

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

ISSN 0453-8048

Вісник
Харківського
державного
університету

Ж-14038

П 326824

№417

Серія "Фізика". Вип. 1.

Харків 1998

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ

ISSN 0453-8048

Вісник
Харківського
державного
університету

№417

Серія "Фізика"

Випуск 1

Харків 1998

Вісник містить статті, присвячені сучасному стану в галузі фізики.

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

Редакційна колегія:

докт. фіз.-мат. наук, проф. Лебедєв В.П. (головний редактор)
докт. фіз.-мат. наук, проф. Гладких М.Т. (заступник головного редактора)
докт. фіз.-мат. наук, проф. Ульянов В.В. (заступник головного редактора)
докт. фіз.-мат. наук Мацюкін В.П. (відповідальний секретар)
докт. фіз.-мат. наук, проф. Андронов В.М.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Агєєв О.О.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Бойко Ю.І.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Зиман З.З.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Єрмолаєв О.М.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Мерісов Б.О.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Мілославський В.К.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Оболенський М.О.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Попков Ю.А.
докт. фіз.-мат. наук, проф. Сіренко А.Ф.

Затверджена Вченою Радою фізичного факультету 05.09.97. Протокол №8.

Адреса редакції:

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

Уважаемые читатели и будущие авторы!

После сорокалетнего перерыва возобновляется выпуск физической серии "Вестника Харьковского государственного университета". В послевоенные годы, начиная с 1948 года, в рамках издания "Ученые записки ХГУ" эта серия выходила под названием "Труды физического отделения физико-математического факультета", в которых охотно печатали свои работы известные ученые: К.Д. Синельников, А.К. Вальтер, И.М. Лифшиц, А.И. Ахиезер, Б.Г. Лазарев, Я.Б. Файнберг, Б.Я. Пинес, Е.С. Боровик, Б.И. Веркин, В.И. Хоткевич, И.Н. Шкляревский, Я.Е. Гегузин и другие. Так, выдающийся физик-теоретик академик И.М. Лифшиц десятую часть своих научных статей опубликовал в этом издании.

В начале 60-х годов физическая серия перестала выходить. В настоящее время общественность физического факультета посчитала целесообразным вернуться к ее публикации в форме журнала, учитывая, что "Вестник ХГУ" включен ВАК Украины в перечень основных изданий.

Тематика журнала предполагается весьма широкой. Он рассчитан на научных работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов физических специальностей.

В данном номере журнала представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований главным образом в области физики твердого тела, выполненные преимущественно с участием молодых физиков - студентов, аспирантов, докторантов физического факультета ХГУ.

Мы надеемся, что наш журнал будет выходить регулярно, и приглашаем к сотрудничеству в нем как украинских, так и зарубежных физиков.

В "Вестнике ХГУ. Физика" мы предполагаем публиковать работы по следующим разделам физики:

*теоретическая физика,
физика твердого тела,
физика низких температур,
физика магнитных явлений,
оптика и спектроскопия,
общие вопросы физики (математические методы, методика физического эксперимента и др.).*

Правила для авторов рукописей будут помещены в одном из ближайших выпусков журнала.

Пожелания и замечания по оформлению и содержанию журнала будут приняты с благодарностью.

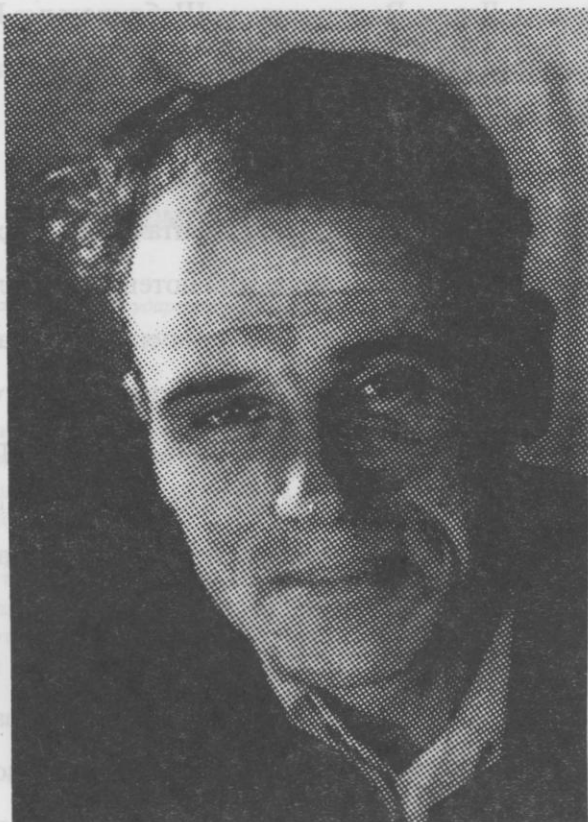
Обращаемся к возможным спонсорам за поддержкой.

Редакционная коллегия журнала

Содержание

Памяти В.И. Хоткевича	3
А.М. Ермолаев, Г.И. Рашба Пространственная дисперсия проводимости металлов с магнитопримесными состояниями электронов	5
Ю.В. Василевская, В.В. Ульянов Точные решения уравнения Шредингера в случае солитонобразных моделей потенциальных полей.....	9
О.К. Дудко, А.С. Ковалёв Распределение намагниченности вблизи неоднородности границы раздела ферро/антиферромагнетик.....	14
М.В. Гвоздиков, А.С. Ковалёв, Ю.С. Кившарь Внутренние моды доменных границ в ферромагнетиках со слабым обменным взаимодействием	18
A.G. Grechnev and A.S. Kovalev Spin wave localization near ferro-antiferromagnet interface	22
А.В. Бондаренко Пиннинг и динамика вихревой решётки при её движении от плоскостей границ двойников в монокристаллах YBaCuO.....	25
С.В. Куплевахский, А.В. Надуев, С.В. Найденов Теория стационарного эффекта Джозефсона в сверхпроводящих сверхрешётках с туннельными магнитными барьерами	29
А.С. Ковалёв, Я.Е. Прилепский Нормальные моды конечномерной спиновой системы	32
В.М. Гвоздилов, Р. Вега-Монрой Локальные фонон-плазменные волны в периодических квазидвумерных структурах	36
С.В. Денисов, А.Я. Разумный Переход к режиму обобщённой синхронизации: случай неэквивалентных аттракторов	41
Е.Н. Коваленко, В.К. Милославский, О.Н. Юнакова Оптические спектры и экситоны в тройных соединениях системы CuHal-CsHal.	46
Н.Т. Гладких, С.И. Богатыренко. Межфазная поверхностная энергия кристалл - собственный расплав для некоторых металлов.	51
З.В. Голубенко, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова Особенности поведения намагниченности системы нанокристаллов высокоанизотропного гексаферрита.....	54
Л.П. Ольховик Влияние поверхности кристаллов на магнитные свойства высокодисперсных систем гексагонального ферримангнетика BaO·6Fe ₂ O ₃	58
Н.Н. Ефимова Формирование неупорядоченных состояний типа спинового стекла в разбавленных ферримангнитных оксидах в присутствии ионов с сильной спин-орбитальной связью.....	63
V.V. Bogdanov, M.V. Maslov, L.N. Paritskaya Interdiffusion and accompanying effects in ternary system Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn).....	67
Л.И. Гладких, В.П. Попов, А.Т. Пугачев, А.Ю. Чураков Структура и внутренние напряжения в позисторах на основе титаната бария	72
З. Зыман, И. Иванов, В. Глушко, С. Кийко, Ю. Суров, В. Чмутов Получение и свойства неоднородной керамики гидроксилпатита	77
Т.И. Храмова, А.И. Федоренко, А.А. Козьма Особенности структуры плёнок YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	84
В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров Концентрационные зависимости составов трёхкомпонентных вакуумных конденсатов на плоской подложке.....	87
В.П. Пойда Структурная сверхпластичность в режиме ползучести и структурные характеристики промышленных сложнотермически обработанных алюминий-литиевых сплавов 1420, 1421, 1423, 1450, 1460.....	90
С.П. Кунцевіч ЯМР ядер ⁵⁷ Fe в доменных границах SrFe ₁₂ O ₁₉	96
Е.Е. Бадиян, А.Г. Тонкопруд, Н.А. Сахарова Особенности ротационной деформации и разрушения двумерных поликристаллов меди и алюминия.....	100
С.В. Дукаров Температурная зависимость смачивания в островковых плёнках висмута, индия и меди	106
А.А. Бородин, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки.....	110

Памяти Владимира Игнатьевича Хоткевича



Недавно исполнилось 85 лет со дня рождения одного из видных представителей Харьковской школы физики низких температур – Владимира Игнатьевича Хоткевича, профессора Харьковского университета, члена-корреспондента Академии наук Украины.

Жизнь и деятельность В.И. Хоткевича неразрывно связана с развитием физических исследований в области низких температур, подготовкой специалистов-физиков, организацией науки и совершенствованием системы образования в рамках высшей школы на Украине.

В.И. Хоткевич родился в г. Киеве 11 апреля 1913 года в семье известного деятеля украинской культуры Гната Мартыновича Хоткевича. По семейной традиции В.И. Хоткевич поступил на паровозостроительное отделение Харьковского механико-машиностроительного института. Однако вскоре он знакомится с работой только что созданной в Украинском физико-техническом институте (УФТИ) криогенной лаборатории, куда поступил работать препаратором без отрыва от учебы. В 1935 году он оканчивает физико-механический факультет и получает диплом физика. С первых же дней работы в криогенной лаборатории УФТИ В.И. Хоткевич оказывается буквально захвачен атмосферой вдохновенного служения науке, творческого

поиска, энтузиазма и товарищества, царивших в коллективе лаборатории, руководимой в то время выдающимся физиком Львом Васильевичем Шубниковым. Первые же научные работы В.И. Хоткевича, выполненные под руководством Л.В. Шубникова в 1934-1938 годах, посвященные исследованию магнитных свойств сверхпроводников, становятся классическими и выводят молодого исследователя на передовые рубежи актуальных в то время проблем физики твердого тела. Разносторонний характер фундаментальных исследований, проводимых в криогенной лаборатории УФТИ, высокий творческий потенциал коллег по работе, стиль научной бескомпромиссности и требовательности, без сомнения, оказали огромное влияние на формирование В.И. Хоткевича как физика-экспериментатора, ученого.

В 1953 году В.И. Хоткевич защищает докторскую диссертацию на тему "Влияние неоднородного состояния кристаллической решетки на свойства металлов при низких температурах". С 1950 года вся его научная и педагогическая деятельность связана с Харьковским государственным университетом. С 1958 г. он возглавляет кафедру экспериментальной физики физического факультета.

Широта научных интересов В.И. Хоткевича просто поразительна. Он занимается изучением термодинамических и кинетических свойств металлов и сплавов при низких температурах с различным типом дефектов кристаллической решетки. Значителен его вклад в изучение сверхпроводящего состояния при различных воздействиях на кристаллическую решетку, включая деформацию при гелиевых температурах, наводораживание и т.д. Широко известны его работы по изучению скрытой энергии деформации при низкотемпературном деформировании. Им разработан целый ряд новых методик, в частности, метод бесконтактного измерения электросопротивления, импульсный метод измерения теплоемкости, метод измерения теплопроводности, метод измерения скрытой энергии деформации.

Неоценим вклад В.И. Хоткевича в организацию научно-педагогической работы в Харьковском госуниверситете. Он прошел путь от преподавателя кафедры, затем заведующего кафедрой, декана, проректора по научной работе, а затем ректора университета. В 1967 году он избран членом-корреспондентом АН УССР.

В 1979 году он открывает кафедру физики низких температур, которую возглавляет вплоть до своей кончины в 1982 г.

Все, кто его знал, работал с ним, его многочисленные ученики, соратники сохранили светлую память о нем как о человеке, ученом, педагоге, учителе, который многим дал путевку в жизнь.

Редакционная коллегия.

Пространственная дисперсия проводимости металлов с магнитопримесными состояниями электронов

А.М. Ермолаев, Г.И. Рашба

Харьковский государственный университет, пл. Свободы 4,

310077 Харьков, Украина.

Рассматривается влияние магнитопримесных состояний электронов в поле примесных атомов на тензор высокочастотной проводимости металлов. Тензор проводимости вычислен с учетом временной и пространственной дисперсии. Результаты могут быть использованы при изучении коротковолновых электромагнитных возбуждений в нормальных металлах при наличии квантующего магнитного поля.

Розглянуто вплив магнітодомішкових станів електронів у полі домішкових атомів на тензор високо-
частотної провідності металів. Тензор провідності розраховано з врахуванням часової і просторової
дисперсії. Результати можуть бути використані при вивченні короткохвильових електромагнітних збуд-
жень у нормальних металах при наявності квантуючого магнітного поля.

УДК 538.3

Примесные атомы в металлах играют двоякую роль. С одной стороны, ограничивая свободный пробег электронов проводимости, они определяют низкотемпературное поведение кинетических коэффициентов металлов. С другой стороны, примесные атомы существенно влияют на энергетический спектр электронов, приводя, в частности, к существованию примесных (локальных и квазилокальных) состояний [1]. Эти состояния проявляются в термодинамических, кинетических и высокочастотных характеристиках металлов.

Задача о примесных состояниях электронов в магнитном поле имеет свою специфику. Дело в том, что примесь, притягивающая электроны, способна локализовать частицу в трехмерном образце лишь в том случае, когда неопределенность энергии частицы в примесной потенциальной яме не превышает глубины ямы [2]:

$$\frac{\hbar^2}{mr_0^2} < U_0. \quad (1)$$

Здесь m — эффективная масса электрона, r_0 и U_0 — радиус и глубина ямы, $\hbar$ — квантовая постоянная. Если условие (1) не выполняется, примесные

состояния электронов не образуются, происходит лишь потенциальное рассеяние электронов примесными атомами, сопровождающееся незначительным фазовым сдвигом. При наличии магнитного поля ситуация иная. Движение электрона в магнитном поле похоже на одномерное, а в одномерном случае потенциальная яма как угодно малой интенсивности способна локализовать частицу [2]. Примесные состояния существуют и в том случае, когда неравенство (1) не выполняется. Примесь притяжения, частично снимая вырождение уровней энергии электронов по положению центра ларморовской "орбиты", отщепляет от каждого уровня Ландау подуровни. Подуровни, отщепленные от основного уровня Ландау, попадают в запрещенную область энергий и являются локальными.

Подуровни, отщепленные от высших подзон Ландау, гибридизируясь с состояниями непрерывного спектра, оказываются квазилокальными. Эти состояния обусловлены совместным действием на электроны примесей притяжения и магнитного поля, поэтому они называются магнитопримесными [3,4].

