока приводит к уменьшению отношения E_{xy}/E_{xx} при больших значениях J, которое демонстрируется на рис.5.

В заключение сформулируем основные результаты, полученные в настоящей работе. Направленное движение вихревых нитей вдоль плоскостей двойников реализуется при малых плотностях транспортного тока. При увеличении тока скорость крипа вихревых нитей от плоскостей двойников увеличивается, что приводит к уменьшению величины отношения поперечной и продольной составляющей электрического поля. Вязкость частично запиннингованной вихревой жидкости по-видимому слабо уменьшается с ростом плотности тока, что приводит к слабой токовой зависимости E_{xy} и ρ_{xy}. В наклонных магнитных полях дополнительный вклад в продольную составляющую электрического поля вносит скольжение вихревых нитей вдоль границ двойников в направлении оси **c** кристалла, которое приводит к резкому уменьшению отношения поперечной и продольной составляющей электрического поля.

Автор искренне благодарен М.Г. Ревякиной и А.А. Продану за помощь, оказанную при проведении измерений, а также В.А. Шкловскому за дискуссию, стимулировавшую проведенные исследования, и обсуждение экспериментальных данных.

1. S. Flesher, W.K. Kwok, U. Welp, V.M. Vinokur, M.K. Smith, J. Downey, G.W. Crabtree, *Phys. Rev.*, **B 47**, 14448 (1993).
2. V.N. Morgoon, V.A. Shklovskij, V. Bindilatti, A.V. Bondarenko, R.F. Jardim, C.C. Becerra, A.F. Sartory, *Chech. J. of Physics*, **47**, 1751 (1996).
3. A.I. Belyaeva, S.V. Vojtsenya, V.P. Yurijev, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, *Solid State Commun.*, **85**, 427 (1993).
4. V.K. Vlasko-Vlasov, L.A. Dorosinskii, A.A. Polyanskii, V.I. Nikitenko, U. Welp, B.V. Veal, G.W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3246 (1994).
5. G. Blatter, J. Rhyner, V.M. Vinokur, *Phys. Rev.*, **B 43**, 7826 (1991); E.B. Sonin, *Phys. Rev.*, **B 48**, 10287 (1993).
6. A.V. Bondarenko, V.A. Sklovskij, A.A.Prodan, M.A. Obolenskii, M.G. Revyakina (будет опубликовано).

A.V. Bondarenko

Guided motion of magnetic flux along twin planes (TP's) was investigated at high transport current densities in parallel and inclined with respect to c-axes magnetic fields. It is shown that in parallel field in-plane guided motion along TP's is realized at small current densities. At high currents vortex creep off TP's becomes significant. In inclined fields additional out-of-plane guided motion along TP's occurs.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 29-32

Investigation of radioactivity and size distribution of hot particles by means of solid track detectors

I.V. Vorobyova*, I.V. Zhuk**, O.I. Yaroshevich**

*Kharkov State University,
Svobody. Sq. 4, Kharkov, 310077, Ukraine.
**Institute of Powder Engineering Problems,
Academy of Science, Minsk, Belarus

The paper presents experimental data on the structure and activity of hot particles obtained in analysing stars of fragment tracks. The artificial ftorflogopit mica was used as a detectors. It has been shown that stars of fragment tracks make it possible to define sizes, forms and activity of hot particles with a much greater accuracy than stars of α - tracks. It has been established that most of the particles contain a disintegrating impurity of a condensing origin.

Надаються експериментальні дані про структуру та активність горячих частинок, що одержані після дослідження зірок треків уламків ядер, що діляться. Штучна слюда фторфлогопіт використовувалась як детектор. Показано, що зірки треків уламків ядер дозволяють встановлювати розмір, форму та активність гарячих частинок з більшою точністю, ніж зірки α - треків. Встановлено, що більшість частинок мають домішку, що ділиться, конденсаційного походження.

УДК.538.95-405:539.12.04

Application of solid track detectors for registration of hot particles and analysis of their activity has a number of advantages over integral methods. The main of them are: a high sensitivity and possibilities to characterize every individual hot particle. However, in most papers α - detectors were used [1,2]. In spite of the fact that these detectors are characterized by the simplicity of processing they possess one significant disadvantage: these detectors register only those α - particles whose inflight angle is greater than a critical one. For example, this angles are equal to 10° for CR-39 and 25° for LR-11511. This makes registration of small hot particles whose size is ≤ 1 μm difficult and limits the opportunities of defining the form of particles. We present results of experiments in which hot particles are analysed by stars of fragment tracks. The artificial ftorflogopit mica was used as a detector. It has been shown that stars of fragment tracks make it possible to define sizes and forms of hot particles with a much greater accuracy and to analyse distribution of the disintegrating impurity by their volume. Ftorflogopit mica is characterized by 100% effectiveness of registration. This allows to register tracks created by fragments flying in at the angle < 10° to the detector surface and to select the amount of particles whose sizes are < 1 μm.

Experiment

The technique of the experiment was as follows. On the territory of the poluted zone on the distance of 1.5 m from the surface of the earth there were placed filters which were bunches of perchlorvinil fibres. Pieces of a filter were periodically torn off and were kept in aceton vapour. Under the action of aceton fibres were made soft and thinned forming a thin film in whose volume there were hot particles. The film thickness was ≈ 1 ÷ 2 μm. Such a film was put into contact with mica and irradiated in the reactor by thermal neutrons with dose $5 \cdot 10^{13}$ n/cm^2. After irradiation detectors were etched in 30% HF and the structure of track stars was analysed by the optical microscope.

Results

Both free hot particles and localised clusters of hot particles joined by the common carrier are met (Fig. 1) Among tracks forming a star there are seen tracks having a stripped structure in the result of interference in a thin wedge which separates the track channel from the surface. By long focus optic microscope we have established that if 5-6 interference strips are formed along the track length then such a track is created by a fragment flying in at the angle 8° to the detector surface.

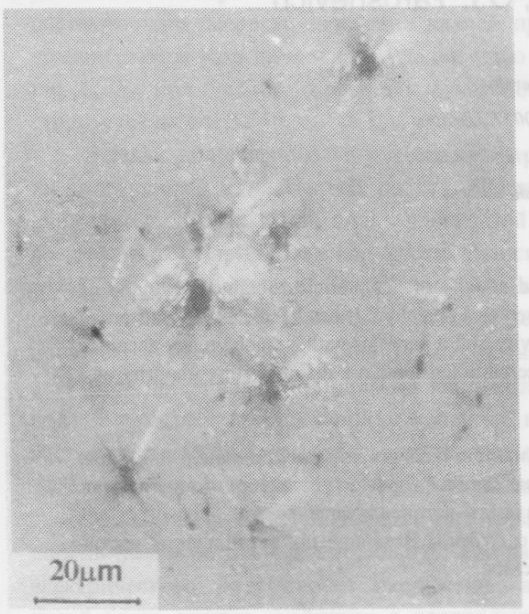


Fig.1. Clusters of track stars created by small hot particles with size ≤ 0.5 μm

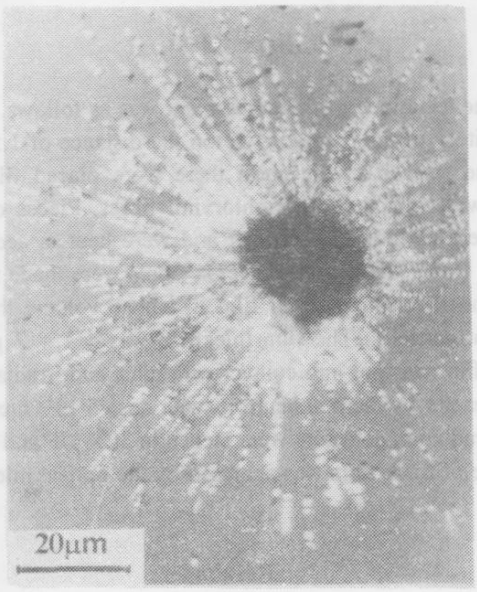


Fig. 2. A track star created by a flat particle

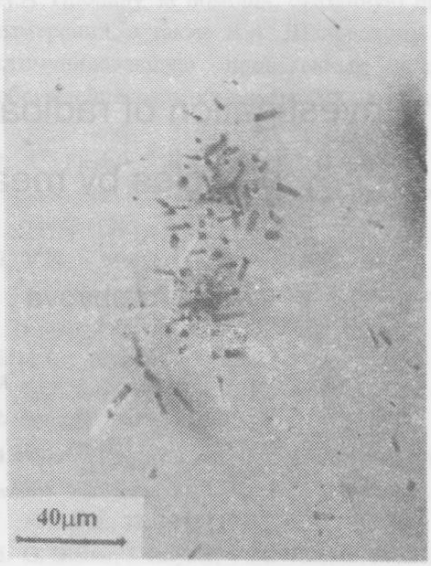


Fig. 3. Chaotic clusters of tracks created by particles of an arbitrary form

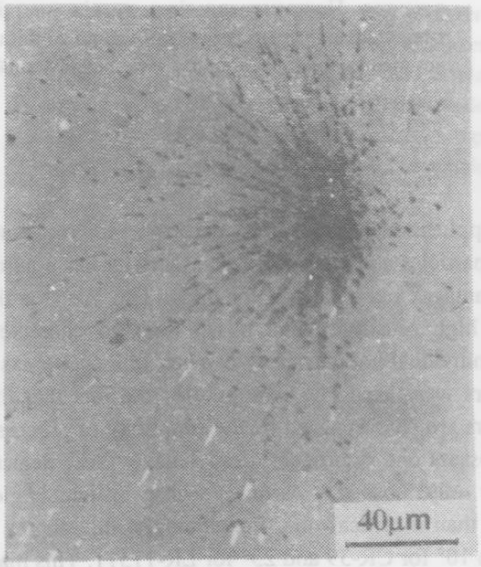


Fig. 4. A track star created by a particle fixed to the carrier

The sizes of hot particles were defined by measuring their height and area of the contact with the detector. The height was measured by interfering track with the known angle of inflight and the distance from the track to the star centre. The contact area was defined traditionally by extrapolation of tracks to the star centre. The zone of intersection of beams determined the contact area. Since

in mica tracks were etched along the whole length of fragment path such extrapolation can be made with great accuracy.

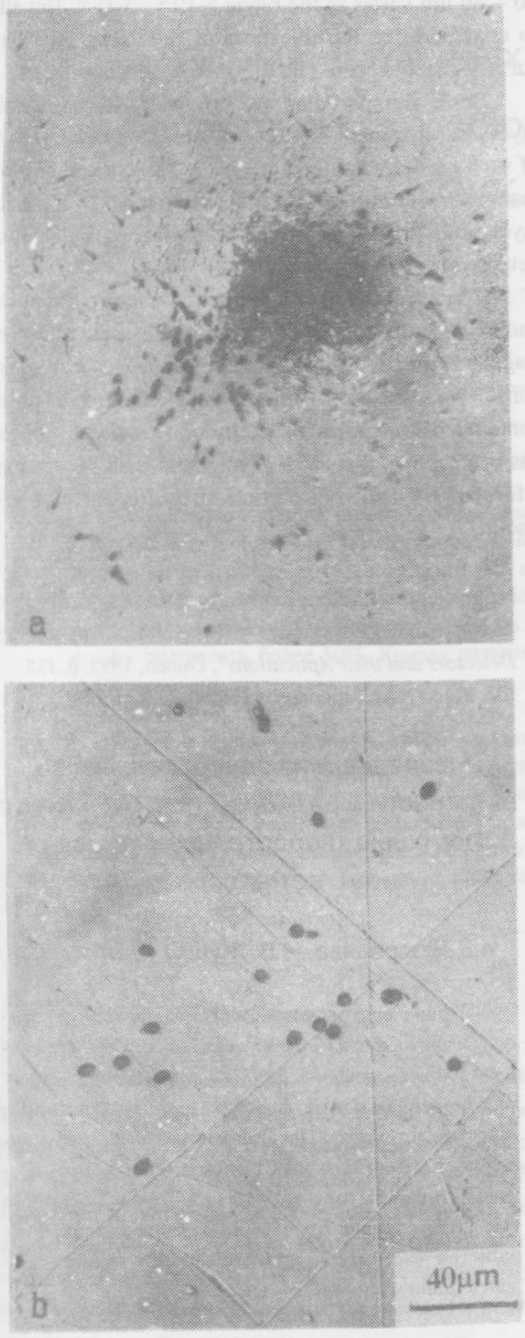


Fig. 5. Stars of fragment tracks (a) and a star of α - particle tracks (b) created by the same hot particle.

Sizes of most of particles are 30 ÷ 60 μm. Larger hot particles whose size was fractions of 1 mm are sometimes met. By means of interfering tracks we found the height of very small hot particles whose size was ≤ 1 μm. An example of track stars of such particles is shown in Fig. 1. Such particles cannot be measured by α - detectors as the entire surface layer was polished off during etching. It has been established that the portion of small particles is not large and it is about 15% of the whole amount of particles.

Most of particles have an isometric form but sometimes flat particles are met whose contact area with the surface is much greater than the height (Fig. 2). Track stars of such particles consist of only interfering tracks. On α - detectors such stars cannot be observed at all as all the tracks forming the star will be polished off. Most seldom (≈5% of the total number) there are met particles whose fragment tracks do not form a star but are chaotically distributed in the entire plane of the particle contact with the detector (Fig. 3). Most of hot particles are free but sometimes particles are fixed to the carrier. Example track star of such particles is given in Fig. 4.

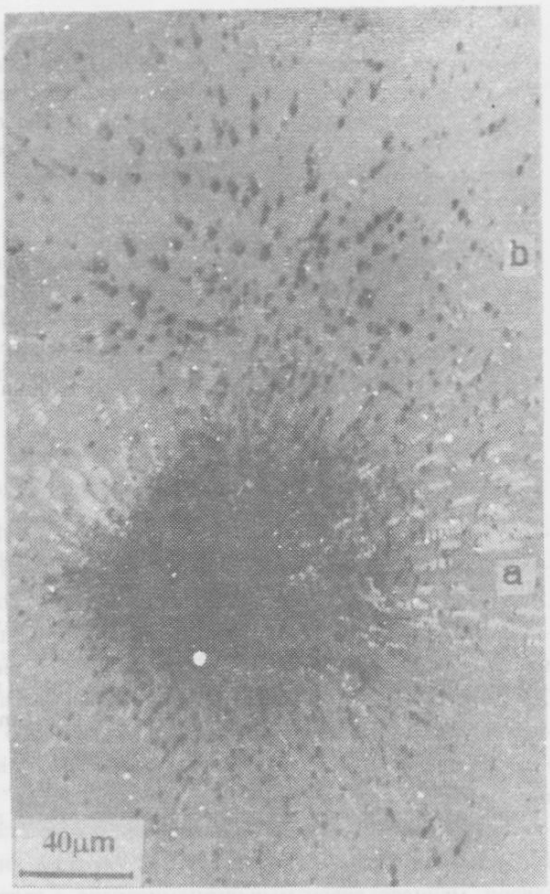


Fig. 6. A track star created by a particle containing a disintegrating impurity only on the surface (a). The star consists of tracks of different length (b).

Track stars of fragments contain more information on the character of the distribution of the disintegrating impurity along the volume of separate particles than stars

of α- particles. Fig. 5 shows a star of fragment tracks (a) and a star of α - particle tracks (b) created by the same hot particle. The star of fragment tracks was obtained with irradiation by neutrons of dose $5 \cdot 10^{13}$ n/cm^2. The star of α - particle tracks was obtained in the contact of the detector with a particle during 7 days. The activity of this particle is 10^{-5} Bq. It is seen that the star of fragment tracks is more localized. It is created by three particles whose stars of tracks overlap. The size of the particles defined by the tracks of fragments is 10, 15 and 8 μm. In the star of α - tracks it is a single particle whose size is 25 μm. Tracks of fragments provide a broader information on the form of the particle as well. It is seen that two regions of stars of fragment tracks consist mainly of tracks with interference. We can assert that these particle parts are thinner.

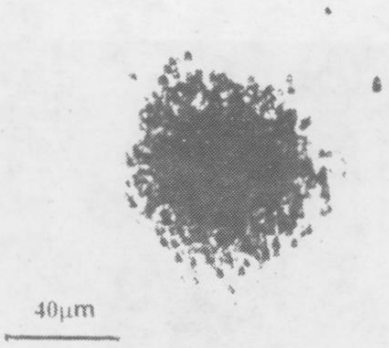


Fig. 7. A track star created by a particle with an adsorbing layer

Since in mica tracks are etched along the entire length of fragment path changes in the tracks length allow to establish where the disintegrating impurity is situated - on the surface or in the volume. Fig. 6 shows two track stars corresponding to particles of an approximately equal size. One of them consist of tracks whose length is ≈ 15 μ m, i.e. corresponds to the whole path of fragments in mica. As the size of this particle is 40 μm, we can assert that all disintegrating impurity is on the particle surface. The other star consists of tracks with different length. The disintegrating impurity of such a particle is situated along the entire volume. Most of particles (≈ 70 %) contain the disintegrating impurity only on the surface. A relative portion of disintegrating atoms of particles with the size 30 ÷ 60 μm varies in the range $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-6}$. This allows to conclude that the thickness of the active layer on the surface changes from one to four single atoms layers.

Some hot particles are covered with an adsorbing layer with thickness 8 ÷ 10 μm. An example of track stars of such particles is given in Fig. 7. Thus, it can be thought that a part of hot particles is being covered by a nonactive layer with time and cannot be registered by solid state detectors.

Thus, we present experimental data on the structure and activity of hot particles obtained in analysing stars of fragment tracks. It has been established that sizes of particles vary from 0.1μm to 1 mm. Most of the particles contain a disintegrating impurity of a condensing origin. It has been shown that stars of fragment tracks contain more information on the hot particle structure than stars of α - tracks.

1. N.V. Victorova, V.V. Demchuk, S.P. Tretyakova, Proc. II International Workshop "*Solid State Nuclear Track Detectors and their Apiications*", Dubna, 1993, p. 138.
2. I.V. Zhuk, E.M. Lomonosova at al., ibid., p. 148.

Исследование распределения по активности и размерам горячих частиц с помощью твердотельных трековых детекторов

И.В. Воробьёва, И.В. Жук, О.И. Ярошевич

Приведены экспериментальные данные о структуре и активности горячих частиц, полученные в результате исследования звезд треков осколков деления. Искусственная слюда фторфлогопит использована в качестве детектора. Показано, что звезды треков осколков деления позволяют определять размеры, форму и активность горячих частиц с большей точностью чем звезды треков α - частиц. Установлено что большинство частиц содержат делящуюся примесь конденсационного происхождения.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 33-37

Влияние тройных стыков границ зёрен на пластическую деформацию поликристаллов с ГЦК – решёткой

Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопряд, Н.А. Сахарова

Харьковский государственный университет,

пл. Свободы 4, 310077 Харьков, Украина

Исследовано влияние тройных стыков границ зерен (ТС) на пластическую деформацию трехмерных, двумерных и одномерных поликристаллов меди и алюминия. Из-за несовместности пластической деформации трех смежных зерен в области ТС, в ней возникает мощный концентратор напряжения, релаксация которого на определенном уровне пластической деформации может приводить к значительному повышению локальной деформации образца. В таких образцах предельная пластическая деформация может составлять более 50%. Кривая развития локальной деформации имеет ступенчатообразный характер.

Вивчено вплив потрійних стиків меж зерен (ПС) на пластичну деформацію тривимірних, двовимірних та одновимірних полікристалів міді та алюмінію. Із-за несумістності пластичної деформації трьох суміжних зерен в області ПС, у ній виникає потужний концентратор напруження, релаксація якого на певному рівні пластичної деформації може призводити до значного підвищення локальної деформації зразку. У таких зразках максимальна пластична деформація може складати 50%. Крива розвитку локальної деформації має сходиноподібний характер.

УДК 669.71: 539

Введение

Характер пластической деформации поликристаллов невозможно достаточно полно прогнозировать без представлений о многообразных процессах согласования деформации отдельных его зерен. При пластической деформации в границах зерен из-за различия сдвиговой и ротационной составляющих деформации смежных зерен возникают концентраторы напряжения, релаксация которых может происходить различным образом.

Детальные исследования закономерностей пластической деформации поликристаллов, проведенные в последнее время, показывают, что особую роль в деформации играют тройные стыки границ зерен (ТС). Отсутствие развитых и непротиворечивых представлений о структуре тройных стыков не позволяет даже оценить вклад последних в пластическую деформацию.

Несовместность пластической деформации трех смежных зерен может приводить к возникновению в тройных стыках границ зерен наиболее мощных концентраторов напряжения. Релаксация этих концентраторов может происходить различными способами. Экспериментально показано, что в результате релаксации ТС - концентратора возможно испускание им "факела" решеточных дислокаций [1,2], миграция ТС [3], образование в ТС пор [4], трещин [5], рекристаллизация [6] и так далее. Такое многообразие процессов релаксации напряженного состояния в ТС при пластической деформации и неоднозначные представления о структуре ТС (рис.1) вызывает повышенный интерес к экспериментальным исследованиям, посвященным выяснению роли ТС в пластической деформации поликристаллических материалов. Экспериментальные исследования последних лет (например, [1,9,10]) показывают, что для определения роли ТС в пластической деформации наиболее подходящим объектом являются двумерные поликристаллы — образцы, содержащие только сквозные границы зерен (структура типа "паркет"). Во-первых, не представляет

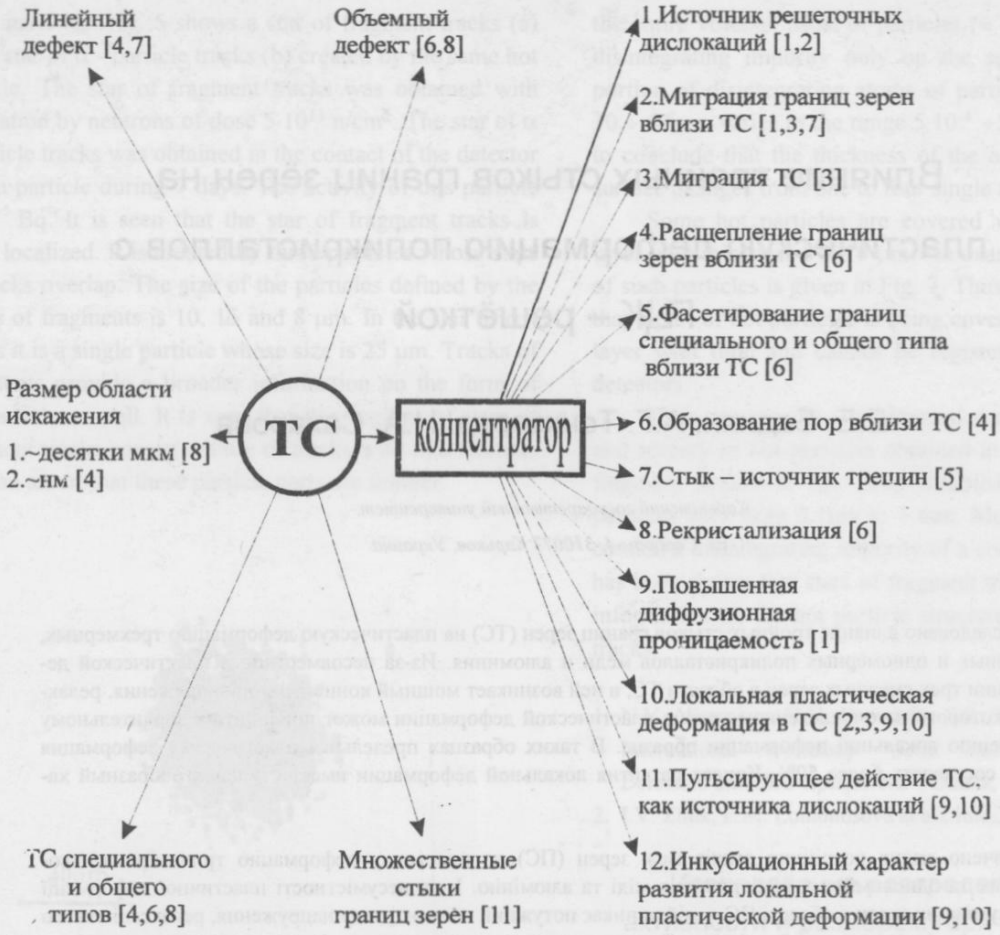


Рис.1. Структура тройного стыка и способы релаксации ТС-концентратора

особого труда получение образцов двумерных поликристаллов с контролируемым числом ТС. Таким образом, может быть получена зависимость механических характеристик от числа (плотности) ТС. Во-вторых, такие образцы близки к реальным материалам, поскольку исследования закономерностей пластической деформации в трехмерных, двумерных и одномерных поликристаллах [1] показывают, что качественное изменение происходит лишь при переходе к образцам с одномерной поликристаллической структурой ("бамбук"), когда полностью отсутствуют ТС. Следующим обстоятельством, свидетельствующим в пользу двумерных поликристаллов, как объектов исследования, является тот факт, что из-за отсутствия стесненности в направлении, перпендикулярном поверхности образца, особенность влияния ТС на пластическую деформацию образцов, по-видимому, должна быть выражена наиболее ярко. Последнее предположение может оказаться весьма существенным при определении роли отдельных ТС в пластической деформации в зависимости от различных параметров (типа ТС, его ориентации по отношению ко внешнему напряжению, структуры составляющих его границ и так далее). Экспериментально доказано, что в отличие от трехмерных поликристаллов [11] двумерные поликристаллы меди и алюминия содержат только стыки трех зерен (ТС).

Результаты настоящих экспериментальных исследований роли ТС в пластической деформации двумерных поликристаллов меди и алюминия показывают, что выбор объекта исследования является достаточно обоснованным.

Методика исследования, образцы.

В качестве объекта исследования были выбраны яркие представители ГЦК-кристаллов с низкой и высокой энергией дефекта упаковки – образцы меди и алюминия. Экспериментальные исследования были выполнены на специально приготовленных образцах из алюминиевой и медной фольги. Чистота медных образцов составляла 99.90%, а алюминиевых – 99.96%. Размеры рабочей части образцов —

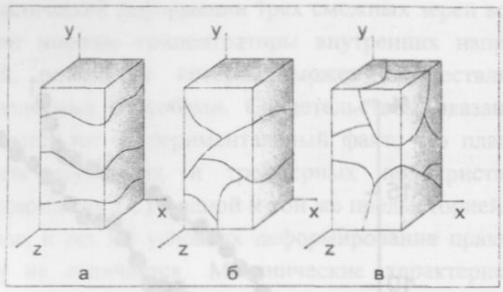


Рис.2. Объекты исследования – одномерные (а), двумерные (б) и трехмерные (в) поликристаллы.

100×20×0.15мм. Средний размер зерен $\overline{d_3}$ в образцах менялся более чем на порядок величины ($\overline{d_3}$ = 1.5 – 20 мм), при этом число ТС (N_{TC}) в рабочей части образца менялось от 400 до 3 соответственно. Все границы зерен были сквозными. Необходимая структура создавалась подбором определенной предварительной деформации и режима рекристаллизационного отжига. Образцы деформировались в условиях активного нагружения с постоянной скоростью, которая менялась в интервале от 10^{-5} до 10^{-2} c^{-1}. С целью изучения вклада в пластическую деформацию отдельных элементов структуры на полированную поверхность образцов с помощью алмазного индентора микротвердомера ПМТ – 3 наносились перпендикулярно оси растяжения параллельные риски, расстояние между которыми составляло 1 мм. Через определенный интервал времени в процессе деформирования с помощью микроскопа фотографировались отдельные участки поверхности образца, что позволило проследить за развитием локальной деформации в отдельных частях образца (ТС, теле зерна и границах зерен) и характером его разрушения. Для каждого образца регистрировалась деформационная кривая в координатах (σ,ε) и определялись: предел прочности (σ_B) и предельная пластическая деформация до разрушения (ε_{max}).

Влияние ТС на пластичность поликристаллов.

Для определения роли ТС в пластической деформации поликристаллических образцов сравнивались деформационные кривые трехмерных, двумерных и одномерных поликристаллов (рис.2). Поскольку переход от трехмерных к двумерным поликристаллам [1] практически не менял механических характеристик исследованных образцов, объектом исследования служили двумерные (содержащие ТС) и одномерные (не содержащие ТС) поликристаллы.

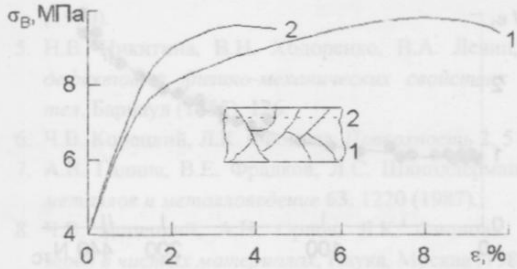


Рис.3. Диаграммы растяжения поликристаллов алюминия с паркетной (1) и бамбуковой (2) структурой ($\dot{\varepsilon}=2\times10^{-5}c^{-1}$). Схема приготовления образцов.

Схема приготовления образцов и типичные деформационные кривые для двух типов образцов алюминия приведены на рис.3. Для получения одномерного (2) поликристалла ("бамбук") из двумерного (1) поликристалла ("паркет") химическим травлением вырезалась полоска шириной 2 – 3 мм, не содержащая ТС. Из рис.3 видно, что предельная пластическая деформация в паркетной структуре ε_1 выше, чем в бамбуковой структуре ε_2. Величина эффекта, то есть отношение $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, возрастает по мере увеличения N_{TC} (рис.4). Отношение $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 1$ при $N_{TC} = 0$, что свидетельствует об отсутствии вклада в эту зависимость размерного эффекта. Дополнительно осуществлен контрольный эксперимент на образцах с размером зерна 20 мм, при котором бамбуковая структура обеспечивается в узкой и широкой полосках одновременно. Предельная пластическая деформация не зависела от ширины отрезанной полоски. При большом числе ТС в рабочей части образца ($N_{TC} \approx 300$) переход от двумерного поликристалла к одномерному для образцов алюминия и меди приводит к значительному уменьшению величины ε_{max}. Уменьшение пластичности поликристаллов меди и алюминия при переходе от паркетной структуры к бамбуковой сопровождается изменением характера деформации. Так, в паркетной структуре происходит преимущественное скольжение в одной системе. В одномерных поликристаллах типично развитие множественного скольжения и локальное разрушение в шейке.

Полученные результаты убедительно показывают, что тройные стыки повышают пластичность поликристаллов. На первый взгляд это противоречит традиционному представлению о тройных стыках как о центрах жесткости, однако повышение пластичности за счет ТС следует считать косвенным доказательством их важнейшей роли в аккомодационных процессах в границах, необходимых для развития внутризеренного скольжения.

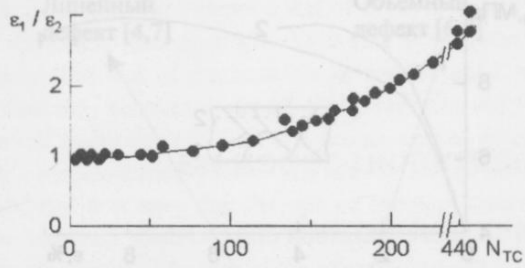


Рис.4. Влияние плотности тройных стыков на отношение $\varepsilon_1/\varepsilon_2$, где ε_1 - общая деформация в паркетной структуре, ε_2 - в бамбуковой структуре.

Локальная неоднородность пластической деформации.

Как известно, в поликристаллических материалах практически при любых значениях деформирующего напряжения и на всех структурных уровнях деформации наблюдается пространственная неоднородность и локализация пластической деформации. Неоднородность пластической деформации поликристалла обычно связывают с отличием трансляционных и ротационных составляющих деформаций отдельных зерен, возникновением сложнонапряженного состояния в границах зерен. Экспериментальные исследования локализации пластической деформации в области границ зерен и тела зерна, приводимые в настоящей работе, показывают, что она при определенных условиях деформирования может изменить закономерность пластической деформации образца в целом. Результаты определения локальной деформации в области ТС свидетельствуют о том, что существенный вклад в неоднородность пластической деформации вносят тройные стыки границ зерен. На рис.5 приведены кривые, характеризующие развитие локальной деформации в области ТС для двумерных поликристаллов меди(1) и алюминия(2). И в первом, и во втором случае развитие в области ТС пластической деформации носит ступенчатообразный характер. Участки кривой с интенсивным развитием локальной деформации вблизи ТС чередуются с горизонтальными участками, когда локальная деформация практически отсутствует. В целом для областей образца, содержащих ТС, наблюдаются большие отклонения величины относительной локальной деформации от относительной деформации всего образца. Характер развития локальной деформации вблизи ТС (рис.5) позволяет предположить пульсирующее действие его в качестве источника дислокаций. Рост напряжения в ТС - концентраторе в процессе деформирования не сопровождается развитием локальной деформации, а при релаксации такого концентратора скорость развития

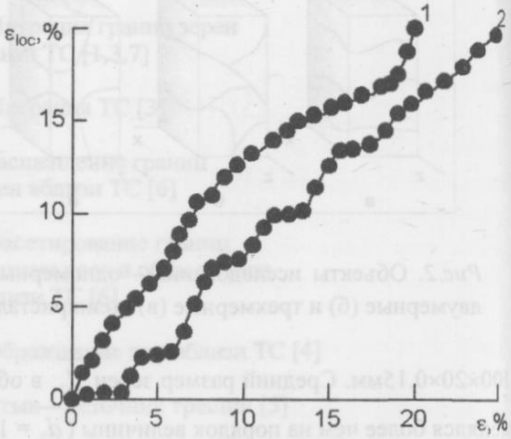


Рис.5. Зависимость относительной локальной деформации в области тройного стыка от общей деформации образца (1 - медь, 2 - алюминий).

локальной деформации превышает скорость растяжения образца.

В поликристаллических образцах алюминия релаксация ТС - концентратора может осуществляться образованием у ТС полос переориентации [10]. В медных поликристаллах такой способ релаксации напряженного состояния практически исключен. Возможной причиной этого можно считать тот факт, что из-за низкой энергии дефекта упаковки у меди (γ = 40 мДж/м^2) [12] границы зерен практически все являются специальными [8]. Как показывают ниже приведенные экспериментальные результаты, на ранних стадиях пластической деформации вблизи таких границ в медных поликристаллах ярко выражены ротационные эффекты. Релаксация напряженного состояния таким способом значительно снижает уровень внутренних напряжений вблизи ТС. С другой стороны, для образования концентратора напряжений у границ при пластической деформации они должны играть роль барьера для движущихся дислокаций. Специальные границы более "проницаемы" для дислокаций [13], чем произвольные границы, поэтому они являются менее эффективными концентраторами напряжений.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования закономерностей развития пластической деформации трехмерных, двумерных и одномерных поликристаллов меди и алюминия показывают, что среди поверхностей раздела основную роль играют тройные стыки границ зерен — области, где из-за несовместности

пластической деформации трех смежных зерен возникают мощные концентраторы внутренних напряжений, релаксация которых может осуществляться различными способами. Свидетельством сказанного является тот экспериментальный факт, что пластичность двумерных и трехмерных поликристаллов (содержащих ТС) с одной и той же предысторией, при одних и тех же условиях деформирования практически не отличается. Механические характеристики существенно меняются лишь при переходе к одномерному поликристаллу (не содержащему ТС). Несмотря на традиционные представления о жесткости тройных стыков, последние на определенной стадии пластической деформации становятся областью повышенной пластичности. Локальная пластическая деформация в области ТС может значительно превышать деформацию образца в целом. Развитие локальной деформации носит ступенчатообразный характер. Вклад ТС в пластичность двумерных поликристаллов меди и алюминия оказывается неодинаковым. Причиной этого, по-видимому, являются различные значения энергии дефекта упаковки (γ_{Cu} = 40 мДж/м^2, γ_{Al} = 250 мДж/м^2). В двумерных поликристаллах меди, где из-за низкой энергии дефекта упаковки практически все границы являются специальными, предельная пластическая деформация может составлять 50%. Для трехмерных поликристаллов меди она не превышает 10-20%. Последний эффект, по-видимому, можно объяснить различными по протяженности и конфигурации областями ТС в трехмерных и двумерных поликристаллах. Последнее утверждение требует дополнительных экспериментальных исследований.

1. Е.Е. Бадиян, С.А. Бахарев, В.Б. Рабухин и др., *Поверхность* **2**, 77 (1985).
2. В.Ю. Герцман, В.А. Сисанбаев, Р.З. Валиев, *Физика металлов и металловедение* **68**, 590 (1989).
3. В.Р. Сальман, Е.Э. Гликман, *Физика металлов и металловедение* **66**, 370 (1988).
4. И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, *Поверхность* **5**, 119 (1990).
5. Н.В. Никитина, В.Н. Ходоренко, В.А. Левин, в: *Роль дефектов в физико-механических свойствах твердых тел*, Барнаул (1985), 126.
6. Ч.В. Копецкий, Л.К. Фионова, *Поверхность* **2**, 5 (1984).
7. А.В. Галина, В.Е. Фрадков, Л.С. Швиндлерман, *Физика металлов и металловедение* **63**, 1220 (1987).
8. Ч.В. Копецкий, А.Н. Орлов, Л.К. Фионова, *Границы зерен в чистых материалах*, Наука, Москва (1987).
9. Е.Е. Бадиян, В.Б. Рабухин, А.Г. Тонкопряд, *Металлофизика* **12**, 110 (1990).
10. Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопряд, Шах Залмай Солхдост, *Металлофизика и новейшие технологии* **16**, 56 (1994).
11. Г.Д. Сухомлин, *Физика металлов и металловедение* **54**, 402 (1982).
12. Я.Д. Вишняков, *Дефекты упаковки в кристаллической структуре*, Металлургия (1980).
13. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев, *Границы зерен и свойства металлов*, Металлургия (1980).

Influence of triple grain boundary junctions at plastic deformation of polycrystals with f.c.c.-lattice

E.E. Badiyan, A.G. Tonkopriad, N.A. Sakharova

Influence of triple grain boundary junctions (TGJ) at plastic deformation of three-dimensional, two-dimensional and one- dimensional copper and aluminium polycrystals is investigated. In the TGJ area a powerful stress concentrator arises because of plastic deformation incompatibility of three adjacent grains in the TGJ area. The relaxation of these concentrator may result in considerable increasing of sample local deformation at certain plastic deformation level. In such samples the limiting plastic deformation may attain more than 50%. Curve of the local deformation development has a staggered character.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 38-42

Влияние морфологии исходной зеренной структуры на анизотропию сверхпластического течения и развитие пористости в алюминиево-литиевых сплавах 1420 и 1423

В.П. Пойда*, В.М. Андронов*, В.В. Брюховецкий**, Р.И. Кузнецова**

*Харьковский государственный университет,

Украина, 310077. Харьков, пл. Свободы 4.

**Научно-технический центр электрофизической обработки НАН Украины,

Украина, 310002. Харьков, ул. Чернышевского, 28, а/я 8812

Исследовано влияние морфологии исходной зеренной структуры на анизотропию сверхпластической деформации и развитие пористости в сложнолегированных алюминиево-литиевых сплавах 1420 и 1423. Показано, что наличие металлографической текстуры в исходном состоянии деформируемых образцов существенно влияет на характер сверхпластического течения на мезоуровне и на морфологию зернограничной несплошности, накапливающейся в образцах в ходе сверхпластической деформации.

Досліджено вплив морфології вихідної зеренної структури на анізотропію надпластичної деформації та розвиток пористості в складнолегованих алюмінієво-літієвих сплавах 1420 і 1423. Показано, що наявність металографічної текстури у вихідному стані зразків, що деформуються, суттєво впливає на характер надпластичної течії на мезорівні та на морфологію зерномежевої несуцільності, яка накопичується в зразках під час їх надпластичної деформації.

УДК 669.715:539.374

Введение

Неоднородность сверхпластической деформации (СПД) на мезоскопическом уровне, совпадающем для поликристаллических агрегатов с размерами их зерен, является следствием сильного различия упругих, прочностных, деформационных и морфологических характеристик основных элементов микроструктуры сверхпластичных материалов, которая состоит из достаточно "жестких" зерен, сетки неравновесных межзеренных границ и межзеренных несплошностей [1]. Все эти обстоятельства, в свою очередь, существенно влияют на развитие деформационных и аккомодационных процессов на макро- и микроуровнях, в том числе и на зернограничное проскальзывание (ЗГП) — главный деформационный механизм структурной сверхпластичности (ССП).

Известно, что показатели ССП напрямую зависят от исходных размеров и формы зерен деформирующихся образцов. В литературе есть данные о том, что ССП проявляется при равноосных крупном [2,3], ультрамелком [4] и суперультрамелком [5] размерах зерен. Наиболее технологичными для промышленного применения являются полуфабрикаты с равноосной, ультрамелкозернистой, стабильной к огрублению микроструктурой. В матричных алюминиевых сплавах такую структуру обычно формируют либо перед осуществлением СПД с помощью статической рекристаллизации, либо непосредственно в ее ходе за счет развития динамической рекристаллизации. В последнем случае, поскольку исходные полуфабрикаты могут иметь металлографическую текстуру и строчечность в распределении интерметаллидных фаз, неизбежно будет проявляться влияние этих характеристик

на анизотропию течения образцов на всех структурных уровнях.

В настоящем сообщении исследовано влияние морфологии исходной зеренной структуры на характер сверхпластического течения сложнолегированных алюминиево-литиевых сплавов 1420 и 1423 на различных структурных уровнях.

Материалы и методики экспериментов

Сложнолегированные алюминиево-литиевые сплавы 1420 и 1423, состав которых приведен в табл. 1 (основа Al, кроме указанных элементов сплавы имеют малые примеси Fe, Mn, Si), разработаны И.Н. Фридляндером с сотрудниками и производятся в Российской Федерации [6]. Сплавы очень близки по составу. Сплав 1423, по сути, является модификацией сплава 1420, которая дополнительно легирована Sc и отличается содержанием Mg.

Зеренную структуру, морфологию и распределение зернограничной несплошности в образцах исследовали применяя световую микроскопию и стандартные методы количественной металлографии [7].

Исходные призматические образцы для механических испытаний с размерами рабочей части $3 \times 5 \times 10$ мм^3 были изготовлены из катанных промышленных полуфабрикатов в состоянии поставки исследуемых сплавов.

Исходная микроструктура сплавов, которую выявляли химическим травлением, приведена на рис. 1. Видно, что для исходной микроструктуры образцов сплава 1423 характерно отсутствие металлографической текстуры, наличие крупного зерна и разнозернистость. Средний размер зерна составляет 100 мкм. В образцах сплава 1420, подготовленных к механическим испытаниям, имеется металлографическая текстура. Размер зерна в направлении прокатки составляет 35 - 70 мкм, а поперек 5 - 10 мкм.

Методика проведения механических испытаний образцов на воздухе в режиме ползучести при постояннсм действующем напряжении течения σ была такой же как и в [2,8].

Для исследования влияния вида исходной зеренной структуры на характер сверхпластического течения в оптимальных условиях ССП на мезо- и макроуровнях производили поэтапные измерения сечений рабочей части образцов исследуемых сплавов в ходе деформации и исследование изменений относительного удлинения диаметров сечений макроскопических отверстий, высверленных в рабочей части образцов.

О степени механической анизотропии течения образцов судили по величине безразмерного параметра R, рассчитанного по формуле (1), предложенной авторами работы [9]

$$R = \frac{\ln(b_i / b_0)}{\ln(h_i / h_0)}. \qquad (1)$$

Здесь b_0 и h_0 — начальные, а b_i, h_i, — текущие ширина и высота рабочей части образца. Очевидно, что при $R = 1$ течение на мезоуровне изотропно.

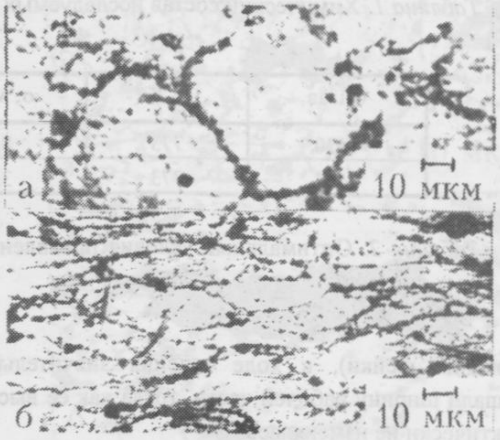


Рис. 1. Исходная микроструктура образцов сплавов: а) 1423, б) 1420

Результаты и их обсуждение

Механические испытания показали, что образцы сплава 1420, вырезанные поперек направления прокатки, сверхпластичных свойств не обнаружили. Оптимальные условия проявления ССП и её показатели для образцов сплава 1420, вырезанных вдоль направления прокатки, и сплава 1423 приведены в табл. 2 (T — температура, σ — напряжение течения, $\dot{\varepsilon}$ — средняя истинная скорость деформации, m - показатель скоростной чувствительности напряжения течения, δ — удлинение до разрушения).

Поэтапное деформирование образцов сплавов 1420 и 1423 в оптимальных условиях ССП позволило установить следующие особенности их течения на макроуровне. Прежде всего следует отметить, что образцы обоих сплавов на макроуровне деформировались до разрушения однородно, а разрушались квазихрупко, без образования макрошеек. В то же время для сверхпластического течения образцов сплава 1420 на мезоуровне характерна значительная анизотропия, а образцы сплава 1423 деформировались практически изотропно. Об этом свидетельствуют значения параметра R, рассчитанного для образцов обоих сплавов, деформированных на 100, 200, 300, 400 % и доведенных до разрушения. Величина параметра R для образцов сплава 1423 изменялась в ходе сверхпластического течения от 0,85 до 0,94, а для образцов сплава 1420 — от 0,12 до 0,28. Таким образом, образцы сплава 1420, деформируясь на макроуровне однородно (без

Сплав	Массовая доля легирующих элементов, %			
	Mg	Li	Zr	Sc
1420	4,5 - 6,0	1,8 - 2,3	0,08 - 0,15	–
1423	3,2 - 4,2	1,8 - 2,2	0,06 - 0,1	0,1 - 0,2

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	*T*, К	σ, МПа	$\dot{\bar{\varepsilon}}$, c^{-1}	*m*	δ, %
1420	773	8,0	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,67	500
1423	773	3,5	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,44	600

Таблица 2. Оптимальные условия проявления и показатели структурной сверхпластичности исследуемых сплавов

образования шейки), в ходе течения значительно уменьшали ширину рабочей части, тогда как ее высота практически не изменялась.

О более сильной неоднородности сверхпластического течения образцов сплава 1420, чем сплава 1423, на мезоуровне свидетельствуют и данные об изменении в ходе СПД относительного удлинения в направлении растяжения образцов диаметров сквозных цилиндрических отверстий, высверленных в рабочей части образцов сплавов по достижении ими 100% инженерной деформации.

Исходный диаметр этих отверстий — своеобразных модельных "пор", составляет 1 мм. На рис. 2 показан общий вид сечения сквозных отверстий в рабочей части образцов, деформированных от 100 до 140%. На рис. 3 приведена зависимость относительного удлинения диаметров сквозных отверстий от степени деформации в оптимальных условиях СПД. Видно, что в образцах сплава 1420 превращение отверстия из кругового в элипсовидные осуществлялось более интенсивно и в исследованном интервале деформаций относительное удлинение диаметра сечения модельной "поры" в 1,5 раза превышает таковое для "поры" в рабочей части образца сплава 1423.

Такая разница в значениях параметра *R*, по-видимому, напрямую связана с исходной микроструктурой сплавов. Так, наличие ярко выраженной металлографической текстуры в сплаве 1420 приводит к тому, что большинство границ зерен ориентировано параллельно направлению растяжения образцов. Развитие ЗГП в ходе СПД преимущественно по таким границам зерен, по-видимому, и приводит к значительной анизотропии деформации. Незначительный рост параметра *R* по ходу деформации может быть связан с осуществлением в образцах динамической рекристаллизации, способствующей преобразованию микроструктуры в более однородную и с развитием внутризеренной деформации, включающей в себя внутризеренное дислокационное скольжение и диффузионную ползучесть.

Исходная крупнозернистая структура образцов сплава 1423 за счет активного осуществления динамической рекристаллизации уже к 100% их деформации становится ультрамелкозернистой и равноосной со средним размером зерна 6 - 8 мкм. СПД образцов с такой микроструктурой осуществляется практически изотропно, по всем неравновесным активизированным к осуществлению ЗГП границам зерен [1]. Незначительное отклонение значений *R* от 1 может быть связано с наличием в сплаве кристаллографической текстуры, оказывающей влияние на осуществление внутризеренной деформации.

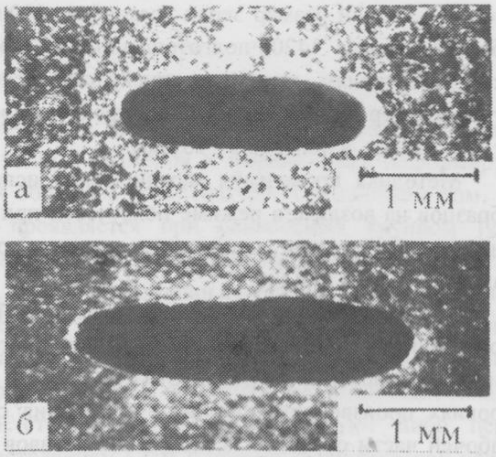


Рис. 2. Общий вид сечения сквозных отверстий в рабочей части образцов сплавов, деформированных от 100 до 140% в оптимальных условиях ССП: а) 1423, б) 1420

Известно, что алюминиевые сплавы и, в частности, сложнолегированные алюминиево-литиевые

относятся к сильно кавитирующим во время их СПД. Полученные данные об анизотропии сверхпластического течения образцов сплавов 1423 и 1420 могут быть использованы при изучении механизмов роста зернограничных пор — характерных структурных элементов материалов, деформированных в условиях ССП. Они позволяют установить важную роль морфологии окружающих поры зерен в динамике эволюции формы пор и изменении их размеров в ходе СПД.

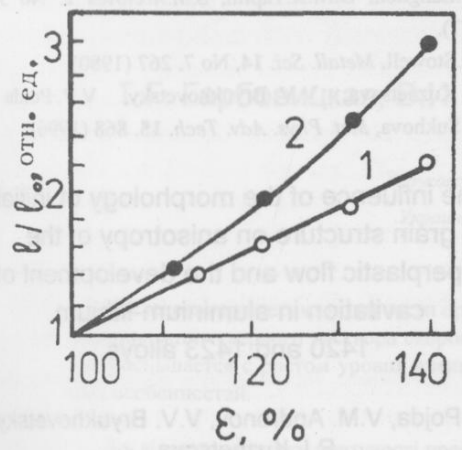


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения диаметров сквозных отверстий в рабочей части образцов l/l_0 от степени деформации ε в оптимальных условиях СПД образцов сплавов 1423 (1) и 1420 (2)

На рис. 4 приведен вид таких несплошностей в рабочей части образцов сплава 1420 и 1423, доведенных до разрушения в оптимальных условиях ССП. Видно, что указанные макродефекты имеют одинаковую морфологию, но различные размеры. Механизмы зарождения таких несплошностей различны. Крупные поры могут присутствовать и в исходных образцах, а основной причиной их образования может быть разрушение интерметаллидов при механической обработке слитков, в которых интерметаллидные частицы предварительно сформировались при их гомогенизации или отжиге [6]. Поры, максимальные размеры которых лишь в 2 - 4 раза превышают размеры соседствующих с ними зерен, появляются в образцах, продеформированных до значительных степеней деформации. В ходе сверхпластического течения оба типа указанных несплошностей могут изменять свои размеры и морфологию. В [10] предложен, а в [11-13] развит деформационный механизм роста пор, вытянутых вдоль направления растяжения, за счет пластического течения прилегающей к поре матрицы. Используя эти данные, результаты настоящего исследования и представления о механизмах СПД, развития зернограничных пор и локальной неоднородности деформации в условиях сверхпластического течения [14] можно объяснить причины наличия в образцах алюминиевых сплавов большого количества несплошностей, вытянутых в направлении растяжения.

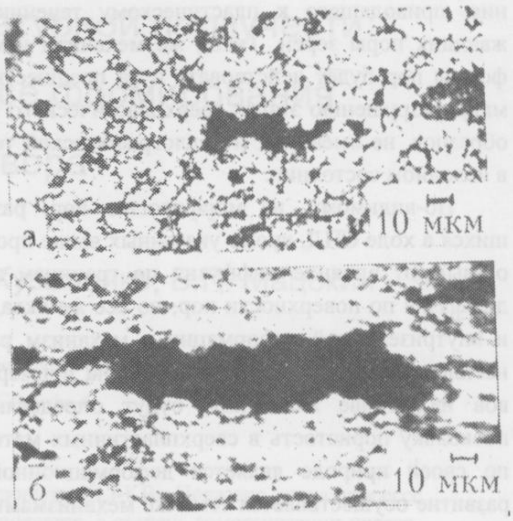


Рис. 4. Общий вид межзеренных несплошностей образцов сплавов, доведенных до разрушения в оптимальных условиях СПД: а) 1423, б) 1420

В текстурированных образцах сплава 1420 уже на ранних этапах СПД ЗГП, по-видимому, развивается преимущественно на границах зерен, параллельных оси растяжения, площадь которых в образцах значительна, а иные виды перемещений зерен (их развороты и проскальзывание со сменой соседей) существенно затруднены, так как зерна крупные и неравноосные. Неоднородность развития ЗГП и, следовательно, анизотропия сверхпластического течения на мезоуровне приводит к тому, что и небольшие поры, образующиеся при проскальзывании зерен, и крупные поры, которые уже имелись в образцах до их деформирования, в ходе СПД будут преобразовываться в эллипсовидные несплошности, вытянутые в направлении растяжения образцов.

Зернограничные поры, образующиеся на последующих этапах СПД, когда в образцах сформировалась равноосная ультрамелкозернистая структура, некоторое время не будут приобретать вытянутую форму, поскольку ЗГП может развиваться уже не на отдельных, избранных, а практически на всех тех границах зерен, где созданы должный уровень напряжений и необходимое для осуществления интенсивного ЗГП неравновесное состояние [1].

И лишь только в области степеней деформации, предшествующих макроразрушению, когда общий объем пор, накапливаемых образцами, становится значительным, а площадь поперечного сечения рабочей части существенно уменьшилась и действующее напряжения течения возросло, зернограничные поры

снова станут принимать вытянутую форму, поскольку граничащие с ними участки рабочей части образцов будут деформироваться преимущественно счет развития внутризеренного дислокационного скольжения, приводящего к пластическому течению окружающих поры зерен. Такой же механизм изменения формы пор будет действовать и на предшествующих макроразрушению этапах сверхпластического течения образцов, не имеющих металлографической текстуры в исходном состоянии.

По-видимому, на морфологию пор, развивающихся в ходе СПД, кроме указанных выше процессов, оказывают влияние диффузия по границам зерен и диффузия по поверхности пор, но все же вклады ЗГП и внутризеренной деформации в механизм развития несплошности, как показано в [14] на примере сплавов на основе алюминия, будут определяющими, поскольку пористость в сверхпластичных материалах по своей природе является деформационной и ее развитие осуществляется теми же механизмами, что и СПД.

1. О.А.Кайбышев, *Сверхпластичность промышленных сплавов*, Металлургия, Москва (1984).
2. Р.И.Кузнецова, Н.Н.Жуков, *ФММ* **44**, вып.6, 1278 (1977).
3. Р.И.Кузнецова, В.П.Пойда, Л.М.Летяго, С.А.Бахарев, *ФММ* **54**, вып.6, 1183 (1982).
4. И.И.Новиков, В.К.Портной, *Сверхпластичность металлов и сплавов с ультрамелким зерном*, Металлургия, Москва (1981).
5. Z.Horita, M.Furukawa, M.Nemoto, N.K.Tsenev, R.Z.Valiev, P.B.Berbon, T.G.Langdon, *Materials Science Forum* **243-245**, 239 (1997).
6. И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.И. Колобнев *Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства*, Наукова думка, Киев (1992).
7. С.А.Салтыков, *Стереометрическая металлография*, Металлургия, Москва (1976).
8. В.П.Пойда, Р.И.Кузнецова, Н.К.Ценев, Т.Ф.Сухова, А.Н.Письменная, *Металлофизика* **12**, № 1, 44 (1990).
9. R.H.Bricknell, J.W.Edington, *Acta Metall.* **27**, No 8, 1313 (1979).
10. F.A.McClintock, *J. Appl. Mech.* **35**, No 2, 363 (1968).
11. J.W.Hancock, *Metall. Sci.* **10**, No 9, 319 (1976).
12. T.G.Langdon, D.M.R.Taplin, *S.M.Archives* **2**, No 3, 329 (1977).
13. M.J.Stowell, *Metall. Sci.* **14**, No 7, 267 (1980).
14. R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetsky, V.P. Poida and T.F. Sukhova, *Met. Phys. Adv. Tech.* **15**, 868 (1996).

The influence of the morphology of initial grain structure on anisotropy of the superplastic flow and the development of cavitation in aluminium-lithium 1420 and 1423 alloys

V.P. Pojda, V.M. Andronov, V.V. Bryukhovetsky, R.I. Kuznetsova

The influence of the morphology of initial grain structure on anisotropy of the superplastic deformation and the development of cavitation in 1420 and 1423 aluminium-lithium alloys has been studied. It has been shown that the presence of the metallographic texture in the initial state of the specimens deformed essentially influences on the character of the superplastic flow in mezolevel and on the morphology of the grain boundary cavities collected in specimens during superplastic deformation.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 43-45

Особенности высокотемпературной ползучести смесей порошков в процессе формирования твёрдого раствора

Т.Г. Гарбовицкая, В.И. Кибец, Д.Ю. Кузьменко, В.П. Мацокин

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Исследована кинетика ползучести прессовок из смесей порошков KCl-KBr. Показано, что в процессе формирования твердого раствора скорость ползучести увеличивается, а степень гомогенизации прессовок уменьшается с ростом уровня внешних напряжений. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых особенностей.

Досліджено кінетику повзучості пресовок із сумішей порошків KCl-KBr. Показано, що під час утворення твердого розчину швидкість повзучості збільшується, а ступінь гомогенізації пресовок зменшується при зростанні рівня зовнішніх напружень. Розглянуто можливі причини спостережених особливостей.

УДК 539.4.015

Механизм и кинетика ползучести однокомпонентных кристаллов определяется, как известно, не только условиями эксперимента (температурой опыта и величиной внешних напряжений) и исходной структурой материала, но и изменением этой структуры в процессе деформации. Исследование влияния изменения структуры в процессе образования твердых растворов на механические свойства кристаллических материалов — задача, важная как для выяснения происходящих при этом физических явлений, так и для практических применений, в частности, при разработке технологий получения новых композиционных и дисперсионно - упрочненных материалов методами порошковой металлургии.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей процесса ползучести смесей порошков ионных кристаллов в условиях одновременного действия внешних растягивающих напряжений σ и внутренних напряжений различного происхождения: капиллярных напряжений, обусловленных наличием свободных поверхностей в пористой прессовке, и напряжений диффузионного происхождения, возникающих при образовании твёрдого раствора.

Для исследования кинетики ползучести в процессе образования твердых растворов была выбрана система KCl — KBr с неограниченной растворимостью компонентов. Выбор объекта исследования обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, известна концентрационная зависимость коэффициентов диффузии в широком интервале температур [1]. Во-вторых, хорошо изучены структурные изменения, происходящие в диффузионной зоне при образовании твердых растворов [2]. И, наконец, в-третьих, щелочно-галоидные кристаллы являются удобным модельным объектом при исследовании механических свойств кристаллов, т.к. закономерности, полученные на этих кристаллах, во многих случаях оказываются справедливыми и для кристаллов с другим типом связи.

Как известно, для выяснения механизма ползучести необходимо знать реальную структуру исследуемого объекта и определить зависимость скорости деформации от напряжения и температуры $\dot{\varepsilon}(\sigma, T)$. Структурные исследования проводились в нескольких направлениях: на дифрактометре ДРОН–3М в Cu K_α – излучении исследовался фазовый состав прессовок; с помощью оптического микроскопа исследовалась

зеренная структура, и пикнометрически определялась исходная и конечная пористость прессовок.

Анализ кинетических кривых ползучести показал, что длительность неустановившейся стадии ползучести смесей порошков значительно больше, чем у исходных компонентов, и увеличивается с ростом величины внешних напряжений (в исследованном диапазоне $\Delta\sigma = 0{,}01 \div 0{,}3$ МПа). Стационарная стадия наступает только тогда, когда заканчивается процесс гомогенизации. В диапазоне $\Delta\sigma$ для чистых компонентов $\dot{\varepsilon} \sim \sigma$, в то время как в начале процесса образования твердого раствора скорость ползучести смесей порошков нелинейно зависит от σ ($\dot{\varepsilon} \sim \sigma^n$). На этом этапе необычна зависимость $\dot{\varepsilon}(\sigma)$ (рис.1), а именно: кривая $\dot{\varepsilon}(\sigma)$ имеет прогиб вверх, т.е. $n < 1$. Со временем по мере образования твёрдого раствора кривая приобретает обычный вид для однородных материалов. Из сравнения экспериментальных значений скорости деформации с вычисленными для известных моделей диффузионной ползучести и сопоставления экспериментально определенной энергии активации процесса ползучести ($Q \approx 1{,}25 \div 1{,}5$ eV — величина, близкая к величинам энергии активации граничной диффузии в исследованных кристаллах) был сделан вывод о том, что кинетику ползучести смесей порошков в условиях образования твердых растворов контролирует процесс взаимного проскальзывания порошинок.

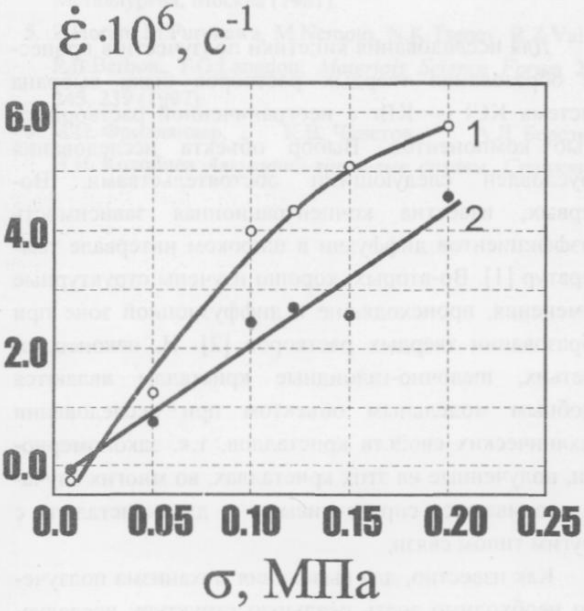


Рис.1. Зависимость начальной скорости ползучести прессовок от напряжения. T=550°C, C=50 ат % KCl — 50 ат % KBr, Π_0 = 12.5 %. t, ч: 1 — 0.5, 2 — 1.

Необычная зависимость скорости ползучести от напряжения на начальном этапе эксперимента в условиях образования твердого раствора до конца не понятна, но можно высказать следующие возможные причины такого поведения.

При контролируемых диффузией механизмах деформации $\dot{\varepsilon} = \dfrac{\sigma}{\eta}$, где η – эффективный коэффициент вязкости образца, в общем случае зависящий от σ и T и определяемый структурой исследуемого объекта. При всех механизмах ползучести коэффициент вязкости увеличивается с ростом зависящего от расположения источников и стоков вакансий и задающего градиент концентрации вакансий характерного линейного размера L ($\eta \sim L^m$, где $m \geq 1$: $m = 3$ при диффузии по границам, $m = 2$ в случае объёмной диффузии, $m = 1$ при зернограничном проскальзывании). Если в процессе деформации с изменением напряжения структура не меняется ($L(\sigma) = \text{const}$), то экспериментальная зависимость $\dot{\varepsilon}(\sigma)$ сохраняется. При уменьшении L с ростом σ (например, зарождением новых дислокаций, дроблением зерен и т.п.) $\dot{\varepsilon} \sim \sigma^n$, где $n > 1$. Наблюдаемая нами выпуклость кривой $\dot{\varepsilon}(\sigma)$ вверх ($n < 1$) на начальной стадии процесса (рис. 1) может быть связана с увеличением L с ростом σ при малом уровне последних. Уменьшение плотности дислокаций и увеличение линейных размеров блоков с ростом внешних напряжений (в исследованном нами диапазоне σ) ранее наблюдалось в монокристаллах NaCl, KCl и KBr [3]. Ускорение рекристаллизации с ростом σ зарегистрировано в ряде работ, в частности, в [4] при изучении процесса ползучести высокопористых медных прессовок.

Степень рекристаллизации, о которой мы судили по линейным размерам зерен образцов, деформированных при разных уровнях напряжения, но при одинаковых температурах и времени эксперимента, увеличивается с ростом уровня внешних напряжений (в исследованном диапазоне σ), т.е. большим напряжениям соответствует не только больший линейный размер зерен, но и более прямые границы с практически равновесными углами в стыках зерен.

Оказалось, что с увеличением величины внешнего напряжения скорость гомогенизации понижалась. Это было установлено сравнительными исследованиями фазового состава как в рабочей части образца, так и в захватах, а также сопоставлением дифрактометрических кривых, полученных от образцов, испытанных при различном уровне внешнего напряжения.

Замедление процесса гомогенизации при увеличении уровня σ, в принципе, может быть следствием уменьшения фронта диффузии при росте пористости. Однако, в нашем случае не была зарегистрирована

зависимость пористости от напряжения. Естественной причиной замедления гомогенизации с ростом напряжения является отмеченная выше зависимость $L(\sigma)$, которая приводит к уменьшению градиента концентрации вакансий и увеличению диффузионного пути, т.е. времени гомогенизации.

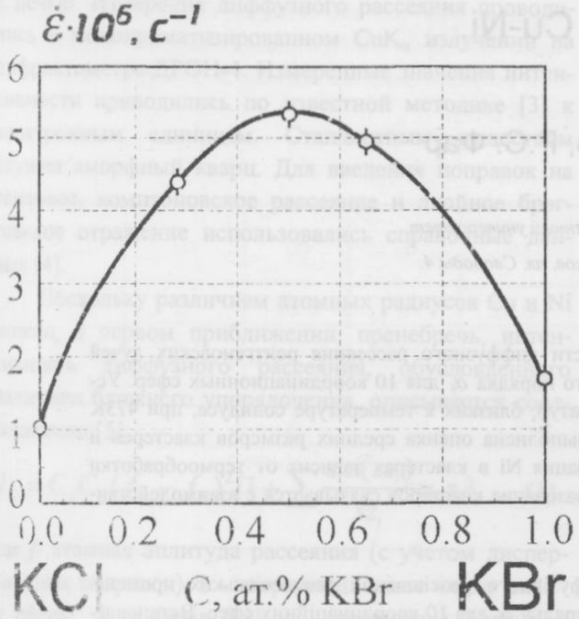


Рис.2. Концентрационная зависимость скорости ползучести. T = 600°C, σ = 0.2 МПа , $П_0$ = 3 %.

Наблюдаемую концентрационную зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}(c)$ (рис. 2) нельзя объяснить концентрационной зависимостью коэффициента диффузии в исследуемой системе, где максимальное отличие в коэффициентах диффузии в 2 – 3 раза. Максимум в районе 50 % концентрации, естественно, свидетельствует о том, что чем больше контактов между разноименными порошинками, тем в большей степени ускоряется процесс деформации, из-за появления в диффузионной зоне избыточных вакансий, дислокаций и т.д.

Отмеченное выше отличие зависимости скорости ползучести от напряжения в чистых компонентах и в их смесях на начальной стадии образования твердых растворов, являющееся следствием процесса рекристаллизации, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. В пористом материале рекристаллизация должна ускоряться при увеличении площади контакта между порошинками, который на начальной стадии эксперимента не сплошной, а пятнистый, и совершенствовании его структуры. В процессе деформации неровности (бугорки) на контактных поверхностях сглаживаются или диффузионно, или, если уровень внутренних напряжений в бугорках достаточен для зарождения в них дислокаций, пластически [5]. В исследованном нами диапазоне пористости и напряжений в чистых компонентах внешних напряжений недостаточно для зарождения дислокаций в бугорках ($\dot{\varepsilon} \sim \sigma$). В смесях порошков на начальном этапе формирования твердого раствора в контакте разноименных компонентов в узкой диффузионной зоне, в том числе и в бугорках, в результате релаксации диффузионных напряжений образуются дислокации, которые, перемещаясь под влиянием внешних напряжений, приводят к сглаживанию неровностей на контактных поверхностях, увеличению площади контактов и совершенствованию их структуры. А это приводит к возможности ускорения рекристаллизации и, как следствие, к описанным выше зависимостям.

Эта работа была частично поддержана грантом № APU072066 Международной Соросовской Программы поддержки образования в области точных наук в Украине (ISSEP).

1. *Diffusion and Defect Data*, V.13,Switzerland, USA (1976).
2. Я.Е. Гегузин. *Диффузионная зона*, Наука, Москва (1979).
3. Я.Е. Гегузин, В.П.Мацокин, *ФТТ* **10**, 2376 (1968).
4. Я.Е. Гегузин, В.П. Мацокин, Д.В. Плужникова, Ф. Хуссейн, *Порошковая металлургия* **4**, 37 (1989).
5. Я.Е. Гегузин, В.П. Мацокин, Д.В. Плужникова, Ф. Хуссейн, *Порошковая металлургия* **11**, 13 (1986).

Peculiarities of high temperature creep of powder mixture compacts during solid solution formation

T.G. Garbovitskaya, V.I. Kibets, D.Yu. Kuzmenko, V.P. Matsokin

The kinetics of creep of KCl-KBr powder compacts mixtures was investigated. It has been shown that the creep rate accelerates during solid solution formation process and a homogenization level lowers with the external stresses increase. Possible reasons of observed peculiarities have been discussed.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 46-48

Мезоскопическое расслоение в твёрдых растворах системы Cu-Ni.

А.Ф. Сиренко, Р.С. Фар

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

Исследовано угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавами Cu-Ni . Определены коэффициенты ближнего порядка α_i для 10 координационных сфер. Установлено, что отжиг сплавов, закаленных от температур, близких к температуре солидуса, при 473K приводит к формированию кластерной структуры. Выполнена оценка средних размеров кластеров и расстояний между ними. Установлено, что концентрация Ni в кластерах зависит от термообработки сплава и может превышать среднюю на 10 - 15%. Образование кластеров связывается с взаимодействием магнитных моментов атомов никеля.

Досліджено кутовий розподіл інтенсивності дифузійного розсіювання рентгенівських променів сплавами Cb-Ni. Визначено коефіцієнти ближнього порядку α_i для 10 координаційних сфер. Встановлено, що відпал сплавів, загартованих від температур, близьких до температури солідусу, при 473K приводить до формування кластерної структури. Виконано оцінку середніх розмірів кластерів і відстаней поміж ними. Встановлено, що концентрація Ni в кластерах залежить від термообробки сплава і може перевищувати середню на 10-15%. Утворення кластерів пов'язано з взаємодією магнітних моментів атомів Ni.

К настоящему времени достаточно надежно установлено, что в макроскопически однородных твердых растворах (т.е. в пределах области полной взаимной растворимости), как правило, имеются отклонения от статистического распределения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. В большинстве случаев эти отклонения связаны с ближним порядком, который возникает в силу различия сил межатомного взаимодействия в парных сочетаниях атомов разных химических элементов, входящих в состав сплава. При этом может реализоваться либо истинный ближний порядок (число связей *AB* больше соответствующего хаотическому распределению атомов), либо происходить субмикроскопическое расслоение — образование локальных мезоскопических неоднородностей (кластеров), обогащенных атомами одного сорта.

Знак и тип ближнего порядка в принципе может быть определен в рамках статистической теории ближнего упорядочения (Кривоглаз, Хачатурян), устанавливающей связь между параметрами порядка и спектром значений энергии упорядочения V_i. Однако, пока не разработаны методы количественного расчета V_i, представляется достаточно актуальной задачей исследование кластерной структуры твёрдых растворов экспериментальными методами.

В настоящей работе исследовалось диффузное рассеяние рентгеновских лучей сплавами Cu-Ni. Система Cu-Ni является классическим примером системы, в которой не наблюдается возникновение упорядоченных фаз. Поэтому эволюция мезоскопических концентрационных изменений, если они имеют место, должна заканчиваться на стадии формирования ближнего порядка или образования кластеров, когерентно связанных с матричной фазой. Возможность образования концентрационных неоднородностей субмикроскопического масштаба в сплавах Cu-Ni подтверждается результатами исследования малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [1], измерений магнитных, тепловых и электрических свойств [2]. Однако структура этих мезоскопических образований остается неизученной. Полезная информация в этом направлении может быть получена на основе сведений о коэффициентах ближнего порядка.

Исследованные сплавы были получены сплавлением в вакууме исходных компонентов — никеля

Н-А-1 (с содержанием примесей не более 0,011 %) и меди *М-О* (99,95%). Образцы изготавливались в форме пластинок $20 \times 15 \times 2$ мм^3; они подвергались гомогенизирующему отжигу при температурах, близких к температуре солидуса. Часть образцов после отжига закаливалась в воду, часть охлаждалась вместе с печью. Измерения диффузного рассеяния проводились в монохроматизированном CuK_α излучении на дифрактометре ДРОН-4. Измеренные значения интенсивности приводились по известной методике [3] к электронным единицам. Стандартным веществом служил аморфный кварц. Для введения поправок на тепловое, комптоновское рассеяние и двойное брэгговское отражение использовались справочные данные [4].

Поскольку различием атомных радиусов Cu и Ni можно, в первом приближении, пренебречь, интенсивность диффузного рассеяния, обусловленного наличием ближнего упорядочения, описывается соотношением [5]:

$$I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 [1 + \sum \frac{\sin(sz_i)}{sz_i} \alpha_i z_i], \qquad (1)$$

где *f*- атомная аплитуда рассеяния (с учетом дисперсионных поправок), *i*, - координационное число для *i* - й сферы, $S = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$, α_i - параметры ближнего порядка (Каули): $\alpha_i = 1 - \frac{P^i_{AB}}{C_B} = 1 - \frac{n^B_i}{C_B z_i}$, P^i_{AB} — вероятность встретить атом *B* на *i*-й координационной сфере (предполагается, что в начале координат находится атом *A*), n^B_i - количество атомов *B* на *i*-й сфере.

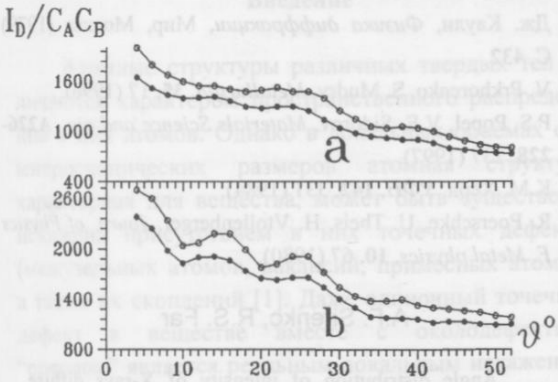


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей сплавами Cu-Ni после закалки (а) и отжига 100 часов при 473 К (b)
O - Cu+50%Ni; ● - Cu+10%Ni.

На рис.1 показана зависимость интенсивности диффузного рассеяния I_D от угла θ для сплавов с содержанием Ni 10% и 50%ат. сразу после закалки (а) и после 100 час. отжига при 473 К (б).

Как видно из рисунка, характер зависимости I_D— значительное рассеяние под малыми углами, существование минимумов в интервале углов θ, где можно было бы ожидать появления сверхструктурных максимумов — обнаруживает особенности, которые должны иметь место в случае ближнего расслоения [5]. Этот вывод подтверждается результатами расчета параметров ближнего порядка α_i.

Вычисленные методом наименьших квадратов с использованием соотношения (1) величины α_i приведены в табл. 1.

Как видно, для трех первых координационных сфер $\alpha_i > 0$,что также свидетельствует о существовании в твердом растворе областей с повышенной концентрацией одного из компонентов.

По найденным значениям α_i рассчитывались относительные количества атомов Cu и Ni в разных координационных сферах (до $i = 10$). Результат расчета показывает, что усредненная по такому объему концентрация Ni превышает среднюю в сплаве на 1 - 12 %. Максимальное отклонение наблюдалось в случае 50%-ного сплава ($C_{ni} = 62\%$), прошедшего послезакалочный отжиг при 473 К. Однако отклонения от хаотического распределения атомов разного сорта имеют место, как показывают данные табл. 1, и у закаленных сплавов.

Оценим вероятность флуктуационного образования атомных группировок с повышенной концентрацией атомов одного из компонентов сплава. Если группировка из *n* атомов *A* и *B* содержит *m* атомов сорта *B*, то вероятность ее образования *w* при *m* не очень сильно отличающемся от nC_B определяется формулой Пуассона

$$w = \frac{(nx)^m}{m!} \exp(-nx); \qquad x = C_B. \qquad (2)$$

В нашем случае для 50%-ного сплава $nx = 100$ (рассматриваем объем, включающий 10 координационных сфер), определенное по величинам α_i значение $m = 120$. Вероятность максимального из обнаруженных отклонений от средней концентрации (12%) составляет по (2) $w \cong 20\%$. Следовательно, возникновение таких группировок вполне реально. В общем случае они являются неустойчивыми динамическими образованиями, возникающими и разрушающимися в результате случайного перемещения атомов. Как показывают рентгено- и нейтронографические данные о структуре расплавов [6,7], кластеры существуют и в жидкой фазе. Определенное количество их сохраняется в закристаллизовавшемся сплаве. Дальнейшее мезоскопическое расслоение твердого раствора Cu-Ni при низкотемпературном отжиге следует связывать с особенностями электронной структуры атомов его компонентов.

Если сплав состоит из ионов переходного металла с нескомпенсированными магнитными моментами, растворенных в парамагнитной матрице, устойчивость возникающих флуктуационным путем концентрационных неоднородностей в существенной степени возрастает за счет прямого или косвенного взаимодействия между магнитными моментами этих ионов. При концентрациях $\geq 0{,}5\%$ ат. расстояние между магнитными ионами достаточно мало, чтобы происходило перекрытие их волновых функций. Посредством прямого обмена позициями в кристаллической *решетке такие ионы могут объединяться в пары, три*плеты и т.д., связанные между собой косвенным обменным взаимодействием (взаимодействие Рудермана -Киттеля - Касуйя - Иосида) [8]. При еще больших концентрациях ($\geq 10\%$) возможно образование супермагнитных кластеров с магнитными моментами порядка десятков магнетонов Бора. Существование таких кластеров Cu-Ni сплавах косвенно подтверждается результатами магнитных и электрических измерений [9,2].

C_{Ni}	термо-обработка	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	C_{Ni}
10%	закалка	0.1	-0.03	0.05	-0.02	0	0.02	0	0.11
	отжиг	0.2	0.08	0.1	-0.03	0.15	0	0.03	0.16
50%	закалка	0.17	0.03	0.1	-0.05	0.07	-0.02	0.04	0.53
	отжиг	0.35	0.15	0.31	-0.1	0.22	0	0.15	0.62

Таблица 1. Значения параметра ближнего порядка α_i для сплавов Cu-Ni, прошедших разную термообработку

По нашим данным, α_i при i = 9 - 10 практически не отличаются от нуля. Для оценки среднего линейного размера кластера D можно, следовательно, принять: $D = 2r_i$, i = 9-10. Таким образом, для D получается значение D = 15-20A, что согласуется с данными Кидрона [l], исследовавшего малоугловое рассеяние рентгеновских лучей Cu-Ni сплавами, прошедшими сходную термообработку.

Концентрацию кластеров можно оценить, используя данные о концентрационной зависимости константы Кюри - Вейсса K, которая для сплавов системы Cu-Ni установлена достаточно надежно [2]. При наличии в сплаве кластеров с повышенной концентрацией Ni (суперпарамагнитных облаков по терминологии [2,9]) для K справедливо соотношение:

$$K = NC\frac{\mu^2}{3k}, \qquad (3)$$

где C — атомная концентрация кластеров, N — количество атомов в единице объема, μ — среднее значение магнитного момента кластера, k — постоянная Больцмана. Исходя из найденных значений D, для μ можно принять: μ = 10-15μ_B (μ_B — магнетон Бора). в случае 50%-ного сплава Cu-Ni, по [2], K равно 7 10^{-4} эл.магн.ед. град./грамм. Тогда для концентрации кластеров получается значение C = 4,3 10^{-4}, что отвечает среднему расстоянию между кластерами порядка 3 10^{-7} см.

Возможно эти кластеры размещаются в объеме сплава упорядоченным образом. Для решения вопроса о существовании квазирегулярной кластерной структуры необходимы дальнейшие исследования.

1. A. Kidron, *Phys. Letters.*, **26A**, 593 (1978).
2. J.S. Kouvel, J.B. Comly, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 598 (1970).
3. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах*, Наука, Москва (1977) С. 256.
4. Л.И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Физматгиз, Москва (1961) С. 864.
5. Дж. Каули, *Физика диффракции*, Мир, Москва (1979) С. 432.
6. V. Prkhorenko, S. Mudry, *Metallurgia*, **35**, 17 (1996).
7. P.S. Popel, V.E. Sidorov, *Materials Science and aig.*, **A226-228**, 237 (1997).
8. К.М. Хёрд, *УФН*, **142**, 331 (1984).
9. R. Poerschke, U. Theis, H. Vtolienberger. *Journ. of Physics F. Metal physics*, **10**, 67 (1980).

A.F. Sirenkc, R.S. Far

Angle distribution of intensity of X-rays diffuse scattering by Cu-Ni alloys is investigated. Short range order coefficients (α_i) for 10 coordination spheres are determined, it is established that annealing of the. alloys which were quenched from the temperatures close to solids one lead to the formation of cluster structures at 473 K. The average sizes of the clusters and the distances between, them have been. estimated. It was found that Ni concentration in clusters depends on heat treatment and can exceed for 10 - 15% the average concentration in the alloy. Cluster formation is attributed to interaction between the magnetic moments of Ni-atoms.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 49-56

Субмикроскопическое атомно-кластерное строение твёрдых тел

И.Г. Иванов

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Обобщены результаты исследований атомно-кластерной структуры различных материалов. В результате предложена новая концепция субмикроскопического атомно-кластерного строения твердых тел. Согласно полученным экспериментальным данным в пространственном распределении кластерных образований в атомной структуре веществ существует закономерность, являющаяся общей для всех твердых тел. Здесь эта закономерность рассмотрена на примере исследования структуры однофазных металлических твердых растворов.

Узагальнено результати досліджень атомно-кластерної структури різних матеріалів. Внаслідок цього запропонована нова концепція субмікроскопічної атомно-кластерної будови твердих тіл. Згідно з одержаними експериментальними даними, у просторовому розподілі кластерних утворень в атомній структурі речовин існує закономірність, що є загальною для всіх твердих тіл. Ця закономірність розглянута на прикладі дослідження структури однофазних металевих твердих розчинів.

Введение

Атомные структуры различных твердых тел отличаются характером пространственного распределения в них атомов. Однако в локальных объемах субмикроскопических размеров атомная структура, характерная для вещества, может быть существенно искажена присутствием в них точечных дефектов (межузельных атомов, вакансий, примесных атомов), а также их скоплений [1]. Даже одиночный точечный дефект в веществе вместе с околодефектным "ореолом" является реальным локальным искажением атомной структуры, свойственной матричной части вещества. Локальные скопления дефектов в разных количествах и комбинациях образуют в матрице вещества кластеры разных типов. Они всегда присутствуют во всех реальных твердых телах (однофазных и склонных к образованию фаз, образующих фазы и соединения, аморфных и кристаллических) и являются элементами атомно-кластерной структуры последних.

В масштабах десятков и сотен ангстрем твердые тела, даже те из них, которые в макромасштабе принимаются близкими к идеальным, не являются однородными. В матричной структуре последних непременно присутствует система кластерных образований, взаимодействующих между собой и оказывающих влияние на формирование относительно стабильной субмикроскопической атомно-кластерной структуры. Пространственное распределение кластерных образований каждого типа в веществе напоминает структуры сильно искаженного кристалла [2] с координационным числом одиннадцать или около этого. Степень такого "упорядочения" кластеров в веществе оказывается достаточной для формирования в пределах и вблизи углов диффузных и селективных рентгеновских максимумов самостоятельных интерференционных картин.

Под кластером здесь понимается локальная область материала, ограниченная первой координационной сферой, в которой находится один или соседствуют два, три и т.д. до двенадцати однотипных точечных дефектов, примесных атомов или же такая их комбинация в атомной группировке, которая не свойственна матричному объему вещества. Число n примесных атомов в скоплении определяет тип кластера. Более крупные включения с большим числом атомов, имеющие тенденцию к формированию своей атомной структуры и Брэгговкого рассеяния рентгеновских

лучей, надо относить скорее к субмикроскопическим очагам новых фаз, а не к кластерам. Группировки указанных размеров, аморфизированные в кристаллических телах, или, наоборот, упорядоченные в аморфных, также относят к кластерным дефектам.

То есть, кластер — это локальная атомная аномалия в структуре материала, в которой электронная плотность отличается от электронной плотности в аналогичных размерами атомных группировках матричной основы.