Динамическая проводимость металлов с магнитопримесными состояниями электронов рассматривалась в работах [5,6]. В этих работах показано, что

тензор высокочастотной проводимости в окнах прозрачности для электромагнитных волн содержит добавку, обусловленную магнитопримесными состояниями. Эта добавка вычислялась в том случае, когда пространственной дисперсией проводимости можно пренебречь [5,6]. Между тем, учет пространственной дисперсии необходим при изучении коротковолновых возбуждений металла. Чтобы получить их спектр, необходимо знать тензор проводимости $\sigma_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$, зависящий от волнового вектора $\vec{q}$ и частоты ω . Здесь $\alpha, \beta = x, y, z$.

В данной статье приведены результаты вычислений добавки $\delta\sigma_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ к тензору высокочастотной проводимости, обусловленной магнитопримесными состояниями электронов. Модель и метод расчета описаны в статьях [5-7].

Зависимость $\delta\sigma_{\alpha\beta}$ от $\vec{q}$ содержится в матричных элементах оператора [7]

$$\text{Re} \delta\sigma_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \frac{2e^2 n_i}{\omega} \sum_{N, \kappa_1, \kappa_2} \frac{1}{|F'_N|} [f(\epsilon_N) - f(\epsilon_N + \hbar\omega)] V_{\kappa_1 \kappa_2}^\alpha(\vec{q}) V_{\kappa_2 \kappa_1}^\beta(-\vec{q}) \frac{1}{(\epsilon_{\kappa_1} - \epsilon_N)^2 (\epsilon_N + \hbar\omega - \epsilon_{\kappa_2})^2 + \Gamma_N^2}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, ϵ_κ — его энергия в состоянии $|\kappa\rangle$, ϵ_N и Γ_N — положение и ширина N -го магнитопримесного уровня, n_i — плотность примесных атомов, f — функция Ферми, $\sum_N$ означает суммирование по номерам магнитопримесных уровней, участвующих в переходах, а величина F'_N обратно пропорциональна вычету амплитуды электрон-примесного рассеяния в полюсе $\epsilon_N - i\Gamma_N$ [5,6]. Поскольку система обладает аксиальной симметрией относительно оси $z \parallel \vec{H}$, без ограничения общности можем считать вектор $\vec{q}$ параллельным оси y . Тогда матричные элементы x -компоненты оператора (2), входящие в проводимость, равны [7]:

$$\hat{V}(\vec{q}) = \frac{1}{2} (\hat{V} e^{i\vec{q}\vec{r}} + e^{i\vec{q}\vec{r}} \hat{V}). \quad (2)$$

($\hat{V}$ — оператор скорости электрона в магнитном поле [2]) в базисе Ландау $|\kappa\rangle$, где $\kappa = (n, k_y, k_z)$ — набор квантовых чисел электрона в магнитном поле [2]. Матричные элементы оператора (2) входят в выражение для плотности тока электронов, которая может быть вычислена методом Кубо. Следуя работам [5,6], можно показать, что $\delta\sigma_{\alpha\beta}$ содержит резонансные вклады, обусловленные переходами электронов между уровнями Ландау и магнитопримесными уровнями, индуцированными электромагнитным полем.

Вблизи частоты переходов электронов с магнитопримесных уровней на уровни Ландау вещественная часть резонансной проводимости равна:

$$V_{\kappa_1 \kappa_2}^x(\vec{q}) = i\Omega \frac{\partial}{\partial q} \varphi_{n_1 n_2}(q) \delta_{k_{y_1}, k_{y_2} + q} \delta_{k_{z_1}, k_{z_2}}, \quad (4)$$

$$\varphi_{n_1 n_2} = \left(\frac{n_2!}{n_1!} \right)^{\frac{1}{2}} \xi^{\frac{1}{2}(n_1 - n_2)} e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n_2}^{(n_1 - n_2)}(\xi), \quad (5)$$

где Ω — циклотронная частота, $\xi = \hbar q^2 / (2m\Omega)$,

$L_{n_2}^{(n_1 - n_2)}(\xi)$ — обобщенные многочлены Лагерра.

Из выражений (3) и (4) следует, что вклад магнитопримесных состояний в поперечную проводимость равен:

$$\begin{aligned} \text{Re} \delta\sigma_{xx}(q, \omega) &= \frac{2e^2 n_i \Omega^2}{\omega} \sum_{N, \kappa_1, \kappa_2} \frac{1}{|F'_N|} [f(\epsilon_N) - f(\epsilon_N + \hbar\omega)] \left\{ \frac{\partial}{\partial q} \varphi_{n_1 n_2}(q) \right\}^2 \times \\ &\times \frac{1}{(\epsilon_{\kappa_1} - \epsilon_N)^2 (\epsilon_N + \hbar\omega - \epsilon_{\kappa_2})^2 + \Gamma_N^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Вычисление этого выражения производится с использованием теоремы Коши о вычетах. Тем самым учитывается влияние на проводимость полюсной структуры амплитуды рассеяния электронов изолированными примесными атомами в квантующем магнитном поле. Оказывается, что магнитопримесные состояния обуславливают резонансный вклад в высокочастотную проводимость. Вблизи частоты $\omega_n = \omega_0 + n\Omega$ переходов электронов с магнитопримесных уровней на уровни Ландау этот вклад равен:

$$\delta\sigma_{xx}^{(n)}(q, \omega) = \frac{\beta_n(q)}{\left(\omega - \omega_n + i\frac{\Gamma}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (7)$$

Здесь $\Delta = \hbar\omega_0$ — расстояние между уровнем Ландау и отщепленным от него магнитопримесным уровнем, $n = 0, 1, \dots$ — номер резонанса, Γ — ширина магнитопримесного уровня у границы Ферми, величина $\beta_n(q)$ играет роль силы осциллятора резонансного перехода. Она равна:

$$\beta_n(q) = \frac{(2m)^{\frac{1}{2}} e^2 \Omega^2 n_i}{\pi \hbar^{\frac{7}{2}} l^2 \omega_n} \sum_{Nn'} \frac{1}{|F'_N|} \left[f(\varepsilon_N) - f(\varepsilon_N + \hbar\omega_n) \right] \frac{\left[\frac{\partial}{\partial q} \Phi_{n+N, n'}(q) \right]^2}{[\omega_0 - \Omega(N - n')]^2}, \quad (8)$$

где l — магнитная длина. После элементарных преобразований выражение (8) принимает вид:

$$\begin{aligned} \beta_n(q) = & \frac{(2m)^{\frac{1}{2}} e^2 \Omega^2 n_i}{\pi \hbar^{\frac{7}{2}} l^2 \omega_n} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{1}{(\omega_0 - \alpha\Omega)^2} \sum_N \frac{1}{|F'_N|} \left[\frac{\partial}{\partial q} \Phi_{n+\alpha+N, N}(q) \right]^2 \times \right. \\ & \times \left[f\left(\hbar\Omega\left(N + \alpha + \frac{1}{2}\right) - \Delta\right) - f\left(\hbar\Omega\left(N + \alpha + n + \frac{1}{2}\right)\right) \right] + \sum_{\alpha} \frac{1}{(\omega_0 + \alpha\Omega)^2} \times \\ & \times \sum_N \frac{1}{|F'_N|} \left[\frac{\partial}{\partial q} \Phi_{n+N, \alpha+N}(q) \right]^2 \left[f\left(\hbar\Omega\left(N + \frac{1}{2}\right) - \Delta\right) - f\left(\hbar\Omega\left(N + n + \frac{1}{2}\right)\right) \right] \Big\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Сила осциллятора $\beta_n(q)$ зависит от волнового вектора, а резонансный вклад (7) в проводимость имеет корневую особенность на резонансной частоте ω_n . Эта особенность воспроизводит особенность плотности электронных состояний на уровне Ландау.

Выполним в (9) суммирование по N . Для этого удобно воспользоваться интегральным представлением функции Ферми [7]:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{dt}{\sin \pi t} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)t}, \quad (10)$$

где β — обратная температура, μ — химический потенциал, $0 < c < 1$. Рассмотрим сначала сумму по N в первом слагаемом в фигурных скобках в формуле (9). Учитывая (10), запишем ее в виде:

$$\begin{aligned} \sum_1 = & \frac{\hbar \xi}{im\Omega} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \xi'} \left(\xi \xi' \right)^{\frac{1}{2}(n+\alpha)} e^{-\frac{1}{2}(\xi + \xi')} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{dt}{\sin \pi t} e^{\beta \mu t} (e^{\beta t \Delta} - e^{-\beta \hbar \Omega n}) e^{-\beta \hbar \Omega \left(\alpha + \frac{1}{2} \right)} \times \\ & \times \sum_N \frac{N!}{(N + n + \alpha)!} L_N^{(n+\alpha)}(\xi) L_N^{(n+\alpha)}(\xi') \Big|_{\xi'=\xi} e^{-\beta \hbar \Omega N}. \end{aligned} \quad (11)$$

Мы воспользовались тем, что F'_N слабо зависит от N [5, 6] и поэтому может быть вынесено за знак суммы. Для вычисления суммы по N в (11) используем формулу Хилле-Харди [7]. Тогда часть силы осциллятора, связанная с (11), равна:

$$\beta_n^{(1)}(q) = \frac{2^{\frac{1}{2}} e^2 \Omega n_i \xi}{\pi \hbar^{\frac{5}{2}} m^{\frac{1}{2}} l^2 |F'| \omega_n} \sum_{\alpha} \frac{1}{(\omega_0 - \alpha\Omega)^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \xi'} \mathfrak{I}_{n+\alpha}^{(1)} \Big|_{\xi'=\xi}, \quad (12)$$

$$\mathfrak{I}_{n+\alpha}^{(1)} = \frac{1}{i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{dt}{\sin \pi t} e^{\beta t(\mu + \Delta)} e^{-\beta t \frac{\hbar \omega_n}{2}} \frac{\text{sh}\left(\beta t \frac{\hbar \omega_n}{2}\right)}{\text{sh}\left(\beta t \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} e^{-\frac{1}{2}(\xi + \xi') \text{cth}\left(\beta t \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} I_{n+\alpha} \left[\frac{(\xi \xi')^{\frac{1}{2}}}{\text{sh}\left(\beta t \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} \right], \quad (13)$$

где $I_{n+\alpha}$ — функция Бесселя мнимого аргумента. В пределе $t \rightarrow \infty$ множитель при $(\sin \pi t)^{-1}$ в подынтегральном выражении (13) пропорционален $e^{\beta t(\mu - \varepsilon_{\alpha})}$. Поскольку в рассматриваемом случае $\mu > \varepsilon_{\alpha}$ ($\alpha = 0, 1, \dots$), контур интегрирования в (13) можно замкнуть в левой полуплоскости переменной t . Внутри контура интегрирования по-

дынтегральная функция в (13) имеет простые полюсы в точках $n = 0, -1, -2, \dots$ и в точках $t_k = \frac{2\pi i k}{\beta \hbar \Omega}$ $k = \pm 1, \pm 2, \dots$

Используя теорему Коши о вычетах, получаем вклад полюсов в точках t_k :

$$\mathfrak{I}_{an}^{(1)} = (-1)^{n+\alpha} \frac{2}{\pi} \sum_k (-1)^k e^{-\beta k(\mu+\Delta)} e^{\beta k \frac{\hbar \omega_n}{2}} \frac{\text{sh}\left(\beta k \frac{\hbar \omega_n}{2}\right)}{\text{sh}\left(\beta k \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} e^{\frac{1}{2}(\xi+\xi') \text{cth}\left(\beta k \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} I_{n+\alpha} \left[\frac{(\xi \xi')^{\frac{1}{2}}}{\text{sh}\left(\beta k \frac{\hbar \Omega}{2}\right)} \right]. \quad (14)$$

Сюда необходимо добавить вклад интеграла по контуру C_0 [7], обходящему вокруг начала координат. Он равен:

$$\mathfrak{I}_{an}^{(1)} = \frac{1}{i\beta\mu} \int_{C_0} \frac{dz}{\sin \frac{\pi z}{\beta\mu}} e^z e^{\frac{\Delta}{\mu} z} e^{-\frac{\hbar \omega_n}{2\mu} z} \frac{\text{sh}\left(\frac{z \hbar \omega_n}{2\mu}\right)}{\text{sh}\left(\frac{z \hbar \Omega}{2\mu}\right)} e^{-\frac{1}{2}(\xi+\xi') \text{cth} \frac{z \hbar \Omega}{2\mu}} I_{n+\alpha} \left[\frac{(\xi \xi')^{\frac{1}{2}}}{\text{sh}\left(\frac{z \hbar \Omega}{2\mu}\right)} \right]. \quad (15)$$

Выражение (15) содержит безразмерные параметры $\frac{\Delta}{\mu}$, $\frac{\hbar \Omega}{\mu}$, $(\mu\beta)^{-1}$ по которым можно выполнить разложение подынтегральной функции:

$$\mathfrak{I}_{an}^{(1)} = \frac{\omega_n}{i\pi\omega} \int_{C_0} \frac{dz}{z} e^z e^{-\frac{(\xi+\xi')}{z\hbar\Omega} \mu} I_{n+\alpha} \left[\frac{2\mu(\xi \xi')^{\frac{1}{2}}}{z\hbar\Omega} \right]. \quad (16)$$

Используя интегральное представление функций Бесселя J_n и формулу сложения для них, находим

$$\mathfrak{I}_{an}^{(1)} = \frac{2\omega_n}{\Omega} \delta_{n+\alpha,0} J_0(2b\xi^{\frac{1}{2}}) J_0(2b\xi'^{\frac{1}{2}}) + \frac{2\omega_n}{\Omega} J_{n+\alpha}(2b\xi^{\frac{1}{2}}) J_{n+\alpha}(2b\xi'^{\frac{1}{2}}), \quad (17)$$

где $b = \left(\frac{\mu}{\hbar\Omega}\right)^{\frac{1}{2}}$. Аналогично вычисляется второе слагаемое в формуле (9). Ограничимся областью низких частот $\omega \approx \omega_0$, лежащих в окрестности частоты переходов электронов с магнитопримесного уровня на ближайший к нему уровень Ландау. В этой области выражения (17) и аналогичный вклад от второго слагаемого (9) равны:

$$\mathfrak{I}_\alpha = \frac{2\omega_0}{\Omega} J_\alpha(2b\xi^{\frac{1}{2}}) J_\alpha(2b\xi'^{\frac{1}{2}}). \quad (18)$$

В результате сила осциллятора рассматриваемого резонансного перехода равна:

$$\beta_0(q) = \frac{2^{\frac{3}{2}} e^2 n_i \mu}{\pi \hbar^{\frac{1}{2}} l^2 |F'| m^{\frac{1}{2}} \Omega} \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \frac{[J'_\alpha(qR)]^2}{(\omega_0 - \alpha\Omega)^2}, \quad (19)$$

где штрихом обозначена производная по q , а $R = \frac{v_F}{\Omega}$ — циклотронный радиус (v_F — скорость Ферми).