Принимается [2], что вокруг кластера, как вокруг ядра, образуется околокластерный "ореол" со значительно большими размерами, чем сам кластер. Он, вероятно, сферической формы в аморфных телах и формы несколько искаженной сферы — в кристаллических структурах. Околокластерный ореол — это переходная зона между кластером и матричной структурой. В пределах этой зоны происходит плавный переход от физического состояния вещества в кластере к состоянию вещества, свойственному матрице.

Предполагается, что ореол вокруг кластера определенного типа распространяется на расстояние равное половине среднестатического расстояния между кластерами данного типа в растворе. Действительно, если бы влияние примесного атома ощущалось только в ближайшем его окружение, то столь малые концентрации примесей, как 0,005 ат. % не обнаруживались бы дифракционными методами. И чем меньше концентрация примесных элементов в растворе, образующих кластер, и чем больше значение n, тем на большее расстояние распространяется его ореол.

Кластер вместе с околокластерным ореолом составляет кластерное образование (КО). Характер распределения КО в веществе, естественно, определяет структуру распределения самих кластеров. Если в системе КО намечается некоторое упорядочение, даже с признаками дальнего порядка, то оно присутствует и в структуре распределения их ядер, т.е. кластеров.

Причины и механизм возникновения, стабилизации и упорядочения КО в растворе.

Известно, что для термодинамической устойчивости системы необходимо достижение минимума ее Гиббсовской свободной энергии $G = H - TS$. Самопроизвольное изменение структуры системы возможно, если это изменение сопровождается уменьшением свободной энергии: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, т.е. при уменьшении энтальпии и при стремлении энтропии к одному из двух предельных значений. Например [3], приближение раствора к идеальному состоянию в условиях, когда предполагается $\Delta H_{ид} = 0$, вероятностный мотив движения системы к равновесию оказывается определяющим.

Для регулярных растворов, когда $\Delta H_{рг} \neq 0$, а энтропия остается по величине максимально возможной, в указанных процессах возрастает роль энтальпии. В этом случае $\Delta H = P_{AB}\, U_O$ (P_{AB} — число соседств АВ в бинарном твердом растворе) и определяется, как известно, величиной и знаком энергии смешения $U_O = E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2$. где E - энергия взаимодействия между разными компонентами структуры раствора. При $U_O < 0$ проявляется склонность раствора к ближнему упорядочению, а в случае $U_O > 0$ — к образованию сегрегаций.

Однако, независимо от знака U_O, в системе возникают и присутствуют отклонения от полной хаотичности или полного порядка в пространственном распределении элементов структуры. Это значит, что в реальных условиях раствор сохраняет возможность подбором оптимальной комбинации значений H и S достичь наиболее возможного равновесного состояния при энтропии, значение которой отличается от энтропии идеальной структуры вещества.

Таким образом, наблюдаемую тенденцию КО к упорядочению следует приписывать не только чисто геометрическому фактору — уплотнению КО в веществе с возрастанием их плотности в растворе. Упорядочение КО стимулируется еще тенденцией атомно-кластерной системы к достижению термодинамического равновесия.

Представляется, что основа атомно-кластерной структуры веществ закладывается при затвердевании расплава. То есть, тогда, когда диффузионные процессы велики, и большую роль в формировании структуры играют вероятностные события. Затем, при относительно низких температурах эта структура стабилизируется действием термодинамических факторов в изменившихся условиях.

Согласно сказанному, мгновенная фотография атомно-кластерной структуры раствора, полученная при температуре ликвидуса, представляется такой: в пространстве хаотически размещенных атомов растворителя распределены кластеры всех типов, состоящих соответственно из разного количества n примесных элементов. Естественно, плотность кластеров разного типа в растворе с постоянным составом тем меньше, чем больше n.

При температуре солидуса картина была бы с несколько упорядоченным распределением кластеров разных типов, причем как в аморфных, так и в кристаллических телах. Эта фотография отличалась бы от предыдущей еще тем, что здесь вокруг кластеров лучше вырисовывались бы сфероидальные области - ореолы и что КО каждого типа в отдельности заполняли плотным образом весь объем вещества.

Если описанные представления верны, то можно оценить теоретические значения линейных размеров

КО L_n^T разных n типов. По-видимому, это будут линейные размеры областей решетки матричного раствора в пределах которых вероятность нахождения скопления, например, из n атомов примесного элемента ($1 \le n \le 11$) равна единице. То есть,

$$\frac{12!}{(12-n)!} C^n N_n^3 = 1,$$

где C — относительная концентрация примесного элемента в растворе, N_n^3 — число атомов в упомянутой выше области вещества.

Следовательно, линейный размер L_n^T локальной области раствора, в которой непременно будет присутствовать кластер типа n, ориентировочно равен:

$$L_n^T = \left(\frac{1}{12!/(12-n)!} C^n \right)^{\frac{1}{3}} D,$$

где D — диаметр (например, в системе Cu-Ni ~ 2,5562 Å) среднего атома раствора. Полученные таким образом расчетные оценочные значения L_n^T, отвечающие разным типам кластерных образований в растворе 98 ат.% Cu - 2 ат.% Ni, приведены в таблице 1 (см. рис.3).

На характер распределения кластеров в растворе, естественно, влияют и особенности парного взаимодействия элементов, составляющих раствор. Естественно, что учет этого обстоятельства мог бы внести существенные коррективы в те значения L_n^T, которые приведены в табл. 1.

Ниже расчетные значения L_n^T будут сопоставлены с экспериментально найденными $L_n^Э$. Следует заметить, что при той точности, с которой они оцениваются расчетным путем и определяются экспериментально, совпадение данных хорошее.

Предположим, что в структуре твердых тел действительно всегда присутствует система КО, плотно упакованных в структуру с возможными, в пределах фрагментов, признаками частичного дальнейшего упорядочения. В пользу такого предположения можно привести следующие доводы.

а. В приведенный выше интервал оценочных значений L_n^T попадают также размеры известных областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР). До настоящего времени нет определенных представлений о том, почему и каким образом они образуются, казалось бы, в идеальных кристаллах и почему они стабильны.

Согласно данной концепции атомно-кластерного строения веществ ОКР — это субмикроскопические области пространства твердых тел, перекрываемые ореолами кластерных образований. Кристаллическая структура в этих областях более совершенна и более однороднее состав, чем в кластерах и в непосредственной близости от них. Однако структура ОКР остается не идеальной, поскольку разные участки одной ОКР могут оказаться перекрытыми ореолами кластеров разных типов. Избавиться от ОКР, практически, невозможно, т.к. любая обработка материала способна лишь изменить соотношение КО разных типов в твердом теле и их распределение в объеме последнего. Кластерная система вещества формируется и стабилизируется при предплавильных температурах и ее не удается существенно изменить в условиях более низких температур.

б. Одним из факторов стабильности КО является выгодное пространственное расположение его кластера в ореоле последнего. Если КО стабильно, то кластер располагается в центре КО, т. е. в точке, симметричной относительно периферии его ореола. Если же кластер оказался смещенным от такого центра в КО, то возникают процессы, устраняющие это невыгодное расположение кластера. Например, видоизменяется в выгодном направлении поверхность ореола кластера и, возможно, смещается сам кластер. Если же эти процессы застопорены действием соседствующих с ним кластерных образований, то в рассматриваемом КО возникает второй кластер-антипод, расположенный в ореоле симметрично первому.

Осуществить такой эксперимент, внешне напоминающий акустическую кавитацию, в пределах объема кластерного образования субмикроскопических размеров да еще в условиях предплавильных температур, естественно, не удается. Но аналогичный эксперимент можно поставить в замкнутом объеме макроскопических размеров, например, в объеме формы параллелепипеда размерами 1,5 × 1,5 × 1 мм^3, и не при предплавильных температурах, а в условиях на сотни градусов ниже, например, в условиях фазовых переходов, сопровождающихся изменением объема.

Известна, так называемая, сверхпластичность превращения, когда образец можно одноосным растяжением пластически сдеформировать на тысячу и более процентов [4]. Высокая пластичность здесь достигается без предварительной обработки материала и получения в нем устойчивой ультрадисперсной структуры, что необходимо для структурной сверхпластичности. Оптимальная структура и выгодное напряженное состояние в деформируемом объекте в данном случае создается фазовым превращением, происходящим в определенных условиях.

Например, образцы железа или слаболегированных сплавов на основе железа в момент фазового α - γ превращения (~910°C) оказываются чрезвычайно пластичными. В момент перестройки атомной структуры атомные связи ослабевают. К тому же, в результате несоответствия объемов разных фаз в материале

возникают напряжения, усиливающие в определенных условиях напряжения, приложенные к материалу извне.

Понятно, что для непрерывного деформирования образца в этих условиях его необходимо термоциклировать. Это условие необходимо для осуществления сверхпластичности превращения, но недостаточно. Фазовое превращение должно происходить еще и в замкнутом локальном объеме образца. Такое условие автоматически выполняется, если вдоль направления действия внешних сил и пластического течения на образце сохраняется температурный градиент величиной 4 - 5 °/мм (при размерах образца $1{,}5 \times 1{,}5 \times 45$ мм^3). В таких условиях образец деформируется поэтапно по мере перемещения по нему межфазной зоны (МЗ) объемом $1{,}5 \times 1{,}5 \times 1$ мм^3 у изотермы 910° фазового превращения.

В силу специфических условий, в которых находится поверхность образца, и, следовательно, приповерхностные слои МЗ, фазовый переход в МЗ и в приповерхностном его слое происходит не синхронно. То есть, когда в объеме МЗ происходит превращение и материал в ней пластичен, приповерхностные слои и торцы зоны, где МЗ граничит с чистыми фазами, оказываются не в сверхпластическом состоянии и, следовательно, значительно менее пластичны, чем внутренние слои. Таким образом, фазовый переход происходит непрерывно в подвижной замкнутой МЗ с прочной в это время оболочкой.

Если в ходе перемещения по образцу в МЗ окажется инородное включение, например, частица Ni размером ~ 0,03 мм, вещество которого не претерпевает при 910°С фазового превращения первого рода, то в межфазной зоне симметрично относительно включения и конфигурации поверхности МЗ возникает антипод включения — пора, причем, примерно, такого же размера и формы, как и включение (рис. 1). Эксперименты свидетельствуют, что столь большая пора вблизи включения образуется за счет полости, остающейся под включением при его внедрении в образец, а также за счет пор, которые подбираются упругой волной и смещаются к месту ее фокусировки. Причем, процесс раскрытия такой поры происходит при минимальном напряжении, приложенном к образцу, ~ 0,25 МПа.

Процесс фазового превращения, т.е. изменение объема вещества в МЗ, сопровождается плотным рядом последовательных "взрывов" локальных объемов. Особенность каждого такого взрыва в каждой микроскопической области вещества, окружающего никелевую частицу, переносится упругой волной в симметрично расположенную точку объема МЗ подобно тому, как место падения капли на круглой гладкой поверхности воды в сосуде воспроизводится возникшей волной в другом месте при ее отражении от стенок сосуда. В результате в симметрично расположенной области в МЗ появляется дефект с очертаниями, повторяющими очертания внедренн частицы. Есть в этом подобие того, как модулированный по интенсивности электронный луч может воспроизвести изображение на флуоресцирующем экране.

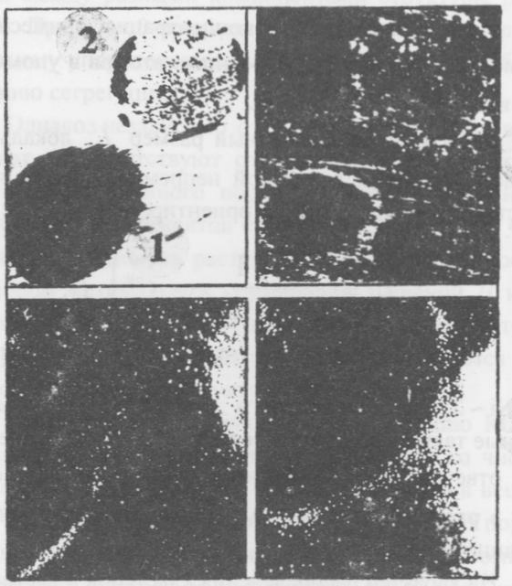


Рис.1. Поры (1) вблизи никелевых включений (2) в четырех железных образцах:
а - металлмикроскопические снимки, Х60;
б - контуры пор со следами никеля, снимки с экрана микроанализатора, Х120.

Возвращаясь снова к кластерам, рассмотрим, например, ситуацию, когда при затвердевании расплава матричное вещество уменьшает свой объем в большей степени, чем кластер. В этом случае в момент затвердевания околокластерного вещества слои, примыкающие к кластеру, будут сжатыми. В результате возникнет и радиально от кластера распространится упругая волна. Разрастаясь, она достигнет периферийных слоев КО и отразится от них.

Если кластер находится в центре КО, то отраженная волна сфокусируется на ту же локальную область поверхности кластера, в которой упругая волна возникла. В результате в непосредственной близости от кластера на базе местных пор могла бы раскрыться более крупная пора. В данном случае, дефект КО останется в центре последнего. Если же кластер был смещен от центра КО, то в симметричной локальной области КО возникал новый дефект в виде поры или кластера из атомов примеси со свойствами, противоположными свойствам атомов исходного кластера. Естественно, что в другой ситуации, когда в динамике течения физических условий матричное

вещество у кластера увеличивает свой объем в большей степени, чем кластер, радиально распространяющаяся упругая волна будет с разрежением и описанные выше последствия в симметричной локальной области МЗ будут противоположными.

Как видно, независимо от ситуации и от того, какого вида и состава могут образовываться новые кластеры, описанные процессы способствуют тому, что дефектная локальная область, вернее, центр тяжести дефектной области в кластерном образовании приближается к центру, к ядру последнего. И упорядочение КО в веществе будет обозначать упорядочение его ядер.

в. Описанный выше процесс возникновения вблизи кластера его антипода, допустим поры[1)], может оказаться необратимым, если силы взаимодействия между кластерной парой окажутся скомпенсированными или преодолены силами, приложенными извне, или же силами взаимодействия с изображениями дефектов (кластера или поры), находящимися за пределами КО. То есть, возникновение кластеров или кластерной пар в кластерных образованиях или в отдельных малых частицах, соразмерных КО, и некоторое пространственное упорядочение в атомно-кластерной структуре веществ, уменьшающие энергию системы в условиях генерирования и распространения в веществе упругих волн, - является самостоятельным механизмом зарождения и упорядочения дефектов в указанных условиях.

Точечные дефекты, необходимые для возникновения нового кластера в КО, могут поступать не только из ближайшего объема, но также и с приповерхностного слоя и поверхности вещества. Так, при пластическом растяжении образцов в условиях сверхпластического превращения, в приповерхностном слое толщиной 50-80 мкм[2)] резко возрастает плотность пор

г. Ряд физических свойств макроскопически однородных бинарных металлических твердых растворов осциллируют с изменением концентрации одного из элементов, входящих в раствор [4]. Действительно, при увеличении концентрации примесного элемента наиболее вероятный и более упорядоченный тип кластера раствора данной концентрации сменяется очередным типом, характерным для другой концентрации. Это обстоятельство дает возможность кластерам разных типов по очереди, примерно через каждые 7-8 ат.% изменения концентрации, доминировать в растворе и вносить свои характерные изменения в свойства растворов.

Экспериментальные исследования атомно-кластерной структуры твердых тел.

Как отмечалось выше, согласно данной концепции строения твердых тел, в атомной структуре последних существует кластерная система с некоторыми признаками частичного упорядочения в пределах некоторых фрагментов вещества. Если степень упорядочения в распределении кластеров в упомянутых фрагментах становится достаточно высокой, то они образуют структуру, напоминающую сильно деформированный кристалл [2] с "параметрами" субмикроскопических размеров. В таком случае картина рентгеновской дифракции от него может оказаться в угловом интервале каждого рентгеновского отражения, сформированного атомной решеткой вещества.

Известно [2], что особенностью рентгеновских дифракционных картин, полученных от несовершенных кристаллов, является лишь уширение и некоторое ослабление их селективных отражений. Дефектность решетки способствует тому, что часть интенсивности из "отражающего" узла обратной решетки распределяется по ячейке. В результате на дифракционную картину, полученную от усредненной решетки, накладывается слабое диффузное рассеяние. Причем, интенсивность последнего не будет изменяться с углом монотонно, а содержать минимумы и максимумы, если только указанная дефектность вещества привела к дополнительным эффектам упорядочения в структуре.

В связи со сказанным, были основания предположить, что даже небольшие признаки упорядоченных КО в твердых телах, должны определенным образом проявиться на рентгеновских отражениях от атомной решетки вещества. Естественно, что изменения будут слабыми, порой граничащими с экспериментальными и приборными ошибками, но на очень малых углах дифракции они должны быть более узкими, чем основные линии.

Исследовались макроскопически однофазные твердые растворы нескольких кристаллических систем, чистые компоненты, а также образцы аморфных материалов.

Для получения необходимых сплавов (к примеру, сплавов системы Cu-Ni) использовались элементы с содержанием примесей не более 0.02 масс.%. Приготовление сплавов осуществлялось в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст. сплавлением исходных смесей компонентов, каждая общим весом 100 ± 0.01 мг. Гомогенизация

---

1) Экспериментально наблюдалось возникновение поры вблизи инородного включения. Однако это не значит, что антипод в виде порообразного кластера не может спровоцировать возникновение примесного кластера.

2) Приповерхностная прослойка резко выделяется на фоне структуры матричных слоев и хорошо видна на металлмикроскопических снимках [4].

образцов производилась при температуре, примерно, на 50°С ниже температуры солидуса в течение 10 часов. Полученные в виде шариков сплавы сплющивались под прессом до толщины ~ 0.5 мм и рекристаллизовывались при температурах 250 - 300 °С в течение 5 часов с тем, чтобы дебаевские линии получались сплошными.

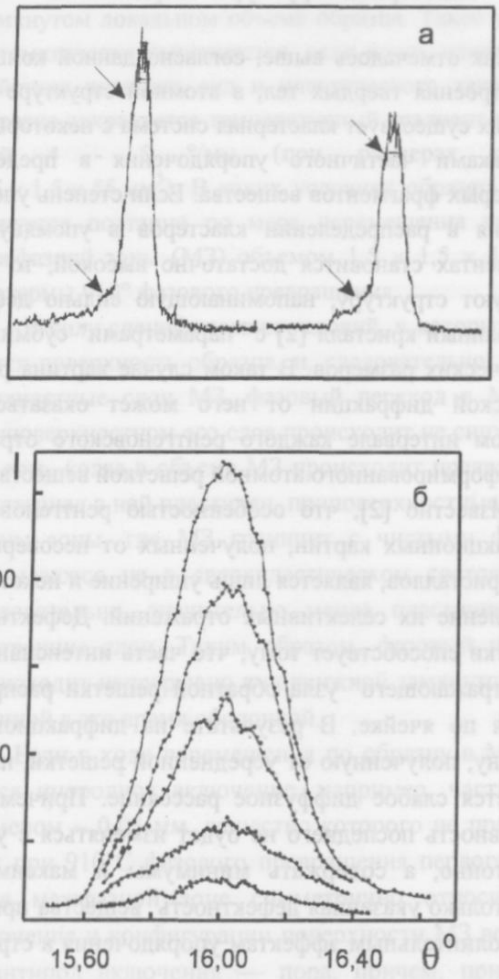


Рис.2. Профили дифракционных отражений, полученные:
а — линии (111) от двух образцов 98% Cu + 2ат.% Ni — в записи, стрелками показаны некоторые ЛИ;
б — линии (112) от гидроксилапатита — по точкам, при разных интенсивностях рентгеновского пучка.

По данным, полученным на аппарате ДРОН-2, по точкам строились профили отражений 111, 200 и 311, а также профили диффузного фона в угловых интервалах, отвечающих неструктурным отражениям 110 и 210. Условия съемки подбирались такими, чтобы интенсивность отражений в максимуме не превышала 200-250 импульсов за 10 секунд. Использовались CuK_β- и CuK_α- излучения.[3] Профили отражений строились в масштабе: 1мм шкал соответствовал изменению угла 2ϑ на 0.005° и интенсивности - 2 имп/10с.

Как отмечалось, профили всех селективных и диффузных максимумов, сформированных дифракцией первичного рентгеновского пучка на средней атомной решетке раствора, содержали ряд дополнительных слабых всплесков, локальных искажений (ЛИ). Появление последних связывается с повторной дифракцией упомянутых (см. рис.2) селективных и диффузных рентгеновских пучков на кластерных структурах, отвечающих разным типам кластеров, присутствующих в атомной структуре вещества. То есть, на "просвет" от поверхностного слоя толщиной в несколько мкм формируется дифракционная картина от кластерных структур с рядом "параметров" субмикроскопических размеров. Естественно, проявляются наиболее интенсивные (100%-ные) отражения от кластерных структур разных типов.

Таким образом, ряд слабых дифракционных конусов с общей осью, совпадающей с направлением селективного или диффузного пучков, и с углами раскрытия Δ2ϑ от 0.03 до 5 угловых градуса концентрическими кольцами накладываются на интенсивность основных максимумов. Вне указанного интервала углов ЛИ экспериментально не разрешаются: при Δ2ϑ < 0.03° они оказываются в районе максимума основного отражения, а при Δ2ϑ > 5° они широки и сливаются с фоном.

При увеличении концентрации примесного элемента в растворе угловые положения ЛИ, отвечающие тем же типам КО, смещаются в сторону больших углов Δ2ϑ. Однако число ЛИ, попадающих в благоприятный для их наблюдения угловой интервал, практически, сохраняется. И общая картина расширения ЛИ на профиле основной линии остается, практически, неизменной.

Чтобы отсеять ложные и случайные ЛИ и учесть лишь те, проявление которых связано с особенностями субмикроскопического строения кластерной системы вещества, необходима статистическая обработка большого количества данных.

С образцов однофазного раствора 98% Cu + 2ат.% Ni по точкам получено 20 профилей отражений 111. Найдены угловые положения всех ЛИ - участков профилей, в которых наблюдается некоторое отклонение от монотонности изменения интенсности[4]

---

[3] Kα-излучение использовалось при слабой интенсивности селективного отражения 311 и диффузного фона от неструктурных отражений 110 и 210.

[4] Относительная величина дополнительной интенсивности в ЛИ находится в пределах 1-3 %

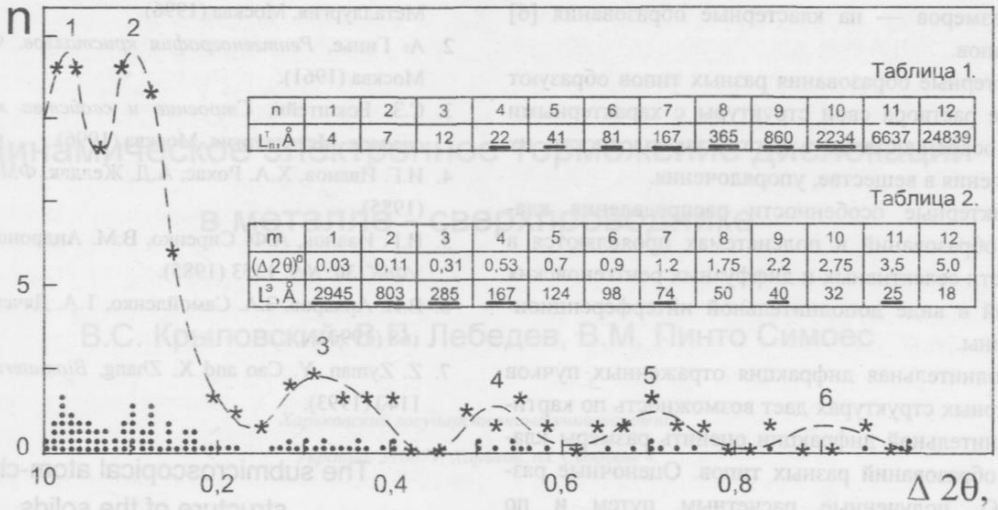


Таблица 1.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
L^T_n, Å	4	7	12	22	41	81	167	365	860	2234	6637	24839

Таблица 2.

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$(\Delta 2\theta)^0$	0,03	0,11	0,31	0,53	0,7	0,9	1,2	1,75	2,2	2,75	3,5	5,0
$L^Э$, Å	2945	803	285	167	124	98	74	50	40	32	25	18

Рис.3. Распределение по углам Δ2ϑ 109 - ти ЛИ, проявившихся на 20 - ти профилях (111) от 98% Cu + 2 ат. % Ni (•), и график усредненого их распеределения (*).

с изменением угла и распределены по величинам их углового отклонения (Δ2ϑ) от положения максимума основного отражения (рис.3).

Можно отметить следующие особенности подобных распределений и, следовательно, локальных искажений на профилях линий.

1. Угловой интервал распределений содержит ряд максимумов. Чаще всего их наблюдается четыре в пределах половины ширины основания селективного отражения и ещё несколько — на периферийных его участках.
2. Угловая ширина ЛИ значительно меньше, чем ширина основного отражения: ЛИ и основные линии проявляются под разными Брэгговскими углами, причем Δ2ϑ << 2ϑ.
3. Угловая ширина ЛИ возрастает с увеличением угла дифракции.
4. На диффузных максимумах первые четыре ЛИ, которые видны на селективных отражениях, не разрешаются, а сливаются в одно более протяженное первое наблюдаемое здесь ЛИ.
5. Число ЛИ и характер их распределения на профилях разных отражений, а также полученных на разных материалах, практически, сохраняются.

Наконец, зная наиболее вероятные углы $(\Delta 2\vartheta)_n$, под которыми, согласно кривым распределения, наблюдается дифракция на кластерных подсистемах, можно оценить экспериментальные размеры $L^Э$ кластерных образований разных типов: $L^Э \approx \dfrac{\lambda}{\Delta 2\vartheta}$

Они представлены в таблице 2. Согласно данным таблиц 1 и 2 (см. рис.3) не все типы кластерных образований проявляются экспериментально. Как отмечалось, ЛИ не разрешаются на очень малых и очень больших углах Δ2ϑ. Обнаруживаются лишь те из них, которые отвечают кластерным подсистемам со значениями n в пределах $4 \le n \le 10$. В таблицах 1 и 2 данные, соответствующие одним и тем же значениям n, подчеркнуты.

Обращает на себя внимание то, что на профилях отражений ЛИ наблюдалось больше, чем их ожидалось, особенно на больших углах Δ2ϑ. На больших углах Δ2ϑ, как отмечалось, угловая ширина ЛИ значительно возрастает и ЛИ перекрываются, создавая таким образом ложные локальные максимумы в промежутках смежных ЛИ.

Как видно, полученные оценочные значения L^T_n и $L^Э$ оказались близкими, и не только для твердых растворов, но и для самых разных веществ. Этим подтверждается правомерность изложенных представлений об атомно-кластерном строении твердых тел.

Заключение.

Анализ ряда предварительно выполненных исследований [5] по изучению поведения физических свойств твердых растворов различных концентраций привел к представлениям, что в масштабах десятков и сотен ангстрем макроскопически однофазные гомогенные растворы являются неоднородными.

Субмикроскопическая неоднородность в веществе стимулируется и стабилизируется в динамике кристаллизации, фазовых переходов или иных процессов, генерирующих в веществе упругие волны.

Стремление к минимизации свободной энергии системы с элементами различных физико-химических свойств, влияние чисто вероятностных факторов в такой сложной системе приводит к разбиению атомной структуры растворов на области субмикроскопи-

ческих размеров — на кластерные образования [6] разных типов.

Кластерные образования разных типов образуют в матрице раствора свои структуры с характерными для них особенностями, в частности, плотности их распределения в веществе, упорядочения.

Характерные особенности распределения кластерных образований в подсистемах проявляются в окрестности селективных и диффузных рентгеновских отражений в виде дополнительной интерференционной картины.

Дополнительная дифракция отраженных пучков на кластерных структурах дает возможность по картине дополнительной дифракции оценить размеры кластерных образований разных типов. Оценочные размеры КО, полученные расчетным путем и по экспериментальным данным, оказались весьма близкими.

Данные исследования разных материалов свидетельствуют, что структура кластерных образований в них аналогична.

Размеры областей вещества, перекрываемых кластерными ореолами разных типов, определяют размеры блоков когерентного рассеяния рентгеновских лучей [7], степень мозаичности кристаллических тел и субмикроскопической фрагментарности аморфных веществ.

1. А. Гинье, *Зоны сегрегации в твердых растворах*. В кн.: *Строение металлических твердых растворов*, Металлургия, Москва (1996).
2. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов*, Физ-мат. лит., Москва (1961).
3. С.З. Бокштейн, *Строение и свойства металлических сплавов*, Металлургия, Москва (1996).
4. И.Г. Иванов, Х.А. Рохас, А.Д. Желдак, *ФММ*, **60**, в.1, 115 (1985).
5. И.Г. Иванов, А.Ф. Сиренко, В.М. Андронов, Х.А. Рохас, *УФЖ*, **30**, №9, 1353 (1985).
6. В.И. Архаров, З.А. Самойленко, Т.А. Дяченко, *ФММ*, **10**, 168 (1990).
7. Z. Zyman, Y. Cao and X. Zhang, *Biomaterials*, **14**, № 15, 1140 (1993).

The submicroscopical atom-cluster structure of the solids

I.G. Ivanov

Results of the investigations on atomic-cluster structure of various materials are generalized. In consequence, a new conception in submicroscopic atomic-cluster structure of solids is proposed. In accordance with the received experimental data, in the spatial distribution of the cluster formations in the atomic structure of matters a regularity exists which is universal for all solids. The regularity is considered on example of the study on the structure of one-phase metallic solid solutions.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 57-61

Динамическое электронное торможение дислокаций в металле - сверхпроводнике

В.С. Крыловский, В.П. Лебедев, В.М. Пинто Симоес

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

На моно- и поликристаллах сплавов системы Pb - (0 ÷10) ат.% In измерен скачок деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе $\delta\tau_{нс}$, $\delta\sigma_{нс}$ в зависимости от степени искаженности кристаллической решетки за счет собственных и примесных дефектов при отсутствии остаточного магнитного потока. На зависимости $\delta\tau_{нс}$ (τ) монокристаллов с ростом концентрации примеси обнаружен минимум, положение которого определяется концентрацией примеси. На поликристаллах исследовано влияние размера зерна на величину $\delta\sigma_{нс}$. Проведено сопоставление с моделями, учитывающими изменение динамики дислокаций, а также статические механизмы при переменной плотности нормальных электронов.

На моно- та полікристалах сплавів системи Pb - (0 ÷10) ат.% In виміряно стрибок деформуючого напруження при надпровідному переході $\delta\tau_{нс}$, $\delta\sigma_{нс}$ в залежності від ступеня спотворення кристалічної гратки за рахунок власних та домішкових дефектів при відсутності залишкового магнітного потоку. На залежності $\delta\tau_{нс}$ (τ) монокристалів з ростом концентрації домішок знайдено мінімум, положення якого визначається концентрацією домішок. На полікристалах вивчено вплив розміру зерна на величину $\delta\sigma_{нс}$. Проведено зіставлення з моделями, враховуючими зміну динаміки дислокацій, а також статичні механізми при змінній густині нормальних електронів.

УДК 539.374.5:537.312.62

Снижению силы торможения дислокации при сверхпроводящем переходе посвящено большое количество работ, основные положения которых нашли свое отражение в ряде обзоров и монографий [1-3]. Однако, практически все эксперименты по установлению физической картины и механизма явления были выполнены в условиях циклической смены нормального и сверхпроводящего состояний без учета остаточного магнитного потока на дефектах структуры металла [4].

В связи с этим ставилась задача определения истинного изменения деформирующего напряжения металла при сверхпроводящем переходе в зависимости от степени искаженности моно- и поликристаллов за счет деформационных и примесных дефектов, а также сопоставление с существующими теоретическими моделями, описывающими изменение электрон-дислокационного взаимодействия в этих условиях.

Моно- и поликристаллы свинца (99,9996 - 99,99%) и сплавов системы Pb - x ат.% In (x = 0,1-10) в виде плоскопараллельных пластин с размерами рабочей части 1 × 5 × (10-30) мм деформировали растяжением со скоростью 5.10^{-4} c^{-1} при 4,2 К. Погрешность в определении напряжения составляла ± 10^4 Па, а деформации ± 10^{-1} %. Изменение состояния металла-сверхпроводника осуществляли магнитным полем сверхпроводящего соленоида.

В работе был реализован метод размагничивания металла коротким тепловым импульсом, создававшимся электрическим током плотностью 10^8-10^{10} А/м^2 и длительностью 10^{-4}-10^{-3} с [5].

Численные оценки времени рассасывания тепла в образце и одновременное осциллографирование величины электрического тока и падения напряжения на испытуемом образце дают представление о реально протекающих процессах. Даже при силе тока, соответствующей переходу в смешанное состояние, на заднем фронте импульса электросопротивление образца является не нулевым при $I \le I_{к1}$. Таким образом, переход металла из резистивной фазы в сверхпроводящую в нулевом магнитном поле создает состояние с

нулевым магнитным потоком объекта исследования. Полноту размагничивания контролировали по кривой намагничивания $B(H)$ и по выходу кривой упрочнения $\sigma(\varepsilon)$ на уровень деформирующего напряжения в сверхпроводящем состоянии.

Качественное рассмотрение природы явления [1-3] позволяет сделать вывод о том, что изменение силы торможения дислокаций связано не только со снижением концентрации нормальных электронов проводимости и перестройкой их энергетического спектра при сверхпроводящем переходе, но и с формированием различных дефектных структур кристалла. При этом переменными параметрами могут служить отношение коэффициентов электронной вязкости (для свинца $B'_e / B''_e \sim 10^{-1}$ при 4,2 К) и размер свободного дислокационного сегмента L, величину которого можно варьировать, используя чистые и с примесями моно- и поликристаллы с разным размером зерна, степенью их деформации.

На монокристаллах чистого свинца и с добавками примеси (до 10 ат.% In) с ориентацией вблизи центра стереографического треугольника была достигнута сдвиговой деформации в одной системе скольжения ~ 150% при уровне сдвигового напряжения $\tau \leq 30$ МПа. По мере добавления примесных атомов стадия легкого скольжения возрастает до ~ 100 - 120%, а коэффициент деформационного упрочнения на второй стадии снижается незначительно, что является характерным для ГЦК-металлов [6].

Экспериментальные зависимости скачка напряжения при изменении состояния металла $\delta\tau_{нс}$ от τ (уровень напряжения в нормальном состоянии) для кристаллов близкой кристаллографической ориентации и различной чистоты показаны на рис. 1.

Для материалов приведенной чистоты величина $\delta\tau_{нс}$ находится в диапазоне ~ (0,05 - 0,25) МПа, что соответствует изменению эффективной силы электронного торможения дислокации единичной длины $\delta F_э = \delta\tau_{нс}/b \sim (0,2 \div 0,9) \cdot 10^{-4}$ Н·м$^{-1}$ и может быть реализовано при достаточно высоких скоростях перемещения линейных дефектов $V_д \sim (1 \div 10)$ м·с$^{-1}$. Величина относительного разупрочнения $\delta\tau_{нс}/\tau$ при $\gamma \cong 10\%$ и 100% находится соответственно в интервале $(5 \div 20) \cdot 10^{-2}$ и $(0,7 \div 1,0) \cdot 10^{-2}$ (возрастание происходит с добавлением большего количества примеси).

Рассмотрим более подробно зависимости $\delta\tau_{нс}(\tau)$ для монокристаллов разной ориентации чистого свинца (99,9996%) (рис.1). Величина скачка напряжения является монотонно-возрастающей функцией, в координатах $\delta\tau_{нс}$ - τ просматривается четкое влияние ориентации кристалла: в случае затрудненного скольжения дислокаций ее электронное торможение становится меньше. Это не соответствует выводам теоретической работы [7], согласно которым в кристалле при определенных условиях ($T \to 0$ К, $V_д \to V_д^k$) могут быть реализованы направления, совпадающие с направлениями облегченного скольжения, с низкой силой электронного торможения. Это несоответствие, однако, может быть устранено при ненулевых температурах и больших скоростях движения дислокаций.

Сопоставление кривых 1, 2 (рис.1) с ранними литературными данными [8-10] показывает качественно подобный характер зависимостей $\delta\tau_{нс}(\tau)$ и более низкие значения скачка напряжения для кривых 5 и 6 (рис.1). Последнее, возможно, связано с неустранением (особенно при $\gamma > (50 \div 100)\%$) остаточного магнитного потока в процессе деформации или же с некоторой неточностью в определении исходной ориентации кристалла.

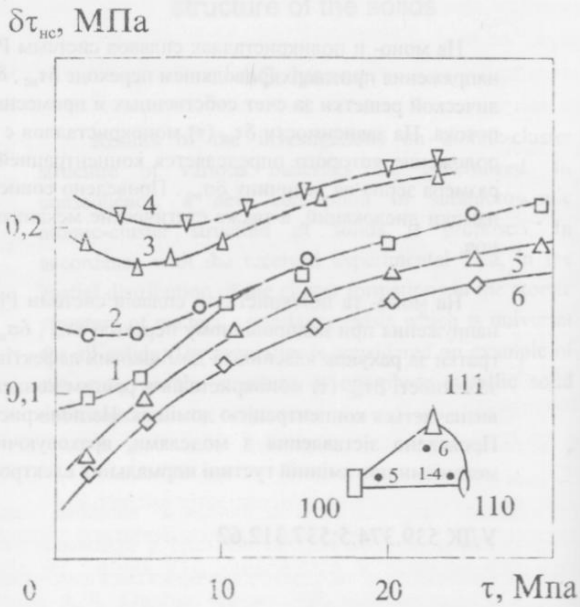


Рис.1. Абсолютная величина скачка разупрочнения для монокристаллов: 1-Pb(99,9996%); 2-Pb-0,1 ат.%In; 3-Pb-2 ат.%In; 4- Pb-2 ат.%In; 5,6-Pb(99,9996%) с отличающейся ориентацией.

Отличительной особенностью зависимостей $\delta\tau_{нс}(\tau)$ для кристаллов с примесью C = (0,1 ÷ 5) ат. % In по сравнению с чистым монокристаллом Pb (99,9996%) является наличие ранее не описанного в литературе поведения скачка напряжения на начальном этапе пластического течения (рис.1). Так сразу же по достижении предела текучести величина $\delta\tau_{нс}$ с ростом сдвигового напряжения уменьшается на ~ (15 ÷ 20)%, после достижения минимума (его положение смещается в область больших τ с ростом C) скачок напряжения с ростом τ монотонно увеличивается. При $\tau \geq 10$ МПа $\delta\tau_{нс}/\tau$ снижается по мере добавления примеси в матрицу основного металла (рис.1).

Наиболее вероятной причиной описанной немотонности $\delta\tau_{нс}(\tau)$ является влияние переменной длины свободного дислокационного сегмента L, которая в недеформированном кристалле задается закреплением примесными атомами исходной сетки дислокаций (интенсивность закрепления пропорциональна C и в чистом материале практически отсутствует). С началом деформации их свободная длина уже будет задаваться собственными деформационными дефектами.

Из анализа экспериментальных значений скачка деформирующего напряжения поликристалла $\delta\sigma_{нс}(\sigma)$ следует, что диапазон изменения его абсолютных значений составляет (0,2 ÷ 0,7) МПа (при ориентационном факторе для ГЦК материалов m = 3,07 [11] наблюдается выполнимость соотношения для изменения скачков напряжения $\delta\tau_{нс} \cong \delta\sigma_{нс}/m$), а $\delta\sigma_{нс}/\sigma \cong (3 - 1)\cdot 10^{-2}$.

В отличие от монокристалла для поликристалла наблюдаются монотонные зависимости $\delta\sigma_{нс}(\sigma)$, что может быть связано с примерно одинаковым вкладом в динамику дислокаций исходной сетки дислокаций (плотности дислокаций для моно- и поликристаллов отличаются в 10^2 раз) и примесных атомов. Введение в матрицу металла примесных атомов смещает кривую $\delta\sigma_{нс}(\sigma)$ в область более высоких значений величины скачка напряжения .

Анализ экспериментальных данных показывает, что зависимость скачка деформирующего напряжения от размера зерна d поликристалла описывается выражением, подобным соотношению Холла-Петча [11]

$$\delta\sigma_{нс}(\varepsilon) = \delta\sigma_{нс}^{0} + Kd^{1/2}.$$

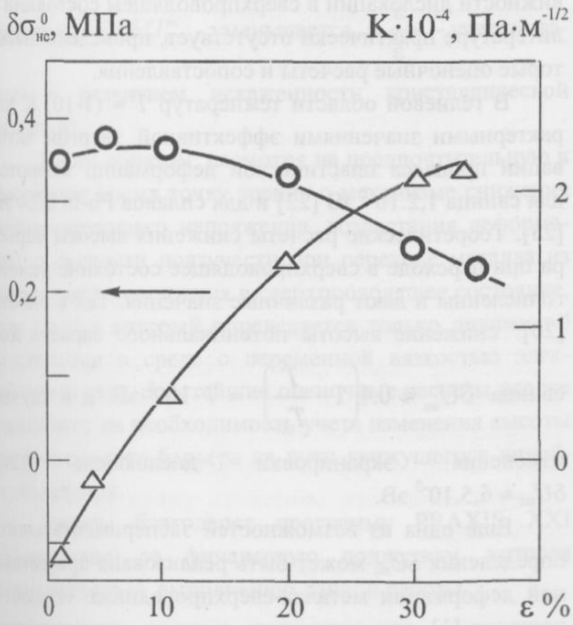


Рис.2. Параметры уравнения Холла-Петча $\delta\sigma^0_{нс}$ и K как функции ε.

По мере роста d величина разупрочнения уменьшается, но для всех изученных размеров d при малых и средних степенях деформации $\delta\sigma_{нс}$ изменяется подобно зависимости $\delta\sigma_{нс}(\varepsilon; d = 0{,}54$ мм), приведенной на рис.2. При этом относительная величина $\delta\sigma_{нс}/\sigma_н \cong 10\%$ и не зависит от размера зерна поликристалла во всем диапазоне удлинений образца. Из обработки полученных экспериментальных данных следует выполнимость соотношения Холла - Петча для всех уровней деформации поликристаллов (рис.2).

Воздействие фактора примеси (внедрения или замещения) на динамику дислокаций целесообразно рассматривать в диапазоне концентраций, для которого снижение (увеличение) модулей нормальной и сдвиговой упругости еще не оказывает существенного влияния на ход деформационного упрочнения и скачки напряжения $\delta\tau_{нс}$,$\delta\sigma_{нс}$. Для системы Pb-In этот интервал концентраций ограничен $C < 10^{-1}$ ат.% In (снижение модуля сдвига $\Delta G/G \sim 10^{-2}$ [12].

Влияние фактора примеси наиболее целесообразно рассматривать на начальном этапе деформирования, когда вклад собственных деформационных дефектов еще не столь существенен. Изменение скачка напряжения $\delta\tau_{нс}(\tau$ = 2 Мпа) и $\delta\sigma_{нс}$ (σ =10 Мпа) от концентрации примесных атомов индия показано на рис 3.

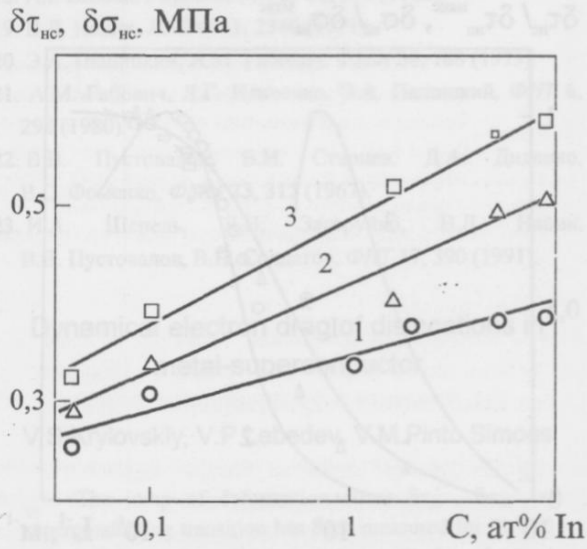


Рис. 3. Величина $\delta\tau_{нс}$ (τ=2мпа) (1) и $\delta\sigma_{нс}$ (σ=10МПа) (2) в зависимости от концентрации индия в сплаве, здесь же показано $\delta\sigma_{нс}$ (ε=5%) (3).

Во всех случаях $\delta\tau_{нс}$,$\delta\sigma_{нс}$ (C) является монотонно-возрастающей функцией концентрации примесных атомов: $\delta\tau_{нс}$,$\delta\sigma_{нс} \sim C^n$ (без максимумов и минимумов согласно [3,13]) и связанных с неучетом остаточного магнитного потока при переключении нормального -

сверхпроводящего состояний. При оценке показателя степени n для моно- и поликристалла при одинаковом уровне напряжений получены значения соответственно 0,075 и 0,122. В случае поликристалла при фиксированном $\varepsilon = 5\%$ $n = 0{,}19$.

Обращает на себя внимание низкое значение показателя степени n (с развитием деформации чувствительность скачка $\delta\tau_{нс}$,$\delta\sigma_{нс}$ к чужеродным атомам становится еще меньше) по сравнению с теоретическими оценками влияния фактора примеси на снижение эффективной силы торможения дислокации при снижении электронной вязкости металла: $\delta\tau_{нс} \sim \ln C^{-1/2}$ [14], $\delta\tau_{нс} \sim C^{2/3} \ln C^{-2/3}$ [15].

Для объяснения полученных экспериментальных результатов использовали теоретические модели [14,15-19], которые предполагают изменение динамики дислокации при переменной вязкости электронного газа в металле-сверхпроводнике и наличие в кристалле деформационных и примесных дефектов, что может быть охарактеризовано свободной длиной дислокационного сегмента L.

На рис.4 приведены зависимости относительных скачков деформирующего напряжения как функции обратной длины дислокационного сегмента в соответствии с инерционной [14,16], термоинерционной [17,18] и термофлуктуационной [15,19] моделями.

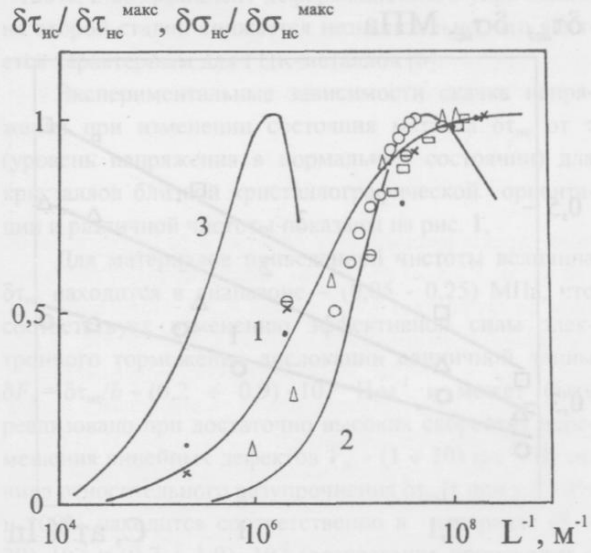


Рис. 4. Сопоставление приведенного скачка напряжения при разных длинах дислокационного сегмента для свинца и сплавов свинец-индий (моно- и поликристаллы, степень деформации, размер зерна и количество примеси) с результатами расчета в соответствии с инерционной (1), термоинерционной (2) и термофлуктуационной (3) моделями.

Расчет скачка напряжения в соответствии с инерционной моделью [14,16] был выполнен при таких значениях параметров: $\varphi_к = 6.10^{-3}$ (слабые препятствия) и $B_Э^H / B_Э^C = 5$ (рис. 4, кривая 1).

Учет инерционных свойств в случае термоактивированного движения дислокации через сетку хаотически расположенных препятствий [17,18] был произведен при: $\alpha_к = \pi/6$, $C = 10^{-3}$, $H(\sigma) = H_0 \ln \sigma_k/\sigma_0$ и $H_0 = 0{,}1$ эВ.

Для термофлуктуационной модели [15,19], учитывающей изменение частоты колебаний дислокации вблизи препятствий ν в среде с переменной вязкостью электронного газа, величины скачка напряжения были рассчитаны при разных L ($T^* = 10$ K, $L_0 = 5.10^{-7}$ м и $L_т = 8.10^{-6}$ м).

Сопоставление оценочных расчетов с экспериментальными зависимостями $\delta\tau_{нс}/\delta\tau_{нс}^{макс}$, $\delta\sigma_{нс}/\delta\sigma_{нс}^{макс} = f(L^{-1})$ указывает на наиболее удовлетворительное согласие для инерционной и термоинерционной моделей.

В проведенных расчетах значение энергии связи дислокации с препятствием при перестройке электронного энергетического спектра принимается неизменным. Однако, в ранних работах [20,21] был предложен альтернативный механизм явления на основе учета изменений высоты потенциального барьера при разной экранировке заряженного дефекта в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

Поскольку качественный и количественный анализ вклада статических эффектов в увеличение подвижности дислокаций в сверхпроводящем состоянии в литературе практически отсутствует, проведены некоторые оценочные расчеты и сопоставления.

В гелиевой области температур $T \approx$ (1-10) К характерными значениями эффективной энергии активации процесса пластической деформации являются для свинца $1{,}2.10^{-2}$ эВ [22] и для сплавов Pb-In 0,24 эВ [23]. Теоретические расчеты снижения высоты барьера при переходе в сверхпроводящее состояние немногочисленны и дают различные значения. Так в работе [20] снижение высоты потенциального барьера для свинца $\delta U_{нс} \approx 0.4\left(1-\dfrac{T}{T_K}\right)^2 \approx 7\cdot 10^{-2}$ эВ и в случае изменения экранировки дислокации [21] $\delta U_{нс} \approx 6{,}5.10^{-3}$ эВ.

Еще одна из возможностей экспериментального определения $\delta U_{нс}$ может быть реализована при активной деформации металла-сверхпроводника. Из соотношения [1], определяющего скорость пластического течения, при $\nu_с \approx \nu_н$, $\varepsilon_{c0} \approx \varepsilon_{н0}$ и одинаковом уровне дальнодействующих напряжений следует

$$\delta U^{нс} = \delta\sigma_{нс} v + k_Б T \ln\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_н},$$

где $\delta U_1^{нс} = \delta\sigma_{нс} v$ (v - активационный объем деформации) определяет изменение высоты потенциального барьера, а $\delta U_2^{нс} = \kappa_Б T \ln\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_н} \approx \ln\frac{V_д^c}{V_д^н}$ связано с изменением силы электронного вязкого торможения(где $V_д$ — скорость перемещения дислокации между препятствиями является функцией состояния электронной системы).

Первое слагаемое полностью совпадает с выражением для электростатической энергии взаимодействия дислокации с точечным дефектом (препятствием) в разных состояниях [22] $\delta U_1^{нс} = E_э^н - E_э^c = \delta\sigma_{нс} v$. Простота этого выражения позволяет найти, используя экспериментальную зависимость $\delta\sigma_{нс}$ как функцию обратной величины активационного объема деформации v^{-1} для поликристаллического свинца с разным размером зерна $d_з$ (рис.2), диапазон $\delta U_1^{нс} = (3.5 - 0.7)\cdot 10^{-3}$ эВ.

Второе слагаемое может быть вычислено непосредственно по величине мгновенной скорости пластического течения в режиме активной деформации $\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_н} = 10$, а $\delta U_2^{нс} = \kappa_Б T \ln\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_н} \approx 0.8\cdot 10^{-3}$ эВ.

Из приведенных оценок следует преобладание первого слагаемого над вторым ($\delta U_1^{нс} > \delta U_2^{нс}$) и примерное постоянство $\delta U_1^{нс}$ при всех степенях деформации ($\delta U_1^{нс}$ - уменьшается, а $\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_н}$ - увеличивается с развитием искаженности кристаллической решетки).

Таким образом, несмотря на предпочтительную в настоящее время точку зрения о механизме снижения деформирующего напряжения, возрастания деформации и скорости ползучести при переходе металла из нормального состояния в сверхпроводящее состояние, как такого, который определяется только динамикой дислокации в среде с переменной вязкостью электронного газа, простейшие оценочные расчеты все же указывают на необходимость учета изменения высоты потенциального барьера на пути движущегося линейного дефекта.

Авторы благодарят программу PRAXIS XXI (Португалия) за финансовую поддержку, которая способствовала выполнению данной работы.

1. М.И. Каганов, В.Я. Кравченко, В.Д. Нацик, *УФН* **111**, 655 (1973).
2. В.М. Старцев, *Пластичность металлов при переходе в сверхпроводящее состояние* / В кн. *Низкотемпературное и вакуумное материаловедение*, Харьков, (1973).
3. В.М. Старцев, В.Я. Ильичёв, В.В. Пустовалов, *Пластичность металлов и сплавов при низких температурах*, Металлургия, Москва (1975).
4. В.И. Доценко, В.В. Пустовалов, В.А. Сиренко, *ФНТ* **7**, 100 (1981).
5. В.П. Лебедев, В.П. Воинов, *ПТЭ* **4** ,88 (1975).
6. Р. Бернер, Г. Кронмюллер, *Пластическая деформация монокристаллов*, Мир, Москва (1975).
7. В.Г. Барьяхтар, Е.И. Друинский, И.И. Фалько, *ФММ* **33**, 5 (1972).
8. T.S. Hutchison, S.L. McBride, *Canad.J.Phys* **50**, 64 (1972).
9. H. Kojima, T. Moriya, T. Suzuki. *Techn.Report of ISSR, ser.A*, **674**, 1 (1974).
10. G. Kostorz, *J. Low Temp.Phys*, **10**, 167 (1973).
11. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов*, Мир, Москва (1972).
12. М.И. Бернштейн, В.Л. Займовский, *Механические свойства металлов*, Металлургия, Москва (1979).
13. В.Г. Барьяхтар, И.А. Гиндин, Н.С. убин, Е.И.Друинский и др., *ФТТ* **15**, 2947 (1973).
14. G. Kostorz, *Phil.Mag.* **27**, 633 (1973).
15. В.Д. Нацик, *ФНТ* **1**, 488 (1975).
16. A.V. Granato, *Phys.Rev.Lett.* **27**, 660 (1971).
17. А.И. Ландау, *ФНТ* **5**, 97 (1979).
18. A.I. Landau, *Phys.Stat.Sol.(a)* **61**, 555 (1980).
19. В.Д. Нацик, *ЖЭТФ* **61**, 2540 (1971).
20. Э.А. Пашицкий, А.М. Габович, *ФММ* **36**, 186 (1973).
21. А.М. Габович, Л.Г. Ильченко, Э.А. Пашицкий, *ФНТ* **6**, 298 (1980).
22. В.В. Пустовалов, В.И. Старцев, Д.А. Диденко, В.С. Фоменко, *ФММ* **23**, 312 (1967).
23. И.А. Шепель, Л.Н. Загоруйко, В.Д. Нацик, В.В. Пустовалов, В.П. Солдатов, *ФНТ* **17**, 390 (1991).

Dynamical electron drag of dislocations in metal-superconductor

V.S.Krylovskiy, V.P.Lebedev, V.M.Pinto Simoes

The jump of deformation stress $\delta\tau_{ns}$, $\delta\sigma_{ns}$ at superconducting transition has been measured for Pb - (0 ÷10) at.% In single and polycrystals as a fuction of crystal lattice distortion caused by own and impurity defects at the absence of residual magnetic flux. At the $\delta\tau_{ns}$ (τ) dependence for single crystals minimum has been opened which position is determined by impurity concentration. For polycrystals the influence of grain size on $\delta\sigma_{ns}$ value has been studied. The comparison with models taking into account the change of dislocation dynamics or static mechanisms at changing density of normal electrons has been carried out.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 62-64

Тепловое расширение сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$: эффекты магнитных превращений

В.П. Попов*, Е.Л. Фертман**, Е.А. Узбек*, Н.Н. Чеботаев*, А.Б. Безносов**

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

**Физико-технический институт низких температур, им. Б.И.Веркина НАН Украины
Украина, 310164, Харьков, просп. Ленина, 47

Методом дилатометрии исследовано тепловое линейное расширение поликристаллического сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$, а также чистого гадолиния, в интервале температур 80-370 K. Величина поперечного к направлению измерения расширения эффективного внутреннего магнитного поля в образце составляла 0, 0,01, 0,08, 0,26 и 4 кЭ (при внешнем магнитном поле, равном 0, 0,1, 0,8, 2,6 и 9,0 кЭ, соответственно; размагничивающий фактор образца вдоль поля — N ~ 6). Обнаружен скачок относительного линейного расширения при температуре T_h = 248 K, равный ~ 10^{-5}, свидетельствующий о первородном характере фазового перехода в T_h . Переход полностью подавляется эффективным внутренним магнитным полем ~ 4 кЭ.

Методом дилатометрії досліджено теплове лінійне розширення полікристалічного сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$, а також чистого гадолінія, в інтервалі температур 80-370 K. Величина поперечного до напрямку вимірювання розширення ефективного внутрішнього магнітного поля у взірцеві складало 0, 0,01, 0,08, 0,26 и 4 кЕ (при зовнішньому магнітному полі, що дорівнювало 0, 0,1, 0,8, 2,6 и 9,0 кЕ, відповідно; розмагнічуючий фактор взірця вздовж поля — N ~ 6). Виявлено стрибок відносного лінійного розширення при температурі T_h = 248 K, що дорівнює ~ 10^{-5} і досвідчує, що фазовий перехід у T_h є переходом першого роду. Перехід повністю пригнічується ефективним внутрішнім магнітним полем ~ 4 кЕ.

1. Введение и формулировка задачи

Сложная электронная структура редкоземельных элементов приводит к многообразию особенностей температурного поведения различных твердотельных систем содержащих такие элементы. Многочисленные магнитные и кристаллические фазы, реализуемые в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях [1] обеспечивают широкие возможности изучения механизмов спин-решеточной связи в твердых телах. Тепловое расширение является удобным инструментом исследования температурных фазовых превращений.

Редкоземельный элемент гадолиний, находящийся посреди ряда лантанидов, имеющий наполовину заполненную 4f- оболочку и равный нулю орбитальный момент иона Gd^{3+}, — единственный из редкоземельных металлов переходит из парамагнитного состояния сразу в ферромагнитное. Его разбавление нейтральным в магнитном отношении иттрием, который имеет такую же кристаллическую решетку (ГПУ) с близкими параметрами, и аналогичное строение внешней электронной оболочки, приводит к спектру разнообразных магнитных структур, вплоть до антиферромагнитной [2], что обусловлено изменечиями в деталях косвенного обменного взаимодействия при разбавлении.

До недавнего времени считалось, что концентрированные сплавы Gd-Y, с содержанием иттрия не более 10 ат.%, в магнитном отношении подобны чистому гадолинию, который при температуре Кюри T_C = 293 K переходит в коллинеарную ферромагнитную фазу с осью легкого намагничивания, направлен-

ной вдоль гексагональной оси *c* кристаллической решетки. а при дальнейшем снижении температуры при $T_s = 226$ К претерпевает спин-переориентационный переход 2-ого рода в "угловую" (или "скошенную") ферромагнитную фазу (ось легкого намагничивания отклонена от оси *c* на угол, немонотонно зависящий от температуры) [3,4]. Однако, как недавно обнаружилось [5], в концентрированных сплавах несколько ниже температур Кюри (при $T_h \sim 248$ К) имеется магнитный фазовый переход (который отсутствует как в чистом гадолинии, так и в сплавах Gd-Y с большим содержанием иттрия), предположительно, в ферромагнитную геликоидальную фазу, которая затем переходит в угловую вблизи 100 К. Обнаруженный переход при T_h, по виду температурных зависимостей скорости и затухания ультразвука, а также температурных зависимостей магнитной восприимчивости, был идентифицирован в [5] как магнитный фазовый переход 1-го рода.

Целью настоящей работы явилась прямая проверка типа фазового перехода при температуре T_h, а также изучение влияния магнитного поля на этот переход.

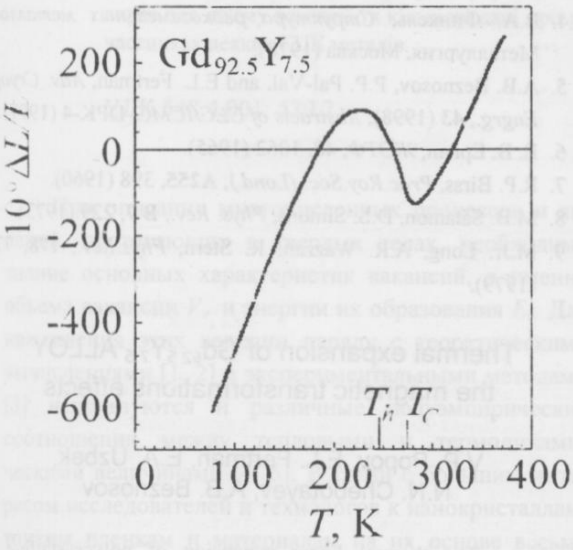


Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$; T_C — температура Кюри, T_h - температура нового фазового перехода 1-го рода коллинеарный ферромагнетик-ферромагнитный геликоид [5].

2. Эксперимент

Экспериментально исследованы температурные зависимости линейного расширения поликристаллических образцов чистого Gd и сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ в интервале температур 80-370 К. Измерения проведены в нулевом внешнем магнитном поле, и в поперечном к направлению измерения расширения постоянном магнитном поле величиной 0,1, 0,8, 2,6 и 9,0 кЭ. Влияние размагничивающего фактора N ~ 6 снизило эффективное внутреннее магнитное поле до примерно 0,01, 0,08, 0,26 и 4 кЭ, соответственно.

Образцы представляли собой стержни прямоугольного сечения размером 3×3×15 мм, выплавленные из исходных материалов 99,9% чистоты в атмосфере инертного газа, с последующим отжигом при температуре 650°С в вакууме в течение 10 часов. По данным рентгеноструктурного и металлографического анализов микроструктура образцов является гомогенной однофазной.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Линейное расширение сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ в области 80-370 К.

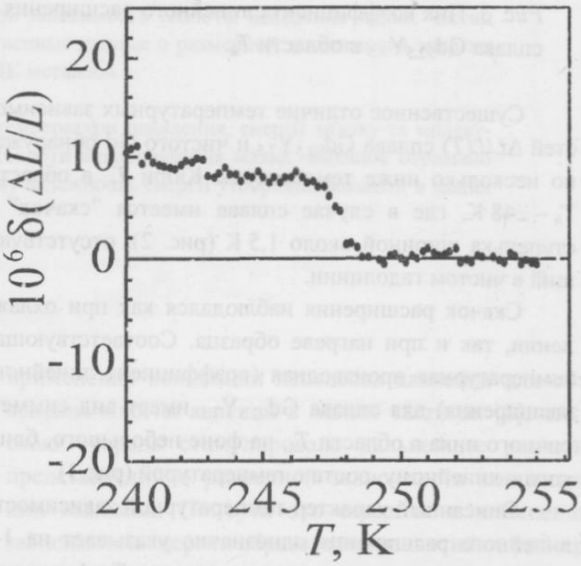


Рис. 2. "Скачок" линейного расширения сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ в области $T_h = 248$ К после вычета линейной по температуре фоновой составляющей.

В общих чертах линейное расширение сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ аналогично расширению чистого Gd (данные для последнего соответствуют имеющимся в литературе [4, 6, 7]) — температурные зависимости относительного удлинения $\Delta L/L(T)$ имеют достаточно острый минимум в области температур Кюри T_C (293 К для чистого гадолиния [4,6,7] и 274 К для сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ [5]) и максимум в области 220 К (рис.1). Такой вид кривых обусловлен действием положительной спонтанной магнитострикции ниже T_C, которая будучи примерно пропорциональной квадрату спонтанной намагниченности, замедляет рост по мере приближения последней к максимальному значению.

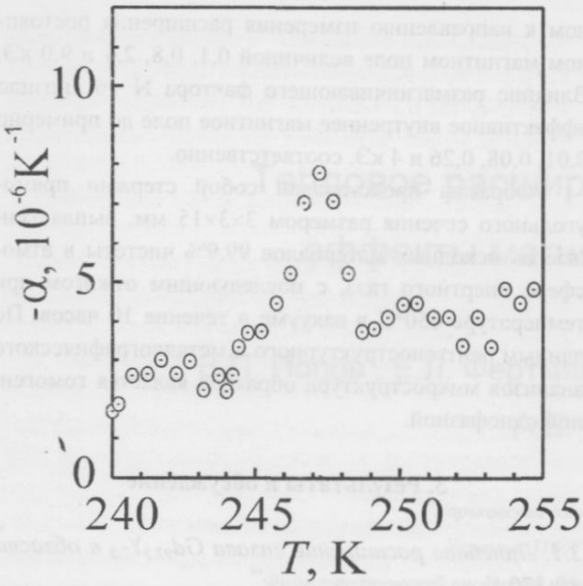


Рис. 3. Пик коэффициента линейного расширения сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ в области T_h.

Существенное отличие температурных зависимостей $\Delta L/L(T)$ сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ и чистого Gd обнаружено несколько ниже температуры Кюри T_C в области $T_h \sim 248$ K, где в случае сплава имеется "скачок" - ступенька шириной около 1,5 K (рис. 2), отсутствующий в чистом гадолинии.

Скачок расширения наблюдался как при охлаждении, так и при нагреве образца. Соответствующая температурная производная (коэффициент линейного расширения) для сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ имеет вид симметричного пика в области T_h, на фоне небольшого, близкого к линейному, роста с температурой (рис.3).

Описанный характер температурной зависимости линейного расширения однозначно указывает на 1-й род фазового перехода при температуре T_h. Аналогичный переход в чистом Gd отсутствует.

3.2. Влияние внешнего магнитного поля на температурные зависимости линейного расширения сплава $Gd_{92.5}Y_{7.5}$.

Магнитное поле, действующее на магнитную систему сплава, благодаря магнитоупругой связи приводит к существенному изменению температурных зависимостей линейного расширения, не изменяя, однако, вначале характер фазового перехода в T_h. Внешние магнитные поля 0,1, 0,8 и 2,6 кЭ (эффективные поля в образце 0,01, 0,08 и 0,26 кЭ, соответственно) заметно не влияют на форму и расположение скачка длины в области T_h, поле же величиной 9,0 кЭ (эффективное внутреннее поле в образце — 4 кЭ) полностью подавляет этот скачок.

Такое поведение сплава в магнитном поле подтверждает магнитную природу фазового перехода в T_h. Величина магнитного поля, подавляющего переход, соизмерима с полями, подавляющими фазовый спинпереориентационный переход 2-ого рода в чистом гадолинии при 226 K [8,9].

4. Заключение

Проведенное исследование позволяет уверенно утверждать, что в сплаве $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ при $T_h = 248$ K происходит магнитный фазовый переход 1-ого рода типа порядок-порядок (предположительно, в ферромагнитный геликоид [5]), отсутствующий в чистом гадолинии. Переход полностью подавляется эффективным магнитным полем 4 кЭ. Вероятная причина фазового перехода в T_h — возрастающее с понижением температуры между T_C и 200 K различие в межатомных взаимодействиях в парах Gd-Y и Gd-Gd.

1. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений*, Мир, Москва (1974).
2. S. Bates, S.B. Palmer, J.B. Sousa, G.J. McIntyre, D. Fort S. Legvold, B.J. Beaudry, and W.C. Koehler, *Phys.Rev.Let.*, **55**, 2968 (1985).
3. J.W. Cable and E.O. Wollan, *Phys. Rev.*, **165**, 733 (1968).
4. В.А. Финкель, *Структура редкоземельных металлов*, Металлургия, Москва (1978).
5. A.B. Beznosov, P.P. Pal-Val. and E.L. Fertman, *Adv. Cryog. Engrg.*, **43** (1998); *Abstracts of CEC/ICMC*, DPK-4 (1997).
6. Е. В. Ергин, *ЖЭТФ*, **48**, 1062 (1965).
7. R.P. Birss, *Proc.Roy.Soc. (Lond.)*, **A255**, 398 (1960).
8. M.B. Salamon, D.S. Simons, *Phys. Rev.*, **B 7**, 229 (1973).
9. M.Jr. Long, A.R. Wazzan, R. Stern, *Phys.Rev.*, **178**, 775 (1979).

Thermal expansion of $Gd_{92.5}Y_{7.5}$ ALLOY: the magnetic transformations effects

V.P. Popov, E.L. Fertman, E.A. Uzbek, N.N. Chebotayev, A.B. Beznosov

The thermal linear expansion of polycrystalline alloy $Gd_{92.5}Y_{7.5}$, as well as pure gadolinium, has been studied by the dilatometry technique in the temperature range 80-370 K. The transversal to the expansion measurement direction effective magnetic field in the sample was equal approximately to 0, 0.01, 0.08, 0.26 and 4 kOe (the external magnetic field was equal to 0, 0.1, 0.8, 2.6 and 9.0 kOe, respectively; the demagnetization factor of the sample along the field direction was N ~ 6). The jump of relative linear expansion, equal to ~ 10^{-5}, is revealed at the temperature $T_h = 248$ K, that is the evidence of the first order character of the phase transition at T_h. The transition was suppressed completely by the effective internal magnetic field ~4 kOe.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 65-69

Оценка объёма вакансий и размерной зависимости энергии их образования

Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь*

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

**Научный физико-технологический центр, г. Харьков.*

На основании анализа данных по размерной зависимости температуры плавления, энергии связи и молекулярно-кинетических представлений о размерной зависимости теплоты испарения малых частиц получено выражение для объема вакансии и количественные данные о размерной зависимости энергии образования вакансий в малых частицах некоторых ГЦК металлов.

На основі аналізу даних по розмірнії залежності температури плавлення, енергії зв'язку та молекулярно-кінетичних уявлень про розмірну залежность теплоти випаровування малих частинок отримано вираз для об'єму вакансії та кількісні дані про розмірну залежность енергії утворення вакансій в малих частинках деяких ГЦК металів.

УДК 548.4.001: 539.2

При описании многочисленных процессов и явлений, протекающих в твердых телах, необходимо знание основных характеристик вакансий, а именно объема вакансии V_v и энергии их образования E_v. Для нахождения этих величин наряду с теоретическими вычислениями [1, 2] и экспериментальными методами [3] используются и различные полуэмпирические соотношения между тепловыми и термодинамическими величинами [4, 5]. В связи с большим интересом исследователей и технологов к нанокристаллам, тонким пленкам и материалам на их основе весьма актуален для объяснения многих свойств таких объектов учет увеличенной в них по сравнению с массивными образцами концентрации вакансий.

Впервые на увеличенное содержание вакансий в малых частицах было указано в работе [6] на основании анализа данных по понижению температуры плавления с уменьшением размера. В работе [7] была предпринята попытка рассмотреть размерную зависимость в квазихимическом приближении с учетом роли поверхности и выталкивающего давления Лапласа. При этом для ГЦК металлов, для которых $V_v \sim 0.5\,\Omega$ (Ω — атомный объем), оказалось, что концентрация вакансий фактически не зависит от размера. Однако в последние годы была показана неправомерность применения концепции лапласова давления для объяснения многих явлений в малых частицах [8], что в свою очередь стимулировало дальнейшее развитие представлений о размерной зависимости концентрации вакансий. По сути это сводится к выяснению зависимости энергии образования вакансий от размера частиц. Оказывается, что если рассмотреть накопленные к настоящему времени данные по термическим и термодинамическим характеристикам малых частиц, то можно оценить как объем вакансии так и размерную зависимость энергии их образования. В данной работе и рассматривается возможность оценки указанных величин на основании данных по понижению температуры плавления и уменьшению параметра решетки малых частиц.

Для начала воспользуемся тем, что энергия образования вакансий прямо пропорциональна температуре плавления T_s [4, 5, 9], т.е.

$$E_v = \gamma T_s \qquad (1)$$

где γ – постоянный коэффициент, зависящий от типа кристаллической структуры. Частица радиуса r имеет более низкую температуру плавления T_r, т.е. переход к малой частице сопровождается понижением температуры плавления по сравнению со значением для массивных образцов на величину $\Delta T = T_s - T_r$, которому

соответствует уменьшение энергии образования вакансий

$$\Delta E_v = \gamma \Delta T . \qquad (2)$$

С другой стороны, понижению температуры плавления ΔT может быть сопоставлено некоторое изменение давления ΔP и соответственно изменение энергии образования вакансий можно записать в виде [6]

$$\Delta E_v = V_v \Delta P . \qquad (3)$$

Величины ΔP и ΔT связаны простым соотношением

$$\Delta P = \frac{dP}{dT} \Delta T , \qquad (4)$$

где dP/dT определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Из равенства величин изменения энергии образования вакансий, определяемых выражениями (2) и (3), с учетом (1) и (4) получается соотношение для относительного объема вакансии

$$\frac{V_v}{\Omega} = \frac{E_v}{\lambda} \delta . \qquad (5)$$

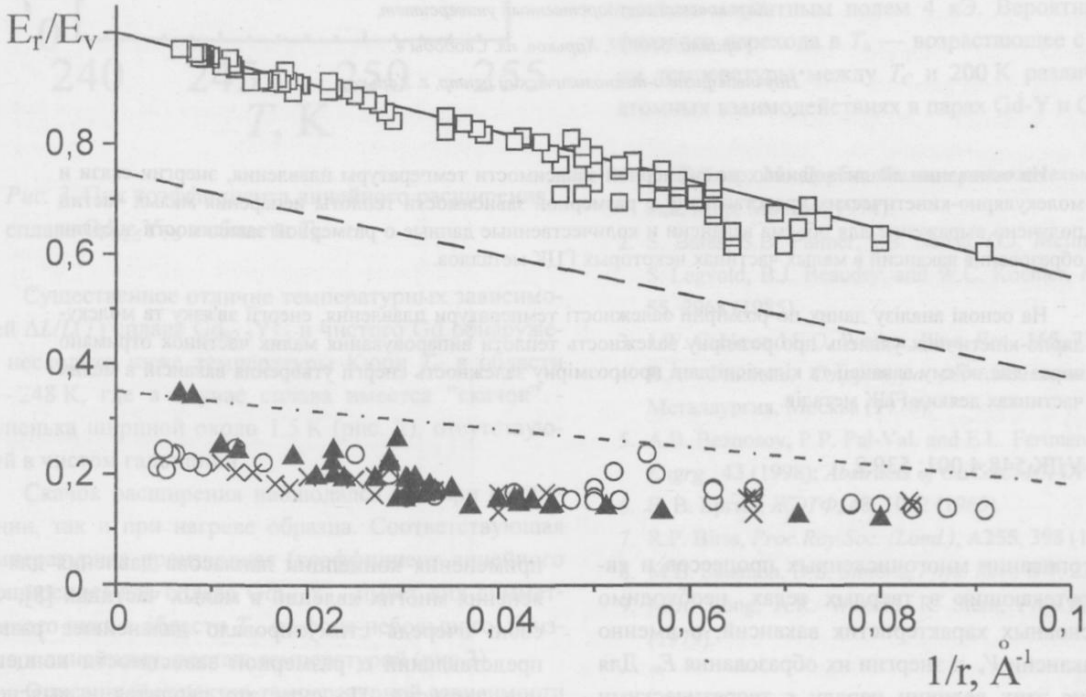


Рис.1. Размерная зависимость энергии образования вакансий для малых частиц. (□ - вычисления по понижению температуры плавления малых частиц золота [10, 11], сплошная линия - соответствует выражению (7), штриховая - максимальное значение энергии образования поверхностных вакансий по результатам работы [18], штрихпунктир - расчет на основании данных по межзеренной диффузии [21, 22], ○,▲, x - значения, вычисленные по уменьшению параметра решетки малых частиц золота, серебра и меди соответственно [13-16, 23-25].

Здесь λ – теплота плавления и δ – относительное изменение объема при плавлении. Поскольку в это выражение входят хорошо известные для большинства веществ величины, то оно позволяет оценить объем вакансии вблизи температуры плавления (см. табл.1). В таблице указаны вычисленные значения V_v/Ω для некоторых металлов, в первую очередь для тех, для которых эта величина рассчитана в работе [1] с использованием микроскопических и термодинамических параметров вещества и для которых известны экспериментальные значения. Из таблицы видно соответствие вычисленных значений с имеющимися в литературе данными, что указывает на правомерность оценки объема вакансии при помощи выражения (5).

Для оценки размерной зависимости энергии образования вакансий достаточно воспользоваться выражением (1). Так как частица радиуса r плавится при более низкой температуре, то для нее энергия образования вакансий E_r при неизменности типа кристаллической структуры определяется выражением

$$E_r = E_v \frac{T_r}{T_s} . \qquad (6)$$

Элемент	E_v, эВ [1]	λ, кДж./моль [27]	δ, % [27]	V_v/Ω, соот. (5)	V_v/Ω, литер. данные расчет [1]	опыт [4]
Ag	0.92	11.3	3.8	0.299	0.370	0.5
Au	1.08	12.37	5.1	0.429	0.315	0.5
Pt	1.58	19.7	6.6 [29]	0.529	0.274	0.5
Al	0.77 [26]	10.47	6.5	0.461	0.414	0.5
Cu	1.11 [26]	13.02	4.2	0.346	-	-
Ni	1.4 [12]	17.71	4.5	0.343	-	-
Pb	0.49	4.98	3.5	0.332	0.273	0.5
Zn	0.54	7.2	4.7	0.34	0.335	0.5
Cd	0.41	6.41	4.0	0.247	0.262	-
In	0.53	3.27	2.0	0.313	0.26	0.39 [3]
β-Sn	0.52	7.08	2.3	0.163	0.235	-
β-Na	0.42	2.64	2.5	0.383	0.508	0.4 [30]
K	0.25	2.34	2.55	0.263	0.304	0.25
Rb	0.22	2.198	2.5	0.241	0.252	0.25
Cs	0.21	2.09	2.6	0.252	0.252	0.25

Таблица 1. Сопоставление вычисленных значений объёма вакансии с литературными данными.

На рис.1 представлена зависимость E_r от размера частиц в координатах "E_r/E_v - $1/r$", построенная по экспериментальным данным по понижению температуры плавления малых частиц золота и которая, естественно, относится главным образом к объемным вакансиям [10, 11]. Такой же вид эти зависимости имеют и для Sn, Bi, Pb, In и Al, для частиц которых имеются количественные измерения температуры плавления.

Размерная зависимость энергии образования вакансий может быть оценена также исходя из молекулярно-кинетических представлений. Для этого достаточно воспользоваться аналогией процессов испарения и образования вакансий [9]. Поскольку для сферической частицы радиуса r энергия испарения уменьшена на величину $3\sigma\Omega/r$ (σ — удельная поверхностная энергия частицы), то для энергии образования вакансий в такой частице может быть записано выражение

$$E_r = E_v - \frac{3\sigma\Omega}{r}. \quad (7)$$

На рис.1 данная зависимость приведена для золота при $\sigma = 1500$ эрг/см^2 и $\Omega = 16.96\cdot10^{-24}$см^3 (сплошная линия). Видно, что она хорошо совпадает с данными, вычисленными по понижению температуры плавления малых частиц.

Размерную зависимость энергии образования вакансий можно также оценить на основании экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки малых частиц. Для этого были использованы результаты выполненных нами электронографических исследований размерной зависимости параметра решетки в островковых пленках Cu, Ag и Au [13]. Исходя из того, что уменьшение параметра решетки в малых частицах обусловлено увеличенной по сравнению с массивными образцами концентрацией вакансий в них, согласно [13], зависимость E_r от r можно вычислить при помощи выражения

$$E_r = kT\ln\left[\frac{1}{3}\frac{\Delta V_v}{\Omega}\frac{a_0}{\Delta a}e^{s/k}\right], \quad (8)$$

где $\Delta a/a_0$ — относительное уменьшение параметра решетки, $\Delta V_v = \Omega - V_v$, e^{sk} - множитель, связанный с изменением колебательной энтропии при образовании вакансий.

Зависимость, вычисленная на основании как наших результатов по уменьшению параметра решетки так и результатов, имеющихся в литературе для малых

частиц Au, Ag и Cu [14, 15, 16, 23, 24, 25], приведена на рис.1. Видно, что полученная зависимость расположена значительно ниже зависимости, рассчитанной по понижению температуры плавления.

Указанное различие, вероятно, обусловлено следующим. Для таких малых частиц, для которых электронографически наблюдается уменьшение параметра решетки, при характерном размере менее 100Å количество поверхностных и приповерхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов. Поэтому для них определяющими будут поверхностные и приповерхностные вакансии с соответствующей энергией образования. Если принять, что для атомов на поверхности массивных ГЦК монокристаллов число разорванных связей составляет 3, то энергия образования поверхностных вакансий должна составлять ~ 0.75 E_v, что согласуется с [17, 20]. При уменьшении размеров число разорванных связей, как было показано в работе [18], для атомов на поверхности ГЦК многогранника Вульфа для очень малых частиц увеличивается и достигает 6. При этом уменьшается и энергия образования поверхностных вакансий до ~ 0.5 значения энергии образования объемных вакансий при соответствующем размере. Зависимость энергии образования поверхностных вакансий от размера частиц в соответствии с этими представлениями изображена пунктирной линией на рис.1, которая, вероятно, отвечает максимально возможным значениям энергии их образования. Экспериментально определенные величины лежат существенно ниже этой кривой (например, в работе [28] на основании исследования процессов образования и роста островков серебра для энергии образования поверхностных вакансий получено значение 0.25 эВ). Кроме того, согласно экспериментальным данным по межзеренной диффузии [21, 22], для межзеренных границ энергия образования и энергия перемещения вакансий уменьшаются по сравнению с их значением в объеме. При этом для металлов с ГЦК решеткой отношение энергии активации по границам зерен к энергии активации объемной диффузии составляет 0.35 - 0.55. Если принять, что минимальное значение 0.35 справедливо и для отношения энергии образования поверхностных к энергии образования объемных вакансий, то на основании размерной зависимости энергии образования объемных вакансий, полученной по понижению температуры плавления малых частиц, может быть вычислена размерная зависимость энергии образования поверхностных вакансий (штрих-пунктирная линия на рис.1). Видно, что эти значения энергии образования поверхностных вакансий согласуются со значениями, полученными из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки в малых частицах. Это свидетельствует о том, что вычисленные значения энергии образования вакансий относятся к поверхностным вакансиям и в малых частицах уменьшение параметра решетки обусловлено в основном поверхностными и приповерхностными вакансиями.

Таким образом, из изложенного следует, что с уменьшением размера частиц энергия образования как объемных, так и поверхностных вакансий уменьшается. Этот подход позволяет непротиворечивым образом объяснить многочисленные экспериментальные результаты например, обнаруженную еще в [19] "жидкоподобную" коалесценцию в островковых пленках золота, огромную скорость спекания ультрадисперсных частиц и ряд других процессов и явлений.

1. М.Н. Магомедов, *Изв. РАН, Металлы* **5**, 73 (1992).
2. T. Das, T. Nammalvar, L.B. Bhuiyan, R.N.Joarder, *Phys.Stat.Sol.* **B 157**, 93 (1990).
3. P. Varotsos, *J. Phys. F. Met. Phys.* **18**, 595 (1988).
4. T. Gorecki, *High Temp. – High Press.* **11**, 83 (1979).
5. Я.А. Крафтмахер, *Работы по физике тверд.тела*, Наука, Новосибирск, 1, 30 (1967).
6. И.Д. Морохов, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, и др., *ДАН СССР* **248**, 603 (1979).
7. И.Д. Морохов, В.И. Зубов, В.Б. Федоров, *ФТТ* **25**, 312 (1983).
8. В.И. Горчаков, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик, *ФТТ* **30**, 1068 (1988).
9. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*, Наука, Ленинград (1975).
10. P. Buffat, J.P. Borel, *Phys.Rev.* **A 13**, 2287 (1976).
11. J.R. Sambles, *Proc. Roy. Soc. London* **A324**, 339 (1971).
12. T. Gorecki, *Z. Metallkunde* **65**, 426 (1974).
13. Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, *ВАНТ* **2(3)** (1998).
14. M.Ya. Gamarnik, Yu.Yu. Sidorin, *Phys. Stat. Sol.* **B 156**, k1 (1989).
15. Chr. Kuhrt, R. Anton, *Thin solid films* **198**, 301 (1991).
16. Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, М.А. Чекарев, Тез. докл. республ. конференции *"Структура и физические свойства тонких пленок Ужгород-1977"*, 35
17. Ю.Н. Девятко, Е.П. Гусев, С.В. Рогожкин, В.И. Троян, Матер. 13-й Междунар. конф. *"Взаимодействие ионов с поверхностью" Звенигород* 1997, **1**, 114.
18. K.H. Behrndt, *Thin solid films* **7**, 415 (1971).
19. D.W. Pashley, *Advances in physics* **14**, 327 (1965).
20. H.M. Polatoglou, M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys.Rev.* **B 48**, 1877 (1993).
21. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*, Металлургия, Москва (1986).
22. I. Kaur, W. Gust, *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*, Ziegler Press, Stuttgart (1989).
23. А.Г. Бунтарь и др., Томск 1974, рук. предст. редкол. журн. "*Изв. вузов МВ и ССО СССР*", серия "Физика" деп. в ВИНИТИ 102-74 УДК 548.52.539.27.
24. А.Г. Бунтарь, А.М. Тхоривский, В.А. Крупельницкий, *ФММ* **37**, 790 (1974).