Если $qR \ll 1$, выражение (19) переходит в силу осциллятора, найденную в работах [5,6]. При $qR \ll 1$ функция (19) испытывает осцилляции, которые необходимо учитывать в теории коротковолновых возбуждений в металлах.

1. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).

2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
3. А.М. Ермолаев, М.И. Каганов, *Письма в ЖЭТФ* 6, 984 (1967).
4. С.П. Андреев, *УФН* 143, 213 (1984).
5. Э.А. Канер, А.М. Ермолаев, *ЖЭТФ* 92, 2245 (1987).
6. Н.В. Глейзер, А.М. Ермолаев, Г.И. Рашба, *ФНТ* 20, 1169 (1994).
7. М.Р. Greene, H.J. Lee and S. Rodriguez, *Phys. Rev.* 177, 1019 (1969).

The spatial dispersion of the conductivity of metals with magnetoimpurity states of electrons

A.M. Ermolaev, G.I. Rashba

The effect of magnetoimpurity states of electrons on the tensor of the high-frequency conductivity of the metals is considered. The tensor of the high-frequency conductivity of the system is calculated within the model of independent impurity point atoms taking into account time and spatial dispersion. The results can be used in studying short-waves electromagnetic waves in normal metals in quantizing magnetic field.

Точные решения уравнения Шредингера в случае солитонообразных моделей потенциальных полей

Ю.В. Василевская, В.В. Ульянов

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

E-mail: Vladimir.V.Ulyanov@univer.kharkov.ua

Рассматриваются особенности точных решений уравнения Шредингера с простыми явными аналитическими выражениями для потенциальных полей, уровней энергии и волновых функций стационарных состояний, которые появились благодаря методам, разработанным в теории солитонов. Найдены характерные формы трех- и четырехуровневых потенциалов, а также фазовые добавки, определяющие несимметричное поведение потенциальных моделей. Выведены явные формулы для соответствующих волновых функций стационарных состояний и обсуждается обобщение на многоуровневые случаи.

Розглядаються особливості точних розв'язків рівняння Шредингера з простими явними аналітичними виразами для потенціальних полів, рівнів енергії та хвильових функцій стаціонарних станів, які з'явилися завдяки методам, розробленим у теорії солітонів. Знайдено характерні форми трьох- та чотирьохрівневих потенціалів, а також фазові додатки, які визначають несиметричну поведінку потенціальних моделей. Виведено явні формули для відповідних хвильових функцій стаціонарних станів та обговорюються узагальнення на багаторівневі випадки.

УДК 530.145

1. Взаимосвязь одномерного стационарного уравнения Шредингера и нелинейного эволюционного уравнения Кортевега - де Фриза в теории солитонов [1] приводит к появлению потенциальных полей, для которых имеются простые явные формулы для уровней энергии и волновых функций стационарных состояний в квантовой механике.

До разработки в теории солитонов метода обратной задачи рассеяния было известно очень мало простых точных решений стационарного уравнения Шредингера с явными выражениями для уровней энергии и волновых функций. К их числу относятся гармонический осциллятор, бесконечная прямоугольная потенциальная яма, кулоновский потенциал, дельта-потенциал, потенциалы Еккарта, Морса [2] и различные их модификации и комбинации, а также некоторые другие решения более сложного вида или с неявными выражениями для уровней энергии и волновых функций.

Новый прорыв в проблеме точных решений уравнения Шредингера был связан с развитием теории спиновых систем и разработкой метода эффективных потенциалов для таких систем [3], что позволило обнаружить новые классы точных решений уравнения Шредингера с простыми явными формулами для уровней энергии и волновых функций стационарных состояний. Во многих отношениях эти так называемые квазиточнорешаемые модели спиновой природы аналогичны солитоноподобным моделям [4], но в отличие от последних их потенциалы не локализованы пространственно и уровни энергии в них существенно изменяются в зависимости от нескольких параметров.

Необходимо отметить значительно возросший интерес к проблеме точно решаемых задач — разделу квантовой теории, который активно развивается. Среди современных направлений поиска новых точных решений уравнения Шредингера, кроме упомянутых солитонного и спинowego, можно назвать [3] разнообразные варианты метода факторизации,

трансформации дифференциальных уравнений, методы суперсимметрии, преобразование Дарбу, теоретико-групповые подходы, различные обобщения существующих точно решаемых задач и т. п. Правда, при этом появляются более сложные конструкции для потенциалов, энергетического спектра и волновых функций.

2. Рассмотрим основные свойства потенциалов солитонной природы. Сведения о солитонобразных полях, которые можно получить из теории солитонов, далеко не исчерпывают их особенностей. При более детальном исследовании у них можно обнаружить много интересных свойств. Так, отсутствует информация о явном виде волновых функций связанных стационарных состояний, поскольку в так называемые данные рассеяния входят лишь их асимптотики.

Естественно, что основное внимание при разработке метода обратной задачи рассеяния в теории солитонов было приковано к решению задачи Коши, а ассоциированное уравнение Шредингера при этом играло вспомогательную роль, так что многие чисто квантовомеханические особенности и сам факт появления новых точно решаемых моделей не были специально отмечены.

Если задать N произвольно выбранных параметров $0 < \kappa_{N-1} < \kappa_{N-2} < \dots < \kappa_0$, то можно построить семейство пространственно локализованных потенциалов с помощью компактных формул

$$u(x) = -2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln[\det(F_{mn})]; \quad (1)$$

$$F_{mn} = \delta_{mn} + 2 \frac{\sqrt{\kappa_m \kappa_n}}{\kappa_m + \kappa_n} \exp(\varphi_m + \varphi_n);$$

$$\varphi_n = \gamma_n + \Delta_n; \quad \gamma_n = \kappa_n x - 4\kappa_n^3 t + \delta_n; \quad (2)$$

$$m, n = 0, 1, \dots, N-1,$$

где δ_{mn} — символ Кронекера. Нумерация отвечает принятой в квантовой механике для связанных стационарных состояний, а безразмерные величины типичны для теории солитонов.

Величина t в потенциалах (1), которая имеет физический смысл времени для солитонов, тут является постоянным вспомогательным параметром, который будем называть "квизвременем", а "фазовые" величины Δ_n зависят от энергетических параметров κ_m :

$$\Delta_n = \frac{1}{2} \sum_{m=0, m \neq n}^{N-1} \left| \frac{\kappa_n + \kappa_m}{\kappa_n - \kappa_m} \right|, \quad N > 1; \quad (3)$$

$$\Delta_n = 0, \quad N = 1$$

Особые фазовые добавки δ_n определяют симметрию моделей (1).

Для потенциальных энергий (1) стационарное уравнение Шредингера в координатном представлении

$$\frac{d^2 \psi_n}{dx^2} + [E - u(x)] \psi_n = 0 \quad (4)$$

имеет связанные стационарные состояния с уровнями энергии $E_n = -\kappa_n^2$ и соответствующими нормированными волновыми функциями ψ_n , которые непосредственно можно получить из неоднородной системы N линейных уравнений

$$\sum_{m=0}^{N-1} F_{nm} \psi_m = \sqrt{2\kappa_n} \exp(\varphi_n), \quad (5)$$

Вещественные потенциалы (1) обращаются в нуль при $|x| \rightarrow \infty$ и имеют отрицательный знак $u(x) < 0 \forall x$, а их деформации при изменении квазивремени t происходят с сохранением площади, так

что $\int_{-\infty}^{+\infty} u(x) dx = -4 \sum_{n=0}^{N-1} \kappa_n$. При $t \rightarrow \pm\infty$ потенциал $u(x)$ состоит из N отдельных неодинаковых ям Экарта, которые при $t = 0$ объединяются в составную яму, имеющую разнообразные как симметричные (если все $\delta_n = 0$), так и несимметричные формы.

Детерминант, входящий в выражение (1), целесообразно представить в несколько более развернутой форме

$$\det(F_{mn}) = 2 \exp(G) d_N, \quad (6)$$

где $d_N = \text{ch}(G) + \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\Delta_n) \text{ch}(G - 2\gamma_n) + \dots$;

$$G = \sum_{n=0}^{N-1} \gamma_n; \quad N > 1; \quad d_1 = \text{ch} \gamma_0.$$

При этом формула для потенциала (1) приобретает вид

$$u(x) = -2[d_N'' d_N - (d_N')^2] / d_N^2, \quad (7)$$

удобный как для изучения общих свойств, например свойств симметрии, так и для построения при каждом конкретном значении N . Здесь штрихи обозначают производные по x .

Из выражений (5) и (6) вытекает, что в общем случае количество независимых параметров, которые определяют форму N -уровневых потенциалов (7), равно $2(N-1)$. Среди этих моделей есть класс таких, что при $t = 0$ и всех $\delta_n = 0$ имеют форму ямы Экарта $u(x) = -N(N-1)\kappa^2 / \text{ch}^2 \kappa x$ с уровнями энергии $E_n = -(N-n)^2 \kappa^2$.

Таким образом, в отличие от других случаев с точными решениями в квантовой механике, когда задается потенциал и решается уравнение Шредингера [2] (задача о собственных значениях), в результате

чего получаются уровни энергии и соответствующие волновые функции, в моделях солитонного происхождения произвольно выбираются уровни энергии и для них строятся достаточно простые потенциалы с точными решениями. Еще одной важной особенностью потенциалов солитонной природы является то, что для каждого набора уровней энергии находится не один фиксированный профиль потенциала, а бесконечное многопараметрическое семейство потенциальных моделей.

В области непрерывного спектра энергии $E > 0$ в уравнении (4) потенциалы (1) обладают свойством сверхпрозрачности: согласно стационарной теории рассеяния квантовые частицы проходят сквозь них (1) безотражательно. Однако эти потенциалы не являются "невидимками", ибо в нестационарной теории будут наблюдаться локальные особенности движения волновых пакетов и интегральные эффекты типа временно-го сдвига по сравнению со свободным движением [5].

3. Приведем некоторые конкретные примеры потенциальных полей.

В случае $N = 1$ форма модели (1) фиксирована — это одноуровневая яма Экарта с $E_0 = -\kappa_0^2$ для которой всегда можно выбрать начало отсчета координаты x таким образом, чтобы $u(x) = -2\kappa_0^2 / \text{ch}^2 \kappa_0 x$

Тогда соответствующая волновая функция основного состояния согласно уравнению (5) равна

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\kappa_0}{2}} \frac{1}{\text{ch} \kappa_0 x}. \quad (8)$$

В случае $N = 2$ модели (1) уже имеют достаточно разнообразные формы (с одним или двумя минимумами, включая минимум 4-го порядка), которые определяются двумя параметрами: квазивременем t и отношением энергетических величин κ_0 / κ_1 (фазовые добавки δ_0 и δ_1 можно сделать равными нулю выбором начала отсчета x и t). Формулу (7) для потенциальной энергии можно преобразовать к виду

$$u(x) = -8 \exp(2\Delta) (\kappa_1^2 \text{sh}^2 \gamma_0 + \kappa_0^2 \text{ch}^2 \gamma_1) / d_2^2, \quad (9)$$

где в соответствии с (6)

$$d_2 = \text{ch}(\gamma_1 + \gamma_0) + \exp(2\Delta) \text{ch}(\gamma_1 - \gamma_0), \quad (10)$$

а согласно (3)

$$\Delta \equiv \Delta_0 = \Delta_1 = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\kappa_0 + \kappa_1}{\kappa_0 - \kappa_1} \right). \quad (11)$$

Соответственно, решая систему (5), приходим к формулам для волновых функций основного и первого возбужденного состояний

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \sqrt{2\kappa_0} \exp(\Delta) \frac{\text{ch} \gamma_1}{d_2} \\ \psi_1(x) &= -\sqrt{2\kappa_1} \exp(\Delta) \frac{\text{sh} \gamma_0}{d_2} \end{aligned} \quad (12)$$

Уровни энергии равны $E_0 = -\kappa_0^2$ и $E_1 = -\kappa_1^2$. Координата x входит в выражения для потенциала (9), (10) и волновых функций (12) через линейную зависимость от x величин γ_n в (2).

Если одно- и двухуровневые формы потенциалов (1) знакомы по соответствующим солитонным профилям, то этого нельзя сказать уже про трехуровневые модели, когда имеется четыре независимых параметра: отношения энергетических величин, например κ_1 / κ_2 и κ_0 / κ_2 , квазивремя t и одна из фазовых добавок, например δ_2 (две другие влияют только на начало отсчета x и t , так что их можно считать равными нулю). Если при этом $t = 0$ и $\delta_2 = 0$, то имеем симметричные формы потенциалов (1), то есть четные функции $u(-x) = u(x)$, которые при $x = 0$ равны $u(0) = -2(\kappa_0^2 - \kappa_1^2 + \kappa_2^2)$.

Исследование показывает, что при условии $\kappa_0^4 - 4(\kappa_1^2 - \kappa_2^2)\kappa_0^2 + (\kappa_1^2 - \kappa_2^2)(3\kappa_1^2 - \kappa_2^2) = 0$ возникают экстремумы 4-го порядка. На плоскости $(\kappa_1^2 / \kappa_2^2, \kappa_0^2 / \kappa_2^2)$ это отвечает ветви гиперболы, часть которой принадлежит четверным минимумам, а другая часть — четверным максимумам. На стыке минимумов и максимумов имеется минимум 6-го порядка при значениях $\kappa_1 / \kappa_2 = \sqrt{2 + \sqrt{2}}$ и $\kappa_0 / \kappa_2 = \sqrt{3 + 2\sqrt{2}}$.

При $t \neq 0$ и(или) $\delta_2 \neq 0$ получаем несимметричные профили (рис. 1).

Для изучения потенциалов солитонного типа нами было проведено также компьютерное моделирование влияния различных параметров на форму моделей (1). Аналитические результаты при этом проверяются и существенно дополняются в условиях компьютерной визуализации.