25. М.Я. Гамарник, *Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. док. физ-мат. наук*, Харьков (1991).
26. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах*, Мир, Москва (1971).
27. К. ДЖ. Смитлз, *Металлы: Справ. Изд.* Металлургия, Москва (1980).
28. C.W. Jones, J.M. Marcano etc, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3317 (1990).
29. А.Р. Уббелоде, *Расплавленное состояние вещества*, Металлургия, Москва (1982).
30. P. Varotsos, K. Eftaxias, V. Hadjicontis, *Phys. Rev.* **B 38**, 4296 (1988).

Evaluation of a vacancy volume and size dependence of the vacancy formation energy

N. T. Gladkikh, O. P. Kryshtal

The expression for the vacancy volume from the one for the size dependence of melting temperature and binding energy has been obtained. The quantitative data on the size dependence of the vacancies formation energy in small particles of some fcc metals have been calculated. This treatment includes the molecular-kinetic picture of the size dependence of evaporation heat of small particles.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 70-73

Особенности фазового перехода жидкость ↔ кристалл в островковых плёнках

В.И. Ларин

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Исследована зависимость температуры кристаллизации от размера малых частиц Bi в островковых пленках в интервале размеров 3 ÷ 50 нм. Установлено, что температура кристаллизации переохлажденных частиц уменьшается с их размером, а величина переохлаждения обращается в нуль для частиц диаметром 2 ÷ 3 нм. Результаты проанализированы в рамках классической теории кристаллизации. Показано, что для малых частиц возможно изменение характера фазового перехода жидкость ↔ кристалл.

Досліджено залежність температури кристалізації від розміру малих частинок Bi в острівцевих плівках в інтервалі розмірів 3 ÷ 50 нм. Встановлено, що температура кристалізації переохолоджених частинок зменьшується с їх розміром, а величіна переохолодження звертається до нуля для частинок діаметром 2 ÷ 3 нм. Результаті проаналізовані в рамках класичної теорії кристалізації і показано, що для частинок мінімальних розмірів можлива зміна характеру фазового переходу рідина ↔ кристал.

УДК 539.234

Фазовые переходы первого рода предполагают наличие метастабильных фазовых состояний, которые ответственны за асимметрию при их протекании. В частности, для переходов жидкость ↔ кристалл характерна асимметрия, состоящая в том, что плавление кристаллов всегда происходит при температуре, близкой к равновесной, а при кристаллизации жидкостей возможны очень большие переохлаждения [1]. Представляет интерес исследование перехода жидкость ↔ кристалл в образцах малых размеров, для которых термодинамические параметры зависят от размера. К таким параметрам в первую очередь следует отнести химический потенциал, поверхностную и межфазную энергию, а также теплоту и температуру фазового перехода.

Имеется достаточно много информации по кристаллизации и плавлению металлических частиц размером 10 нм и более, которая требуют системного рассмотрения. Плавление малых частиц (МЧ) исследовано для целого ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Al, Au) [2-8] и некоторых двойных сплавов [10-13]. Результаты однозначно показывают понижение температуры плавления МЧ с уменьшением их размера. При термодинамическом анализе этого эффекта существенным является выбор критерия плавления МЧ. В модели тройной точки [9] температура плавления частицы радиуса R определена из условия равенства химических потенциалов твердых и жидких частиц равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром,

$$\frac{T_S - T_R}{T_S} = K\frac{M}{\lambda\rho_S}\frac{1}{R}\left(\sigma_S - \sigma_l\left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{2/3}\right), \quad (1)$$

где K — фактор формы, M — молекулярный вес, T_S и T_R — температуры плавления массивного образца и частицы радиуса R, соответственно, λ — теплота плавления, σ и ρ — поверхностная энергия (ПЭ) и плотность твердой *(S)* и жидкой фаз *(L)* фаз. Соотношение (1) хорошо согласуется с экспериментальными данными по плавлению МЧ и может быть использовано для оценок σ_S. Воспользовавшись представлением о молярной ПЭ $\sigma^a = \sigma \cdot N_a^{1/3} \cdot V_a^{2/3}$ (σ^a — свободная энергия поверхности с количеством атомов, равным числу Авогадро N_a; V_a — молярный объем), выражение для понижения температуры плавления можно привести к виду

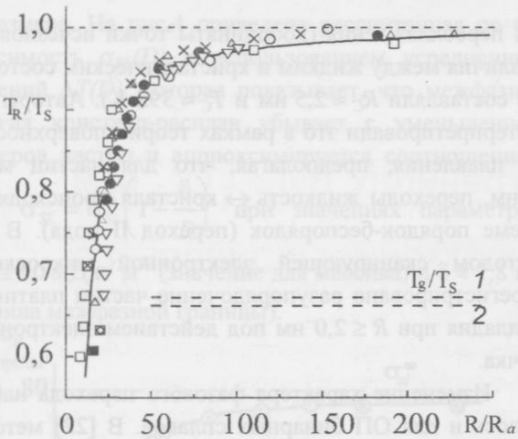


Рис.1. Обобщенная диаграмма фазовых переходов жидкость↔кристалл для различных металлов: ○ - In, ●-Sn, Δ-Pb, □-Au, ×-Bi, ∇-Al [2-8]; пунктирные линии (1,2)- интервал температур кристаллизации различных металлов по данным [15-17].

$$\frac{T_R}{T_S} = 1 - C\left(\frac{R_a}{R}\right) \qquad (2)$$

(R_a — атомный радиус, $C = (36\pi)^{1/3}\Delta\Omega_a/\lambda$ и $\Delta\Omega_a = \sigma_S^a - \sigma_L^a$ — изменение молярной ПЭ при плавлении). Поскольку отношение R/R_a пропорционально корню кубическому из числа атомов в частице, то в координатах "T_R/T_S — R/R_a" можно сравнивать состояние частиц с равным количеством атомов при относительно одинаковых температурах. Если в соответствии с (2) представить результаты по плавлению МЧ различных металлов в координатах "T_R/T_S — R/R_a", то данные укладываются на одну кривую (рис.1). Следовательно, координаты приведения "T_R/T_S — R/R_a" представляют аналог закона соответственных состояний , выполнение которого свидетельствует о подобии характеристик МЧ вблизи критического состояния (в данном случае при переходе кристалл → жидкость).

При кристаллизации жидких частиц размером ≥ 10 нм для различных металлов и бинарных сплавов также обнаруживаются некоторые закономерности, которые поддаются общей систематике. Так, при исследованиях кристаллизации островковых пленок (ОП), получаемых конденсацией в вакууме на несмачиваемые подложки, установлено следующее. МЧ кристаллизуются с переохлаждением $\Delta T = T_S - T_g$ (T_g — температура начала кристаллизации переохлажденных островков), причем отношение $\Delta T/T_S \approx 0{,}33 \div 0{,}34$ для целого ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Ag, Au, Cu, Fe, Co, Ni) [15-17]. Для бинарных сплавов (Bi-Sb, Bi-Sn, Bi-Pb) выполняется аналогичное соотношение $\Delta T/T_L \approx 0{,}33 \div 0{,}34$ (T_L - температура ликвидуса) [11]. Эти данные приведены на рис.1. Рассмотрение результатов этих экспериментов в рамках классической теории кристаллизации показывает, что в этих опытах наиболее вероятно реализованы условия, близкие к гомогенному зарождению при кристаллизации, а величины переохлаждений близки к максимальным значениям. Как следует из данных, приведенных на рис.1, остается неисследованной область размеров частиц менее 10 нм. Это, вообще говоря, имеет принципиальное значение, поскольку величина переохлаждения для МЧ зависит от их размера, т.е. разность (T_R - T_g) убывает с уменьшением МЧ. Это экспериментальный факт. Но следует ответить на вопрос: возможно ли обращение в нуль величины переохлаждения? Утвердительный ответ означал бы, что для МЧ частиц изменяется характер фазового перехода жидкость ↔ кристалл, т.е. из дискретного он становится непрерывным. Впервые на это указано в работах [14,16] на основе совместного анализа результатов по плавлению и кристаллизации МЧ в ОП.

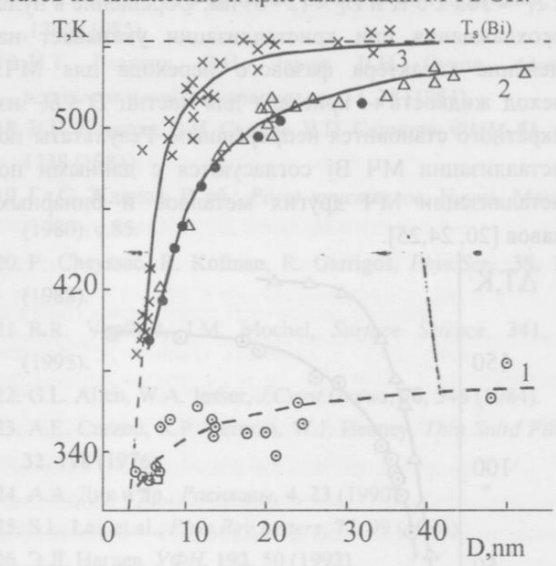


Рис.2. Зависимость температуры кристаллизации T_g (1) и плавления T_R (2,3) от размера частиц Bi (×-[5], Δ-[6], ●-[7]).

В настоящей работе приводятся результаты исследований кристаллизации МЧ Bi в интервале размеров 3 ÷ 50 нм. Образцы получали конденсацией ОП Bi в вакууме 10^{-6} Па на углеродные подложки с градиентом температур. Температура кристаллизации жидких частиц T_g в ОП определялась по электронномикроскопической методике, описанной ранее [15,16]. Полученные результаты представлены на рис.2. Оказалось, что температура кристаллизации МЧ Bi зависит от их размера, уменьшаясь от 360 К для частиц диаметром 50 нм до 330 К для частиц диаметром ≈ 3нм. Здесь же представлены данные по плавлению МЧ Bi согласно [5-7]. Как видно, результаты работ [5-7] несколько

различаются, но поскольку сложно выбрать однозначный критерий количественной достоверности данных по плавлению МЧ, то в дальнейшем будут использованы все имеющиеся результаты. Совокупность приведенных на рис.2 данных по плавлению и кристаллизации МЧ Bi в координатах "температура-размер" представляет диаграмму фазовых переходов жидкость ↔ кристалл для МЧ Bi. Из диаграммы следует, что разность температур плавления и кристаллизации $\Delta T = T_R - T_g$ зависит от размера частиц. Рассчитанная по этим данным зависимость $\Delta T(D)$ представлена на рис.3. Максимальное значение $\Delta T_{max} \approx 0{,}33\ T_g$ соответствует частицам $D \geq 50$ нм и согласуется с данными [15], а для частиц меньших размеров ΔT уменьшается и составляет, например, $0{,}09T_S$ при $D \approx 7$ нм. С учетом погрешностей измерений температуры и размеров частиц координаты критической точки $T_R \to T_g$, т.е. точки обращения в нуль переохлаждения при кристаллизации, определяются как $T_C \approx 305 \pm 5$ K и $D_C \approx (2 - 3)$ нм. Обращение в нуль переохлаждения при кристаллизации указывает на изменение характера фазового перехода для МЧ: переход жидкость ↔ кристалл для частиц $D \leq D_C$ из дискретного становится непрерывным. Результаты по кристаллизации МЧ Bi согласуются с данными по кристаллизации МЧ других металлов и бинарных сплавов [20, 24,25].

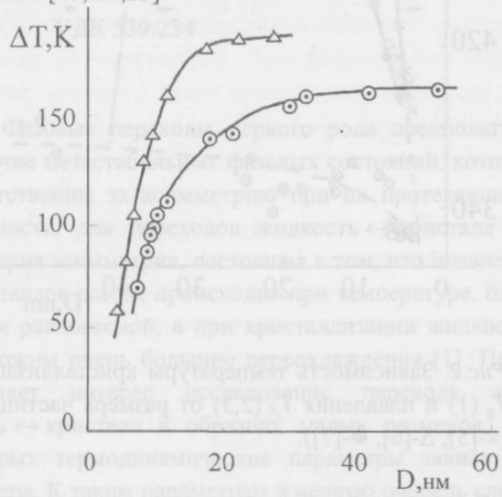


Рис.3. Зависимость переохлаждения от размера частиц Bi (Δ — с использованием данных [5], O — [6,7]).

Уменьшение температуры кристаллизации переохлажденных капель Sn и Bi размером ≈ 4,0 нм отмечалось в работе [18]. Зависимость величины ΔT от размера частиц Sn наблюдалась методом темнопольной микроскопии [19]. В [20] для частиц Pb в интервале размеров 2 ÷ 25 нм зарегистрировано уменьшение переохлаждения, а для частиц минимальных размеров установлено обращение в нуль величины переохлаждения (координаты точки исчезновения различия между жидким и кристаллическим состоянием составляли $R_C \approx 2{,}5$ нм и $T_C \approx 392$ K). Авторы [20] интерпретировали это в рамках теории поверхностного плавления, предполагая, что для частиц менее 10нм, переходы жидкость ↔ кристалл происходят по схеме порядок-беспорядок (переход II рода). В [21] методом сканирующей электронной микроскопии зарегистрировано разупорядочение частиц платины и палладия при $R \leq 2{,}0$ нм под действием электронного пучка.

Изменение характера фазового перехода наблюдалось и для ОП бинарных сплавов. В [22] методом темнопольной микроскопии обнаружено понижение температур плавления и сужение двухфазной зоны при плавлении частиц сплавов Bi-Sn и In-Sn размером 40нм. В [23] при исследовании плавления частиц сплава Pb-In двухфазной зоны не обнаружено вообще: частицы плавились подобно чистым металлам. Авторы [24] методом сканирующей электронографии определили область размеров для частиц сплава Pb-Bi, при которых температуры плавления и кристаллизации совпадают; начиная с $R \leq 2{,}0$ нм исчезает гистерезис фазового перехода.

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени экспериментальные результаты по кристаллизации переохлажденных МЧ различных металлов согласуются между собой и указывают на изменения характера фазового перехода жидкость ↔ кристалл.

Изменение характера фазового перехода для МЧ нельзя объяснить в рамках классической теории кристаллизации, предполагающей наличие энергетического барьера между жидким и кристаллическим состоянием. В этой связи можно лишь констатировать, что для частиц меньше критического размера энергетический барьер отсутствует (либо минимален) и, соответственно, обращается в нуль теплота и энтропия перехода. Следует отметить, что зависимость теплоты плавления от размера частиц Sn определена экспериментально методом нанокаллориметрии [25] и согласно этим данным для частиц $R \leq 5$ нм теплота плавления составляет 0,3 от значения в массиве Все это в целом свидетельствует об уменьшении межфазной энергии кристалл-расплав σ_{SL}. Однако в рамках классической теории можно сделать некоторые оценки, которые согласуются с экспериментом. Так, согласно [15], в случае гомогенного зарождения величина переохлаждения ΔT и температура кристаллизации T_g определяются соотношением

$$\left(\frac{\Delta T}{T_S}\right)^2 \frac{T_g}{T_S} = \frac{16\pi}{3k \ln N/n} \left(\frac{\sigma_{SL}}{\lambda}\right)^3 \frac{\lambda}{T_S} \qquad (3)$$

(N — число атомов в системе, n — число центров зарождения). Из (3) по экспериментальным данным $\Delta T(R)$ можно оценить величины σ_{SL} для МЧ различно-

го размера. На рис.4 приведена рассчитанная по (3) зависимость $\sigma_{SL}(D)$ с использованием усредненных значений $\Delta T(D)$, которая показывает, что межфазная энергия кристалл-расплав убывает с уменьшением размеров частиц и аппроксимируется соотношением вида $\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^{\infty}\left(1 - \frac{\delta}{R}\right)$ при значениях параметров $\sigma_{SL}^{\infty} \cong 80$ мДж/ м^2 (значение для массива) и $\delta \approx 1{,}8$ нм (ширина межфазной границы).

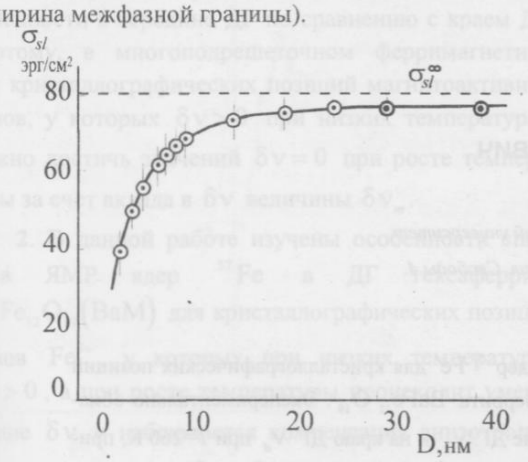


Рис.4. Размерная зависимость межфазной энергии кристалл-расплав для Bi

Понижение температуры плавления частиц описывается уравнением (1), и поэтому, сравнивая (1) и (3) при $T_g \to T_R$, получим оценку критического размера $R_C \approx (1{,}7 \div 2{,}0)$ нм, которая согласуется с экспериментом. Оценка радиуса критического зародыша для гомогенного зарождения дает значение $r^* \approx 1{,}1$ нм, и это означает, что $2(r^* + \delta) \approx D_C$, т.е. переохлаждение при кристаллизации обращается в нуль для островков, сравнимых по размерам с минимальными способными к росту зародышами.

В заключение следует отметить, что в работах по малым частицам обычно не четко формулируются признаки разграничения понятий кластеров и малых частиц [25]. Рассмотренные результаты вносят определенную ясность: критический размер R_C определяет, по-видимому, границу между малыми частицами и кластерами. В частицах рассмотренное фазовое превращение сохраняет черты дискретного перехода (как в массиве), а в кластерах имеет непрерывный характер.

Автор признателен проф. Гладких Н.Т. за плодотворное и критическое обсуждение результатов.

1. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва, (1984).
2. C.R.M. Wronski, *Brit.J.Appl.Phys.*, **18**, 1731 (1967).
3. R.P. Berman, A.E. Curzon, *Canad.J.Phys.*, **52**, № 11 (1976).
4. P. Buffat, J.P. Borel, *Phys.Rev.*, **A 13**, 2287 (1976).
5. S.J. Peppiat, *Proc.Roy.Soc.*, **A354**, 401 (1975).
6. G.L. Allen et.al., *Thin Solid Films*, **144**, 297 (1986).
7. V.P. Skripov, V.P. Koverda, V.N. Skokov, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **66**, 109 (1981).
8. C.J.Coombes, *J.Phys.F.:Metal.Phys.*, **2**, 441 (1972).
9. P. Pawlov, *Phys.Chem.*, **65**, 1 (1909).
10. Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, *Расплавы*, №3, 28 (1993); №5, 8 (1994).
11. А.А. Дик и др., *Расплавы*, **4**, 23 (1990).
12. A.E. Curzon, R.P. Berman, W.J. Heaney, *Thin Solid Films*, **32**, 198 (1976).
13. G.L. Allen, W.A. Jesser, *J.Cryst.Grows*, **70**, 546 (1984).
14. Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, М.Н. Набока. В сб.: *Нитевидные кристаллы и тонкие пленки*, Воронеж, (1975), с.75.
15. Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В,И. Ларин и др., *Известия АН СССР, сер.Металлы*, **5**, 196 (1982).
16. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, В.И. Ларин и др., *ЖЭТФ*, **88**, ,1706 (1985).
17. Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, **13**, 28 (1984).
18. В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов, *ФММ*, **51**, в.2, 1238 (1981).
19. Гл.С. Жданов, В сб.: *Рост кристаллов*, Наука, Москва (1980), с.85.
20. P. Cheyssac, R. Kofman, R. Garrigos, *Phys.Scr.*, **38**, 164 (1988).
21. R.R. Vanfleet, J.M. Mochel, *Surface Science*, **341**, 40 (1995).
22. G.L. Allen, W.A. Jesser, *J.Cryst.Grows*, **70**, 546 (1984).
23. A.E. Curzon, R.P. Berman, W.J. Heaney, *Thin Solid Films*, **32**, 198 (1976).
24. А.А. Дик и др., *Расплавы*, **4**, 23 (1990).
25. S.L. Lai, et.al., *Phys.Rev.Letters*, **77**, 99 (1996).
26. Э.Л. Нагаев, *УФН*, **192**, 50 (1992).

Peculiarities of liquid-crystal phase transitions in island films

V.I. Larin

The size dependence of the crystallization temperature for small Bi particles in island films in the 3 - 50 nm range has been studied. The crystallization temperature of supercooled particles is found to decrease with their size decreasing, the quantity of supercooling vanishing for particles 2 - 3 nm in diameter. The treatment in the frames of the classical theory of crystallization has revealed the possibility of liquid-crystal phase transition pattern changes for minimum size particles.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 74-77

ЯМР ядер ^{57}Fe в доменных границах $BaFe_{12}O_{19}$ при компенсации анизотропии сверхтонких и дипольных полей

С.П. Кунцевич

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Изучены особенности стационарных спектров ЯМР ядер ^{57}Fe для кристаллографических позиций $2b$ и $4f_2$ ионов Fe^{3+} в доменных границах (ДГ) гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$. Экспериментально обнаружено совпадение локальных частот ЯМР ядер в середине ДГ ν_w и на краю ДГ ν_d при T=260 К, приводящее к значительному росту интенсивности ЯМР сигналов. Показано, что совпадение частот ν_d и ν_w обусловлено компенсацией вкладов в анизотропию локальных частот в ДГ $\delta\nu = \nu_w - \nu_d$ от анизотропии сверхтонких полей, дипольных полей и вклада, обусловленного уменьшением локальной намагниченности в середине ДГ по сравнению с краем ДГ за счет термического возбуждения внутригранич-ных магнонов.

Вивчено особливості стаціонарних спектрів ЯМР для кристалографичних позицій $2b$ і $4f_2$ спектрів іонів Fe^{3+} у доменних границях (ДГ) гексаферита $BaFe_{12}O_{19}$. Експериментально знайдено збіг локальних частот ядер у середині ДГ ν_w та на краю ДГ ν_w при T=260 К, який приводить до значного зростання інтенсивності ЯМР сигналів. Показано, що співпадіння частот ν_w і ν_d пов'язано з компенсацією внесків в анізотропію локальних частот у ДГ $\delta\nu = \nu_w - \nu_d$ від анізотропії надтонких полів, діпольних полів та внеска, зумовленого зменьшенням локальної намагниченності у середині відносно до краю ДГ, за рахунок термічного збудження внутригранич-них магнонів.

УДК 537.6

1. В магнитоупорядоченных веществах ЯМР может наблюдаться как на ядрах, расположенных в доменах, так и в доменных границах (ДГ). Из теории внутригранич-ных спектров следует [1], что в одноосных кристаллах с блоховскими ДГ, наличие в ДГ анизотропии локальных частот $\delta\nu$ не означает, что будет наблюдаться линия шириной $\approx\delta\nu$. На фоне широкой линии поглощения могут появиться узкие пики, соответствующие локальным частотам ЯМР ядер на краю ДГ ν_d и в середине ДГ ν_w. Для этого необходимо, чтобы локальные ширины линий ЯМР ядер в центре ДГ и на краю ДГ были меньше модуля величины анизотропии локальных частот $|\delta\nu| = |\nu_w - \nu_d|$.

Возможность наблюдения ЯМР от ядер в различных участках ДГ обуславливает возможность экспериментального изучения структуры ДГ, ее эволюции во внешних магнитных полях. Поэтому, наличие или отсутствие значительной анизотропии локальных частот ЯМР в ДГ обуславливает эффективность метода ЯМР. Величину анизотропии локальных частот в ДГ можно представить в виде [2]

$$\delta\nu = \delta\nu_{hf} + \delta\nu_{dip} + \delta\nu_m, \qquad (1)$$

где $\delta\nu_{hf}$ — анизотропия, обусловленная сверхтонким полем, $\delta\nu_{dip}$ — анизотропия, обусловленная диполь-

ным полем, $\delta\nu_m$ — анизотропия, обусловленная изменением локальной намагниченности в ДГ из-за термического возбуждения внутриграничных магнонов. Расчеты, проведенные в работе [3], указывают на то, что величина $\delta\nu_m$ должна расти при увеличении температуры, а при $T \to 0$ $\delta\nu_m = 0$. При $T > 0$ К $\delta\nu_m < 0$, поскольку возбуждение внутриграничных магнонов приводит к уменьшению локальной намагниченности в середине ДГ по сравнению с краем ДГ. Поэтому, в многоподрешеточном ферримагнетике, для кристаллографических позиций магнитоактивных ионов, у которых $\delta\nu > 0$ при низких температурах, можно достичь значений $\delta\nu = 0$ при росте температуры за счет вклада в $\delta\nu$ величины $\delta\nu_m$.

2. В данной работе изучены особенности спектров ЯМР ядер ^{57}Fe в ДГ гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$(BaM) для кристаллографических позиций ионов Fe^{3+}, у которых при низких температурах $\delta\nu > 0$, а при росте температуры происходит уменьшение $\delta\nu$ и наблюдается компенсация анизотропии локальных частот ($\delta\nu = 0$) за счет разного знака вкладов слагаемых в выражении (1). В качестве образцов использовались кристаллы BaM, выращенные методом раствора в расплаве флюса $BaO \cdot B_2O_3$. Образцы имели 95% обогащение изотопом ^{57}Fe. Фазовый состав контролировался рентгенографическим методом. Постоянные кристаллической решетки при комнатной температуре: $a = 5{,}89$ Å, $c = 23{,}19$ Å. При наблюдении ЯМР использовались стационарная и импульсная методики, описанные в работе [4].

Подрешётка	a	b	c	d	e
ν_d	71,15	74,63	72,85	75,92	58,28
ν_w	68,62 70,20	76,10	72,59	76,72	59,14
$\delta\nu$	-2,53 -0,95	1,47	-0,26	0,80	0,86

Таблица 1. Частоты ЯМР ядер ^{57}Fe в доменных границах при 4,2 К (Мгц)

3. При температуре 4,2 К для BaM стационарной методикой были зафиксированы 11 линий ЯМР от ядер ^{57}Fe в ДГ. Идентификация линий ЯМР спектров была проведена по методике, изложенной работе [4,5]. Значения частот ν_w и ν_d при 4,2 К для подрешеток *a*, *b*, *c*, *d* и *e*, соответствующих кристаллографическим позициям $12k, 2a, 4f_1, 4f_2$ и $2b$ представлены в таблице 1. Там же приведены значения анизотропии

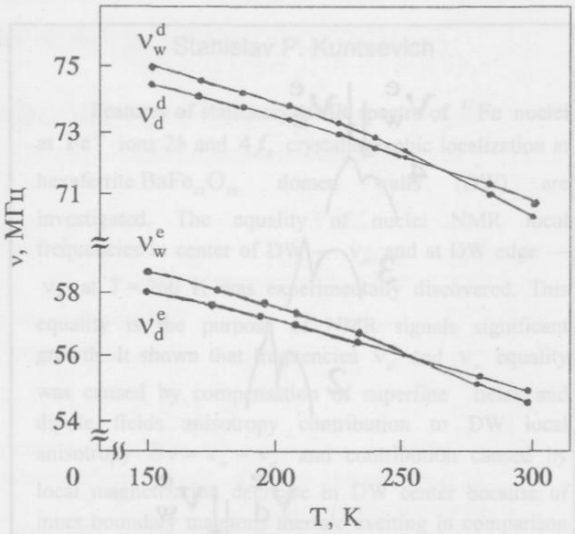


Рис. 1. Температурные зависимости частот ЯМР от ядер в середине ДГ ν_w и на краю ДГ ν_d для подрешеток *d* и *c*.

локальных частот $\delta\nu = \delta\nu_w - \delta\nu_d$. Как следует из таблицы 1, $\delta\nu < 0$ для подрешеток *a* и *c* и $\delta\nu > 0$ для подрешеток *b*, *d* и *e*. При увеличении температуры в интервале 4,2 - 295 К для подрешеток *e* (*2b*) и *d* ($4f_2$) наблюдалось уменьшение величин $\delta\nu$, приводящее к совпадению частот ν_d и ν_w ($\delta\nu = 0$). Для подрешетки *b* (*2a*) так же имело место уменьшение $\delta\nu$ в интервале 4,2 - 295 К, но состояние, когда $\nu_d = \nu_w$ не достигалось. Это, по видимому, связано с тем, что при 4,2 К значение $\delta\nu$ у подрешетки *b* приблизительно в два раза больше, чем у подрешеток *d* и *e* и условие $\nu_d = \nu_w$ должно выполняться при $T > 295$ К. На рис. 1 приведены температурные зависимости $\nu_d(T)$ и $\nu_w(T)$ подрешеток *d* и *e* для интервала температур 150 - 295 К. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что условие $\nu_d \approx \nu_w$ выполняется для обеих подрешеток приблизительно при одной и той же температуре $T = 260$ К. Эта особенность становится понятной, если учесть, что значения $\delta\nu$ подрешеток при 4,2 К мало отличаются, и допустить, что вклад внутриграничных магнонов в уменьшение локальной намагниченности подрешеток приблизительно одинаков. На рис. 2 приведены участки амплитудно-частотных характеристик радиочастотного контура, содержащего исследуемый образец. Стрелками показаны пики ЯМР, соответствующие частотам

ν_d^e и ν_w^e для подрешетки e при различных температурах. Видна эволюция спектров при переходе через область, соответствующую $\delta\nu = 0$ ($\nu_d = \nu_w$). При

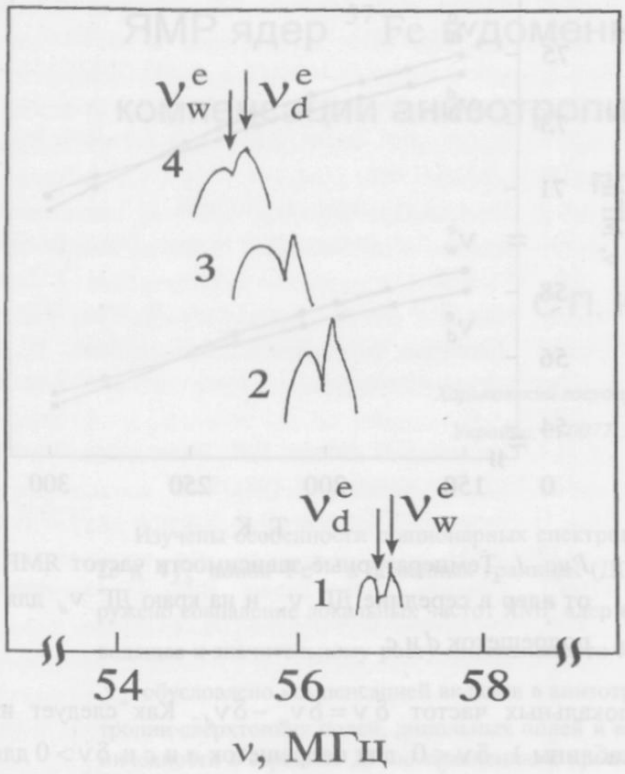


Рис. 2. Температурные изменения пиков ЯМР от ядер на краю ДГ — ν_d и в середине ДГ — ν_w для подрешетки *e*.
1 — 224К; 2 — 265К; 3 — 270К; 4 — 295К.

малой анизотропии локальных частот ($T \approx 265$ К) наблюдается существенный рост величины пика сигнала ЯМР, а сам пик имеет вид, характерный для сигнала дисперсии. Аналогичная картина наблюдалась и для подрешетки *d*. На рис. 3 показан фрагмент амплитудно-частотной характеристики контура при температуре 280 К, при которой ν_d^e и ν_w^e для подрешетки *d* мало отличаются. Виден интенсивный пик на частоте 71,8 МГц от ядер подрешетки *d*. На рис. 3 стрелками показаны гораздо более слабые пики, соответствующие частотам ν_d^b и ν_w^b для подрешетки *b*, у которой при 280 К имеется значительная анизотропия локальных частот $\delta\nu = 0{,}5$ МГц.

Резкое возрастание сигналов ЯМР при выполнении условия $\nu_d \approx \nu_w$ связано со следующими обстоятельствами. В стационарных внутриграничных спектрах ЯМР ядер в блоховской ДГ пики ЯМР соответствуют максимальной спектральной плоскости резонирующих ядер [1,6] то есть в точках, где $d\nu/dy = 0$, y — координата в направлении, перпендикулярном плоскости ДГ. При исчезновении анизотропии локальных частот ($\delta\nu = 0$) резко возрастает

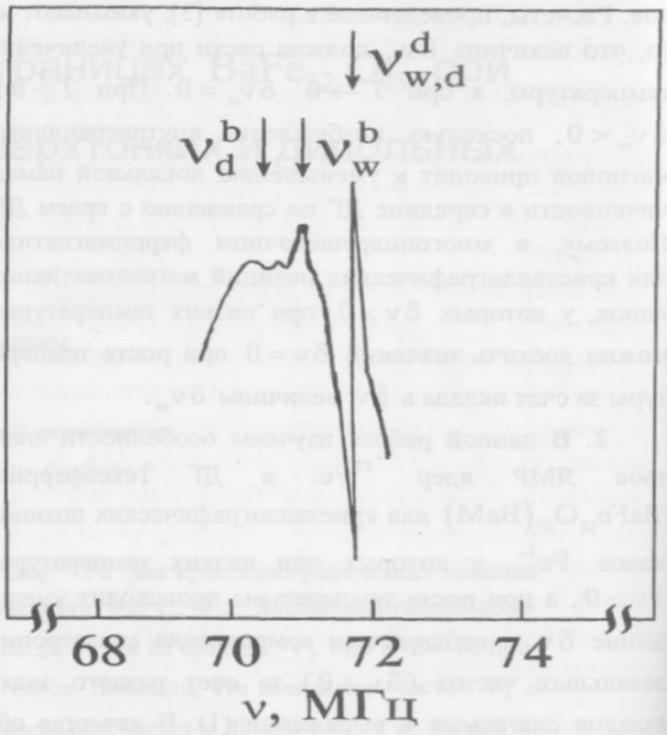


Рис. 3. Пики ЯМР для ядер подрешетки *b* $\left(\nu_d^b, \nu_w^b\right)$ и подрешетки *d* $\left(\nu_{w,d}^d\right)$ при 280 К.

число ядер, для которых выполняется условие $d\nu/dy = 0$, что и приводит к значительному росту пика ЯМР.

Вклад внутриграничных магнонов в анизотропию локальных частот подрешеток *d* и *e* отсутствует при переориентации намагниченности от оси *c* к базисной плоскости в однодоменном состоянии. В этом случае анизотропия локальных частот $\delta\nu'$ определяется анизотропией дипольных и сверхтонких полей

$$\delta\nu' = \delta\nu_{hf} + \delta\nu_{dip}. \quad (2)$$

В связи с этим обстоятельством, методом спинового эха в поле 22 Кэ способом, описанным в работе [4], были определены величины $\delta\nu'$ подрешеток *d* и *e* при температурах 77 К и 295 К. Они приведены в таблице 2. Значения $\delta\nu'$ уменьшаются с ростом тем-

Подрешётка	*d*	*e*
77 К	0,75	0,93
295 К	0,53	0,44

Таблица 2. Анизотропия локальных частот на ядрах ^{57}Fe в доменах при температурах 77 К и 295 К (Мгц).

пературы, но при 295 К достаточно большие по величине. Поэтому есть основание считать, что равенство частот ν_d и ν_w для подрешеток *d* и *e* при 260 К обусловлено вкладами разного знака в анизотропию локальных частот $\delta\nu$: от анизотропии дипольных полей, сверхтонких полей и вклада, связанного с уменьшением локальной намагниченности в середине ДГ по сравнению с краем ДГ.

1. Е.А. Туров, А.П. Танкеев, Н.И Куркин, *ФММ* **29**, 747 (1970).
2. М.Н. Куркин, Е.А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, Москва (1969).
3. J.M. Winter, *Phys. Rev.* **124**, 436 (1961).
4. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, Ю.А. Попков, *ЖЭТФ* **88**, 1820 (1985).
5. А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, Ю.А. Попков, *ФіНТ* **15**, 875 (1989).
6. M.A. Butler, *Intern J. Magn*, **4**, 131 (1974).

NMR of ^{57}Fe nuclei in $BaFe_{12}O_{19}$ domen walls when superfine and dipole fields anisotropy compensation

Stanislav P. Kuntsevich

Features of stationary NMR spectra of ^{57}Fe nuclei at Fe^{3+} ions $2b$ and $4f_2$ crystallographic localization at hexaferrite $BaFe_{12}O_{19}$ domen walls (DW) are investigated. The equality of nuclei NMR local frequencies in center of DW — ν_w and at DW edge — ν_d at $T = 260$ K was experimentally discovered. This equality is the purpose of NMR signals significant growth. It shown that frequencies ν_d and ν_w equality was caused by compensation of superfine fields and dipole fields anisotropy contribution to DW local anisotropy $\delta\nu = \nu_w - \nu_d$ and contribution caused by local magnetization decrease in DW center because of inner boundary magnons thermic exciting in comparison with values of local magnetization in DW edge.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 78-81

Анизотропия модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+} в гексаферрите $SrFe_{12}O_{19}$

С.П. Кунцевич

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Измерена в интервале 4,2 - 295 К анизотропия локальных полей на ядрах ^{57}Fe ионов Fe^{3+} в позициях $4f_1$ гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$. При низких температурах определена анизотропия модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+}.

Анизотропия модулей магнитных моментов рассматривается как физическая причина, обуславливающая анизотропию сверхтонких полей. Показано, что абсолютная величина анизотропии модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+} одного порядка величины с модулем отношения энергии анизотропии к обменной энергии.

Виміряна у интервалі 4,2 - 295К анізотропія локальних полів на ядрах ^{57}Fe іонів Fe^{3+} в позиціях $4f_1$ гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$ При низьких температурах визначена анізотропія моделей магнітних моментів іонів Fe^{3+}.

Анізотропія модулів магнітних моментів розглядається як фізична причина, яка обусловлює анізотропію надтонких полів. Показано, що абсолютна величина анізотропії модулів магнітних моментів іонів Fe^{3+} одного порядку величини з модулем відношення енергії анізотропії до обмінної енергії.

УДК 537.6

При изучении низкотемпературных свойств магнитоупорядоченных веществ наиболее часто используется квазиклассический подход. Основой такого подхода является условие постоянства величин модулей магнитных моментов. Это условие выполняется не всегда.

Поэтому экспериментальное определение величин анизотропии модулей магнитных моментов представляет большой интерес. Для высокоанизотропных редкоземельных соединений анизотропия модулей магнитных моментов может быть определена по экспериментальным зависимостям намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля в направлениях легкого и трудного намагничивания [1]. Для менее анизотропных оксидных ферримагнетиков, содержащих $3d$ магнитные ионы, величина эффекта должна быть меньше, и до сих пор анизотропию модулей магнитных моментов наблюдать не удавалось. В связи с этим необходима разработка специальных экспериментальных методик. Существенный прогресс, достигнутый в технике роста совершенных кристаллов ферримагнетиков и в методах исследования локальных характеристик магнитных ионов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2], позволяет использовать методику ЯМР для определения анизотропии модулей магнитных моментов. Как известно, сверхтонкое поле на ядре H_{hf} магнитного иона в магнитоупорядоченном состоянии при температурах, близких к абсолютному нулю, определяется величиной модуля магнитного момента [3]. Поэтому, изучая зависимость H_{hf} от ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей, можно получить экспериментальную информацию об анизотропии модулей магнитных моментов. При этом нужно иметь в виду следующее обстоятельство. Локальное поле на ядре представляет собой суперпозицию сверхтонкого поля H_{hf} и дипольного поля H_d, создаваемого окружающими ядро магнитными ионами. При переориентации локальных магнитных моментов величина дипольного поля может изменяться. Поэтому в многоподрешеточных ферримагнетиках рассматриваемый эффект предпочтительно изучать

для ядер в кристаллографических позициях с малой анизотропией дипольных полей. Для гексаферритов типа *M* такими позициями являются позиции $4f_1$ ионов Fe^{3+} подрешетки *c*. Согласно данным работы [4], при низких температурах расчетное значение анизотропии дипольных полей в позициях $4f_1$ приблизительно на порядок меньше по сравнению с другими неэквивалентными позициями ионов Fe^{3+}. Анизотропию локальных полей на ядрах δH_l можно экспериментально определить, изучая ЯМР от ядер в доменных границах (ДГ) стационарной методикой.

В магнитноодноосных кристаллах типа *M* наблюдаются сигналы ЯМР от ядер ^{57}Fe на краю ДГ с частотой ν_d и от ядер в середине ДГ с частотой ν_w [2]. Для ядер на краю ДГ магнитные моменты ориентированы вдоль оси легкого намагничивания, совпадающей с осью *c*, а для ядер, находящихся в середине ДГ— в базисной плоскости. Поэтому разность частот $\delta\nu = \nu_w - \nu_d$ характеризует анизотропию локальных частот и, соответственно, анизотропию локальных полей $\delta H_l = H_w - H_d$ при переориентации магнитных моментов от оси *c* к базисной плоскости.

В данной работе ЯМР в интервале температур 4,2 - 295 К измерена анизотропия локальных полей на ядрах ^{57}Fe ионов Fe^{3+} в ДГ гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) в позициях $4f_1$.

При низких температурах определена анизотропия модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+}, которая рассматривается как физическая причина, обуславливающая анизотропию сверхтонких полей.

В качестве образцов использовались кристаллы $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM), выращенные методом раствора в расплаве флюса $SrO \bullet B_2O_3$. Синтез кристаллов производился в интервале температур 1180 - 1050 °С. Образцы имели 95% обогащение изотопом ^{57}Fe. Фазовый состав кристаллов контролировался рентгенографическим методом. Постоянные кристаллической решетки при комнатной температуре: a = 0,588 нм; c = 2,299 нм.

Методика наблюдения ЯМР от ядер ^{57}Fe в ДГ была аналогична описанной в работе [2]. Для ядер ^{57}Fe в ДГ в позициях $4f_1$ ионов Fe^{3+} были зафиксированы две линии ЯМР с частотами ν_d — для ядер на краю ДГ, и ν_w — для ядер в середине ДГ. Идентификация линий ЯМР была проведена по методике, изложенной в работе [2].

Используемая стационарная методика наблюдения ЯМР позволяла проследить за температурными изменениями ν_d и ν_w. По данным этих температурных зависимостей были определены температурные изменения локальных полей на ядрах H_d, H_w и их анизотропия $\delta H_l = H_w - H_d$. Зависимость δH_l от температуры представлена на рисунке. Как следует из рисунка, анизотропия локальных полей увеличивается с ростом температуры по линейному закону. При уменьшении температуры экстраполяция $\delta H_l(T)$ к $T = 0$ К позволяет найти анизотропию локальных полей $\delta H_l(0) = -144$ кА/м. Величину $\delta H_l(0)$ можно представить в виде

$$\delta H_l(0) = \delta H_{hf}(0) + \delta H_d(0), \qquad (1)$$

где $\delta H_{hf}(0)$ — анизотропия сверхтонкого поля; $\delta H_d(0)$ — анизотропия дипольного поля.

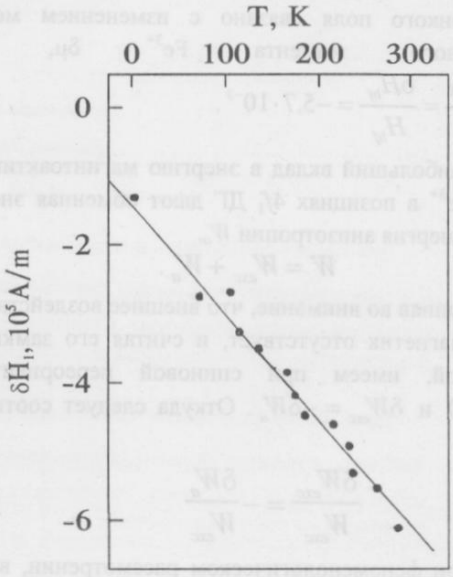


Рис. 1. Температурная зависимость анизотропии локальных полей на ядрах ^{57}Fe ионов Fe^{3+} в кристаллографических позициях $4f_1$.

Согласно расчетным данным работы [4], для позиций $4f_1$ ионов Fe^{3+} подрешетки *c* в гексаферрите *M* - типа при низких температурах $\delta H_d(0) = 95$ кА/м. Поэтому, в соответствии с (1), получим $\delta H_{hf}(0) = -239$ кА/м.

В магнитоупорядоченных ферримагнетиках $H_{hf}(0) >> H_d(0)$ и можно приближенно считать, что $H_{hf}(0) \approx H_l(0) = 41{,}9$ МА/м, а относительное изменение $\frac{\delta H_{hf}}{H_{hf}} = -5{,}7 \cdot 10^{-3}$. При рассмотрении анизотропии сверхтонкого взаимодействия обычно считается, что связь между сверхтонким полем и магнитным моментом иона носит тензорный характер [5]. Этот подход соответствует приближению, когда считается, что модуль магнитного момента иона сохраняется при его переориентации. В обзорной работе [6] было показано, что в высокоанизотропных магнетиках взаимодействие всех степеней свободы приводит к тому, что при переориентации магнитных моментов ионов их модуль и модуль намагниченности не сохра-

няется. Этот вывод подтверждается экспериментальными результатами по измерению анизотропии модуля намагниченности интерметаллических соединений при низких температурах [1]. Поэтому, представляется достаточно обоснованным рассматривать анизотропию сверхтонкого поля как следствие анизотропии модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+} в позициях $4f_1$ и считать, что при переориентации магнитных моментов от направления легкого намагничивания к направлению трудного намагничивания изменение сверхтонкого поля связано с изменением модуля магнитного момента Fe^{3+} $\delta\mu$, при этом $\frac{\delta\mu}{\mu} = \frac{\delta H_{hf}}{H_{hf}} = -5{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Наибольший вклад в энергию магнитоактивного иона Fe^{3+} в позициях $4f_1$ ДГ дают обменная энергия W_{exc} и энергия анизотропии W_a.

$$W = W_{exc} + W_a \,. \tag{2}$$

Приняв во внимание, что внешнее воздействие на ферримагнетик отсутствует, и считая его замкнутой системой, имеем при спиновой переориентации $\delta W = 0$ и $\delta W_{exc} = -\delta W_a$. Откуда следует соотношение

$$\frac{\delta W_{exc}}{W_{exc}} = -\frac{\delta W_a}{W_{exc}} \tag{3}$$

При феноменологическом рассмотрении, в рамках теории молекулярного поля, обменная энергия зависит от величины намагниченности, и, соответственно, от магнитных моментов ионов. Представляет интерес сопоставить величину анизотропии модулей магнитных моментов ионов с величиной отношения изменения энергии анизотропии к обменной энергии при спиновой переориентации в ДГ. Изменение энергии анизотропии в середине ДГ численно равно энергии анизотропии и поэтому

$$-\frac{\delta W_a}{W_{exc}} = -\frac{W_a}{W_{exc}} \cong \frac{H_a}{H_{exc}}, \tag{4}$$

где H_a — поле анизотропии феррита. Величина $-\frac{W_a}{W_{exc}} > 0$, поскольку при переориентации магнитных моментов от направления легкого намагничивания к направлению трудного намагничивания $\delta W_a > 0$, а величина $W_{exc} < 0$.

В позиции $4f_1$ подрешетки *c* ионы Fe^{3+} имеют три обменные связи с ионами Fe^{3+} в позициях 12 K подрешетки *a* и 6 обменных связей с ионами Fe^{3+} в позициях $2a$ подрешетки *в* [7]. Поэтому, в приближении молекулярного поля, обменное поле для позиции $4f_1$ может быть представлено в виде [8].

$$H_{exc} = \frac{2\mu\left(3J_{ac} + 6J_{bc}\right)}{g\beta} \tag{5}$$

где μ — магнитный момент иона Fe^{3+}, g — электронный g-фактор, β — магнетон Бора, J_{mn} — абсолютные значения интегралов косвенного обмена между ионами подрешеток *c*, *в* и *a*. Воспользовавшись соотношением (5), величинами J_{ac} и J_{bc} из работы [7] и $\mu \cong g\beta s \left(s = \frac{5}{2}\right)$ получим $H_{exc} = 464$ мА/м. Поле анизотропии для исследуемого феррита при низких температурах (77 K) $H_a = 1{,}37 \cdot 10^6$ мА/м. Поэтому, воспользовавшись соотношением (4), имеем $\left|\frac{W_a}{W_{exc}}\right| = 3 \cdot 10^{-3}$. Эта величина одного порядка со значением $\left|\frac{\delta\mu}{\mu}\right| = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$. Следует заметить, что особенность такого рода отмечали авторы работ [1, 9]. Они экспериментально определили, что в интерметаллических соединениях относительная анизотропия намагниченности по порядку величины совпадает с отношением энергии анизотропии к обменной энергии.

Проведенное рассмотрение дает основание сформулировать следующую точку зрения. Увеличение энергии анизотропии в середине ДГ компенсируется уменьшением обменной энергии. При этом происходит перераспределение спиновой и электронной плотности в кристалле с сопутствующим изменением модулей магнитных моментов ионов Fe^{3+}.

1. Е.В. Розенфельд, А.В. Королев, *ЖЭТФ*, **108**, 862 (1995).
2. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, Ю.А. Попков, *ЖЭТФ*, **88**, 1820 (1985).
3. Е.А. Туров, М.П. Петров, *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1969).
4. H. Stepankova, J. Englich, B. Seldak, *Czech. J. Phys.* **B**, 33, (1983).
5. М.Н. Куркин, Е.А. Туров, *ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение*, Наука, Москва (1990).
6. В.М. Локтев, В.С. Островский, *ФНТ*, **20**, 983 (1994).
7. М.П. Петров, А.В. Куневич, *ЖЭТФ*, **63**, 2239 (1972).
8. Д. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва, (1968).
9. А.С. Ермоленко, Е.В. Розенфельд, *ФММ*, **48**, 505 (1978).

Anisotropy of moduls of Fe^{3+} ions magnetic moments in hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$.

S.P. Kuntsevich

Local fields anisotropy of ^{57}Fe nuclei of Fe^{3+} ions of hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$ at $4f_1$ localization are investigated. Anisotropy of moduls of Fe^{3+} ions magnetic moments at low temperatures is determined.

Anisotropy of moduls of magnetic moments as physical basis for superfine fields anisotropy is discussed. It is shown, that moduls of Fe^{3+} ions magnetic moments anisotropy absolute value is comparable with modulus of anisotropy energy and exchange energy ratio.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 82-88

Механизмы формирования магнитострикции магнетита

З.И. Сизова

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Дан анализ результатов экспериментального исследования магнитострикции магнетита (Fe_3O_4). Сделана количественная оценка диполь-дипольных и одноионных вкладов ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в магнитострикционные константы. Определяющая роль ионов Fe^{2+} трактуется на основе возможности реализации их дублетного орбитального состояния.

Дано аналіз результатів експериментального дослідження магнітострикції магнетиту (Fe_3O_4). Зроблено кількісну оцінку диполь-дипольних та одноіонних внесків іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} у магнітострикційні константи. Визначальна роль іонів Fe^{2+} трактується на основі можливості реалізації їх дублетного орбітального стану.

УДК: [537.226 + 537.311.33]:537.6/.8

Введение

Известно, что присутствие двухвалентных ионов железа существенным образом влияет на магнитные и немагнитные свойства ферритов, в частности, на магнитострикцию.

Такое влияние изучалось в работах [1, 2] для кубических ферритов со структурой граната, в которых ионы Fe^{2+} появляются в связи с зарядовой компенсацией при замещении трехвалентных ионов железа четырехвалентными ионами других металлов. В работе [1] проводились измерения констант магнитострикции λ_{100} и λ_{111} при комнатной температуре в зависимости от содержания кремния в замещенном иттрий-железном гранате (ИЖГ) $Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$ (интервал замещений $0 \le x \le 0{,}15$). При увеличении содержания Si^{4+} константа λ_{111} монотонно изменяется от значения $-3\cdot10^{-6}$ до значения $+4\cdot10^{-6}$. Изменение λ_{100} является более слабым. Для обеих констант вблизи $x \approx 0{,}15$ происходит перемена знака. Делается вывод о том, что наблюдаемое изменение магнитострикции, как и изменение оптического поглощения, связано с появлением в феррите, при концентрации кремния $x > 0{,}005$, ионов Fe^{2+}.

В работе [2] исследовалось влияние на магнитострикцию ионов Fe^{2+} в германийзамещенном ИЖГ. Измерения констант магнитострикции λ_{100} и λ_{111} проведены в широком интервале температур (4.2 - 460 K) методом ферромагнитного резонанса. Результаты анализировались на основе одноионной модели. Было установлено, что ионы Fe^{2+} вносят в обе константы магнитострикции большой положительный вклад: этот вклад равен $6{,}3\cdot10^{-4}$ для константы λ_{111} и $2{,}7\cdot10^{-4}$ для константы λ_{100} в расчете на один ион Fe^{2+}. Вывод о большом положительном вкладе в константу λ_{111} делается также в работе [3], в которой на основании обобщения имеющихся экспериментальных данных дается качественная оценка вклада различных ионов в магнитострикцию ферритов. Однако вклад Fe^{2+} в константу λ_{100} оценивается как малый и знак этого вклада не оговаривается.

В работе [4] предлагается модель, позволяющая объяснить влияние ян-теллеровских ионов (Co^{2+}, Mn^{3+} и Fe^{2+}) на магнитострикцию ферритов исходя

из представления о локальных искажениях октаэдрических междоузлий. В частности, ион Fe^{2+} вызывает искажение тригонального характера, сохраняя при этом дублетное орбитальное состояние. В искаженной ячейке направление спина совпадает с осью искажения <111>. В отсутствие магнитного поля спины с равной вероятностью распределены вдоль четырех осей <111>. При приложении поля вдоль направления [111] происходит переориентация 3/4 осей искажения к данному направлению, что обеспечивает одновременно минимум зеемановской энергии и энергии спин-орбитального взаимодействия и должно привести к большой деформации удлинения. Количественный расчет эффекта выполнен для простой кубической решетки кристалла MgO.

Магнетит (Fe_3O_4), в отличие от других ферритов со структурой шпинели, обладает положительной магнитострикцией. Положительный знак магнитострикции магнетита обусловлен высоким значением константы λ_{111}, которое естественно связать с влиянием ионов Fe^{2+}. В данной работе впервые сделана количественная оценка вкладов в магнитострикцию магнетита входящих в его состав магнитоактивных ионов, анализируется возможное орбитальное состояние ионов Fe^{2+}, зависимость его от различных факторов (температуры, типа катионных замещений) и связанные с ним особенности поведения магнитострикционных свойств.

1. Результаты экспериментального исследования магнитострикции магнетита

Магнитострикция магнетита служила предметом экспериментального исследования в ряде работ. Остановимся кратко на результатах, полученных в [5].

Исследования проводились в температурном интервале 80 — 300 K, включающем в себя температуру фазового перехода Вервея ($T_V \approx 120$ K , [6]). На рис. 1, 2 представлены кривые температурной зависимости магнитострикции насыщения λ_S для кристаллографических направлений [100], [111] и [110] кубической фазы кристалла (рис. 1) и для поликристалла (рис. 2).

Для направлений [100] и [111] магнитострикция противоположна по знаку ($\lambda_{100} < 0$, $\lambda_{111} > 0$) и поразному ведет себя при изменении температуры. В направлении [100] при понижении температуры до 150 K λ_S изменяется слабо, ниже 150 K она начинает уменьшаться по абсолютной величине, в интервале 113 - 110K уменьшается примерно в 5 раз и при 80 K <T<90 K не превышает $5 \cdot 10^{-7}$. В направлении [111] магнитострикция уменьшается при понижении температуры, в районе 110 K обнаруживает минимум, затем снова возрастает.

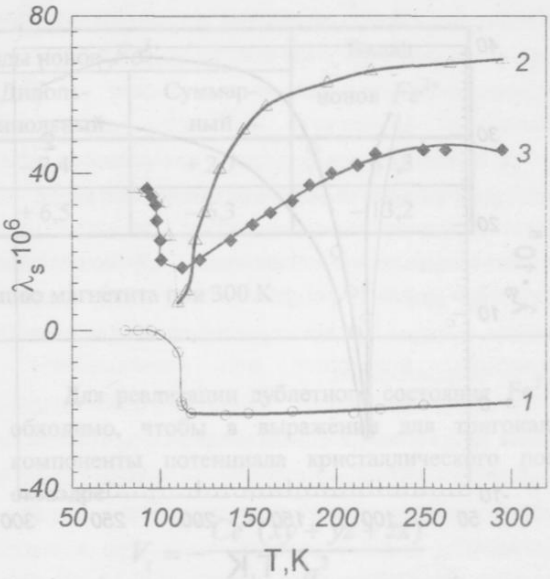


Рис. 1. Температурная зависимость магнитострикции монокристалла магнетита для различных кристаллографических направлений.
1 - [100], 2 - [111], 3 - [110]

При комнатной температуре константа λ_{111} по величине в три с половиной раза больше константы λ_{100}, что определяет положительный знак магнитострикции насыщения λ_S поликристалла, которая для кубического кристалла связана с константами магнитострикции соотношением

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} . \qquad (1)$$

Зависимость $\lambda_S(T)$ для поликристаллического образца носит аномальный характер – при понижении температуры λ_S уменьшается, вблизи 115 K изменяет знак, затем снова возвращается в область положительных значений. Таков же общий характер кривой $\lambda_S(T)$ поликристалла, рассчитанной по формуле (1). Следует отметить, что ниже температуры перехода Вервея кристалл магнетита из кубического становится орторомбическим, константы λ_{100} и λ_{111} утрачивают свой смысл и использование формулы (1) является некорректным. Однако искажение кристалла незначительно (новые параметры решетки *a, b, c* отличаются от параметра *a* кубической решетки не более, чем на 0,07%) и, как видно из рис. 2 (пунктирная линия), формула (1) дает удовлетворительный результат.

Аномальное температурное поведение магнитострикции наблюдалось также для магнетита, в котором ионы железа частично замещались другими металлическими ионами – магнитными и немагнитными, различной валентности, локализующимися в октаэдрических или тетраэдрических позициях [7-9].

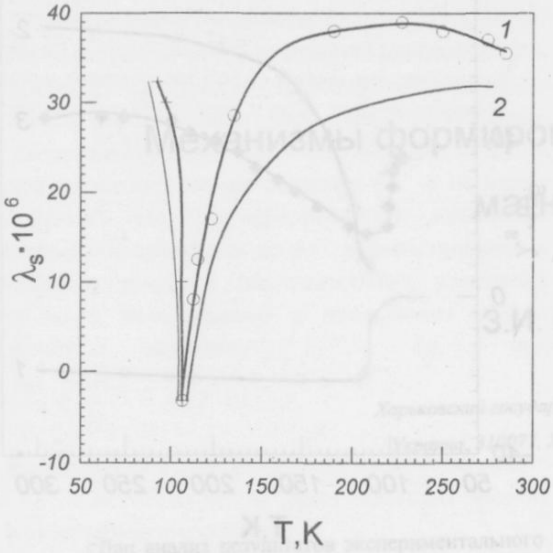


Рис. 2. Температурная зависимость магнитострикции насыщения поликристалла магнетита. 1 - эксперимент, 2 - расчет

При этом в кобальтзамещенном магнетите $Co_x Fe_{3-x} O_4$ при $x \le 0.15$ зависимость $\lambda_S(T)$ близка к наблюдаемой для $Fe_3 O_4$ (кривые с минимумом в области отрицательных значений λ_S). В системах замещения $Mn_x Fe_{3-x} O_4$, $Fe_{3-x} Al_x O_4$ и $Fe_{3-x} In_x O_4$ наблюдается уменьшение λ_S и в ряде случаев переход в область $\lambda_S < 0$. Концентрация замещающих ионов, при которой имеет место уменьшение λ_S, максимальна для системы с $In(x \le 0{,}5)$.

2. Оценка вклада ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в магнитострикцию магнетита при комнатной температуре.

Исходя из двухподрешеточной структуры шпинели и наличия двух видов магнитоактивных ионов рассмотрим их влияние на магнитострикцию магнетита.

В формульную единицу магнетита входит 1 двухвалентный ион железа, расположенный в октаэдрическом (В) междоузлии, и 2 трехвалентных иона железа, один из которых находится в октаэдрическом, а другой – в тетраэдрическом (А) междоузлии. Катионное распределение представляется в виде

$$Fe^{3+}[Fe^{2+} Fe^{3+}]O_4, \qquad (2)$$

где октаэдрические ионы заключены в квадратные скобки.

Магнитострикцию можно записать в виде суммы вкладов ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}:

$$\lambda = \lambda^{ion}\{Fe^{3+}(A)\} + \lambda^{ion}\{Fe^{3+}(B)\} + \lambda^{d-d}\{Fe^{3+}\} + \lambda\{Fe^{2+}\}. \qquad (3)$$

Здесь первые два слагаемых означают одноионные вклады ионов Fe^{3+}, находящихся в А- и В-позициях, третье – диполь-дипольный вклад ионов Fe^{3+} и последнее – вклад ионов Fe^{2+}, в котором механизмы магнитоупругой связи не дифференцированы.

Вклад Fe^{3+}, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, может быть определен из выражений для магнитоупругих констант B_1 и B_2 ферритов со структурой шпинели [10]

$$B_1^{d-d} = -G\mu_B^2 a^{-6}(80{,}75 n_A^2 + 142{,}84 n_A n_B + 217{,}58 n_B^2)$$

$$B_2^{d-d} = -\frac{4}{3} B_1^{d-d} \qquad (4)$$

и соотношений, связывающих константы магнитострикции с магнитоупругими константами

$$\lambda_{100} = -\frac{2}{3}\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}}; \quad \lambda_{111} = -\frac{1}{3}\frac{B_2}{c_{44}}, \qquad (5)$$

Здесь n_A и n_B – число магнетонов Бора (на формульную единицу) в А и В – местах, занятых ионами $Fe^{3+}(n_A = n_B = 5)$, a – параметр решетки.

Упругие модули для магнетита при комнатной температуре равны: $c_{11} = 27{,}25 \cdot 10^{11}$ эрг$\cdot$см$^{-3}$; $c_{12} = 10{,}6 \cdot 10^{11}$ эрг$\cdot$см$^{-3}$; $c_{44} = 9{,}71 \cdot 10^{11}$ эрг$\cdot$см$^{-3}$ [11].

Рассчитанные дипольные вклады Fe^{3+} в константы λ_{100} и λ_{111} в магнетите оказались равными

$$\lambda_{100}^{d-d}\{Fe^{3+}\} = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$$

$$\lambda_{111}^{d-d}\{Fe^{3+}\} = -7{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

Ионы Fe^{3+} в основном состоянии являются орбитально невырожденными (*S*-ионы) и не обладают орбитальным моментом. Однако анализ экспериментальных данных показывает, что магнитоупругие свойства ферритов, содержащих в качестве магнитоактивных только *S*-ионы, не могут быть объяснены с учетом только диполь-дипольного взаимодействия и, следовательно, вклад этих ионов в значительной степени – одноионного происхождения, то есть обусловлен спин-орбитальным взаимодействием [12].

В работе [10] определены одноионные вклады в константы λ_{100} и λ_{111} ионов Fe^{3+}, находящихся в А- и В-позициях решетки магниевого феррита $MgFe_2O_4$ при 300 К. Полагая, что величины одноионных вкладов Fe^{3+} в магнетите такие же, как в феррите магния, получаем, что их суммарный вклад в λ_{100}

$$\lambda_{100}^{ion}\{Fe^{3+}\} = -12{,}8 \cdot 10^{-6},$$

Магнитострикционная константа	Вклады ионов Fe^{3+}			Вклад ионов Fe^{2+}
	Одно-ионный	Диполь-дипольный	Суммар-ный	
$\lambda_{111}\cdot 10^6$	+ 10,1	– 7,4	+ 2,7	+ 67,3
$\lambda_{100}\cdot 10^6$	– 12,8	+ 6,5	– 6,3	– 13,2

Таблица 1. Вклады ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в магнитострикцию магнетита при 300 К

а вклад в λ_{111}

$$\lambda_{111}^{ion}\{Fe^{3+}\} = 10{,}1\cdot 10^{-6}.$$

Оценив вклады ионов Fe^{3+}, определяем на основании (3) вклад иона Fe^{2+} в магнитострикционные константы

$$\lambda_{100}\{Fe^{2+}\} = \lambda_{100} - \lambda_{100}^{d-d}\{Fe^{3+}\} - \lambda_{100}^{ion}\{Fe^{3+}\} = -13{,}2\cdot 10^{-6}$$

$$\lambda_{111}\{Fe^{2+}\} = \lambda_{111} - \lambda_{111}^{d-d}\{Fe^{3+}\} - \lambda_{111}^{ion}\{Fe^{3+}\} = 67{,}3\cdot 10^{-6}.$$

Результаты оценки вкладов ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в магнитострикцию магнетита при комнатной температуре представлены в таблице 1.

Таким образом, большая величина λ_{111} магнетита обусловлена ионами Fe^{2+}, вклад которых составляет приблизительно 95%. Вклад Fe^{2+} в λ_{100} – около 70%.

3. Орбитальное состояние ионов Fe^{2+} в магнетите и его влияние на магнитострикцию

Величина вклада иона в магнитострикцию зависит от его основного орбитального состояния и велика для иона, состояние которого остается вырожденным в кристаллическом поле. Вклад ионов с синглетным основным состоянием сравнительно мал.

Установлено, что в обращенной шпинели основным состоянием иона Co^{2+} является орбитальный дублет, в случае же иона Fe^{2+} должна реализоваться обратная ситуация [13]. То есть в магнетите, имеющем структуру обращенной шпинели, Fe^{2+} должен находиться в синглетном состоянии. Однако тот факт, что вторая константа магнитной анизотропии магнетита при комнатной температуре отрицательна ($K_2 = -2{,}8\cdot 10^4\,эрг\cdot см^{-3}$ [14]), служит прямым доказательством того, что, по крайней мере, часть ионов Fe^{2+} находится в дублетном состоянии, поскольку вклад в K_2 ионов Fe^{2+} с синглетным основным состоянием положителен [13].

Для реализации дублетного состояния Fe^{2+} необходимо, чтобы в выражении для тригональной компоненты потенциала кристаллического поля в октаэдре

$$V_t = -\frac{Ce^2(xy+yz+zx)}{a^3} \qquad (6)$$

константа C была отрицательна [11]. Знак этой константы зависит, в частности, от величины положительного вклада в нее катионного окружения. В магнетите соседями октаэдрического иона во второй координационной сфере являются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}. Поэтому вероятность того, что рассматриваемый ион Fe^{2+} будет находиться в дублетном состоянии, тем больше, чем больше относительное содержание Fe^{2+} среди его катионных соседей.

Вероятность данного характера окружения может быть вычислена по формуле

$$P = \frac{z!}{(z-m)!m!}k^{z-m}(1-k)^m, \qquad (7)$$

где z – число соседних октаэдрических катионов для иона, находящегося в октаэдре (в структуре шпинели $z = 6$), m – число трехвалентных соседей (Fe^{3+}), k – вероятность двухвалентного соседства (Fe^{2+}) (соседями могут быть либо Fe^{2+}, либо Fe^{3+}, их концентрации в октаэдрах одинаковы, так что $k = 0{,}5$).

Вклад катионного окружения в константу C будет минимален (вероятность дублетного состояния Fe^{2+} максимальна), если соседями окажутся только ионы Fe^{2+}, то есть когда $m = 0$. В этом случае $P = 0{,}015$.

Слончевским [13] предсказывалось эффективное влияние ионов Fe^{2+} в дублетном состоянии на магнитную анизотропию ферритов при наличии 3-5 таких ионов на тысячу, что и было подтверждено в работах Пахомовой и др. [15].

Таким образом, сделанные оценки убеждают нас в определяющей роли ионов Fe^{2+} в формировании магнитострикции магнетита, что связано с возможностью реализации их дублетного орбитального состояния. При этом, согласно модели Дионне [4], ионы Fe^{2+} в дублетном состоянии влияют, в основном, на

константу λ_{111}, а Fe^{2+} в синглетном состоянии вносят, по-видимому, основной вклад в λ_{100} и вклад этот отрицателен.

4. Влияние температуры и катионных замещений на орбитальное состояние ионов Fe^{2+}.

Экспериментально наблюдаемое при понижении температуры уменьшение константы λ_{111} и магнитострикции насыщения поликристалла λ_S магнетита является неординарным.

Согласно одноионной теории магнитострикции Каллена [16], температурная зависимость константы λ_{111} ферримагнетика определяется температурными зависимостями намагниченности подрешеток и упругих модулей

$$\lambda_{111} = \frac{1}{3c_{44}}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sum_n B^{\varepsilon}_{0,2}(n)\,I_{5/2}(L^{-1}(m_n)), \quad (8)$$

где $B^{\varepsilon}_{0,2}(n)$ – магнитоупругая константа n-подрешетки, не зависящая от температуры, $I_{5/2}$ – гиперболическая функция Бесселя, $L^{-1}(m_n)$ – обратная функция Ланжевена, m_n – приведенная намагниченность n-подрешетки.

В общем случае, в связи с существованием в ферримагнетике нескольких магнитных подрешеток и различием в зависимостях $m_n(T)$ для них, температурная зависимость λ_{111} может оказаться сложной (возможен максимум, точка компенсации) даже при условии слабого изменения упругих модулей. Однако, поскольку в Fe_3O_4 ионы Fe^{2+}, вклад которых в λ_{111} является определяющим, располагается только в одной из подрешеток (октаэдрической), а намагниченность отдельной подрешетки монотонно растет с понижением температуры, то наблюдаемое поведение λ_{111} не следует из зависимости $m_n(T)$. Модуль упругости c_{44} при понижении температуры уменьшается, обращаясь в нуль в точке фазового перехода Вервея [17], что должно приводить к увеличению λ_{111}.

Наблюдаемое уменьшение λ_{111} может быть объяснено изменением орбитального состояния ионов Fe^{2+}, а именно, переходом Fe^{2+} из дублетного состояния в синглетное.

В настоящее время считается установленным, что фазовому переходу Вервея предшествует возникновение в кристалле Fe_3O_4 при температуре $T < 200$ K отдельных участков с упорядоченным расположением октаэдрических катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} [18, 19]. При упорядочении ближайшими катионными соседями иона Fe^{2+} являются 4 иона Fe^{3+} и 2 – Fe^{2+}, то есть в окружении преобладают ионы с более высокой валентностью. Такая ситуация соответствует увеличению роли положительного катионного вклада в константу C (6) и может привести к изменению ее знака с отрицательного на положительный. В результате ион Fe^{2+}, находившийся в дублетном состоянии, перейдет в синглетное состояние и его вклад в магнитострикцию уменьшится, а возможно, даже станет отрицательным. Изменение орбитального состояния Fe^{2+} не скажется заметно на величине константы λ_{100}, так как она определяется, в основном, Fe^{2+} в синглетном состоянии, а их относительное содержание изменится незначительно.

Предположение об изменении орбитального состояния Fe^{2+} подтверждается характером температурной зависимости констант магнитной анизотропии, полученной Бикфордом [14]. Уменьшение количества Fe^{2+} в дублетном состоянии, вносящих отрицательный вклад в K_2 и ответственных за $K_2 < 0$ при комнатной температуре, служит причиной уменьшения модуля K_2 при понижении температуры. В константу K_1 ионы Fe^{2+} в обоих состояниях вносят положительный вклад и знак $K_1 < 0$ при комнатной температуре обусловлен ионами Fe^{3+}. Уменьшение величины K_1 при $T < 200$ K связано, по всей видимости, с преобладающим влиянием Fe^{2+} при низких температурах.

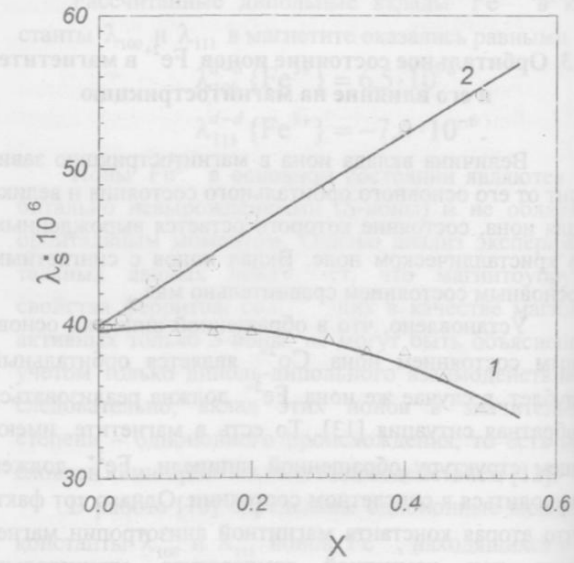


Рис. 3. Зависимость магнитострикции насыщения от концентрации замещающих ионов в системах $Mn_xFe_{3-x}O_4$ и $Fe_{3-x}In_xO_4$.
1 - $Mn_xFe_{3-x}O_4$, 2 - $Fe_{3-x}In_xO_4$

Наблюдаемое уменьшение λ_S поликристаллических образцов чистого и замещенного магнетита – следствие уменьшения λ_{111}.

Реализации дублетного состояния ионов Fe^{2+} в магнетите может способствовать замещение ионов Fe^{3+} (ионный радиус $r_{Fe^{3+}} = 0{,}67\,\mathring{A}$) в тетраэдрической подрешетке другими ионами большего радиуса. Такая ситуация имеет место в системах замещения $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ и $Fe_{3-x} In_x O_4$. Ионы Mn^{2+} и In^{3+} (ионные радиусы $r_{Mn^{2+}} = 0{,}91\,\mathring{A}$ и $r_{In^{3+}} = 0{,}95\,\mathring{A}$) обнаруживают склонность к локализации в тетраэдрических местах, что обусловлено образованием координационно-ковалентных связей с кислородным окружением. Внедрение крупного иона в тетраэдрическое междоузлие приводит к дополнительному смещению анионов кислорода от их положений в идеальной кислородной решетке и к увеличению искажения кислородного октаэдра. В результате увеличивается отрицательный вклад, вносимый в константу C (6) анионами кислорода, что, в свою очередь, стимулирует дублетное состояние Fe^{2+}. На рис. 3 представлены зависимости магнитострикции насыщения λ_S замещенного магнетита от концентрации ионов марганца и индия. Появление в системе $Mn_x Fe_{3-x} O_4$ дополнительного количества ионов Fe^{2+}, находящихся в дублетном состоянии, влияет на характер зависимости $\lambda_S(x)$: в интервале концентраций $0 \le x \le 0{,}4$ λ_S практически не изменяется с уменьшением общего содержания Fe, причем, как показал расчет [9], вклад в λ_S ионов Mn^{3+}, образующихся в октаэдрах, не достаточен для компенсации ожидаемого уменьшения λ_S. В системе $Fe_{3-x} In_x O_4$ при замещении, согласно проделанному нами расчету, λ_S практически не должна изменяться в интервале составов $0 \le x \le 0{,}5$. Наблюдаемый прирост λ_S указывает на увеличение вклада ионов Fe^{2+} при неизменном их содержании, причина которого состоит в переходе некоторого их количества из синглетного состояния в дублетное в результате изменения знака тригональной компоненты кристаллического поля в отдельных октаэдрических позициях.

Выводы

Оценка одноионных и диполь-дипольных вкладов в магнитострикцию магнетита входящих в его состав магнитоактивных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} выявила определяющий вклад в константу λ_{111} и в магнитострикцию в целом ионов Fe^{2+}, что связано с возможностью реализации их дублетного орбитального состояния. В дублетном состоянии находятся те из ионов Fe^{2+}, во второй координационной сфере которых (ближайшее катионное окружение) преобладают также ионы Fe^{2+}.

Доля находящихся в дублетном состоянии Fe^{2+} повышается при частичном замещении тетраэдрических ионов Fe^{3+} катионами с большим значением ионного радиуса (Mn^{2+}, In^{3+}), которые усиливают искажение кислородного октаэдра.

Наблюдаемое при понижении температуры уменьшение константы λ_{111} и магнитострикции насыщения λ_S поликристаллических образцов чистого и замещенного магнетита обусловлено изменением орбитального состояния Fe^{2+} с дублетного на синглетное в результате изменения знака тригональной компоненты локального кристаллического поля, вызванного низкотемпературным упорядочением в октаэдрах.

1. J.F. Dillon, E.M. Gyorgy, J.P. Remeika, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 4, 147 (1966).
2. P. Hansen, W. Tolksdorf, J. Shculdt, *J. Appl. Phys.* **43**, 11, pt 2, 4740 (1972).
3. A. Broese Van Groenou, P.F. Bongers, A.L. Stuits, *Mater. Sci. and Engng.* **9**, 6, 317 (1969).
4. G. Dionne, *J. Appl. Phys.* **50**, 6, 4263 (1979).
5. З.И. Сизова, *ФТТ* **25**, 5, 1575 (1983).
6. E.J.W. Verwey, P.W. Haaijman, *Physica* **8**, 9, 979 (1941).
7. Е.Ф. Ковтун, А.К. Кушнир, З.И. Сизова, *УФЖ* **19**, 11, 1919 (1974).
8. Е.Ф. Ковтун, З.И. Сизова, Тр. Всес. конф. *«Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них»*, ч.2, 36 (1983).
9. Ю.А. Попков, З.И. Сизова, *УФЖ* **29**, 11, 1695 (1984).
10. N. Tsuya, K.I. Arai, *J. Appl. Phys.* **42**, 4, 1637 (1971).
11. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, **2**. Мир, Москва (1976).
12. Г.А. Петраковский, *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34**, 5, 1052 (1970).
13. J.C. Slonzewski, *J Appl. Phys.* **32**, 3, Suppl., 253 (1961).
14. L.R. Bickford, J.M. Brownlow, R.F. Penoyer, *Proc. IEE* **104B**, 238 (1957).
15. Н.Л. Пахомова, В.А. Козлов, В.А. Понакова, *ФТТ* **22**, 10, 3055 (1980).
16. E.R. Callen, H.B. Callen, *Phys. Rev.* **129**, 2, 578 (1963).
17. T.J. Moran, B. Luthi, *Phys. Rev.* **187**, 2, 710 (1969).
18. S.M. Shapiro, M. Tizumi, G. Shirane, *Phys. Rev.* **B 14**, 1, 200 (1976).

19. M. Matsui, S.Todo, S.Chikazumi, *J. Phys. Soc. Jap.* **42**, 5, 1517 (1977).

The mechanisms of formation of maghetite magnetostriction

Z.I. Sizova

The analysis of magnetite (Fe_3O_4) magnetostriction experimental investigation results is given. The quality valuation of dipole-dipole and single-ion contributions of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions to magnetostriction constants is made. The determinative role of Fe^{2+} ions is treated on the base of it's doublet orbital state realization possibility.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 89-92

Многослойные ферритовые микрокристаллы для записывающей и подмагничивающей сред

Н.М. Борисова, Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин*

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

**Московский госуниверситет, Россия, 119899, ГСП, Москва.*

Предложена методика формирования модифицирующих поверхностных слоев микрокристаллов гексагональных ферритов, основанная на использовании элементов криохимической технологии. Созданы новые композитные ферритовые материалы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к высокоплотной магнитной записи и подмагничивающим системам с высокой локальной однородностью создаваемого магнитного поля.

Запропоновано методику формування модифікуючих поверхневих шарів мікрокристалів гексагональних феритів, яка базується на використанні елементів кріохімічної технології. Створені нові композитні феритові матеріали, що задовольняють вимогам до носіїв високощільного магнітного запису та підмагнічуючих систем з високою локальною однорідністю створюваного магнітного поля.

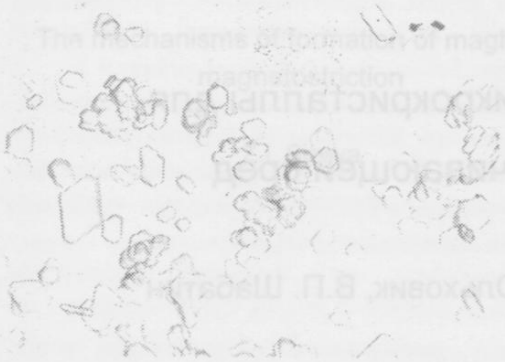
УДК 621.762:66.01

В создании функциональных ферритовых материалов типа $BaFe_{12}O_{19}$ достигнуты значительные успехи. Однако, возможности расширения диапазона их свойств, с помощью метода замещений ионов $Ba^{2+}(Sr^{2+})$ и Fe^{3+} диа- и парамагнитными ионами, сегодня практически исчерпаны. Кроме того, немаловажным моментом является проблема разрешения противоречивых требований к ферритовому материалу, возникающих зачастую в рамках даже одной технической задачи. Так, например, высокодисперсные ферритовые порошки для высокоплотной магнитной записи (ВМЗ) наряду с оптимальным значением коэрцитивной силы ($H_c \leq 1000$ Э) имеют относительно низкую намагниченность насыщения ($\sigma_s \approx 45$-55 Гс·см^3·г$^{-1}$) [1,2]. Эффект понижения намагниченности тем сильнее, чем меньше и тоньше микрокристаллы. То есть требование ВМЗ — уменьшение и утонение кристаллов с целью повышения плотности записи и уменьшения уровня шума — вступает в противоречие с требованием повышения уровня выходного сигнала, а значит, увеличения намагниченности насыщения.

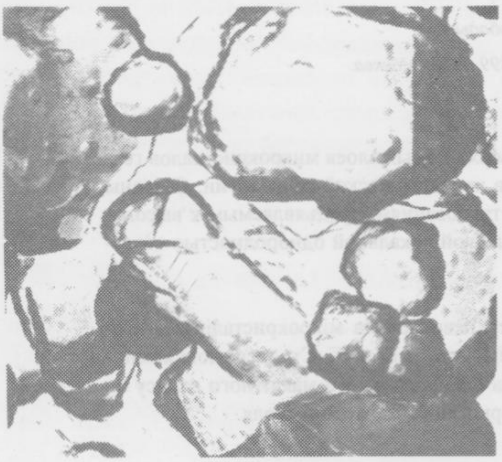
Принципиально новые возможности расширения диапазона свойств и, соответственно, технических применений ферритов открывает идея создания многослойных композитных структур, опирающаяся на появившиеся в последнее время оригинальные методики синтеза ультрадисперсных ферритовых порошков.

В имеющихся работах по созданию композитных ферритовых порошков, в частности для МЗ, технология покрытия частиц базировалась на химическом методе гомогенизации исходных компонентов. Так, в патентах [3,4] использовалась технология соосаждения из раствора, в работе [5] сообщается об успешном использовании криохимического метода [6] для покрытия игольчатых частиц γ-Fe_2O_3 кобальтом.

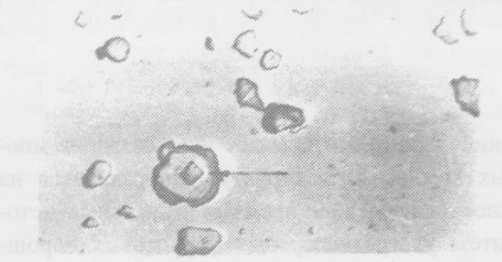
В данной работе была предпринята попытка создания многослойных ферритовых микрокристаллов с использованием элементов криохимической технологии. Создание многослойных кристаллов в рамках данной технологии представляет собой двухстадийный процесс. На первом этапе формируется базовый кристалл (ядро конструируемой частицы), затем — его оболочка.



а



б



в

Рис.1. Электронномикроскопические снимки микрокристаллов базового феррита $BaFe_{10.4}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$(а) и многослойных микрокристаллов, покрытых кобальтовой шпинелью (б,в)
а - x10000
б - x40000 ($CoFe_2O_4$ - 10% , мас.)
в - x10000 (стрелкой указана выпавшая шпинельная фаза при исходной концентрации 20%, мас.)

1. Базовые кристаллы и их свойства

В работе использовались два метода получения базовых микрокристаллов: частицы высокоанизотропного феррита $BaFe_{12}O_{19}$, предназначенные для создания подмагничивающей среды, синтезировались криохимическим методом с последующей термообработкой; частицы $BaFe_{10.4}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$ (аналог носителя высокоплотной магнитной записи) получены оптимизированным методом соосаждения из расплава, описанным в патенте [8].

В обоих случаях полученные микрокристаллы имели пластинчатую форму в виде шестигранника и отличались высоким качеством поверхности, о чем свидетельствуют электронномикроскопические снимки частиц (рис.1а) и их адсорбционные свойства. Изотермы адсорбции азота и кислорода во всем интервале давлений, вплоть до давления насыщенного пара при -196°С, практически обратимы. Тепловые эффекты при адсорбции измерялись с помощью серийного калориметра ДАК-1-1.