Что касается волновых функций, то в случае $N = 3$ из системы уравнений (5) имеем для них такие выражения в основном и двух возбужденных состояниях:

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \sqrt{2\kappa_0} \exp(\Delta_0) [\text{ch}(\gamma_1 + \gamma_2) + \exp(\Delta_2 + \Delta_1 - \Delta_0) \text{ch}(\gamma_1 - \gamma_2)] / d_3; \\ \psi_1(x) &= -\sqrt{2\kappa_1} \exp(\Delta_1) [\text{sh}(\gamma_0 + \gamma_2) + \exp(\Delta_2 + \Delta_0 - \Delta_1) \text{sh}(\gamma_0 - \gamma_2)] / d_3; \\ \psi_2(x) &= \sqrt{2\kappa_2} \exp(\Delta_2) [\text{ch}(\gamma_0 + \gamma_1) - \exp(\Delta_1 + \Delta_0 - \Delta_2) \text{ch}(\gamma_0 - \gamma_1)] / d_3. \end{aligned} \quad (13)$$

где в соответствии с (6)

$$d_3 = \text{ch}(\gamma_2 + \gamma_1 - \gamma_0) + \exp(2\Delta_2) \text{ch}(\gamma_1 + \gamma_0 - \gamma_2) + \exp(2\Delta_1) \text{ch}(\gamma_2 + \gamma_0 - \gamma_1) + \exp(2\Delta_0) \text{ch}(\gamma_2 + \gamma_1 - \gamma_0) \quad (14)$$

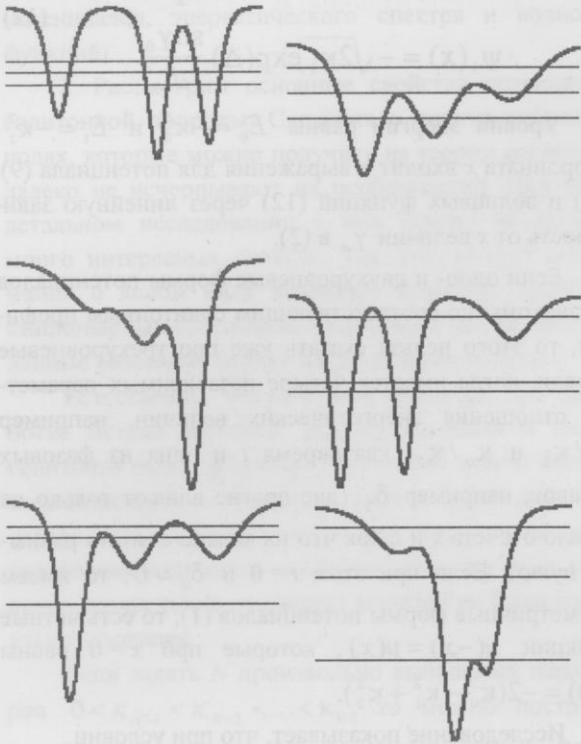


Рис. 1. Некоторые типичные профили трехуровневых несимметричных потенциальных ям солитонного происхождения.

Добавим, что результаты для $N=2$ можно получить предельным переходом $\kappa_2 \rightarrow 0$ в формулах (13) и (14) с учетом явного вида величин γ_n из (2) и Δ_n из (3).

В случае $N=4$, если $t=0$ и все $\delta_n=0$, потенциальные энергии (1) при $x=0$ принимают значения $u(0) = -2(\kappa_0^2 - \kappa_1^2 + \kappa_2^2 - \kappa_3^2)$, а их экстремумам 4-го порядка в пространстве переменных $(\kappa_2^2/\kappa_3^2, \kappa_1^2/\kappa_3^2, \kappa_0^2/\kappa_3^2)$ отвечает однополостный гиперboloид, внутри которого потенциал имеет максимумы, а снаружи — минимумы. На этой поверхности проходят также линии экстремумов 6-го порядка, пересечение которых дает точку минимума 8-го порядка, где

$$u(x) = -2(3 + \sqrt{5})\kappa_3^2 + \frac{4}{315}(123 + 55\sqrt{5})\kappa_3^{10}x^8 + O(x^{10}),$$

при таких значениях энергетических параметров:

$$\kappa_2/\kappa_3 = \sqrt{(5 + \sqrt{5})/2};$$

$$\kappa_1/\kappa_3 = \sqrt{(7 + 3\sqrt{5})/2}; \quad \kappa_0/\kappa_3 = \sqrt{5 + 2\sqrt{5}}.$$

Аналогичные особенности имеют и многоуровневые модели с $N > 4$.

4. Таким образом, количество потенциалов с простыми точными решениями в квантовой механике существенно обогащается многопараметрическими моделями разнообразного вида.

Кроме локализованных солитоноподобных потенциалов с точными решениями, есть так называемые конечнозонные периодические (и почти периодические) потенциалы [1], которых мы не затрагиваем.

Говоря об общей роли точных решений уравнения Шредингера, необходимо прежде всего подчеркнуть, что в квантовой механике они являются основой главного раздела — теории стационарных состояний [2], изучение физических свойств которых происходит на конкретных примерах с точными решениями, используемыми также для иллюстративных упражнений. Кроме того, одним из основных теорфизических приемов является сведение задачи к хорошо известной, так что точные решения становятся фундаментом новых задач. Поскольку в основе теории возмущений лежит представление о некотором известном точном решении, к которому в первом приближении сводится данная задача и с помощью которого строятся дальнейшие уточнения, то именно точные решения являются базой приближенных методов. Добавим, что простые модели часто используются при изучении сложных явлений с неизвестными закономерностями. Необходимо отметить, что проверка новых теорий тоже обычно осуществляется на основе точно решаемых задач. Они также полезны как тестовые примеры при применении численных методов, которые отрабатываются и проверяются на соответствующих точных решениях.

Обобщая, можно сказать, что точные решения уравнения Шредингера, особенно с простыми явными аналитическими выражениями для потенциалов, уровней энергии и волновых функций стационарных состояний, образуют незыблемое ценное достояние квантовой теории.

Постановка вопроса о точных решениях уравнения Шредингера солитонной природы в литературе по квантовой механике, за исключением [5], по всей видимости, в этом аспекте еще не отмечалась.

Авторы благодарны О.Б.Заславскому за обсуждение результатов работы.

1. В.Е. Захаров, С.В. Манаков, С.П. Новиков, Л.П. Питаевский, *Теория солитонов*, Наука, Москва (1980).
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
3. V.V. Ulyanov, O.B. Zaslavskii, *Phys. Rep.* **216**, 179 (1992).
4. В.В. Ульянов, О.Б. Заславский, Ю.В. Василевская, *ФНТ*, **23**, 110 (1997).
5. В.В. Ульянов. *Методы квантовой кинетики*, Высшая школа, Харьков (1987).

Exact solutions of Schrodinger equation in the case of soliton type models of potential fields

J.V.Vasilevskaya, V.V.Ulyanov

Peculiarities of exact solutions of the Schrodinger equation with simple explicit analytic expressions of potential fields, energy levels, and wave functions of stationary states are considered. They appeared owing to methods developed in the soliton theory. Character forms of three- and four-level potentials and phase additions defining nonsymmetric behavior of potential models are obtained. Explicit formulae for corresponding wave functions of stationary states are deduced and generalizations to multi-level cases are discussed.

Распределение намагниченности вблизи неоднородности границы раздела ферро/антиферромагнетик

О.К. Дудко, А.С. Ковалёв

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины.

Украина, Харьков, пр-т. Ленина, 47.

Исследовано неоднородное распределение намагниченности типа магнитной дисклинации, возникающее вокруг ступеньки на границе раздела ферро/антиферромагнетик.

Досліджено неоднорідний розподіл намагніченості типу магнітної дисклинації, що виникає навкруг схилини на межі розділу ферро/антиферромагнетик.

В связи с технологическими применениями явления гигантского магнетосопротивления в последнее время теоретически и экспериментально широко исследуются слоистые магнитные структуры и границы раздела магнитоупорядоченных сред. Особое внимание привлекают многослойные системы, включающие чередующиеся слои ферро- и антиферромагнетиков [1,2] (примером может служить граница раздела Co и CoO). При экспериментальном изучении слоистых магнетиков отдельные прослойки часто выполняются клиновидной формы с малым углом раствора [3]. В этом случае граница раздела магнетиков имеет правильную ступенчатую форму с большим расстоянием между ступеньками атомного размера. На границе слоистого антиферромагнетика наличие ступеньки приводит к локальному изменению микромагнитной структуры и возможности возникновения т.н. "топологического поверхностного антиферромагнетизма" [4,5]. Этому вопросу посвящено большое число расчетных работ [6]. В данной работе мы показываем, что наличие атомной ступеньки на поверхности раздела ферро- и антиферромагнетика с необходимостью приводит к возникновению неоднородного распределения намагниченности типа магнитной дисклинации во всем объеме магнетиков. Характер этого распределения зависит от соотношения обменных констант в ферро- и антиферромагнитном полупространствах.

Рассмотрим плоскую границу раздела ферро- и антиферромагнитных полупространств. Для простоты

будем считать, что оба магнетика обладают сильной легкоплоскостной одноионной анизотропией и не будем учитывать слабой дополнительной анизотропии в легкой плоскости. В этом случае, как показано в [7], в конфигурации магнитного вихря или магнитной дисклинации все спины разворачиваются в легкой плоскости, не выходя из нее, и спины в узлах решетки характеризуются лишь своим углом поворота в этой плоскости. Таким образом, в данном случае геометрия статических конфигураций описывается в рамках скалярной модели. В случае слоистого антиферромагнетика со слоями, упорядоченными параллельно идеальной границе раздела ферро/антиферромагнетик, оба полупространства находятся в основном состоянии с коллинеарным (в ФМ) и антиколлинеарным (в АФМ) распределением спинов при любом характере обменного взаимодействия через границу раздела. При наличии ступеньки атомного размера на этой границе идеальные ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочения в полупространствах возможно лишь при нулевом обменном взаимодействии через границу. Наличие даже слабого обменного взаимодействия между полупространствами приводит к тому, что при наличии ступеньки в основном состоянии распределение спинов становится неколлинеарным, и в системе возникает магнитная дисклинация с индексом Франка $k = 1$ (см. рис. 1) и с центром в месте расположения ступеньки. В работе [8] подобная конфигурация была связана с наличием в АФМ винтовой дислокации. В данном случае кристаллическая струк-

тура является идеальной, а наличие ступеньки в магнитном отношении эквивалентно "магнитной дислокации", т.е. учету дополнительного слоя спинов. Интересуясь распределением намагниченности на расстояниях, больших атомных (размера ступеньки), можно заменить плоскую границу со ступенькой на идеальную границу, изменив при этом знак обменного взаимодействия через нее на противоположный на одной из полуосей (по одну сторону от ступеньки).

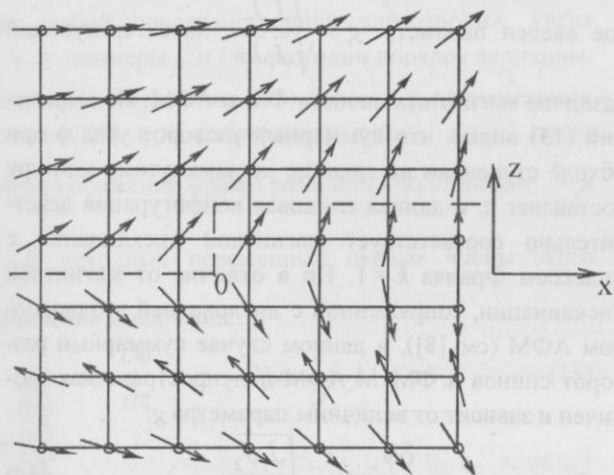


Рис. 1. Структура магнитной дисклинации, связанной со ступенькой на границе раздела ферро/антиферромагнетик в частном случае одинаковой величины обменного взаимодействия в магнетиках.

Рассмотрим квадратную плоскую решетку с границей раздела ФМ/АФМ вдоль оси x (направление z антиферромагнитного упорядочения перпендикулярно плоскости раздела). Ограничившись классической гейзенберговской моделью в обменном приближении, представим гамильтониан системы в виде

$$H = S_0^2 \sum_{nm} J_{nm} \cos(\phi_n - \phi_m), \quad (1)$$

где

$$f_+(x) = J_2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (5)$$

(мы положили равными единице постоянную решетки и величину спина S_0). Из формулы (4) следует выражение для градиента намагниченности на границе раздела

$$\sqrt{J_1 J_2} \frac{d\phi_+}{dx} = \hat{H} f_+(x), \quad (6)$$

где S_0 — удельный спин, ϕ_n — угол поворота спина в узле n в плоскости (xy) и J_{nm} — величина обменного взаимодействия между спинами в узлах n и m (суммирование ведется по ближайшим узлам квадратной решетки). В ферромагнитном полупространстве ($z > 0$) $J_{nm} = -J_1$ и $J_{nm} = -J_2$ в направлениях x и z соответственно, в антиферромагнитной части ($z < 0$) в этих направлениях $J_{nm} = -\tilde{J}_1$ и $\tilde{J}_2$, где $J_i, \tilde{J}_i > 0$. В соответствии с нашим модельным описанием границы раздела фаз, содержащей ступеньку, предполагаем следующий вид константы обменного взаимодействия через эту границу: $J_{nm} = J_s \operatorname{sgn}(x)$. В антиферромагнитном полупространстве удобно перейти от углов ϕ_n к углам $\phi_n + \pi$ в слоях с четными номерами (см. рис. 1), после чего возможно длинноволновое описание поля намагниченности и поля вектора антиферромагнетизма в обоих полупространствах в рамках уравнений Лапласа:

$$\begin{aligned} J_1 \phi_{xx} + J_2 \phi_{zz} &= 0, \quad z > 0, \\ \tilde{J}_1 \phi_{xx} + \tilde{J}_2 \phi_{zz} &= 0, \quad z < 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку соотношение обменных интегралов $J_i, \tilde{J}_i$ и J_s предполагается произвольным, то относительные отклонения спинов в соседних с границей слоях $\phi_+ = \phi(z=+0)$ и $\phi_- = \phi(z=-0)$ могут быть велики ($\sim \pi$), и поэтому магнитное взаимодействие между этими слоями должно быть учтено точно:

$$W_s = \operatorname{sgn}(x) S_0^2 J_s \cos(\phi_+ - \phi_-). \quad (3)$$

Неоднородное распределение поля намагниченности в ФМ-полупространстве ($z > 0$) выражается через распределение плотности эффективных сил $f_+(x)$, действующих на границе $z = 0$ [9]:

$$\phi(x, z > 0) = \frac{1}{(2\pi\sqrt{J_1 J_2})} \int dx' \ln \left(\frac{(x-x')^2}{J_1} + \frac{z^2}{J_2} \right) f_+(x'), \quad (4)$$

где введено стандартное обозначение для преобразования Гильберта

$$\hat{H}F = \frac{1}{\pi} \int dx' \frac{F(x')}{x' - x}. \quad (7)$$

Для АФМ-полупространства ($z < 0$) формула (6) заменяется на следующую:

$$\sqrt{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2} \frac{d\phi_-}{dx} = \hat{H} f_-(x), \quad (8)$$

где $f_{\pm}(x)$ — эффективные силы, действующие на границе нижней области, $f_{\pm} = -\tilde{J}_2 \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0}$. Зависимость сил $f_{\pm}(x)$ от относительной ориентации спинов на границе ФМ/АФМ следует из формулы (3) для поверхностной энергии:

$$f_{\pm}(x) = \mp \operatorname{sgn}(x) J_s \sin(\phi_{+} - \phi_{-}). \quad (9)$$

Подставляя выражение (9) в уравнения (6) и (8) и складывая и вычитая их, получаем замкнутое уравнение для относительных разворотов спинов $\psi = \phi_{+} - \phi_{-}$ в соседних с границей слоях и связь функций ϕ_{+} и ϕ_{-} с распределением $\psi(x)$:

$$\sin \psi + l \cdot \operatorname{sgn}(x) \hat{H} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = 0, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \phi_{+} &= \frac{\sqrt{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2}}{\sqrt{J_1 J_2} + \sqrt{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2}} \psi \\ \phi_{-} &= -\frac{\sqrt{J_1 J_2}}{\sqrt{J_1 J_2} + \sqrt{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2}} \psi \end{aligned} \quad (11)$$

где введен параметр $l = \frac{\sqrt{J_1 J_2 \tilde{J}_1 \tilde{J}_2}}{J_s \cdot (\sqrt{J_1 J_2} + \sqrt{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2})}$,

характеризующий размер неоднородности распределения намагниченности вокруг поверхностной ступеньки.