2. Методика формирования поверхностного слоя микрокристаллов

Эксперименты по нанесению модифицирующих поверхностных слоев микрокристаллов проводились в двух направлениях. Эксперимент 1: частицы $BaFe_{12}O_{19}$ покрывались тонким (порядка 1%,мас.) слоем оксида редкоземельных элементов (лантана и гольмия). Целью такого покрытия было предотвращение увеличения размера частиц за счет повторной рекристаллизации. Эксперимент 2. на поверхности кристаллов $BaFe_{10.4}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$ формировался слой близкого по кристаллической структуре (S-блок структуры гексаферрита) и элементному составу феррита шпинели $CoFe_2O_4$. Цель такого покрытия - повышение значения намагниченности насыщения σ_s композитного материала (для $BaFe_{10.4}Co_{0.8}Ti_{0.8}O_{19}$ σ_s (20°С)=55 Гс·см^3·г$^{-1}$, а для $CoFe_2O_4$ - 80 Гс·см^3·г$^{-1}$).

Технологический принцип покрытия в обоих случаях был одинаков. А именно, базовый ферритовый порошок тщательно перемешивался до образования однородной суспензии в растворе солей, например, $La(CH_3COO)_3$ (эксперимент 1) или, во втором эксперименте - в смеси растворов $Co(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$, согласно стехиометрии Co-шпинели. Для сохранения достигнутого при смешении однородного состояния пастообразная суспензия (в тонком слое) охлаждалась жидким азотом (криопропитка) с последующим сублимационным обезвоживанием. Тип используемого оборудования и режимы его работы подробно описаны в патенте [9]. Затем кристаллы, покрытые химически однородным солевым каркасом, подвергались термообработке при температуре 600-800°С в течение 30-60 мин (допускалось предварительное прокаливание). В случае эксперимента 2 дополнительно проводилась термообработка при оптимальной температуре ферритизации шпинельной фазы в течение 5-30 мин (в зависимости от концентрации).

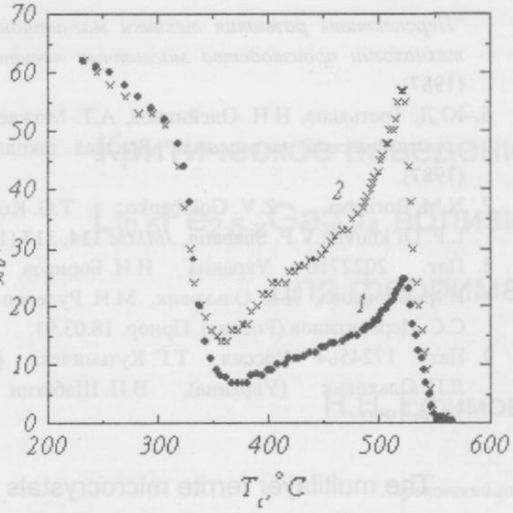


Рис.2. Температурная зависимость начальной восприимчивости композитного высокодисперсного порошка для ВМЗ:
базовый кристалл, T_c = 350°C;
покрытие, T_c = 550°C: 1 - 10%, мас.; 2 - 20%, мас.

3. Свойства многослойных кристаллов. Анализ результатов

3.1. Композитные материалы для записывающей среды

Проведенные в работе исследования фазового состава рентгеновским и магнитным (рис.2) методами позволяют утверждать, что ферритовые порошки представляют собой двухфазную систему с заданным соотношением базовый феррит - покрытие. Частицы обоих типов порошков представляют собой кристаллы, близкие к шестигранной форме. Отсюда следует, что примененная технология обеспечила покрытие кристаллов гексагональных ферритов шпинельной фазой по крайней мере до 10%.мас. Однако, как видно из рис.1в, при более высокой концентрации покрытия (до 20%,мас.) среди шестигранных частиц композитного материала встречаются сравнительно мелкие частицы в виде ромба или квадрата. Так выглядит реплика - проекция кристалла феррита - шпинели, имеющего, как известно, форму октаэдра. То есть используемая в работе методика покрытия гексаферритовых частиц позволила получить желаемый результат только при относительно невысоких концентрациях шпинельной фазы.

Как видно из данных электронной микроскопии и магнитных измерений, композитный материал, предназначенный для создания носителя ВМЗ, обладает присущими базовому составу свойствами: частицы близки к шестигранной форме, $H_c \approx 850 \pm 50$ Э. Но за счет покрытия частицы имеют более высокие значения намагниченности насыщения. Наибольший достигнутый эффект увеличения σ_s по сравнению с аналогом (σ_s=55Гс·см^3·г$^{-1}$) составляет 20%.

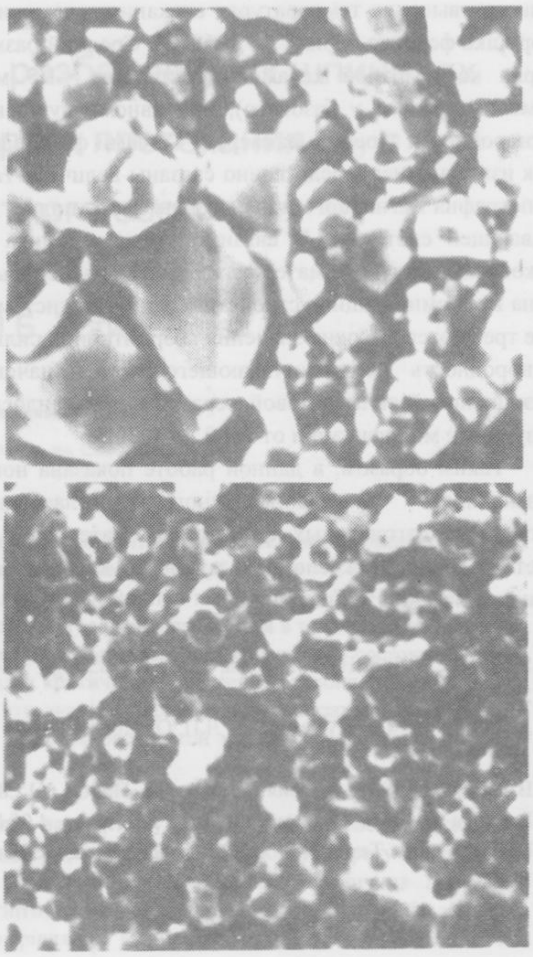


Рис.3. Микроструктура лабораторных образцов керамики , изготовленных из базового (а) и модифицированного оксидами редкоземельных элементов порошка феррита бария (б). x3000

3.2. Композитные материалы для подмагничивающей среды

При использовании материала в качестве подмагничивающей среды важны два основных параметра: остаточная индукция B_r, которая определяет потенциальную мощность магнита, и коэрцитивная сила H_c, обеспечивающая стабильность работы магнита в магнитной цепи. Эти оба параметра тесно связаны с микроструктурой керамики: B_r зависит от плотности спеченного материала, степени текстуры, H_c - в основном от размера кристаллов.

Как показали проведенные в работе исследования, криопропитка высокодисперсного порошка феррита бария солями редкоземельных элементов с последующей термообработкой заметно повлияла на свойства керамики. Фотография микроструктуры,

приведенная на рис.3б, свидетельствует о наличии существенного замедления процессов рекристаллизации при высоких температурах спекания керамики из порошка феррита бария ($T \sim 1250°C$). Средний размер зерна композитной керамики составляет ~1,5 мкм (вместо 3,5 мкм у базового), при явном улучшении однородности зерен по размерам. С этими факторами, как известно, непосредственно связаны величина H_c и топография магнитного поля, создаваемого подмагничивающей системой. В связи с этим, керамика из такого композитного материала может быть использована в запоминающих устройствах и других системах, где требуются высокие значения коэрцитивной силы и однородность подмагничивающего поля. Значение коэрцитивной силы базовой керамики увеличилось в результате модификации от 3600 до 4000 Э.

Таким образом, в данной работе показана новая возможность целенаправленного согласования свойств гексагональных ферритовых материалов за счет создания многослойных микроструктур на базе криохимической технологии.

1. S. Kurisu, T. Ido, H. Yokoyama, *IEEE Trans.Magn. MAG.* **25**, 5, 3137 (1987).
2. А.С. Камзин, Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, *ЖТФ* **20**, 1. 32 (1994).
3. В.заявка 63-139017 Япония Н.Аоки и др. Приор. 1.12.86.
4. В.заявка 63-144117 Япония. Н.Аоки и др. Приор. 4.09.86.
5. Г.И. Музуров. Тез. докл. Ш респ. научно-техн. конф. "*Перспективы развития техники магнитной записи и технологии производства магнитных носителей*". 113 (1987).
6. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.Т. Можаев, *Основы криохимической технологии*. Высшая школа, Москва (1987).
7. N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin, *JMMM* **114**, 317 (1992).
8. Пат. 2022716 Украина И.И. Борисов (Россия), Н.М. Борисова, Л.П. Ольховик, М.И. Руденко (Россия), С.С. Церевитинов (Россия). Приор. 18.03.91.
9. Пат. 17245о4 Россия. Т.Г. Кузьмичева (Украина), Л.П. Ольховик (Украина), В.П. Шабатин. Приор. 28.06.1990.

The multilayer ferrite microcrystals for recording and magnetized mediums

N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin

The method of formation of modified surface layers of hexagonal ferrite microcrystals is proposed, which is based upon the cryochemical technology elements.The new composite ferrite materials are created, which are up to the mark of high density magnetic recording and magnetized systems with the high local homogeneity of maked magnetic field.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 93-96

Критическое поведение в разбавленных шпинелях $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ вблизи порога протекания (x_0 = 1.5) для ферримагнитного состояния

Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

С целью изучения влияния замороженного беспорядка на критическое поведение проведено исследование изотерм намагниченности $\sigma_T(H)$ разбавленной шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ с $x = 1.45$ (вблизи порога протекания для ферримагнитного состояния) в полях $H < 8$ кЭ и при температурах $T_C \pm 20$K. Величина $T_C = 95$ K определена независимо по температурному ходу магнитного вклада в теплоемкость ($H = 0$). Из анализа зависимостей $\sigma_T(H)$ с использованием скейлингового уравнения магнитного состояния установлено, что в присутствии замороженного беспорядка критическое поведение отклоняется от среднеполевого (неразбавленный аналог $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) так, что значение критических показателей становятся близкими к теоретическим значениям изотропной 3d гейзенберговской модели с короткодействием: $\gamma = 1.33$, $\beta = 0.4$, $\delta = 4.41$ и $\alpha = -0.13$.

З метою вивчення впливу замороженого непорядку на критичну поведінку проведено дослідження ізотерм намагніченості $\sigma_T(H)$ розбавленої шпінелі $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ з $x = 1.45$ (поблизу порогу протікання для феримагнітного стану) в полях $H < 8$ кЭ та при температурах $T_C \pm 20$K. Величина $T_C = 95$K визначена незалежно по температурному ходу магнітного вкладу в теплоємність ($H = 0$). Із аналізу залежостей $\sigma_T(H)$ з використанням скейлінгового рівняння магнітного стану встановлено, що в присутності замороженого непорядку критична поведінка відхиляється від середньопольової (нерозбавлений аналог $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) так, що значення критичних показників стають близькими до теоретичних значень ізотропної 3d гейзенбергівської моделі з короткодією: $\gamma = 1.33$, $\beta = 0.4$, $\delta = 4.41$ і $\alpha = -0.13$.

УДК 536.42 + 538.66

Критические явления в системах с замороженным беспорядком на протяжении многих лет являются предметом экспериментального и теоретического изучения. Замороженный беспорядок появляется, к примеру, в аморфных материалах вследствие топологического беспорядка, а также при диамагнитном разбавлении как аморфных, так и кристаллических магнетиков, вследствие композиционного беспорядка. Из имеющихся в настоящее время результатов следует, что в присутствие замороженного беспорядка проявление фазового перехода второго рода (ФП-2), например, в разбавленных магнетиках отличается от того, что наблюдается в однородных системах у их неразбавленных аналогов – появляются даже новые классы универсальности [1-3]. Критерий Харриса, предсказывающий поведение разбавленных систем, подтверждается в одних экспериментах и опровергается в других [2]. Критические индексы оказываются зависящие от степени разбавления и температуры [2-3].

Экспериментальное изучение этой проблемы не утратило своей актуальности, так как большинство результатов получено для аморфных магнетиков, то есть систем, в которых присутствует топологический беспорядок. Представляет интерес исследование и другой ситуации, когда замороженный магнитный беспорядок возникает исключительно как следствие композиционного (химического) в кристаллических соединениях. Задача такого рода рассмотрена в настоящей работе на примере разбавленной шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ с $x = 1.45$, что при концентрационном шаге $\Delta x = 0.05$ соответствует максимальному разбав-

лению, когда еще сохраняется дальний ферримагнитный (ФМ) порядок [4]. Выбор такого экстремального объекта исследования обусловлен двумя причинами. Во-первых, это хорошая модель ФМ-состояния с ярко выраженной пространственной неоднородностью кластерного типа. Предпосылками для этого служат короткодействующий характер косвенного обмена $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ и близость концентрации к мультикритической точке x - T диаграммы – $x_0 = 1.5$ [4]. Кроме того, исследование особенностей критического поведения вблизи x_0 непосредственно связано с проблемой существования дальнего ФМ-порядка в пространственно неоднородных системах кластерного типа. Для спин-стекольных систем, к которым относятся Li-Ga шпинели, этот вопрос на протяжении ряда лет является предметом дискуссий [5-10].

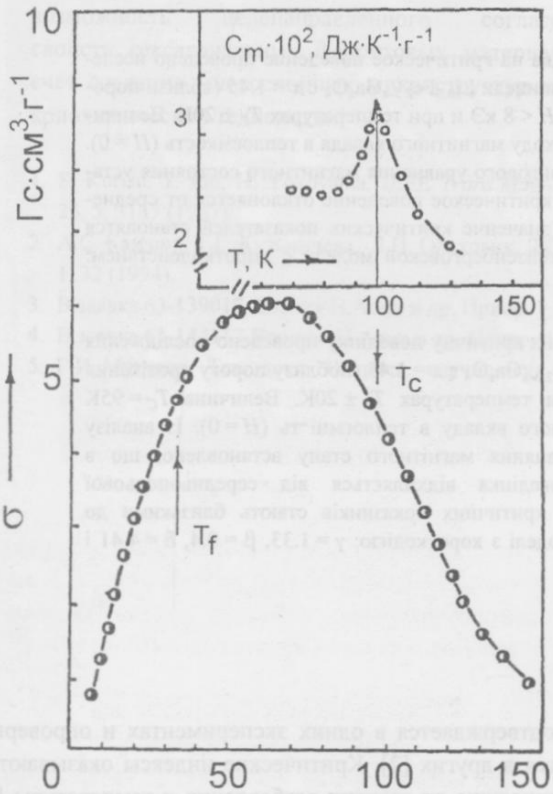


Рис. 1. Температурная зависимость низкополевой намагниченности $\sigma_{ZFC}(T)$ для образца с $x = 1{,}45$; $H = 50$Э. Режим "ZFC" соответствует предварительному охлаждению образца от 300 до 4,2 К в отсутствие поля. На вставке: фрагмент температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ для того же образца.

В настоящей работе было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ и изотерм намагниченности $\sigma_T(H)$, что в совокупности позволило определить факт наличия ФП в точке Кюри T_C и особенности критического поведения в магнитном поле ($H \leq 8$ кЭ).

Для исследования теплоемкости $C(T)$ в интервале температур 4.2 – 120 К был использован адиабатический калориметр; погрешность определения C не хуже 1.5% [4]. Методика выделения магнитного вклада $C_m(T)$ аналогична применявшейся ранее в [11]. Измерения намагниченности выполнены на баллистическом магнитометре, описанном в [4]; чувствительность метода 10^{-3} Гс·см^3·г$^{-1}$. Для исследований использованы поликристаллические образцы, синтезированные по стандартной керамической технологии [4], которые в пределах точности рентгеновского метода являлись однофазными шпинелями.

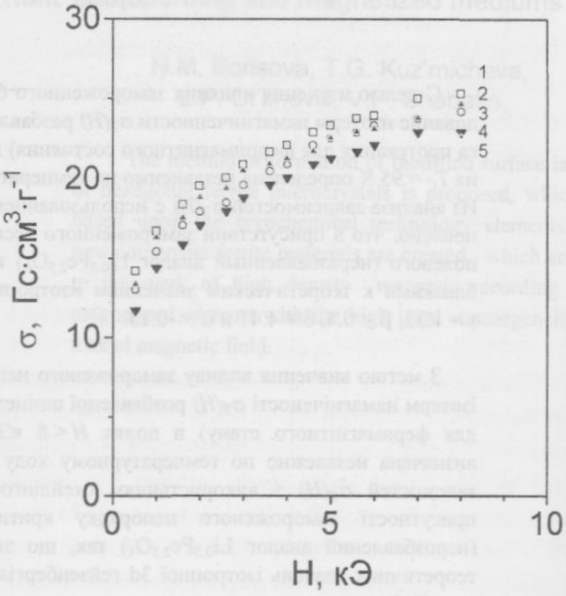


Рис. 2. Изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ образца с $x = 1{,}45$ при температурах T: 85К (1), 90К (2), 95К (3), 105К (4). 115К (5).

На рис. 1 (вставка) приведен фрагмент температурной зависимости $C_m(T)$. Наличие аномалии при $T = 95 \pm 2$ К, типичной для ФП-2 в T_C, является непосредственным термодинамическим подтверждением сохранения при $x = 1.45$ ($T \leq T_C$) дальнего ФМ порядка. Одновременно с этим ход низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$, также представленной на рис. 1, свидетельствует о резко выраженной пространственной неоднородности ФМ состояния (т. е. наличии замороженного беспорядка), типичным проявлением которого является размытие хода низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ и отсутствие аномалии в T_C, свойственной однородным ФМ [4].

На рис. 2 приведена часть экспериментальных изотерм $\sigma_T(H)$ при температурах $T_C \pm 20$ К, которые

были использованы для изучения критического поведения в магнитном поле.

Для литиевой шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (неразбавленный аналог) изотермы $\sigma_T(H)$ в критической области температур и в полях, больших поля технического насыщения H_S могут быть представлены выражением [12] (теория среднего поля):

$$\frac{H}{\sigma} = A(T - T_C) + B\sigma^2. \qquad (1)$$

Поэтому в координатах $\frac{H}{\sigma} - \sigma^2$ (графики Белова-Арротта (БА)) они линейны, а критическая изотерма проходит через начало координат. Однако для исследуемого образца изотермы, представленные на рис. 2, при $H > H_S \sim 1.5$ кЭ в координатах $\frac{H}{\sigma} - \sigma^2$ не являются прямыми линиями. В таком случае может быть использована более общая, скейлинговая, форма уравнения магнитного состояния [2, 6]:

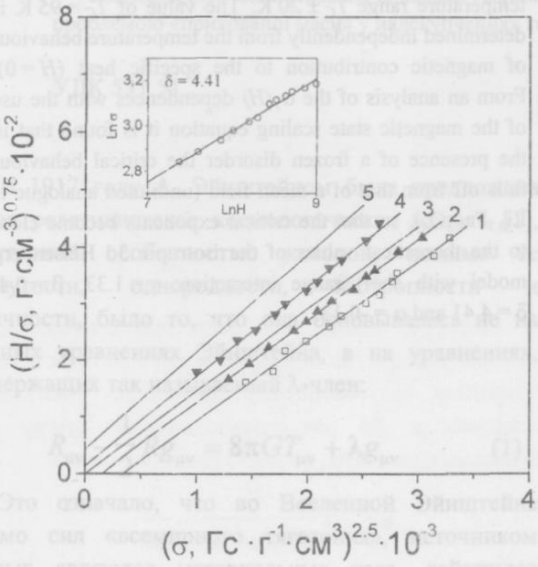


Рис. 3. Изотермы намагниченности рис.2 в координатах Арротта-Ноэкса в полях $1,5 \le H \le 8$ кЭ; нумерация изотерм соответствует рис. 2. На вставке: изотерма $\sigma_T(H)$ при $T = 95$К, представленная в двойном логарифмическом масштабе.

$$m = f_{\pm}(h) \qquad (2)$$

где $m = \frac{\sigma}{|T - T_C|^{\beta}}$ и $h = \frac{H}{|T - T_C|^{\beta\delta}}$. Арроттом и Ноэксом (АН) [13] была предложена более конкретная форма скейлингового уравнения (2), а именно, вида:

$$\left(\frac{H}{\sigma}\right)^{1/\gamma} = a\frac{T - T_C}{T_C} + b\sigma^{1/\beta} \qquad (3)$$

где γ – критический индекс начальной восприимчивости, β – критический индекс спонтанной намагниченности и δ – критический индекс критической изотермы. При использовании в (3) для критических индексов величин $\beta = 0.4$ и $\gamma = 1.33$ для аморфных магнетиков был получен линейный ход изотерм в координатах $(H/\sigma)^{0.75} - \sigma^{2.5}$ (графики АН). Такие же значения критических индексов в уравнении (3) мы использовали для изотерм намагничивания исследуемого образца (в критической области $T_C \pm 20$ К) в полях $H = 1.5 - 8$ кЭ. Полученные графики АН (рис. 3) линейны, а критическая изотерма при $T_C = 95$ К проходит через начало координат. Перестроив критическую изотерму при $T_C = 95$ К в двойном логарифмическом масштабе мы определили $\delta = 4.41$ (вставка на рис. 3).

Эти значения критических индексов удовлетворяют скейлинговому соотношению:

$$\beta\delta = \beta + \gamma \qquad (4a)$$

Использование другого скейлингового соотношения:

$$\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma \qquad (4b)$$

позволяет определить критический индекс теплоемкости, который в нашем случае оказался равным $\alpha = -0.13$. Полученные в работе значения критических индексов α, β, γ и δ для $Li_{0.5}Fe_{1.05}Ga_{1.45}O_4$ шпинели представлены в таблице в сравнении с теоретическими значениями, вычисленными в изотропной 3d гейзенберговской модели с короткодействием (3d-Гк).

	Критические индексы			
Эксперимент, теоретические модели	β	γ	δ	α
Эксперимент для $Li_{0.5}Fe_{1.05}Ga_{1.45}O_4$	0,4	1,33	4,41	–0,13
Эксперимент для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	0,5	1	3	0
Теория Ландау	0,5	1	3	0
Изотропная 3d-Гк	0,367	1,39	4,80	–0,126
3d изинговская	0,325	1,24	4,82	0,11

Таблица 1.

Видно, что полученное для $Li_{0.5}Fe_{1.05}Ga_{1.45}O_4$ шпинели значение $\alpha = -0.13$ по величине и знаку практически совпадает с теоретической величиной $\alpha = -0.126$ для 3d-Гк, тогда как экспериментальные значения $\beta = 0.4$ несколько выше, а $\gamma = 1.33$ и $\delta = 4.41$ – ниже соответствующих γ и δ для 3d-Гк.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что присутствие замороженного беспорядка, вызванного диамагнитным разбавлением, изменяет критическое поведение гейзенберговской системы с короткодействием $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$. Если для неразбавленной литиевой шпинели (однородный случай) критическое поведение может быть описано в рамках среднеполевого приближения, то при разбавлении – скейлинговым уравнением магнитного состояния с величинами критических индексов (особенно α) наиболее близкими к теоретическим значениям изотропной 3d-Гк модели. Критические индексы, полученные для ряда разбавленных аморфных магнетиков [2] имеют такие же значения, как для исследуемой разбавленной шпинели. Поэтому, опираясь на результаты настоящей работы, можно заключить, что в разбавленных системах определяющим для критического поведения является не топологический, а композиционный замороженный беспорядок.

1. H.V. Löhneysen, D. Bechman, J. Wosnitsa, D. Visser, *JMMM* **140-144**, 1469 (1995).
2. S.N. Kaul, *JMMM* **53**, 5 (1985).
3. S. Pouget, M. Albar, M. Nogues, *JMMM* **140-144**, 1531 (1995).
4. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Г.А. Такзей и др., *ФТТ* **36**, 490 (1994).
5. K. Binder, A.P. Young, *Rev.Mod.Phys.* **58**, 801 (1986).
6. В.С. Доценко, *УФН* **163**, 1 (1993); **165**, 482 (1995).
7. G. Aeppli, S.M. Shapiro, H. Maletta et.al., *J.Appl.Phys.* **55**, 1628 (1984).
8. H. Maletta, G. Aeppli, M. Shapiro, *J.Magn.Magn.Mater.* **31-34**, 1367 (1983).
9. Ph. Mangin, D. Boumazouza, G. George et.al., *Phys.Rev.* **B40**, 11123 (1989).
10. M. Apai, Y. Ishikawa, N. Saito et.al., *J.Phys.Soc.Jap.* **54**, 781 (1985).
11. Н.Н. Ефимова, В.А. Перваков, В.И. Овчаренко и др., *ФТТ* **35**, 2838 (1993).
12. К.П. Белов, *Магнитные превращения*, Гос.изд-во физ.-мат.литературы, Москва (1959) с. 259.
13. A. Arrott, J.E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).

Critical behaviour in diluted spinels $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ near the percolation threshold (x_0 = 1.5) for the ferrimagnetic state

N.N. Efimova, M.B. Ustimenkova

In order to study the influence of the frozen disorder on the critical behaviour the magnetisation isotherms $\sigma_T(H)$ of diluted spinel $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ with $x = 1.45$ (near the threshold of percolation for the ferrimagnetic state have been investigated in fields $H < 8$ kOe and in the temperature range $T_C \pm 20$ K. The value of $T_C = 95$ K is determined independently from the temperature behaviour of magnetic contribution to the specific heat ($H = 0$). From an analysis of the $\sigma_T(H)$ dependences with the use of the magnetic state scaling equation it is found that in the presence of a frozen disorder the critical behaviour falls off from that of a mean field (undiluted analogue is $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$), so that the critical exponents become close to the theoretical values of the isotropic 3d Heisenberg model with short range interaction: $\gamma = 1.33$, $\beta = 0.4$, $\delta = 4.41$ and $\alpha = -0.13$.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 97-99

Космологическая постоянная и новая интерпретация следствий вириальной теоремы в космологии

В.М. Пыж, А.В. Рогачев

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Рассматривается модифицированная вириальная теорема в ОТО с отрицательным λ-членом в связи с проблемой «скрытой массы» в сверхскоплениях галактик.

Розглядається модифікована віріальна теорема у ЗТВ з від'ємною космологічною сталою у зв'язку з проблемою «прихованої маси» у надскупченнях галактик.

УДК 531.51

В 1917 году А. Эйнштейном была предложена первая релятивистская космологическая модель [1], характерной особенностью которой, помимо ее замкнутости, однородности, изотропности и статичности, было то, что она основывалась не на обычных уравнениях Эйнштейна, а на уравнениях, содержащих так называемый λ-член:

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} R g_{\mu\nu} = 8\pi G T_{\mu\nu} + \lambda g_{\mu\nu} \qquad (1)$$

Это означало, что во Вселенной Эйнштейна помимо сил «всемирного тяготения», источником которых являются материальные тела, действуют также силы «всемирного отталкивания», обусловленные существованием некой равномерно распределенной по всему пространству субстанции, вклад которой в уравнения G-поля описывается «λ-членом».

Введение λ-члена позволило Эйнштейну решить одновременно две важные задачи: устранить проблему ньютоновой бесконечности, казавшуюся неразрешимой в рамках стандартной ОТО, и обеспечить выполнение принципа Маха.

В последующие годы развитие космологии пошло по пути постепенного отказа от использования λ-члена. Сначала (в 1917 году) де Ситтер нашел решения уравнений (1) для случая $T_{\mu\nu} = 0$ что, как казалось в то время, противоречило принципу Маха. Затем (в 1922 году) А.А. Фридман показал, что однородная и изотропная Вселенная без ньютоновской бесконечности возможна и в ОТО без λ-члена - достаточно лишь отказаться от условия статичности. Наконец, в 1931 году, в свете открытия Хабблом красного смещения в спектрах галактик, отказался от λ-члена и сам Эйнштейн.

Однако, в последнее время интерес к λ-члену снова возрос. Некоторые авторы [2] интерпретируют его как следствие наличия у гравитона ненулевой массы покоя. Кроме того, λ-член, отождествляемый с постоянной плотностью энергии вакуума, играет важную роль в моделях «раздувающейся» Вселенной [3].

В данной статье мы приведем один аргумент в пользу того, что в современной Вселенной «плотность» λ-члена должна отличаться от нуля, но быть при этом не положительной (как у Эйнштейна), а отрицательной.

1. Как известно, вириальная теорема дает возможность оценить массу спиральной или эллиптической галактики, если только каким-нибудь образом удается определить ее характерный размер, а также окружные скорости звезд, находящихся на ее периферии. А именно, в соответствии с теоремой вириала [4]:

$$M = \mu \frac{<v^2> D}{G}, \qquad (2)$$

где M — масса галактики, $<v^2>$ — среднеквадратичная окружная скорость звезд периферии, μ — безразмерное число порядка единицы, а D — характерный размер объекта, который может быть оценен по соответствующему угловому размеру δ и космологическому красному смещению z. В частности, для $z << 1$

$$D = \frac{z\delta}{H_0}, \qquad (3)$$

где $H_0 \sim 75 \frac{км/с}{Мпс}$ — современное значение параметра Хаббла.

Подставляя (3) в (2), мы получим:

$$M = \mu \frac{<v^2> \delta z}{GH_0}, \qquad (4)$$

что дает оценку масс для не слишком удаленных объектов.

Казалось бы, уравнение (4) может быть применено и для оценки масс более крупномасштабных, чем галактики, объектов, например, скоплений и сверхскоплений галактик. Оказывается, однако, что на этом пути мы приходим к противоречию.

В созвездии Волосы Вероники (Coma Berenices) имеется гигантское скопление эллиптических галактик, насчитывающее по меньшей мере 5000 объектов. Расчет показывает [5], что формула (4) дает для суммарной массы скопления величину, которая в 4-20 раз превышает сумму масс составляющих скопление галактик (причем масса отдельных галактик также оценивается из вириальной теоремы.)

Обычно, для объяснения этого противоречия привлекают гипотезу «скрытой массы», согласно которой в состав скопления, помимо непосредственно наблюдаемых с Земли ярких центральных областей галактик, входят объекты, недоступные для современных телескопов - карликовые галактики, межгалактические облака пыли и газа, галактические «гало» и пр. Мы, однако, покажем, что противоречие может быть разрешено и без привлечения гипотезы о «скрытой массе», если только перейти от стандартной ОТО к ОТО с отрицательным λ-членом.

2. В сферически-симметричной метрике

$$ds^2 = b^2(r)dt^2 - a^2(r)dr^2 - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta d\varphi^2) \qquad (5)$$

уравнения (1) имеют решения:

$$b^2(r) = 1 - \frac{r_g}{r} - 2\alpha\frac{r^2}{r_c^2}, \qquad (6.1)$$

$$a^2(r) = (1 - \frac{r_g}{r} - 2\alpha\frac{r^2}{r_c^2})^{-1}, \qquad (6.2)$$

где $r_g = 2GM$ — шварцшильдовский радиус, $r_c = \sqrt{\frac{6}{|\lambda|}}$ — «космологический» радиус, а α — параметр, равный -1 если λ-член отрицателен и +1 - если положителен. «Модифицированный» ньютоновский потенциал, соответствующий (6, 1) имеет вид:

$$\Phi(r) = -\frac{MG}{r} - \alpha\frac{r^2}{r_c^2}. \qquad (7)$$

Введем обозначения:

$$U_1(r) = -\frac{MG}{r}; \qquad U_2 = \alpha\frac{r^2}{r_c^2}. \qquad (8)$$

Для потенциала (7), в случае единичной пробной массы, теорема вириала приводит к соотношению:

$$2 < T >= - < U_1 > + 2 < U_2 >, \qquad (9)$$

где

$$< T >= \frac{<v^2>}{2}; \qquad U_1 = -MG < d^{-1} >;$$

$$U_2 = -\frac{\alpha < d^2 >}{r_c^2}.$$

Полагая

$$< d^{-1} > \sim \frac{1}{D}; \qquad < d^2 > \sim D^2.$$

Мы получим из (9):

$$M = \frac{D}{G}(<v^2> + 2\alpha\frac{D^2}{r_c^2}). \qquad (10)$$

Из (10) видно, что если при оценках массы скопления галактик по формуле (2) (соответствующей обычному ньютоновскому потенциалу) получаются значения в 20 раз превосходящие сумму масс отдельных галактик, то достаточно положить

$$1 + 2\alpha\frac{D^2}{r_c^2 < v^2 >} \sim \frac{1}{20}, \qquad (11)$$

чтобы проблема «скрытой массы» была снята. Очевидно, что условие (11) может выполняться только для $\alpha = -1$, т.е. в случае отрицательного λ-члена.

3. Для типичных скоплений галактик [6] $<v^2> \sim 10^{-5}$, а D варьируется в пределах от одного до десяти мегапарсек. тогда из (11) мы получаем для «космологического радиуса» r_c оценку $r_c \sim 10^3$ Мпс, а для «плотности» λ-члена:

$$\rho_\lambda = -\frac{3c^2}{4\pi G r_c^2} \sim 10^{-29} - 10^{-30}\frac{г}{см^3} \qquad (12)$$

Таким образом, «космологический радиус» по порядку величины совпадает с размерами видимой части Вселенной, а «плотность» λ-члена близка к критической.

1. А. Эйнштейн, *Вопросы космологии и общая теория относительности*, в Сб. *Альберт Эйнштейн и теория гравитации*, Мир, Москва (1979).
2. А.А. Логунов, М.А. Мествиришвили, *Релятивистская теория гравитации*, Мир, Москва (1989).
3. А.Д. Линде, *УФН*, **44**, 177 (1984).
4. E.M. Burbridge, G.R. Burbridge, R.A. Fish, *Appl. J.* **133**, 393 (1961).
5. S. Van den Bergh, *Astrophys.*, **53**, 219 (1961).
6. Ф. Дж. Э. Пиблс, *Структура Вселенной в больших масштабах*, Мир, Москва (1983).

The cosmological term and the new interpretation of the virial theorem in the cosmology

V.M. Pyzh, A.V. Rogachev

The modified virial theorem in the GR with the negative λ-term in connection with «missing mass» problem in the big galaxies crowds is considered.

Тепловое расширение кварцевого стекла под одноосной нагрузкой

А.Н. Аматуни, Т.А. Компан, В.П. Попов

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Обнаружено уменьшение и соответственно увеличение температуры изменения знака коэффициента теплового расширения (КТР) кварцевых образцов марок КУ-1 и КЛР 1,1 под одноосной нагрузкой.

Знайдено зменшення та відповідно збільшення температури зміни знаку коефіцієнта термічного розширення (КТР) зразків марок КУ-1 та КЛР 1,1 під одновісним навантаженням.

Кварцевое стекло в качестве образцовой меры коэффициента теплового расширения (КТР) привлекает исследователей в связи с минимальным, положительным по знаку выше 200 К, тепловым расширением ($5 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}), а также в качестве модельного объекта, имеющего вблизи 200 К нулевой КТР. Именно в этой области температур в настоящей работе изучалось тепловое расширение оптического кварцевого стекла марок КУ-1 и КЛР-1,1 под одноосной нагрузкой, соответственно, 8 МПа и 22 МПа. Эти титаносиликатные стекла используются в качестве образцовых мер I-го разряда для поверки дилатометров и отличаются количеством TiO_2 (8 масс. % в КЛР-1,1).

Применяемая модифицированная аппаратура на основе стандартного измерителя удлинения вертикального типа (ИЗВ-2) позволяла определять относительные удлинения цилиндрических образцов под постоянной нагрузкой в динамическом режиме нагрева со скоростью 2 К/мин и чувствительностью по $\delta l \sim 10^{-7}$ м.

Температура измерялась медь-константановой термопарой.

Обнаружено заметное влияние постоянной одноосной нагрузки (8 МПа) на температурные зависимости относительных удлинений и КТР стекла КУ-1: температура изменения знака КТР уменьшается на 36 К, в то время как для стекла КЛР-1,1 нагрузка в 22 МПа увеличивает эту температуру лишь на 3 К с точностью $\pm 0{,}5$ К относительно КТР ненагруженных образцов.

Имеющиеся теоретические представления [1] не объясняют сложный характер ангармонических характеристик плавленого кварца под нагружением и нуждаются в дальнейшем развитии.

С практической точки зрения кварцевое стекло КЛР-1,1 в качестве эталона КТР является наиболее подходящим материалом, слабо реагирующим по КТР к одноосным нагружениям.

1. С.И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1974), с. 294.

Thermal expansion of amorphous quartz under uniaxial stress

A.N. Amatuni, T.A. Kompan, V.P. Popov

It is found that temperature of thermal expansion coefficient (TEC) sign change of the quartz specimens trade-marks КУ-1 and КЛР-1,1 decreases and increases under uniaxial stress.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 101-106

Влияние условий ионно-плазменного распыления на состав, структуру и напряженное состояние плёнок, содержащих вольфрам и углерод

А.А. Козьма

Харьковский государственный политехнический университет,

Украина, 310002, Харьков, ул Фрунзе, 21

Изучено влияние режимов ионно-плазменного распыления на состав, структуру и напряженное состояние покрытий системы W-C. Показано, что при магнетронном распылении вольфрамовых мишеней формирование карбидов, выявляемых рентгенографически, при температурах подложки $T < 200°C$ и концентрациях углерода $C < 20$ ат.% не происходит. При распылении карбидных мишеней повышение концентрации углерода до значений $C \geq 50$ ат.% приводит к образованию метастабильного нестехиометрического карбида β- WC_x. Стабильный стехиометрический карбид α- WC формируется только при триодном распылении, если $T_п \geq 500°C$ и концентрация углерода в покрытии $C \geq 50$ ат.%. Уровень сжимающих напряжений в покрытии зависит от давления и типа распыляющего газа.

Вивчено вплив режимів іонно- плазмового розпилення на склад, структуру та напружений стан покриттів системи W-C. Показано, що при магнетронному розпиленні вольфрамових мішеней і температурах підкладки $T < 200°C$ і концентраціях вуглецю $C < 20$ ат.% формування карбідів, що виявляються рентгенографічно, не відбувається. При розпиленні карбіду підвищення концентрацій до величин $C \geq 50$ ат.% супроводжується появою лише метастабільного нестехіометричного карбіду β-Wc_x. Стабільний стехіометричний карбід α-WC формується при триодному розпиленні, якщо $T \geq 500°C$ і концентрації вуглецю у покритті $C \geq 50$ ат.%. Рівень напружень стиску в покритті залежить від тиску і типу газу, що розпилюється.

УДК 539.216.1 : 548.73

Разнообразные варианты ионно-плазменных технологий (магнетронное [1-3], триодное [4] распыление, термоионная конденсация [5]) широко используются для нанесения покрытий. Наиболее подробно изучены особенности формирования структуры и напряженного состояния в случае осаждения металлов, а для тугоплавких соединений, например карбидов, информация менее детальная. При невысоких температурах нанесения $T < 0.3T_{пл.}$ важнейшим фактором, определяющим совершенство структуры и знак напряжений в покрытиях металлов Ni, Cr, W, Mo, Ta, Nb [1-8], является энергия атомов и ионов, поступающих на поверхность пленки. Повышение давления распыляющего газа сопровождается уменьшением энергии частиц, бомбардирующих пленку, и резким переходом от сжимающих к растягивающим напряжениям [3]. Плотная волокнистая структура [2] заменяется неплотной столбчатой, характерной для термически осаждаемых пленок [6]. Наблюдается нежелательное пересыщение покрытия газом [3,7]. Поэтому более "чистыми" являются пленки, полученные методом термоионной конденсации [5,8,9], когда растущая пленка облучается собственными ионами.

При осаждении пленок металлов, формирующих фазы внедрения с элементами остаточной атмосферы (C, O, N), а также при распылении таких фаз возможны изменения в составе покрытия по сравнению с мишенью. Могут проявляться эффекты терморадиационного образования стабильных и метастабильных фаз и межфазных напряжений. Для вольфрама, образующего с углеродом стабильный стехиометрический карбид α- WC и нестехиометрические карбиды α-W_2C и β- WC, стабильные лишь при высоких температурах [10], закономерности формирования карбидных по-

крытий довольно сложны. Так, при распылении составных вольфрам-углеродных мишеней в покрытиях формируются метастабильные структуры β-WC и α-W_2C [1]. Межфазные напряжения, возникающие из-за неоднородности таких покрытий, в литературе не обсуждались.

Целью настоящей работы было выявление факторов, определяющих фазовый и элементный состав, структуру и напряженное состояние покрытий, полученных при различных режимах магнетронного и триодного распыления мишеней W, α-WC и α-W_2C. При этом основное внимание уделяли совместному влиянию энергетического и температурного факторов, а также взаимодействию поверхности покрытия и атомных потоков распыленного вещества с атомами остаточной атмосферы и распыляющего газа Ar и Xe.

Методика получения и исследования покрытий

Образцы покрытий толщиной 0.3- 6 мкм были получены методами магнетронного и трехэлектродного распыления мишеней W (99,99), а также α-WC и α-W_2C на монокристаллические подложки Si и Al_2O_3 и поликристаллические пластины из меди и нержавеющей стали.

При магнетронном распылении на катоде - мишени поддерживалось напряжение U = 0.37- 0.5 кэВ, а величина ионного тока J составляла 100 или 800 мА. Давление рабочего газа составляло 0.25, 0.72, и 2 Па для Ar (99,99) и 0.14, 0.33 и 0.94 Па для Xe (99,95). Разогрев пленок (без учета предварительного нагрева для обезгаживания подложек) не превышал 200°С. Скорость осаждения ω покрытия составляла от 0.14 до 1.8 нм/с.

При трехэлектродном распылении (ТЭР) напряжение U на мишени регулировалось от 0.5 до 3,0 кВ. Величина тока J на мишени составляла от 200 до 250 мА. Скорость осаждения варьировалась от 0.1 до 1 нм/с. Давление аргона (99,95) поддерживали в пределах 0.2-0.25 Па. В одном из экспериментов в Ar добавляли до 30% N_2. Для очистки аргон пропускали через ловушку, в которой распылялся титан. Вследствие бомбардировки подложки разогревались до 400-550 °С.

Основным методом исследования покрытий была рентгеновская дифрактометрия (фазовый анализ, определение текстуры, измерение периода решетки a и размера ОКР).

Кроме того, в соответствии со стандартной методикой рентгеновской тензометрии, в модели симметричного двухосного напряженного состояния для пленок с кубической элементарной ячейкой (W, β-WC) определялась деформация ε и напряжения σ, действующие в плоскости пленки, и значения периода a_0 в ненапряженном сечении. Для этого использовались α- $\sin^2\psi$ графики, где ψ- угол между нормалью к отражающим плоскостям и поверхностью покрытия. Величины ε и σ определялись из соотношения:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}$$
$$\sigma = \frac{E}{1+\mu}\left(\frac{a-a}{a_0}\right) \qquad (1)$$

Здесь значения периодов решетки в плоскости пленки, $a_{||}$, вдоль нормали к ней, $a_{\perp}$, и a_0 в ненапряженном сечении соответствовали $\sin^2\psi$=1; 0; 2μ / 1+μ .