Уравнение (10) подробно исследовалось нами в работе [8], где было показано, что оно допускает локализованное топологическое солитонное решение со следующими асимптотиками на больших расстояниях от центра и поведением вблизи ступеньки:

$$\psi_{+}(k) \cong \begin{cases} \frac{1}{k}, & k \rightarrow -\infty \\ \frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi} \ln k, & k \ll 1 \\ \pi - \frac{1}{k}, & k \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (12)$$

где введена безразмерная координата $k = \frac{x}{l}$.

Распределения полей спиновых отклонений на ФМ/АФМ-границе и в объемах магнетиков выражаются в терминах найденной функции $\psi(k)$. Так, развороты спинов в слоях, прилегающих к границе, определяются формулами (11). Область границы, в которой спины развернуты на не малые углы, имеет размер порядка величины l . Таким образом, при уменьшении взаимодействия через границу длина разупорядоченной области растет как $\frac{1}{J_s}$. Поскольку полный разво-

рот угла ψ при изменении x от $-\infty$ до $+\infty$ составляет величину π , то легко вычислить суммарный поворот вектора ферро- и антиферромагнетизма в соответствующих полупространствах:

$$\delta \phi_{+} = \phi_{+}(+\infty) - \phi_{+}(-\infty) = \frac{\pi}{1+g}, \quad (13)$$

$$\delta \phi_{-} = \phi_{-}(+\infty) - \phi_{-}(-\infty) = -\frac{\pi g}{1+g},$$

где введен параметр $g = \sqrt{\frac{J_1 J_2}{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2}}$, характеризующий

различие магнитных свойств ФМ и АФМ. Из выражений (13) видно, что суммарный разворот угла ϕ при обходе ступеньки на границе по замкнутому контуру составляет π , и данная спиновая конфигурация действительно соответствует магнитной дисклинации с индексом Франка $k=1$. Но в отличие от магнитной дисклинации, сопряженной с дислокацией в однородном АФМ (см. [8]), в данном случае суммарный разворот спинов в ФМ- и АФМ-полупространствах различен и зависит от величины параметра g :

$$\frac{\delta \phi_{+}}{\delta \phi_{-}} = -\sqrt{\frac{J_1 J_2}{\tilde{J}_1 \tilde{J}_2}}. \quad (14)$$

Если магнитное взаимодействие в АФМ-полупространстве существенно сильнее обменного взаимодействия в ферромагнетике ($\tilde{J}_i \gg J_i$, "замороженный" АФМ), то разворот намагниченности происходит в основном в ФМ-области на угол, близкий к π . В этом случае при учете даже слабой анизотропии в легкой плоскости магнитная дисклинация трансформируется в ферромагнитную доменную стенку в ФМ-полупространстве, заканчивающуюся на ступеньке границы раздела сред.

В противоположном случае "замороженного" ферромагнетика, когда $J_i \gg \tilde{J}_i$, основной разворот спинов приходится на АФМ-область, и вектор антиферромагнетизма поворачивается на угол, близкий к π при изменении x от $-\infty$ до $+\infty$. В этом случае учет внутривекторной анизотропии приводит к образованию 180° АФМ-доменной стенки. На рис. 1 изображена спиновая конфигурация в промежуточном случае $J_i = \tilde{J}_i$.

Для нахождения распределения поля намагниченности во всем двумерном объеме вокруг неоднородности границы раздела необходимо воспользоваться формулой (4) для верхнего полупространства ($z > 0$) и соответствующей формулой для $z < 0$, продифференцировав их по z и подставив в них выражения (9) для эффективных сил. Интересуясь асимптотикой решения на расстояниях $k \gg 1$, аппроксимируем функцию $\sin(\phi_{+} - \phi_{-})$ выражением

$\frac{1}{1+\kappa^2}$. При этом для верхнего полупространства

получаем:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(\kappa, z > 0) \equiv \frac{z J_s}{\pi J_2 L} \int \frac{d\kappa' \operatorname{sgn}(\kappa')}{\sqrt{1+\kappa'^2} \left((\kappa - \kappa')^2 + \left(\frac{z}{L} \right)^2 \right)} \quad (15)$$

где $L = l \sqrt{\frac{J_1}{J_2}}$ — характерный размер вдоль оси z .

При слабой пространственной анизотропии, когда $J_2 \approx J_1$, размеры L и l имеют один порядок величины.

Интеграл в выражении (15) берется в элементарных функциях [8], и на расстояниях $x \gg l$, $z \gg l$ полу-

ченное выражение можно разложить по степеням $\frac{l}{x}$ и

$\frac{l}{z}$. В исходных переменных первые члены этого

разложения имеют вид:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, z > 0) \equiv \frac{J_s}{J_2} f(x, z), \quad (16)$$

где

$$f(x, z) = \frac{\frac{x}{l^2} + \frac{z^2}{L^2}}{\frac{x^2}{l^2} + \frac{z^2}{L^2}} \left(1 - \frac{4|z|}{L\pi \left(\frac{x^2}{l^2} + \frac{z^2}{L^2} \right)} + O\left(\frac{l^3}{x^3}, \frac{L^3}{z^3} \right) \right) \quad (17)$$

Соответствующее выражение для производной от поля вектора антиферромагнетизма в АФМ-полупространстве ($z < 0$) имеет вид:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(x, z < 0) \equiv \frac{J_s}{J_2} \tilde{f}(x, z), \quad (18)$$

где $\tilde{f}$ отличается от f заменой L на $\tilde{L} = l \sqrt{\frac{J_2}{J_1}}$. При

слабой пространственной анизотропии, когда $J_1 \approx J_2$

и $\tilde{J}_1 \approx \tilde{J}_2$, функции f и $\tilde{f}$ фактически совпадают и при этом

$$\frac{\partial \phi}{\partial z}(z > 0) \approx \frac{\tilde{J}_2}{J_2}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z}(z < 0) \approx \frac{\tilde{J}_2}{J_2}, \quad (19)$$

т.е. при большом различии обменных констант в ФМ и АФМ картина распределения спинов существенно несимметрична относительно границы раздела сред.

Заключение

Для легкоплоскостного магнетика, содержащего ступенчатую границу раздела ФМ/АФМ, предложена двумерная скалярная модель, в рамках которой получена система нелинейных одномерных интегродифференциальных уравнений для полей разворота спинов вокруг неоднородности границы раздела. Эта система уравнений допускает решения для различных конфигураций магнитной дисклинации, определяемых соотношениями величин обменного взаимодействия в ФМ и АФМ.

1. R.L. Stamps, R.E. Camley, *Phys. Rev. B* **54**, 15200 (1996).
2. R.L. Stamps, R. E. Camley, R. J. Hicken, *Phys. Rev. B* **54**, 4159 (1996).
3. D. Weller, A. Carl, *Colloquium digest of 14th International Colloquium on Magnetic films and surfaces*, August 1994, Düsseldorf, Germany, p. 545-546.
4. S. Blügel, D. Pescia, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **39**, 1392 (1989).
5. R. Wiesendanger, H.J. Guntherodt, G. Güntherodt et al, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 247 (1990).
6. D. Stoeffler, F. Gautier, *Colloquium digest of 14th International Colloquium on Magnetic films and surfaces*, August 1994, Düsseldorf, Germany, p. 199-200.
7. M.E. Gouvea, G.M. Wysin, A.R. Bishop et al, *Phys. Rev. B* **39**, 11840 (1989).
8. О.К. Дудко, А.С. Ковалев, *ФНТ* **24** (1998) (в печати).
9. M.D. Greenberg, *Application of Green's Functions in Science and Engineering*, Prentice-Hall, inc. Englewood Cliffs, New Jersey (1971).

Magnetization distribution around the step on the ferro/antiferromagnetic boundary

O.K. Dudko, A.S. Kovalev

Inhomogeneous magnetization distribution of the magnetic disclination type around the step on the ferro/antiferromagnetic boundary is investigated.

Внутренние моды доменных границ в ферромагнетиках со слабым обменным взаимодействием

М.В. Гвоздикова¹, А.С. Ковалёв², Ю.С. Кившарь³

¹Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

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

Украина, 310164, Харьков, просп. Ленина, 47

³Optical Sciences Center, Australian National University

Исследована спиновая динамика доменной границы в бесконечной ферромагнитной цепочке с легкоосной анизотропией. Найдена зависимость частоты внутренней моды доменной границы от величины обменного взаимодействия как для коллинеарной, так и для скошенной формы доменной стенки.

Досліджено спінову динаміку доменної границі у безмежному феромагнітному ланцюжку з легкою осною анізотропією. Знайдено залежність частоти внутрішньої моди доменної границі від величини обмінної анізотропії як для колінеарної, так і для скошеної форми доменної стінки.

Нелинейные возбуждения магнитоупорядоченных сред (доменные границы (ДГ), магнитные солитоны) для традиционных магнетиков изучены достаточно хорошо как теоретически, так и экспериментально [1,2]. Но теоретическое исследование этих объектов проводится, как правило, в рамках длинноволнового приближения. В последнее время появился ряд работ [3,4,5], указывающих на то, что в магнетиках со слабым обменным взаимодействием (когда величина обменного интеграла J становится порядка или меньше константы одноионной анизотропии β) происходит качественное изменение структуры и динамики ДГ, и результаты, полученные при длинноволновом описании таких систем становятся непригодными.

Изучение этого вопроса важно в связи с синтезом в последнее время новых магнетиков, свойства которых удовлетворяют условию $J \approx \beta$. Примером могут служить квазиодномерные магнетики $[(\text{CH}_2)_n\text{NH}]\text{NiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})\text{NiCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [6], слоистые антиферромагнетики с отношением J/β порядка 10^{-2} , например $(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$,

$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ [7-11] и большая часть высокотемпературных сверхпроводников и их изоструктурных аналогов. Важно, что в случае упомянутых слоистых антиферромагнетиков возможно изменение номера n органических молекул, интеркалирующих магнитные слои, т.е. экспериментальное исследование зависимости структуры и динамических свойств таких магнетиков от обменного интеграла J .

В работе [3] впервые было показано, что при сравнимых значениях констант обменного взаимодействия и анизотропии происходит «схлопывание» ДГ до межатомных размеров в коллинеарную структуру с параллельной ориентацией спинов. В работе [12] были приведены результаты экспериментов по изучению резонансных свойств слоистых антиферромагнетиков и показано наличие дополнительной полосы поглощения, расположенной в щели магнитного спектра, которую авторы объясняют появлением внутренней моды ДГ. Поскольку при длинноволновом описании магнетика такие моды отсутствуют, их появление связано с дискретностью магнитной среды и переходом ДГ в коллинеарную форму. Действительно, в

статье [4] теоретически было показано наличие внутренней моды ДГ при значении обменного интеграла J , меньших критического, при которых происходит ее схлопывание.

В данной статье показано наличие внутренней моды в неколлинеарной ДГ при обменном взаимодействии, большем критического, и описано изменение этой моды вблизи критического значения J . Изучение этого вопроса важно не только при исследовании магнитоупорядоченных сред, но и вообще в контексте развития «нелинейной физики», где в последнее время интерес перемещается в область существенно дискретных систем.

Рассмотрение динамики намагниченности проводится в рамках классической одномерной модели Гейзенберга для легкоосного ферромагнетика (ФМ), т.е. в рамках дискретного уравнения Ландау-Лифшица без затухания. Выражение для полной энергии спиновой цепочки имеет вид:

$$E = \sum_n \left\{ \frac{J}{a^2} \vec{S}_n \vec{S}_{n+1} - \frac{\beta}{2} (\vec{S}_n \vec{e}_z)^2 \right\}, \quad (1)$$

где $\vec{S}_n$ — узельный спин ($|\vec{S}_n|^2 = 1$), J — константа обменного взаимодействия ($J < 0$ для ФМ), β — константа одноионной анизотропии ($\beta > 0$ для легкоосного ФМ с легкой осью, направленной вдоль оси e_z). При этом уравнение Ландау-Лифшица может быть записано в следующей форме [2]:

$$\frac{1}{\omega_0} \frac{d\vec{S}_n}{dt} + \left(\frac{l_0}{a} \right)^2 [\vec{S}_n, (\vec{S}_{n+1} + \vec{S}_{n-1})] + [\vec{S}_n \vec{e}_z] (\vec{S}_n \vec{e}_z) = 0 \quad (2)$$

где $\omega_0 = 2\beta\mu_0 S_0 / \hbar$ — частота однородного ФМ-резонанса (μ_0 — магнетон Бора и S_0 — номинальная намагниченность) и $l_0 = \sqrt{J/\beta}$ — характерный масштаб пространственной неоднородности намагниченности в ДГ («магнитная длина»). Удобно перейти к комплексной величине $\Psi_n = S_n^x + iS_n^y$ и проекции спина на ось z : $S_n^z \equiv m_n$. Тогда (если измерять время в единицах $1/\omega_0$ и ввести параметр $\lambda = (l_0/a)^2$) уравнение (2) переписывается в виде:

$$i \frac{d\Psi}{dt} + \lambda (\Psi_n m_{n+1} - \Psi_{n+1} m_n + \Psi_n m_{n-1} - \Psi_{n-1} m_n) + \Psi_n m_n = 0 \quad (3)$$

Как показано в [3,4], это уравнение допускает статическое решение для коллинеарной ДГ с

$$m_n = 1 \quad (n \leq 0), \quad m_n = -1 \quad (n > 0), \quad (4)$$

при значениях параметра λ , меньше критического значения $\lambda_* = 3/4$.