При исследовании макродеформаций в пленках гексагонального карбида α- WC с текстурой (100) параллельно поверхности пленки модель симметричного напряженного состояния оказалась неприменимой. В этом случае по значениям d_{hkl} определялось значение периода решетки a_{010} и по формуле (1) вычислялась деформация, действующая в плоскости пленки вдоль [010]. Деформация, действующая вдоль оси [001], также располагавшейся в плоскости пленки, определялась из сопоставления значений периода решетки $c_э$, найденных экспериментально, и табличных значений $c_т$. Вычисление $c_э$ проводилось по формулам, содержащим d_{hkl} с кратными значениями l. Значения напряжений σ_p, найденных с помощью рентгеновской тензометрии, сопоставляли с данными по измерению стрелы прогиба монокристаллических подложек после нанесения покрытия [3].

Результаты

Магнетронная технология. Элементный состав пленок, полученных магнетронным распылением вольфрамовых мишеней, отличался от состава мишеней наличием кислорода и углерода. Содержание кислорода возрастало от 2 до 20 ат.% при увеличении давления аргона от 0.25 до 2 Па и снижении скорости осаждения от 1.8 до 0.14 нм/ сек. Все образцы содержали от 16 до 22 ат.% углерода. На Оже- спектрограммах отмечен сдвиг линий углерода, характерный для карбидов вольфрама. Однако на дифрактограммах линии карбидов не обнаружены. Выявлены только дифракционные линии α- W (с ОЦК- структурой) и оксид W_3O (фаза внедрения β- W со структурой A15). При минимальном токе J = 100 мА (скорость осаждения ω от 0.14 до 0.42 нм/с) концентрация оксида C_β быстро растет с ростом давления P (кривая 1 рис. 1). При увеличении J до 400 мА (ω = 0.5 ...1.6 нм/с) наклон зависимости C_β от давления существенно снижается (кривая 2). Тип рабочего газа (Ar или Xe) не влияет на фазовый состав магнетронных покрытий. Концентрации оксида и кислорода связаны зависимостью $C_\beta \sim 4\, C_0$, т.е. в пределах точности измерений весь кислород находится в оксиде.

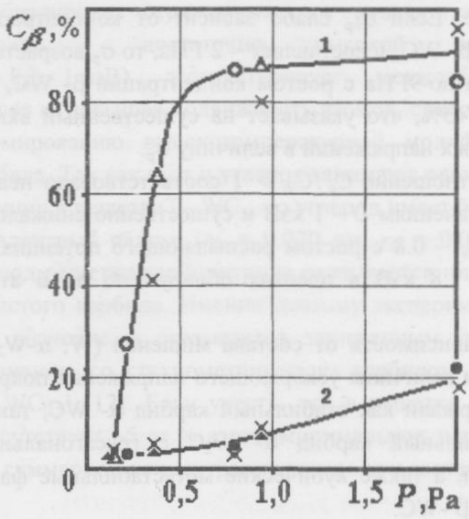


Рис. 1. Влияние давления рабочего газа (Ar(o), Xe (Δ)) на содержание оксида W_3O в пленках вольфрама, полученных магнетронным распылением мишени W при величинах ионного тока: 1- J = 100 мА; 2- 400 мА. *- обозначены расчетные значения.

По данным Оже-спектрометрии пленки, полученные магнетронным распылением мишени из α-WC при давлении распыляющего газа ~ 0.25 Па и наибольшей скорости конденсации ~1.8 нм/ сек, имели следующий элементный состав: W (42-43 ат.%), C (50-60 ат.%), O (не более 5 ат.%). Причем, если в мишени C_c/C_W = 1, то в покрытии это соотношение изменяется от 1.33 до 1.06 с ростом давления распыляющего газа от 0.25 до 2 Па. На рентгендифрактограммах таких покрытий присутствовали линии метастабильного карбида β- WC. Тип и совершенство преимущественной ориентации зерен β-WC зависели от скорости осаждения ω. При ω ~ 0.4- 0.5 нм/с наблюдалась слабая текстура [111] (ширина кривой качания Δφ = 38 град.). При большей скорости ω > 0.5 нм/с наблюдалась текстура [100], причем увеличение скорости ω от 0.7 нм/с до 1.8 нм/с приводила к уменьшению ширины кривой качания отражения (100) Δφ от 18 до 15 град. Обнаруженные в магнетронных пленках напряжения по данным рентгеновской тензометрии σ_p и по величине изгиба подложки $\sigma_{пр}$ оказались сжимающими (рис.3а). Их величина варьировалась от -2 до -7 ГПа в зависимости от скорости осаждения пленок ω. В интервале скоростей ω < 0.4...0.5 нм/сек

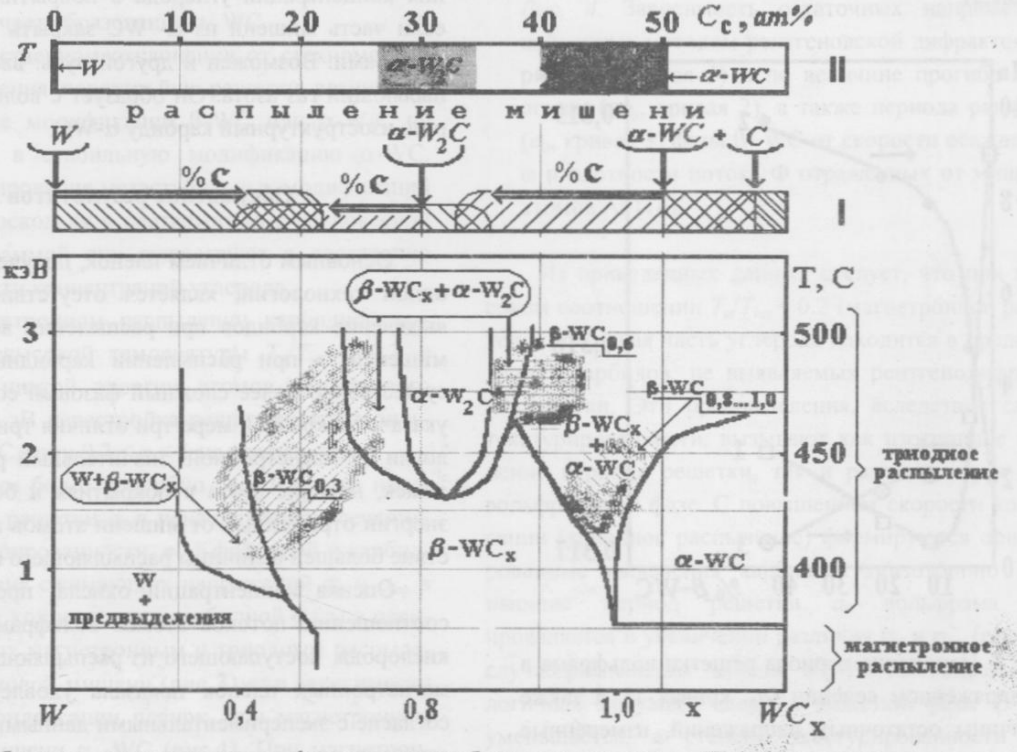


Рис. 2. Области существования вольфрама и его карбидов в координатах "Величина распыляющего потенциала, температура подложки - концентрация углерода в покрытии".

I. Заштрихованные области над диаграммой соответствуют интервалам концентрации углерода в покрытии. Горизонтальные стрелки показывают направление изменения концентрации углерода вследствие взаимодействия покрытия с остаточной атмосферой и селективного распыления углерода.

II. Литературные данные соответствуют интервалам равновесных концентраций углерода.

значения напряжений σ_p = -5 ГПа и $\sigma_п$ = - 6,5 ГПа близки, а с увеличением ω до 1.3 нм/ сек величина σ_p возрастает до ~ -2.5 ГПа, а $\sigma_п$ уменьшается до значений ~-2.5 ГПа. Период решетки в ненапряженном сечении a_0 с увеличением скорости осаждения ω уменьшался от 0.4266 нм при ω = 0.4 нм/ сек до 0.4244 нм при ω = 1.8 нм/ сек (рис.3б).

Пленки, полученные триодным распылением вольфрамовых мишеней, содержали не более 2 - 5 ат.% кислорода, но азота- от 5 до 6 ат.%. Количество углерода уменьшалось от 19 до 12 ат.% при увеличении распыляющего потенциала U от 1.5 до 2.5 кВ. Пленки получались однофазными (W) или двухфазными (W+ β-WC_X) в зависимости от режима распыления. Концентрация карбида β- WC_x с низким значением $x \sim 0.3$ возрастала от 0 до 45% при увеличении распыляющего потенциала U. При $U > 1.8$ кВ содержание карбида снижалось в соответствии с уменьшением концентрации углерода. Оксидные фазы в триодных пленках не обнаружены. Закономерности формирования карбидов схематически обобщены на фазовой диаграмме, построенной в координатах "условия нанесения (распыляющий потенциал, температура подложки) - концентрация углерода в мишенях" (рис.2).

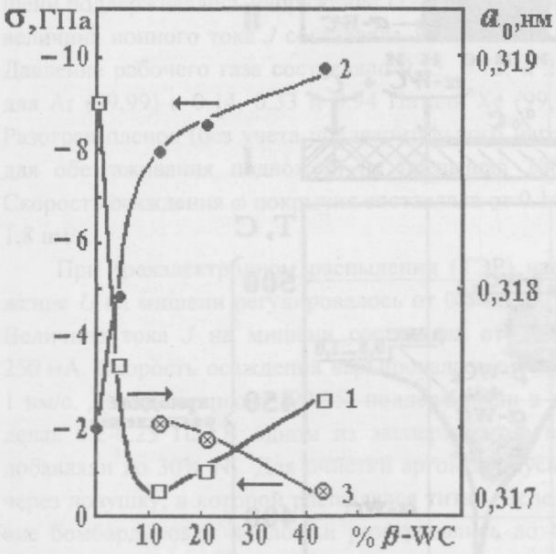


Рис. 3. Изменение периода решетки вольфрама в ненапряженном сечении (a_0, кривая 1), а также величины остаточных напряжений, измеренные рентгеновским методом (σ_p, кривая 2) и по прогибу подложки ($\sigma_{пр}$, кривая 3) в зависимости от концентрации карбида β-WC.

Уровень сжимающих напряжений $\sigma_{пр}$ в пленках, найденный по прогибу подложек, оказался существенно ниже рентгеновских значений σ_p в вольфрамовой фазе. Если $\sigma_{пр}$ слабо зависит от концентрации карбида β- WC_x и составляет ~ 2 ГПа, то σ_p возрастает от 3 ГПа до-9ГПа с ростом концентрации β- WC_x от нуля до 45%, что указывает на существенный вклад межфазных напряжений в величину σ_p.

Соотношение $C_c / C_W > 1$ соответствовало невысоким значениям $U \sim 1$ кэВ и существенно снижалось до $C_c / C_W \sim 0.8$ с ростом распыляющего потенциала. При $U > 1.8$ кэВ в пленках обнаружено до 6 ат.% азота.

В зависимости от состава мишеней (W, α-W_2C, α- WC) и величины ускоряющего напряжения покрытия содержали как стабильный карбид α- WC, так и метастабильный карбид α- W_2C с гексагональной решеткой, а также кубические метастабильные фазы β-W_2C и β -WC.

Заслуживает особого внимания анализ условий формирования стабильного карбида α- WC. Если распыляется мишень α- WC, то соответствующая модификация карбида образуется в покрытии в интервале распыляющих потенциалов $U = 0.8$- 1.4 кэВ. Когда $U > 2$ кэВ, концентрация углерода в покрытии снижается, и карбид α- WC не обнаруживается. Его формирование можно инициировать путем повышения концентрации углерода в покрытиях, например, если часть мишени из α- WC закрыть графитовыми секторами. Возможен и другой путь: введение в распыляющий газ азота. Он образует с вольфрамом нитрид, изоструктурный карбиду α-WC.

Обсуждение результатов

Основным отличием пленок, полученных по триодной технологии, является отсутствие окислов и выделение карбидов при распылении вольфрамовых мишеней, а при распылении карбидных мишеней-существенно более сложный фазовый состав. Можно указать по крайней мере три отличия триодной технологии от магнетронной: значительный разогрев подложек, наличие азота в покрытиях и более высокие энергии отраженных от мишени атомов аргона вследствие большей величины распыляющего потенциала.

Оценка концентрации окисла, проведенная по соотношению потоков атомов вольфрама и молекул кислорода, поступающего из распыляющего газа, для магнетронных плёнок показала удовлетворительное согласие с экспериментальными данными (рис.1). Это означает, что практически весь кислород из атмосферы рабочего газа хемосорбируется и захватывается растущей пленкой. С ростом концентрации кислорода уменьшается размер зерна вольфрама.

В триодных пленках при том же содержании кислорода оксиды не обнаруживались, а наблюдались линии карбида β- $WC_{0.3}$. Причина различия в том, что повышенные температуры подложки ~ 400 - 500 °С и

бомбардировка отраженными от мишени атомами аргона с достаточно высокой энергией ($E \sim 0.2$ - 1 кэВ) деструктурирует метастабильный окисел и, повышая подвижность атомов, способствует формированию высокотемпературной модификации карбида. Так как азот и углерод занимают одинаковые позиции в решетке β- WC_x, но углерод имеет больший ковалентный радиус (r_N = 0.070 нм, r_C = 0.077 нм), период решетки карбонитрида оказывается ниже, чем у чистого карбида. Именно поэтому экспериментальное значение x оказывается заниженным даже по сравнению со стехиометрическим карбидом β- W_2C (β- $WC_{0.5}$) [12]. Если учесть, что в решетке β- WC_x присутствует ~5 ат.% азота, минимальное значение x для суммарной концентрации углерода и азота будет ~ 0.5.

Отмеченные особенности образования карбидов при триодном и магнетронном распылении вольфрама справедливы и для случая распыления карбидов. За счет воздействия температурного и радиационного факторов при триодном распылении карбида возможно образование стабильной модификации α- WC. При этом область ее существования в виде второй фазы располагается вблизи стехиометрического состава, либо при избытке углерода. Азот, занимая углеродные позиции, облегчает образование α- WC.

При существенном отклонении от стехиометрии из- за затруднения перестройки решетки возникшие метастабильные модификации β-WC или α-W_2C не превращаются в стабильную модификацию α-WC. Процесс формирования метастабильных модификаций облегчается, поскольку в соответствии с равновесной фазовой диаграммой они существуют в достаточно широкой области концентраций углерода.

При магнетронном распылении карбидной мишени из-за невысокой температуры $T_п/T_{пл} \leq 0.2$ и сравнительно низкой энергии атомов отраженного аргона $E < 100$ эВ перестройка решетки метастабильной фазы β- WC_x, при $0.3 < x < 1$ не реализуется.

Рассмотрим более подробно особенности изменения периода решетки a_0 в ненапряженном сечении, степени текстурированности вольфрамовой и карбидной фаз и уровня сжимающих напряжений $\sigma_р$ и $\sigma_{пр}$ в зависимости от концентрации карбидной фазы в пленках, полученных магнетронным и триодным распылением вольфрамовой мишени (рис 3), и в зависимости от скорости конденсации пленок, при магнетронном распылении мишени α -WC (рис.4). При магнетронном распылении вольфрама (начальная точка на рис. 3, кривая 3) период решетки a_o = 0.319 нм наибольший, напряжения прогиба $\sigma_{пр}$ = -1ГПа невелики, а $\sigma_р$ = -3ГПа (значения приведены для случая давления P_{ar} = 0.2 Па и ω = 0.14нм/сек. Значение a_0 существенно снижается при увеличении скорости конденсации и росте давления, а при использовании Xe становится даже ниже табличного [13]. Переход к триодному распылению сопровождается повышением температуры подложки до $T_п/T_{пл} > 0.3$ и появлением линий β-WC. Рост концентрации от 10 до 40% соответствует увеличению концентрации углерода от 10 до 20%, поступающего в покрытие из остаточной атмосферы в наибольшей степени при минимальной скорости конденсации. С ростом концентрации карбида уровень сжимающих напряжений $\sigma_р$ резко увеличивается (рис. 3 кривая 1), а $\sigma_{пр}$ изменяется слабо (кривая 2).

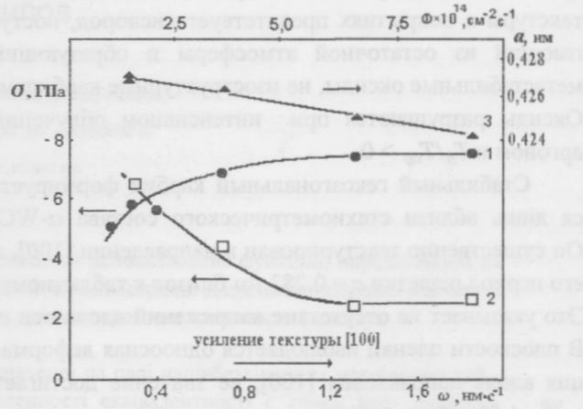


Рис. 4. Зависимость остаточных напряжений, найденных методом рентгеновской дифрактометрии ($\sigma_р$, кривая 1) и по величине прогиба подложки ($\sigma_{пр}$, кривая 2), а также периода решетки (a_0, кривая 3) фазы β- WC от скорости осаждения ω и плотности потока Ф отраженных от мишени атомов Ar [14].

Из приведенных данных следует, что при невысоком соотношении $T_п/T_{пл} < 0.2$ (магнетронное распыление) большая часть углерода находится в предвыделениях карбидов, не выявляемых рентгенодифрактометрически. Эти предвыделения, вследствие слабой текстурированности, вызывают как изотропное изменение периода решетки, так и различие $\sigma_р$ и $\sigma_{пр}$ в вольфрамовой фазе. С повышением скорости конденсации (триодное распыление) формируются ориентированные выделения карбидов, анизотропно изменяющие период решетки a_0 вольфрама. Это проявляется в увеличении различия $\sigma_р$ и $\sigma_{пр}$ (рис.3). В случае распыления мишени α- WC наблюдается аналогичная ситуация: период решетки фазы β- WC уменьшается, а степень текстурированности типа [100] растет по мере увеличения скорости конденсации (рис.4). Минимальной скорости конденсации соответствует наибольшее значение периода решетки и совпадение $\sigma_р = \sigma_{пр}$ = -6 ГПа. С увеличением ω до 1.6 нм/с величина $\sigma_{пр}$ снижается от - 6 до - 2 ГПа, а уровень $\sigma_р$ возрастает от -5 до -7 ГПа. Роль второй

фазы играют предвыделения α- WC, косвенно проявляющиеся в виде хвоста линии (111) β- WC_x.

Таким образом, многие особенности изменения периода решетки и напряженного состояния (σ_p) пленок определяются их фазовым составом и степенью текстурированности. Если фазовый состав зависит, в основном, от концентрации углерода и азота, а также от температуры подложки, то текстурированность проявляется лишь при больших скоростях конденсации и при больших плотностях потока отраженных атомов Ar (верхняя шкала рис.4). Возникчовению текстуры в покрытиях препятствует кислород, поступающий из остаточной атмосферы и образующий метастабильные оксиды, не изоструктурные карбидам. Оксиды разрушаются при интенсивном облучении аргоном и $T_п/T_{пр} > 0$.

Стабильный гексагональный карбид формируется лишь вблизи стехиометрического состава α-WC. Он существенно текстурирован в направлении [100], а его период решетки $c = 0.283$ нм близок к табличному. Это указывает на отсутствие напряжений вдоль оси c. В плоскости пленки наблюдается одноосная деформация вдоль направления [100], ее значение достигает $\varepsilon_p^{100} \sim 1.9\%$. Вычисленные с учетом усреднения значения остаточных напряжений $\sigma_p = (\varepsilon_p^{100} E_{WC})/2 \sim -7$ ГПа $\sim\sigma_{пр} = -9$ ГПа.

Выводы

1. Для покрытий, полученных с помощью магнетронного и триодного распыления мишеней вольфрама и карбидов вольфрама, изучены и обобщены в виде фазовой диаграммы закономерности формирования стабильных и метастабильных карбидов в широком интервале концентрации вольфрама и углерода.

2. Измерены остаточные напряжения $\sigma_{пр}$, действующие в системе пленка- подложка и макронапряжения σ_p, найденные с помощью рентгеновской тензометрии. Установлено, что за счет образования предвыделений и формирования межфазных напряжений выполняется соотношение $\sigma_p > \sigma_{пр}$.

3. Показано, что при невысоких гомологических температурах подложки $T_п/T_{пл} < 0.2$ для интервала концентраций углерода $0.2 < C_c < 0.6$, охватывающего области существования β- W_2C и β- WC, в покрытиях формируется метастабильный нестехиометрический карбид β- WC_x.

4. Стабильный стехиометрический карбид α- WC образуется лишь при составах, приближающихся к стехиометрическому, если $T_п/T_{пл} > 0{,}3$ в условиях интенсивной бомбардировки отраженными от мишеней атомами Ar.

5. Текстурированность покрытий проявляется при больших скоростях конденсации и при больших плотностях потока отраженных от мишени атомов Ar. Фактором, препятствующим возникновению текстуры, является кислород остаточной атмосферы. При невысоких $T_п/T_{пл} < 0{,}2$, малых скоростях конденсации $\omega_к \sim 0.1$ нм/с и высоком давлении распыляющего газа $P \sim 2$Па кислород, взаимодействуя с вольфрамом, образует метастабильный оксид W_3O. Повышение соотношения $T_п/T_{пл}$ до 0.3 и бомбардировка отраженным от подложки Ar деструктурирует окисел и вызывает десорбцию кислорода.

1. D.W. Hoffman, J.A. Thornton, *J. Vac. Sci Technol.* **20**, 355 (1982).
2. J.A. Thornton, *Ann. Rev.Mater.Sci.* **7**, 239 (1977).
3. D.W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12(4)**, 953 (1994).
4. D.G. Teer, B.L. Delced, *Thin Solid Films.* **54**, 295 (1978).
5. В.П. Белевский, М.В. Белоус, Н.В. Гусев, *Поверхность. Физика, химия, механика.* **9**, 99 (1983).
6. Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин, *ФММ* **26**, 653 (1969).
7. A.P. Mammana, I.L. Torriani, M.A. Silveria et al., *Vacuum* **41**, 1403 (1990).
8. В.П. Белевский, А.И. Кузьмичев, *Методы термоионного осаждения для нанесения металлических покрытий*, Знание, Киев (1984).
9. В.П. Белевский, Н.В. Гусев, *ВАНТ, сер. ФРП и РМ* **1(39)**, 101 (1987).
10. Ф.А. Шанк, *Структура двойных сплавов*, Металлургия, Москва (1973).
11. H.X. Yang, X. Zhoo, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1646 (1988).
12. *Powder Diffraction File*, JC PDS, Jnternational Centre for diffraction data, P.A., USA (1989).
13. А.А. Козьма, С.В. Малыхин, О.В. Соболь, С.С. Борисова, А.И. Подтележников, *Физ. ХОМ*, **3**, 49 (1998).
14. W. Eckstein, S.P. Biersach, *Z. Phys. B. Condensed Matter*, **63**, 471 (1986).

The influence of ion- plasma sputtering regimes on phase composition, structure, and stress state of coverings on the base of W-C system was studied by X-ray diffractometry. In samples obtained under magnetron sputtering of tungsten targets at substrate temperatures $T_s<200^0$C and carbon concentration C<20at% none of carbide phase lines have been revealed on X-ray diffraction patterns. Under WC-target magnetron sputtering at higher carbon concentrations C>50at.% only metastable β-WC_x carbide was found. Stable stoichiometric carbide α-WC is formed under triode sputtering at $T_s>500^0$ C and carbon concentration in covering C>50at%. The level of compressive stress in coverings depends on working gas pressure and type.

Вестник Харьковского университета, № 418, серия "Физика", вып. 2, 1998, с. 107-111

Символическая динамика и статистическая псевдометрика

С.В. Денисов

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

e-mail: rex@iemr.vl.net.ua

В рамках формализма символической динамики предлагается использование функции, определенной на паре полубесконечных последовательностей - статистической псевдометрики. Дана интерпретация множеств эквивалентности, определяемых данной функцией, с точки зрения динамики хаотических систем.

У статті пропонується використовування функції, визначеної на парі напівбезкінечних послідовностей - статистичної псевдометрикі. Надано інтерпретацію численності еквівалентності с точки зору динаміки хаотичних систем.

УДК 531.311; 530.145

1. Введение

Хотя формализм символической динамики можно определить в негативном смысле как огрубленное описание, в действительности он является эффективным инструментом получения интегральных топологических и метрических характеристик хаотических систем [1]. Потеря точности в данном случае позволяет перейти на качественно новый уровень описания информационных и термодинамических аспектов динамики.

Используя разбиение фазового пространства (или пространства состояний) на конечное число областей, и давя в соответствие каждой из них определенный символ (букву некоторого алфавита), мы можем перейти от рассмотрения реальных траекторий в фазовом пространстве к изучению соответствующих символических последовательностей.

В рамках такого подхода, с точки зрения теории информации, динамическая система представляет собой источник, а символическая траектория - сообщение, генерируемое этим источником [2]. В этом случае метрическая энтропия Колмогорова-Синая может быть ассоциирована с удельной энтропией источника, а проблема метрического изоморфизма динамических систем может быть рассмотрена как проблема кодирования [3]. Класс динамических систем с положительной метрической энтропией получил название К - систем [4].

Большой интерес представляет проблема изоморфизма К - систем. Было показано, что в широком классе К - систем, включающем в себя автоморфизмы Бернулли, автоморфизмы Маркова, геодезические потоки на компактных многообразиях отрицательной кривизны, некоторые бильярдные системы и т.д., равенство метрических энтропий систем гарантирует их изоморфность. Однако позднее конструктивно было доказано[5], что в полном классе К - систем метрическая энтропия не составляет полной системы инвариантов. Кроме того, число неизоморфных типов К - систем с одинаковой энтропией несчетно.

Проблема данной статьи может быть сформулирована в следующей форме.

Пусть Ω_k — множество всех полубесконечных символических последовательностей $\omega = \{\omega_i\}_{i=0}^{\infty}$ с алфавитом из k символов $L = \{0,1,\ldots,k-1\}$. Это множество может быть разбито на классы последовательно-

стей, имеющих одинаковую энтропию (куда включаются, используя асимптотические отношения, классы последовательностей с расходящейся энтропией). Это означает, что с помощью отношения эквивалентности $H=\{(\omega,\nu):\omega,\nu\in\Omega_k, h_\omega=h_\nu\}$, где h_ω — удельная энтропия последовательности ω, можно произвести фактор-разбиение Ω_k/H множества Ω_k на классы эквивалентности $\{\overline{\omega}\}_H$.

Задача состоит в дальнейшей, более детальной, классификации последовательностей из Ω_k, не сводимой к энтропийным характеристикам.

Основным инструментом при этом будет функция, определенная на пре последовательностей - статистическая псевдометрика.

Эта задача интересна с точки зрения классификации нового типа последовательной - фрактальных символических последовательностей [6], корреляции в которых носят степенной, неинтегрируемый характер. Такие последовательности выходят за рамки классического термодинамического формализма Рюэля-Боуэна-Синая [7], и энтропия не является для них адекватной характеристикой.

2. Статистическая псевдометрика

Без нарушения общности будем рассматривать случай бинарных последовательностей $\omega=\{\omega_i\}_{i=0}^{\infty}$, $\omega_i\in\{0,1\}$.

Пусть Ω — множество бесконечных бинарных последовательностей. Стандартной процедурой является метризация множества Ω с помощью функции [2]:

$$\rho(\omega,\upsilon)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1-\delta_{\omega_i\upsilon_i}}{2^{i+1}} \qquad (1)$$

где $\omega,\upsilon\in\Omega$, а δ_{ij} - символ Кронекера.

Функция (1) удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к метрике, а именно[8]:

1.) $\rho(\omega,\upsilon)\geq 0$;

2.) $\rho(\omega,\upsilon)=\rho(\upsilon,\omega)$;

3.) $\rho(\omega,\upsilon)+\rho(\upsilon,\nu)\geq\rho(\omega,\nu)$;

4.) если $\omega=\upsilon$, то $\rho(\omega,\upsilon)=0$;

5.) если $\rho(\omega,\upsilon)=0$, то $\omega=\upsilon$.

Сепарабельное полное метрическое пространство (Ω,ρ) представляет собой хороший объект с математической точки зрения, но имеет ряд недостатков с точки зрения символической динамики.

Интерес представляют, как правило, интегральные свойства динамической системы, а следовательно и интегральные свойства символических траекторий, такие как энтропия, корреляционная структура и т. д., в то время как метрика (1) оценивает близость последовательностей по длине совпадения начальных отрезков. Применив к некоторой К - последовательности $\omega\in\Omega$, оператор сдвига $\sigma(\omega)=\sigma\{\omega_i\}=\omega_{i+1}=\omega'$, мы получим (за исключением тривиальных случаев) $\rho(\omega,\omega')\geq 0$. Последовательно применяя оператор сдвига, мы будем, очевидно, получать различные значения $\rho(\omega,\omega^{(n)})$. В то же время понятно, что изменяя только начало отсчета, мы имеем дело с одной и той же реализацией.

Определим на множестве Ω функцию от пары последовательностей $\omega,\upsilon\in\Omega$.

$$d_s^n(\omega,\upsilon)=\sum_{i=0}^{2^n-1}(p_\omega(i)-p_\upsilon(i))^2 \qquad (2)$$

где $p_\omega(i), p_\upsilon(i)$ — вероятность встречи данного слова $\omega_0\omega_1\omega_2\ldots\omega_{n-1}$ длины n, представленного как двоичная запись числа $\omega=\omega_0 2^{n-1}+\omega_1 2^{n-2}+\ldots+\omega_{n-1}2^0$, в последовательностях ω и υ соответственно.

Легко проверить, что функция (2) удовлетворяет всем условиям, налагаемым на метрику, кроме условия (5). Действительно, в общем случае может существовать последовательность, отличная от данной, имеющая одинаковую с ней статистическую структуру (получаемая из исходной, например, с помощью оператора сдвига).

Выполнение условий (1)-(4) позволяет использовать функцию d_s^n в качестве псевдометрики[8] на множестве Ω и определить псевдометрическое пространство (Ω,d_s^n). Функцию d_s^n назовем статистической псевдометрикой (порядка n).

Определим множество $\{\overline{\omega}\}_s$, как состоящее в точности из тех последовательностей $\upsilon\in\Omega$., для которых $\forall n, d_s^n(\upsilon,\omega)=0$. Пусть $\Re$ — семейство всех множеств вида $\{\overline{\omega}\}_s$. Тогда разбиение $\Re$ есть фактор-множество Ω/S, где S — отношение $\{(\omega,\upsilon):\forall n, d_s^n(\upsilon,\omega)=0\}$. Определим расстояние между подмножествами A и B псевдометрического пространства (Ω,d_s) как $D(A,B)=\mathrm{dist}(A,B)=$ $=\inf\{\sup_n d_s^n(\omega,\upsilon):\omega\in A,\upsilon\in B\}$. Тогда согласно теореме о метризации [8], $(\Re,D)$ - метрическое про-

странство, топология которого совпадает с фактор-топологией на $\Re$.

Отношение S, являющееся отношением эквивалентности, разбивает множество Ω на классы эквивалентности, так, что последовательности, принадлежащие одному классу, имеют одинаковую словарно-частотную структуру.

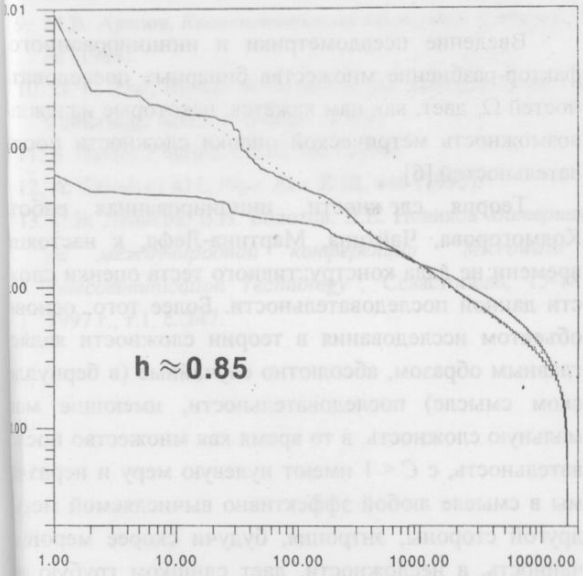


Рис. 1. Графики Ципфа для фрактальной бинарной последовательности ($D = 1.2$) и бернуллиевской последовательности ($p \approx 0.71$) при длине слова $n = 14$. Удельная энтория обеих последовательностей с точностью до третьего знака равна 0.85. Длина последовательностей 10^6 бит.

Класс, определяемый отношением S является более жим, чем класс, определяемый отношением H. Последовательности со сколь угодно близкой энтропией в щем случае могут принадлежат различным множестм $\{\overline{\omega}\}_s$, т.к. функционал энтропии может принимать оль угодно близкие значения на качественно различх частотно-словарных распределениях. Можно, в инципе, построить бернуллиевскую бинарную последовательность со значением удельной энтропией, сколь одно точно приближающим значение удельной энтроии фрактальной бинарной последовательности [6], одобрав соответствующие значения вероятности $0) = q$, $p(1) = 1 - q$. Однако их словарно-частотные висимости принципиально отличны, что может быть глядно изображено с помощью графика Ципфа (см. же) (рис. 1).

В случае К-последовательностей, когда имеет стационарность свойств последовательностей, значения вероятностей $p(i)$ могут быть определены, в рамках частотной идеологии, как относительные частоты встречи слова.

3. Интерпретация множества $\{\overline{\omega}\}_s$

Содержательную интерпретацию множества $\{\overline{\omega}\}_s$ можно дать в духе квантитивной математической лингвистики[9], используя процедуру обобщенного анализа Ципфа.

Этот анализ, введенный первоначально для исследований натуральных языков [10], заключается в подсчете нормализованной частоты появления слова в данном тексте и присваивании ему соответствующего ранга K. При этом ранг $K = 1$ присваивается наиболее частоту слову, $K = 2$ — следующему по частоте и т.д. В результате образуется частотный словарь данного текста, в котором номер слова определяется его рангом. В многочисленных работах было показано, что такая иерархия является инвариантом данного языка (и даже точнее - носителя данного языка - "автора" [11]).

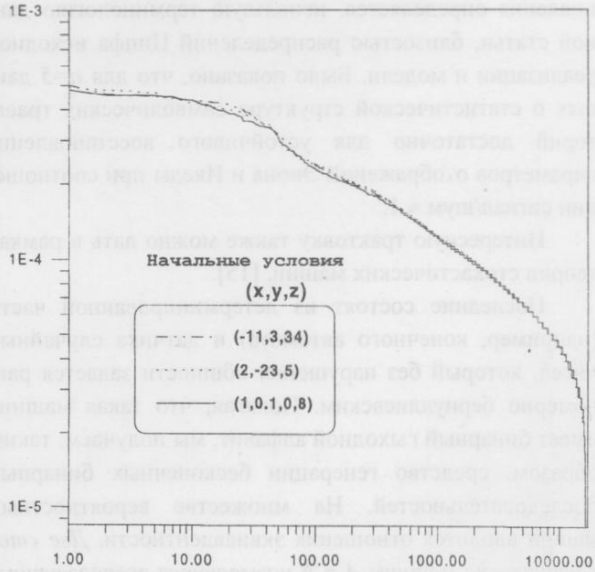


Рис. 2. Графики Ципфа для различных символических траекторий аттрактора Лоренца ($\sigma = 10$, $r = 28, b = 8/3$). Единичному символу соответствует оборот по лопасти $x > 0$, нулевому – по лопасти $x < 0$. Длина всех реализаций 10^6 бит, $n = 14$.

В работе [12] была предложена модификация анализа Ципфа для исследования статистических свойств бинарных последовательностей, при котором подсчет частоты бинарных слов ведется с помощью рамки данной длины и оператора сдвига, и была обнаружена тесная связь между параметрами распределения Ципфа и статистическими свойствами последовательности.

В рамках исследования динамики странных аттракторов множество всех символических траекторий данного аттрактора представляет собой как раз множество $\{\overline{\omega}\}_s$ - "язык" аттрактора [13]. На рис. 2. представлены графики Ципфа для символических траекторий аттрактора Лоренца при различных начальных условиях. Кроме того, с ростом длины реализации значение псевдометрики для различных символических траекторий экспоненциально сходится к нулю.

Псевдометрика оценивает, таким образом, близость языков последовательностей. Равенство (или, более конструктивно, эффективная сходимость псевдометрики с ростом n) означает, что последовательности представляют собой "тексты" одного "языка".

В работе [14] был изложен метод восстановления хаотических отображений, основанный на статистике символических траекторий. Степень точности восстановления определяется, использую терминологию данной статьи, близостью распределений Ципфа исходной реализации и модели. Было показано, что для $n=5$ данных о статистической структуре символических траекторий достаточно для устойчивого восстановления параметров отображений Энона и Икеды при соотношении сигнал/шум ≈ 1.

Интересную трактовку также можно дать в рамках теории стохастических машин. [15].

Последние состоят из детерминированной части (например, конечного автомата) и датчика случайных чисел, который без нарушения общности задается равномерно бернуллиевским. Полагая, что такая машина имеет бинарный выходной алфавит, мы получаем, таким образом, средство генерации бесконечных бинарных последовательностей. На множестве вероятностных машин вводится отношения эквивалентности: *Две стохастические машины A и B называются эквивалентными ($A \approx B$), если для любого конечного слова $\omega_0\omega_1\omega_2\ldots\omega_{n-1}$ длины n, они имеют одинаковую асимптотическую вероятность включения этого слова в выходную последовательность.*

Если детерминированная часть стохастической машины имеет n состояний, то достаточно потребовать равенства вероятностей для всех слов длины n. Равенство нулю функции может быть интерпретировано как обобщение определения эквивалентности на случай автоматов с бесконечным числом внутренних состояний. Множество $\{\overline{\omega}\}_s$, представляет собой, таким образом, множество последовательностей, генерируемых ансамблем эквивалентных стохастических машин.

4. Заключение

Введение псевдометрики и инициированного ей фактор-разбиение множества бинарных последовательностей Ω, дает, как нам кажется, некоторые надежды на возможность метрической оценки сложности последовательностей [6].

Теория сложности, инициированная работами Колмогорова, Чайтина, Мартина-Лефа, к настоящему времени не дала конструктивного теста оценки сложности данной последовательности. Более того, основным объектом исследования в теории сложности является, главным образом, абсолютно случайные (в бернуллиевском смысле) последовательности, имеющие максимальную сложность, в то время как множество последовательность, с $C < 1$ имеют нулевую меру и неразличимы в смысле любой эффективно вычисляемой меры. С другой стороны, энтропия, будучи скорее мерой случайность, а несложности, дает слишком грубую верхнюю оценку сложности [17].

Однако существует теоретико-мерный подход к сложности, предложенный Колмогоровым [6]. Суть этого подхода заключается в том, что бы несложной считать последовательность, в которой наблюдаются закономерности, где под закономерностями понимаются какие-либо эффективно проверяемые свойства последовательностей, присущие лишь узкому классу, достаточно малому по мере. В нашем случае таким свойством является определенная словарно-статистическая структура, а узость множества может быть оценена с помощью меры Хаусдорфа множества $\{\overline{\omega}\}_s$. Тогда можно ожидать, что размерность Хаусдорфа $\{\overline{\omega}\}_s$ даст, как показано в [18], нижнюю оценку колмогоровской сложности.

1. Bai-Lin Hao, *Elementary symbolic Dynamics*, World Scientific. Singapure, (1989).
2. П. Биллингслей, *Эргодичекая теория и информация*, Мир, Москва (1969).
3. Л.Д. Мешалкин, *ДАН СССР* **128**, 41 (1959).
4. И.П. Корнфельд, Я.Г. Синай, С.В. Фомин, *Эргодическая теория*, Наука, Москва (1980).
5. О. Орштейн, *Эргодическая теория, случайность и динами-*

ческие системы, Наука, Москва (1978).
6. S. Denisov, *Phys. Lett. A*. **235**, 447 (1997).
7. Я.Г. Синай, *УМН* **27**, 21, (1972);
R. Bowen, *Lect. Notes. Math.* **470**, 1, Springer-Verlag, Berlin, (1975);
D. Ruelle, *Thermodynamic formalism*, Addison - Wesley, MA, (1978).
8. Дж.Л. Келли, *Общая топология*, Наука, Москва (1981).
9. М.В. Арапов, *Квантитативная лингвистика*, Наука, Москва (1988).
10. G. K. Zipf, *Human Behavior and the principle of least effort*, Cambridge, Addison-Wesley, (1949).
11. S. Havlin, *Physica A*, **216**, 148 (1995).
12. A. Czirok e1 a11, *Phys. Rev.* **E 52**, 446 (1995).
13. С.В. Денисов, В.Н. Болотов, В.Е. Новиков *Материалы 7-ой международной конференции "Microwave and Telecommunication Technology"*, Севастополь, 15-18 мая 1997 г., т.1, с. 247.
14. L. Chung, *Phys. Lett. A* **221**, 129 (1995).
15. К. Шеннон, *Работы по теории информации и кибернетике*, ИЛ, Москва (1963).
16. M. Li, P. Vitanyi, *An Introduction to Kolmogorov Complexity and Its Applications* Springer Verlag, N.Y., (1993).
17. Bai - Lin Hao, *Phys. D* **34** ,161 (1991).
18. L. Staiger, *Prepr. Akad. Wiss. DDR. Karl-Weierstrass Inst. Math.*, **27**, 1, (1989).

S.V. Denisov

In the frame of symbolic dynamic's formalism the new function, defined on the pair of semi-infinite sequences, - statistical pseudometrics, is proposed. Some interpretations of the equivalence set, defined by statistical pseudometrics, from the chaotic system dynamics point of view, are given.

Вісник Харківського державного університету

№ 418

Серія "Фізика", випуск 2

Оригінал-макет виготовлено на фізичному факультеті ХДУ.

Комп'ютерна верстка Д.В.Мацокін

Підписано до друку 23.09.98. Формат 60x84 1/8. Папір офсетний. Гарнітура "Таймс". Друк офсетний. Умов.-друк.арк. 9. Обл.-вид.арк. 11. Тираж 200 прим.

Зак. № 47/3 4-17

Надруковано з оригінал-макету у друкарні Університету внутрішніх спра
Україна, 310080, Харків, пр. 50-річчя СРСР, 27