Подставляя в уравнение (3) решение (4) и функцию Ψ_n в виде $\Psi_n = \Psi_n \exp(i\Omega t)$ легко найти [4] внутреннюю моду ДГ при $\lambda < \lambda_*$:

$$\Omega^2 = \frac{1}{6} \left[6 - 4\lambda - \lambda^2 - \lambda \sqrt{4 + 8\lambda + \lambda^2} \right]. \quad (5)$$

Эта зависимость $\Omega = \Omega(\lambda)$ приведена на рис.1 в виде кривой 1.

При $\lambda \ll \lambda_*$ имеем $\Omega \approx 1 - \lambda/2$, и вблизи критической точки $\Omega \approx 8/\sqrt{39}(\sqrt{\lambda_* - \lambda})$.

Рассмотрим возможность существования внутренней моды ДГ при значениях обменного взаимодействия больших критического ($\lambda > \lambda_*$). В этой области параметра λ коллинеарная структура, соответствующая решению (4), становится неустойчивой, и распределение спинов в доменной стенке становится неколлинеарным: $m_n \neq \pm 1$. Это распределение можно найти вблизи критического значения $\lambda = \lambda_*$, воспользовавшись малостью параметра $(\lambda - \lambda_*)$. Для неколлинеарной структуры уравнение (3) удобно переписать в компонентах S_n^i :

$$\frac{dS_n^x}{dt} + \lambda [S_n^y m_{n+1} - m_n S_{n+1}^y + S_n^y m_{n-1} - m_n S_{n-1}^y] + S_n^y m_n = 0, \quad (6)$$

$$\frac{dS_n^y}{dt} + \lambda [S_{n+1}^x m_n - m_{n+1} S_n^x + S_{n-1}^x m_n - m_{n-1} S_n^x] + S_n^x m_n = 0, \quad (7)$$

где $m_n = \sqrt{1 - (S_n^x)^2 - (S_n^y)^2}$.

Найдем статическую конфигурацию скошенной ДГ, положив для определенности $S_n^y = 0$. Из соображений симметрии следует, что $m_n = -m_{1-n}$, $S_n^x = S_{1-n}^x$ ($n > 0$). В основном (линейном) приближении система (6,7) сводится к уравнениям

$$(1 - \lambda)S_1^x - \lambda S_2^x = 0, \quad n = 1, \quad (8)$$

$$(2\lambda + 1)S_n^x - \lambda(S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) = 0, \quad n > 1,$$

решение которых имеет простой вид:

$$S_n^x = \frac{A}{3^{n-1}}, \quad \lambda = \frac{3}{4}, \quad n \geq 1, \quad (9)$$

где константа A находится из следующего приближения теории возмущений. Введем малый параметр разложения

$$\varepsilon = \lambda - \lambda_*, \quad (10)$$

и представим приближенное решение в виде:

$$S_n^x = \frac{A}{3^{n-1}} + Z_n, \quad (11)$$

где $A \approx \varepsilon$ и $Z_n \approx \varepsilon^{3/2} \ll A$. Оставляя в статических уравнениях (6,7) слагаемые порядка $\varepsilon^{3/2}$, получаем систему разностных уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{4}{3}\varepsilon A + \frac{1}{4}Z_1 - \frac{3}{4}Z_2 + \frac{1}{3}A^3 &= 0, \quad n=1, \\ -\frac{4}{9}\varepsilon A + \frac{5}{2}Z_2 - \frac{3}{4}(Z_1 + Z_3) - \frac{8}{81}A^3 &= 0, \quad n=2, \\ \dots\dots\dots(12) \\ -\frac{4}{3^n}\varepsilon A + \frac{5}{2}Z_n - \frac{3}{4}(Z_{n-1} + Z_{n+1}) - \frac{8}{3^{2n-2}}A^3 &= 0. \end{aligned}$$

Легко убедиться, что решение этой системы можно выбрать в виде $Z_1 = Z_2 = 0, Z_n (n \geq 3) \neq 0$.

Такому выбору соответствует значение

$$A = 2\sqrt{\varepsilon}. \quad (13)$$

Первые члены последовательности Z_n и асимптотика при больших значениях n имеют вид:

$$\begin{aligned} Z_1 = Z_2 = 0, \quad Z_3 &= -\frac{32}{3^5}\varepsilon^{3/2} \approx -0.126\varepsilon^{3/2}, \\ Z_4 &= -\frac{1432}{3^7}\varepsilon^{3/2} \approx -0.644\varepsilon^{3/2}, \dots, \\ Z_n &= \frac{2n}{3^n}\varepsilon^{3/2}, \quad n \gg 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, в основном приближении по малому параметру ε решение для статической конфигурации ДГ имеет вид:

$$S_n^{y(0)} = 0, S_n^{x(0)} = S_{1-n}^{x(0)} = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{3^{n-1}}, \quad n \geq 1. \quad (15)$$

Несложно проверить, что это решение удовлетворяет системе статических уравнений, в которых

и

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)w_1 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{14}{3}\varepsilon\right)w_0 - \frac{3}{4}\left(1 + \frac{2}{3}\varepsilon\right)w_2 + \Omega v_1 &= 0, \\ \left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)w_0 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{14}{3}\varepsilon\right)w_1 - \frac{3}{4}\left(1 + \frac{2}{3}\varepsilon\right)w_{-1} - \Omega v_{-1} &= 0, \\ \left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_1 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_0 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_2 + \Omega w_1 &= 0, \\ \left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_0 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_1 - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{2}{3}\varepsilon\right)v_{-1} - \Omega w_0 &= 0, \end{aligned} \quad (21)$$

где знаки $\pm$ в уравнениях (19,20) соответствуют номерам $n > 1$ и $n < 0$ соответственно, а уравнения (21) описывают динамику спинов с номерами $n = 1$ и $n = 0$, соседствующих с центром ДГ. Внутренней моде ДГ, локализованной вблизи ее центра, соответствует следующее решение уравнений (19-21):

$$\begin{aligned} w_n &= A \exp(-\xi_1(n-1)) + B \exp(-\xi_2(n-1)), \quad n \geq 1, \\ v_n &= A \exp(-\xi_1(n-1)) - B \exp(-\xi_2(n-1)), \quad n \geq 1, \\ w_n &= C \exp(\xi_1 n) + D \exp(\xi_2 n), \quad n \leq 0, \\ v_n &= -C \exp(\xi_1 n) + D \exp(\xi_2 n), \quad n \leq 0, \end{aligned} \quad (22)$$

где

нелинейные слагаемые (кубические по $S_1^x, S_0^x, S_2^x, S_{-1}^x$) учитываются лишь в двух уравнениях для спинов вблизи центра ДГ, а все остальные уравнения линеаризуются по спиновым отклонениям S_n^x :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{4} - \varepsilon\right)S_1^x - \left(\frac{3}{4} + \varepsilon\right)S_2^x + \frac{1}{4}(S_1^x)^3 + \\ + \frac{3}{8}(S_1^x)^2 S_2^x - \frac{3}{8}S_1^x (S_2^x)^2 &= 0, \quad n=1, \\ \frac{5}{2}S_n^x - \frac{3}{4}(S_{n+1}^x + S_{n-1}^x) &= 0, \quad n > 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Решая динамическую задачу с той же степенью точности, оставляем нелинейные слагаемые в динамических уравнениях (6,7) лишь с номерами $n = 0, 1$, линеаризуя их затем по малым добавкам к статическому решению (15):

$$S_n^x = S_n^{x(0)} + \sqrt{2}W_n(t), S_n^y = \sqrt{2}V_n(t), \quad (17)$$

где $W_n, V_n \ll S_n^{x(0)}$.

Подставляя в полученную систему уравнений решение в виде

$$V_n = v_n \cos \Omega t, W_n = w_n \sin \Omega t, \quad (18)$$

получаем окончательную систему линейных разностных уравнений для величин v_n, w_n :

$$\frac{5}{2}w_n - \frac{3}{4}(w_{n+1} + w_{n-1}) \pm \Omega v_n = 0, \quad (19)$$

$$\frac{5}{2}v_n - \frac{3}{4}(v_{n+1} + v_{n-1}) \pm \Omega w_n = 0, \quad (20)$$

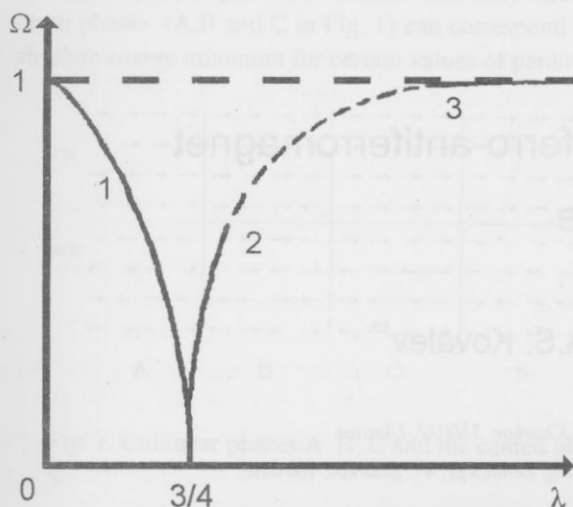


Рис.1 Зависимость частоты Ω внутренней моды доменной границы от параметра дискретности $\lambda = J / (\beta a)^2$ для бесконечной ферромагнитной цепочки для коллинеарной (1) и скошенной (2) формы ДГ.

$$\exp(-\xi_{1,2}) = \frac{1}{3} \left[5 \pm 2\Omega - 4\sqrt{1 \pm \frac{5\Omega}{4} + \frac{\Omega^2}{4}} \right]. \quad (23)$$

Подставляя решения (22,23) в систему уравнений (21) находим окончательное выражение для зависимости частоты внутренней моды от параметра дискретности спиновой цепочки λ . В основном приближении по малому параметру ϵ эта зависимость имеет вид:

$$\Omega \approx \frac{32}{3\sqrt{39}} \sqrt{\lambda - \lambda_*}. \quad (24)$$

Она приведена на рис.1 в виде участка 2 зависимости $\Omega = \Omega(\lambda)$. Здесь же изображена (см. участок 3) асимптотика частотной зависимости внутренней моды для больших значений параметра λ , найденная численно в работе [13].

Таким образом, нами показано, что в легкоосном ферромагнетике ДГ обладает внутренней модой во всем интервале значений параметра дискретности $\lambda = J / \beta a^2$, и частотная зависимость этой моды претерпевает резкое изменение вблизи критического

значения параметра λ , соответствующее переходу ДГ из коллинеарной формы в скошенную.

1. А. Хуберт, *Теория доменных стенок в магнитоупорядоченных средах*, Мир, Москва (1976).
2. А.М. Косевич, Б.А. Иванов, А.С. Ковалев, *Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны*, Наукова думка, Киев (1988).
3. J.J. Van den Broek, H. Zijlstra, *IEEE Trans. Magn.* **V.Mag.** 7, 2, 226 (1971).
4. А.Н. Гончарук, А.А. Степанов, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **31**, 132 (1989).
5. B. Rumpf, *Phys. Lett.* **A221**, 197 (1996).
6. А.Г. Андерс, В.Г. Борисенко, С.В. Волоцкий, *ФНТ* **15**, 39 (1989).
7. М.И. Кобец, А.А. Степанов, А.И. Звягин, *ФНТ* **7**, 1473 (1981).
8. А.И. Звягин, М.И. Кобец, В.Н. Криворучко, А.А. Степанов, Д.А. Яблонский, *ЖЭТФ* **89**, 2298 (1985).
9. А.И. Звягин, В.Н. Криворучко, В.А. Пашенко, А.А. Степанов, Д.А. Яблонский, *ЖЭТФ* **92**, 311 (1987).
10. А.А. Степанов, В.А. Пашенко, М.И. Кобец, *ФНТ* **14**, 550 (1988).
11. А.А. Степанов, В.А. Пашенко, М.И. Кобец, *ФНТ* **14**, 1114 (1988).
12. А.А. Степанов, Д.А. Яблонский, *ФНТ* **15**, 215 (1989).
13. М.М. Bogdan, А.М. Kosevich, V.P. Voronov in «*Solitons and Applications*», World Scientific, Singapore, 231, (1990).

The domain wall intrinsic modes in ferromagnet with a weak exchange interaction.

M.V. Gvozdkova, A.S. Kovalev, Yu.S. Kivshar

The spin dynamics of a domain wall in an infinite ferromagnet chain with an easy-axis anisotropy is investigated. The frequency dependence of the intrinsic mode associated with the domain wall is found as a function of exchange interaction in collinear and canted domain walls.

Spin wave localization near ferro-antiferromagnet interface

A.G. Grechnev* and A.S. Kovalev**

*Kharkov State University, Svobody. Sq. 4, Kharkov, 310077, Ukraine.

**Institute of Low Temperature Physics and Engineering, Lenin's pr. 47, Kharkov, Ukraine.

A ferro-antiferromagnet interface was studied in the framework of the classical Heisenberg model. Several collinear and canted static structures of the system were found to exist and phase diagram is presented. Surface spin wave dispersion law has been calculated numerically.

Поверхню поділу феро- та антиферомагнетику було розглянуто у межах класичної моделі Гайзенбергу. Знайдено декілька колінеарних та неколінеарних структур, приведена фазова діаграма системи. Чисельно знайдено закон дисперсії поверхневих спінових хвиль.

Introduction

Recent progress in magnetic recording techniques and magneto-optical devices, based on the use of layered magnetic materials, encourages intensive theoretical studies of sucl. layered media and magnetic interfaces.

The multilayers of alternated ferro- and antiferromagnets are the most interesting and very promising objects in this area of technology. As it is often done in magnetic structure researches, we restrict ourselves to the classical Heisenberg model, without magnetic dipole-dipole interaction taken into account.

We have considered a plane interface between simple cubic ferromagnetic (F or FM) and antiferromagnetic (A or AFM) halfspaces, both having an easy-axis anisotropy, in contrary to [1], where thin-layer sandwiches were studied.

In this approach, each of the magnets can be characterized by three parameters: the exchange constant J , the anisotropy constant B , and the spin value S .

Therefore, the hamiltonian is :

$$H = H_F + H_A + H_{FA}, \quad (1)$$

$$H_F = -\sum_{m,\delta} \frac{J_f}{2} (\mathbf{S}_m, \mathbf{S}_{m+\delta}) + \sum_m \frac{B_f}{2} (\mathbf{S}_m, \mathbf{e}_z)^2,$$

$$H_A = -\sum_{l,\delta} \frac{J_a}{2} (\mathbf{S}_l, \mathbf{S}_{l+\delta}) + \sum_l \frac{B_a}{2} (\mathbf{S}_l, \mathbf{e}_z)^2,$$

$$H_{FA} = -\sum_k J_{fa} (\mathbf{S}_{fk}, \mathbf{S}_{ak}),$$

where m denotes FM cites, $l \rightarrow$ AFM cites, $k \rightarrow$ interface cites, δ — nearest neighbors, $J_{fa} \rightarrow$ exchange between magnets.

The static equilibrium condition for each spin $\mathbf{S}_i$ is

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}_i} = 0. \quad (2)$$

All stable solutions of Eq. (2) appear to be stable static configurations of the interface. The dynamics of a spin $\mathbf{S}_i$ is described by the discrete Landau-Lifshitz equation:

$$\frac{d\mathbf{M}_i}{dt} = \frac{2\mu_0}{\hbar} \left[\mathbf{M}_i, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{M}_i} \right], \quad (3)$$

where

$$\mathbf{M}_i = -2m_0 \mathbf{S}_i. \quad (4)$$

The surface spin waves are the periodical in time and space solutions of Eq. (3), localized near the interface.

Static magnetic structures of FM-AFM interface

Collinear phases

According to Eq. (2), the simplest static structures are collinear ones with $\mathbf{M}_i$ parallel to the easy axis (Fig. 1 A, B, C). However, not all of them appear to be stable.

A simple analysis demonstrates, that only three collinear phases (A, B and C in Fig. 1) can correspond to the absolute energy minimum for certain values of parameters.

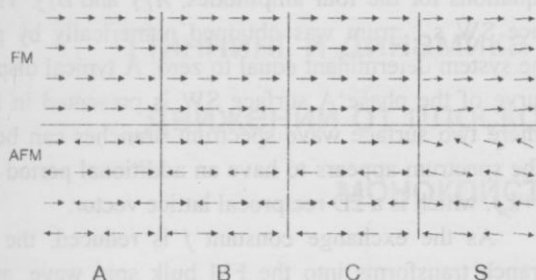


Fig. 1. Collinear phases A, B, C and the canted phase S

The energies of the collinear phases per unit cell of the interface are given by:

$$E_B = 2(5J_f S_f^2 - J_{fa} S_a S_f) = 2E_0(5\rho - j), \quad (5)$$

$$E_C = 2(5J_a S_a^2 - J_{fa} S_a S_f) = 2E_0(5\rho - j),$$

if we put the energy of phase A to zero. Here

$$\rho = \frac{\sqrt{J_a S_a^2}}{\sqrt{J_f S_f^2}}, \quad j = \frac{J}{\sqrt{J_f J_a}}, \quad (6)$$

$$\bar{E}_0 = \sqrt{J_f J_a} S_f S_a, \quad \beta_{f,a} = B_{f,z} / J_{f,a}. \quad (7)$$

The energies of some pair of phases (A and B, for example) are equal in following cases:

$$j = 5\rho, \quad j = 5/\rho, \quad \rho = 1. \quad (8)$$

Therefore, the phase diagram of the system (Fig. 2a) for the fixed dimensionless anisotropy constants β_{fa} on the plane $(\ln \rho, \ln j)$ is divided into three sectors (A, B, C), and each of the collinear phases is energetically preferred to other collinear ones in its own sector.

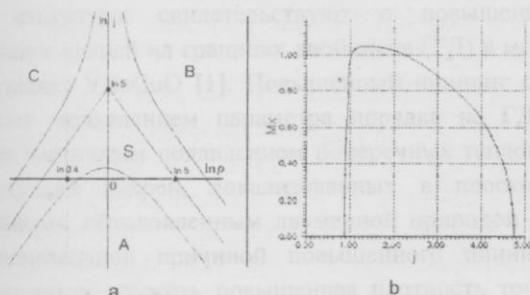


Fig. 2. Phase diagram (a) and canted phase magnetization (b)

The canted phase and ground state bifurcations

In some region of the $(\ln \rho, \ln j)$ plane the lowest energy spin configuration is a non-collinear one. Such a «canted» phase (Fig. 1S) splits out from the collinear

phases by the standard bifurcation scenario. A ground state bifurcation happens, when the self frequency of the system becomes zero.

In other words, the relation between ρ and j , corresponding to the bifurcation lines in Fig. 2a, can be obtained from the condition for nonzero solutions of the static equations, linearized near the collinear phase. Small deviations of the vector $\mathbf{M}_i$ from the easy axis can be described by complex values $\psi = \pm (M_x + i M_y)$ (called φ in AFM), where the sign «+» is chosen when the spin points up, and «-» — down.

For the bulk static equations we obtain the solutions:

$$\psi = A_1 \exp(-\alpha \chi_{f1} z) + (-1)^{x+y} A_2 \exp(-\alpha \chi_{f2} z), \quad (9)$$

$$\varphi = B_1 \exp(-\alpha \chi_{a1} z) + (-1)^{x+y} B_2 \exp(-\alpha \chi_{a2} z),$$

where $\chi_{a,f,1,2}$ are definite functions of $\beta_{f,a}$, and z is the discrete distance from the interface. Solutions (9) can be considered as a superposition of two modes with different symmetry. This situation takes place because the two kinds of spin columns on Fig. 1. are non-equivalent. The static equations for the near-interface cites provides linear homogenous system of four equations for the amplitudes $A_{1,2}, B_{1,2}$. System determinant equals zero at the bifurcation point.

For the bifurcation of collinear phase A into the canted phase S the bifurcation curve can be obtained in explicit form:

$$j_{AS}^2 = \frac{F_{f1} F_{f2} F_{a1} F_{a2}}{(F_{a1} \rho + F_{f1} / \rho)(F_{a2} \rho + F_{f2} / \rho)} = \Phi(\rho),$$

$$F_{a,f,1,2} = F(u_{a,f,1,2}),$$

$$F(u) = u^2 / 2 + \sqrt{u^2 + u^2 / 4}, \quad (10)$$

$$u_{a,f,1}^2 = \beta_{a,f}, \quad u_{a,f,2}^2 = 8 + \beta_{a,f}.$$

Formulae for phase B (or C) $\rightarrow$ phase S transformations cannot be obtained in explicit form. Moreover, phase B (C) does not exist for $\beta_f < 0.011$ ($\beta_a < 0.011$).

Numerical simulation of the canted phase

In all regions for j in phase S a canted solution of nonlinear equation (2) can be found by a numerical simulation (relaxation method). A typical curve of that solution is presented in Fig. 2b. It shows the dependence of x -magnetization (per interface unit cell) on j for fixed values $\rho = 0.4, \beta_f = 0.2, \beta_a = 0.3$. One can see the bifurcation of phase A ($M_x = 0$ for collinear phases) into the canted phase, and then — into C.

Spin wave localization near the interface

It is well known [2], that spin waves (SW) do not localize near a free ferromagnet surface, or near the FM-FM interface. For an existence of such surface waves we must

take into account long range forces or a surface pinning. However, surface SW exist near the free AFM surface [3].

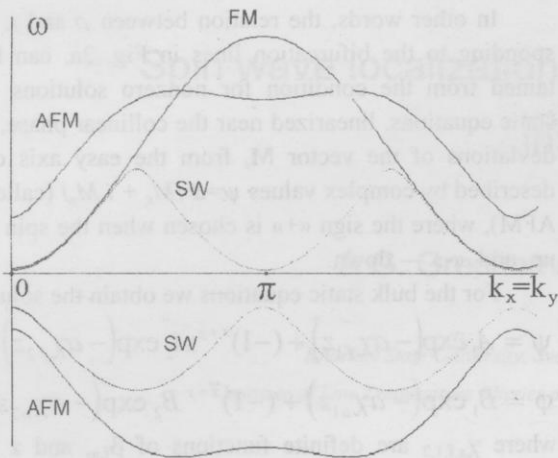


Fig. 3 Spin wave dispersion law in [110] direction

In our system the period of magnetic structure equals a for FM, and $2a$ for the AFM. When we study a surface SW with wave vectors (k_x, k_y) from the two-dimensional Brillouin zone, we must take the different amplitudes for columns with odd and even $x+y$. For the bulk equations such a wave is a superposition of two localized modes with different decay parameters χ :

$$\psi = e^{i(\omega t - ak_x x - ak_y y)} \left[A_1 e^{-\alpha \chi_{f1} z} + (-1)^{x+y} A_2 e^{-\alpha \chi_{f2} z} \right], \quad (11)$$

$$\varphi = e^{i(\omega t - ak_x x - ak_y y)} \left[B_1 e^{-\alpha \chi_{a1} z} + (-1)^{x+y} B_2 e^{-\alpha \chi_{a2} z} \right].$$

One of the components is an in-phase one, while other is an antiphase one. For the bulk dynamics of each magnet these modes can be considered as independent waves with wave vectors (k_x, k_y) and $(\pi + k_x, \pi + k_y)$, respectively, but they are bound due to the boundary conditions

on the interface. Solutions (9) are the particular case of such superposition.

Thus, for the surface spins we have a system of four equations for the four amplitudes, $A_{1,2}$ and $B_{1,2}$. The surface SW spectrum was obtained numerically by putting the system determinant equal to zero. A typical dispersion curve of the phase A surface SW is presented in Fig. 3, where two surface wave spectrum branches can be seen. The spectrum appears to have an additional period $(\pi + k_x, \pi + k_y)$, which is a 2D reciprocal lattice vector.

As the exchange constant j is reduced, the upper branch transforms into the FM bulk spin wave, and the lower one—into the AFM surface spin wave, which, in turn, consists of two components. Therefore, the classical model of FM-AFM interface does provide the variety of static phases, as well as the interface spin waves.

1. L.L. Hinchey and D.L. Mills, *Phys. Rev.* **B34**, n. 3, 1689 (1986).
2. T.G. Petrova and E.S. Syркин, *Fizika Nizkikh Temperatur* **17**, 411 (1991).
3. T. Wolfram and R.E. De Wames, *Phys. Rev.* **185**, n. 2, 763 (1969).

Локализация спиновых волн вблизи поверхности раздела ферро- и антиферромагнетика.

А.Г. Гречнев, А.С. Ковалёв

Поверхность раздела ферро- и антиферромагнетика была рассмотрена в рамках классической модели Гайзенберга. Обнаружен ряд ряда коллинеарных и неколлинеарных статических структур, представлена фазовая диаграмма системы. Численно найден закон дисперсии поверхностных спиновых волн.

Пиннинг и динамика вихревой решётки при её движении от плоскостей границ двойников в монокристаллах YBaCuO

А.В. Бондаренко

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Измерены вольт-амперные характеристики монокристаллического мостика с однонаправленной системой границ двойников. Условия эксперимента были таковы, что линии вихрей лежали в плоскости границ двойников (ГД), а сила Лоренца была ориентирована перпендикулярно плоскости ГД. Показано, что температурные зависимости критического тока и потенциала пиннинга, а также токовая зависимость потенциала пиннинга хорошо согласуются с теоретическими моделями пиннинга на границах двойников.

Виміряні вольт-амперні характеристики монокристалічного містка з односпрямованою системою меж двійників. Умови експерименту були такі, що лінії вихорів лежали в площинах меж двійників (МД), а сила Лоренца була орієнтована перпендикулярно площині МД. Показано, що температурні залежності критичного струму і потенціалу пінінгу, а також струмова залежність потенціалу пінінгу добре узгоджуються з теоретичними моделями пінінгу на межах двійників.

УДК 538.22

Многочисленные исследования пиннинга абрикосовских вихрей магнитным и резистивным методами, а также эксперименты по декорированию вихревой структуры свидетельствуют о повышенном пиннинге вихрей на границах двойников (ГД) в монокристаллах YBaCuO [1]. Повышенный пиннинг обусловлен подавлением параметра порядка на ГД, а также частичным подавлением поперечных тепловых флуктуаций вихрей, локализованных в плоскости двойников, обусловленным двумерной природой ГД. Дополнительной причиной повышенного пиннинга может также служить повышенная плотность точечных дефектов на ГД. Исследование динамики магнитного потока при движении вихрей вдоль плоскостей ГД проведено резистивным методом в достаточно широком интервале температур и магнитных полей [2,3]. Исследование же динамики вихрей при их движении от плоскости ГД проведено только в окрестности температуры плавления T_M вихревой решетки при малых плотностях транспортного тока J [2]. Целью настоящей работы является исследование пин-

нинга и крипа вихревой решетки вдали от T_M и в широком диапазоне значений J , $100 \text{ A/cm}^2 < J < 3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, при движении вихрей от плоскости ГД.

Измерения проводили на мостике, вырезанном из монокристалла YBaCuO лазерным методом. Границы двойников в измеряемой части мостика были ориентированы в одном направлении. Вектор транспортного тока $\mathbf{J}$ лежал в ab -плоскости и был ориентирован параллельно плоскостям ГД. Вектор магнитного поля $\mathbf{H}$ был ориентирован параллелен оси c кристалла с точностью 0.2° . При такой геометрии эксперимента вихревые нити параллельны, а сила Лоренца, действующая на вихревые нити, перпендикулярна плоскости ГД.

На рис.1 показаны переходы в сверхпроводящее состояние, измеренные в нулевом магнитном поле и в поле 15 кЭ . Видно, что критическая температура T_c образца равна 91.5 К при ширине перехода $\Delta T_c = 0.3 \text{ К}$. Удельное электросопротивление ρ при температуре большей T_c составляет около

50 мкОм·см. Перечисленные значения параметров образца свидетельствуют о хорошем качестве монокристалла.

Как видно из рис.1, переходы в сверхпроводящее состояние в магнитном поле 15 кЭ существенно уширяются. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что они линейны при температурах

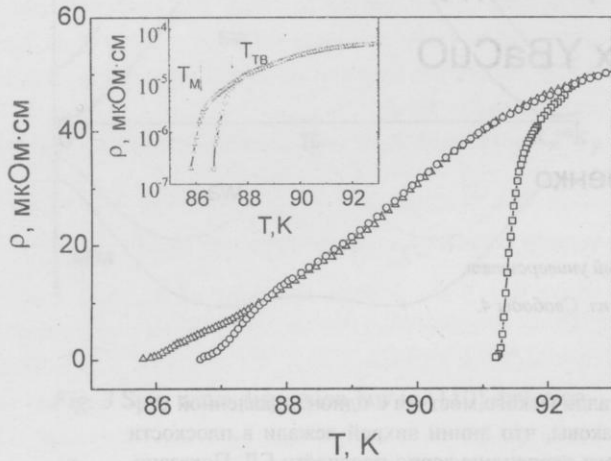


Рис.1. Переходы в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле ($\square$) и в магнитном поле 15 кЭ при $\mathbf{H}||\mathbf{c}$ ($\circ$) и $\angle \mathbf{H}, \mathbf{c} = 12^\circ$ (Δ).

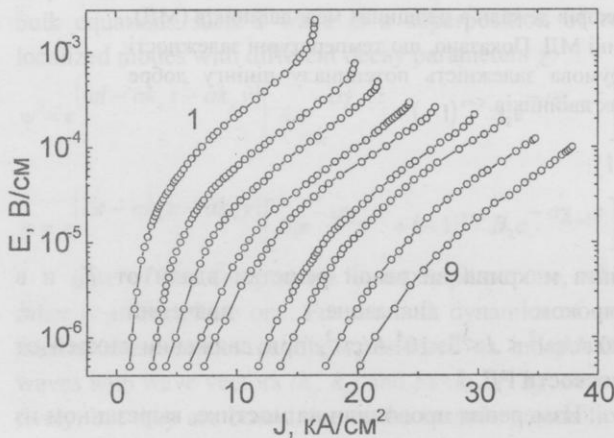


Рис.2. Вольт-амперные характеристики, измеренные при температурах T , К: 1 - 86,7; 2 - 86,3; 3 - 85,7; 4 - 85,5; 5 - 85,1; 6 - 84,4; 7 - 83,9; 8 - 82,5; 9 - 81,7.

выше $T_{TB} \approx 87.7$ К, а дифференциальное электросопротивление $\rho_d = dE/dJ$ согласуется с сопротивлением вязкому течению потока в рамках модели Бардина-Стефена, которое дается выражением

$$\rho_{BS} = \rho_N \frac{B}{B_{c2}} \quad (1)$$

Здесь E — напряженность электрического поля, B — индукция магнитного поля, $B_{c2} = (dB_{c2}/dT)(T - T_c)$ — индукция второго критического поля и ρ_N — сопротив-

ление в нормальном состоянии. Определяя ρ_N экстраполяцией линейного по температуре участка зависимости $\rho(T)$, наилучшее соответствие с экспериментальными данными было получено для $dB_{c2}/dT = -1,8$ Тл/К. Полученное значение dB_{c2}/dT хорошо согласуется с литературными данными для ориентации вектора поля $\mathbf{H}||\mathbf{c}$. Из рис.1 видно, что при температуре меньшей $T_{TB} \approx 87.6$ К на зависимости $\rho(T)$ наблюдается загиб вниз и, как видно из рис.2, при $T < T_{TB}$ ВАХ существенно нелинейные. Такое поведение свидетельствует о запиннированном состоянии вихревой системы. Температуру T_{TB} связывают с началом пиннинга на двойниках. Температура плавления вихревой решетки $T_M \approx 86,7$ К проявляется в виде излома на зависимости $\rho(T)$ при измерениях в наклонном относительно плоскости ГД магнитном поле [2], как это показано на вставке к рис.1.

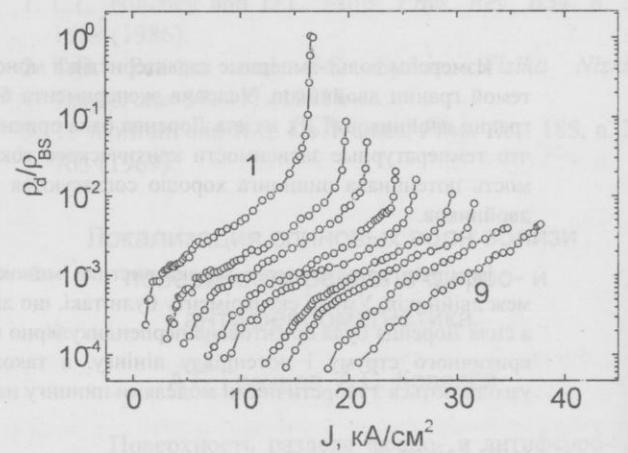


Рис.3. Токвые зависимости дифференциального электросопротивления, нормированные на сопротивление вязкому течению потока в модели Бардина-Стефена. Нумерация кривых соответствует данным, представленным на рис.2. Стрелки показаны значения J , соответствующие величине J_c .

На рис.3 показаны токовые зависимости дифференциального электросопротивления $\rho_d \equiv dE/dJ$, нормированного на ρ_{BS} . Видно, что значения ρ_d/ρ_{BS} меньше единицы во всех исследованных интервалах токов, за исключением зависимости, полученной для температуры $T = 87,4$ К. При этой температуре величина отношения ρ_d/ρ_{BS} резко возрастает от значения 10^{-1} до 1 вблизи $J = 16,3$ кА/см². Это может свидетельствовать о том, что плотность тока $J = 16,3$ кА/см² соответствует критическому значению J_c . При более низких температурах, $T < 87$ К, проводить измерения при значениях J , для которых величина отношения ρ_d/ρ_{BS} достигает значения равное единице, не представлялось возможным из-за омического перегрева мостиков. Однако, наблюдаемое при относительно больших значениях J резкое увеличение отношения

ρ_d/ρ_{BS} по-видимому свидетельствует о том, что измерения проводятся вблизи J_c . Поэтому величину критического тока можно оценить полагая, что величина транспортного тока, при которой наблюдается резкое увеличение отношения ρ_d/ρ_{BS} , соответствует критическому значению. Зависимости J_c , полученные при использовании такого критерия, представлены на рис.4 полными квадратами.

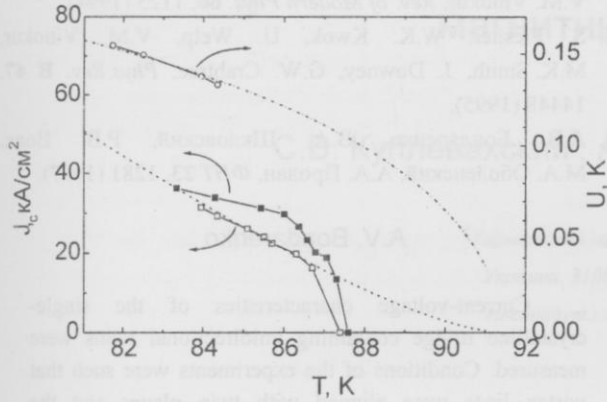


Рис.4. Температурные зависимости критического тока (□) и потенциала пиннинга (○). Для сравнения приведена температурная зависимость критического тока при движении вихрей вдоль плоскостей двойников (■) [4]. Пунктиром показана интерполяция экспериментальных данных уравнением (2), а штрих-пунктиром - уравнением(4).

На рис.5 показаны ВАХ в координатах $\lg E - J^{-1}$. Видно, что при температурах $T < 85.5$ К зависимости $E(J)$ линейны в таких координатах, а при $T > 85.5$ К зависимости $E(J)$ имеют положительную кривизну. Это значит, что $E \sim \exp(-AJ^\mu)$ при $T < 85.5$ К, где A — постоянная и $\mu = -1$, а при $T > 85.5$ К показатель степени $\mu > -1$.

Как видно из рис.4, критический ток при движении вихрей от плоскости ГД в 7÷10 больше, чем при их движении вдоль двойников. Среднее расстояние между ГД в измеряемой части мостика составляло 0,4 мкм, а межвихревое расстояние $a_0 \cong (\Phi_0/B)^{1/2}$ в магнитном поле 15 кЭ примерно равно 400 Å. Таким образом, в рассматриваемых условиях эксперимента только одна десятая часть вихрей локализована на ГД, и пиннинг этих вихрей на двойниках приводит к увеличению критического тока в 7÷10 раз. Предполагая аддитивность вклада в общую силу пиннинга вихрей, локализованных на ГД и вне плоскостей ГД, можно сделать вывод, что сила пиннинга первых в 70÷100 раз больше силы пиннинга последних.

Величина критического тока изолированных вихрей, локализованных на ГД, при их движении от плоскости двойников оценивается равной [1]

$$J_c^{TP} = \frac{\epsilon_{TP}}{\epsilon_0} \gamma J_0, \quad (2)$$

где $\epsilon_0 = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2$, $J_0 = \frac{4c\epsilon_0}{3\sqrt{3}\xi\Phi_0}$ — критический ток

распаривания, ϵ_{TP} — линейная энергия вихря, локализованного на ГД, и $\gamma \cong 1$. Здесь $\lambda = \lambda_0[1-(T/T_c)^4]^{-1/2}$ — глубина проникновения магнитного поля, $\xi = \xi_0[1-(T/T_c)^2]^{-1/2}$ — длина когерентности, Φ_0 — квант магнитного потока, и c — скорость света. Поскольку в рассматриваемых условиях эксперимента только десятая часть вихрей локализована в плоскости ГД, то в соотношении (2) нужно положить $\gamma \cong 1/10$. Полагая $\lambda_0 = 10^3$ Å и $\xi_0 = 15$ Å [1], наилучшее соответствие экспериментальных данных с зависимостью (2) получено для $\delta \equiv \epsilon_{TP}/\epsilon_0 \cong 1/7$.

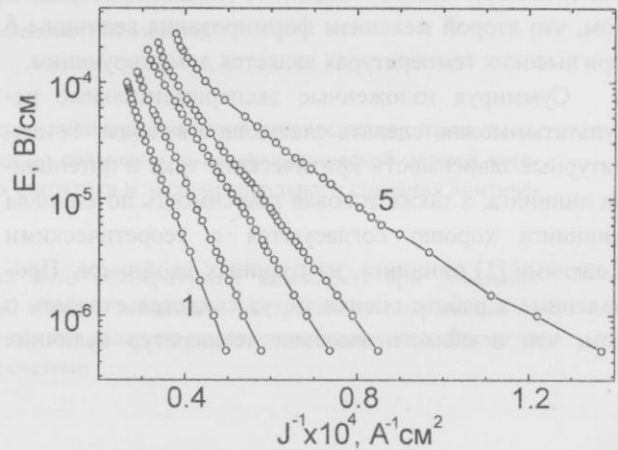


Рис.5. Вольт-амперные характеристики, измеренные при температурах Т, К: 1 - 81,7; 2 - 82,5; 3 - 83,9; 4 - 84,4; 5 - 85,1.

Термоактивируемый крип изолированного вихря при его движении от плоскости ГД определяется выражением [1]

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{UJ_0}{k_B T J}\right), \quad (3)$$

где потенциал пиннинга

$$U \approx \xi \epsilon_{TP} \frac{(6\epsilon_l \epsilon_{TP})^{1/2}}{\epsilon_0}, \quad (4)$$

E_0 — постоянная, k_B — постоянная Больцмана, $\epsilon_l \approx \epsilon^2 \epsilon_0$ — упругость вихревой нити, и $\epsilon \equiv (m/M)^{1/2} \approx 1/6$ — параметр анизотропии. Интерполируя экспериментальные зависимости 1-4, представленные на рис.5, уравнением (3) была получена температурная зависимость потенциала пиннинга, представленная на рис.4 кружочками. Наилучшее соответствие экспериментальных данных с зависимостью (4), представленной на рисунке пунктирной линией, получено для $\delta = 1/8$. Это значение хорошо согласуется с величиной 1/7,

полученной при интерполяции температурной зависимости критического тока соотношением (2).

Значения параметров $\delta = 1/7$ и $\delta = 1/8$, полученные при интерполяции экспериментальных данных зависимостями (2) и (4), соответственно, существенно больше величины $\delta \approx 2 \cdot 10^{-3}$ [1], полученной из эксперимента по декорированию вихревой структуры при низких температурах. Известно [1], что вблизи критической температуры ожидается конкуренция двух механизмов формирования величины параметра δ : (а) уменьшение величины ϵ_{TP} , обусловленное ростом тепловых колебаний вихревых нитей, и (б) увеличение величины ϵ_{TP} , обусловленное более сильным подавлением параметра порядка на границе двойников по сравнению с его понижением в остальном объеме сверхпроводника. Таким образом, полученные экспериментальные данные вероятно свидетельствуют о том, что второй механизм формирования величины δ при высоких температурах является доминирующим.

Суммируя изложенные экспериментальные результаты, можно сделать следующие выводы. Температурные зависимости критического тока и потенциала пиннинга, а также токовая зависимость потенциала пиннинга хорошо согласуются с теоретическими моделями [1] пиннинга на границах двойников. Проведенные в работе оценки могут свидетельствовать о том, что в области высоких температур величина

параметра δ в основном определяется подавлением параметра на границах двойников. При этом, однако, следует иметь в виду, что выражения (2) и (4), использовавшиеся при оценках величины δ , получены для изолированной вихревой нити и не учитывают взаимодействия с окружающими вихрями.

1. G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, *Rev. of Modern Phys.* **66**, 1125 (1994).
2. S. Flesher, W.K. Kwok, U. Welp, V.M. Vinokur, M.K. Smith, J. Downey, G.W. Crabtree, *Phys. Rev.* **B 47**, 14448 (1995).
3. А.В. Бондаренко, В.А. Шкловский, Р.В. Вовк, М.А. Оболенский, А.А. Продан, *ФНТ* **23**, 1281 (1997).

A.V. Bondarenko

Current-voltage characteristics of the single-crystalline bridge containing unidirectional twins were measured. Conditions of the experiments were such that vortex lines were aligned with twin planes and the Lorentz force was perpendicular to twin planes. It is shown that temperature dependences of the critical current and pinning potential, and current dependences of the pinning potential are in agreement with theoretical models of vortex pinning at twin boundaries.

Теория стационарного эффекта Джозефсона в сверхпроводящих сверхрешётках с туннельными магнитными барьерами

С.В. Куплевацкий*, А.В. Надуев*, С.В. Найденов**

*Харьковский государственный университет.

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

** Институт монокристаллов НАН Украины

Получены выражения для сверхтока и его температурной зависимости в сверхрешетке с туннельными магнитными барьерами. В пределе тонких слоев по сравнению с микроскопической длиной когерентности имеет место эффект сильного подавления сверхтока и экспоненциального спада критической температуры.

Отримано вирази для надпровідного струму та його температурної залежності при довільних товщинах надпровідних шарів надгратки. При малих товщинах надгратки у порівнянні з мікроскопічною довжиною когерентності виявлено ефекти сильного подавлення критичного струму та експоненційного зменшення критичної температури системи.

В последние годы экспериментальные и теоретические исследования сверхпроводящих периодических структур с джозефсоновской связью привлекают существенный интерес. Основы последовательной микроскопической теории токовых состояний в этих системах заложены в работах [1,2]. В данной работе, являющейся дальнейшим развитием работ [1,2], построена микроскопическая теория сверхпроводящих периодических структур с туннельными ферромагнитными барьерами в чистом пределе при произволь-

ных температурах и произвольных толщинах сверхпроводящих слоев.

Рассмотрим бесконечную периодическую в x -направлении сверхпроводящую систему в отсутствие примесей и внешнего поля. В поперечном направлении (yz -плоскость) предполагается полная пространственная однородность и малость поперечных размеров по сравнению с характерными длинами проникновения магнитного поля.

Исходим из уравнений движения для мацубаровских сверхпроводящих функций Грина (ФГ)

$$\left\{ i\omega + \left[E_F t^2 + \frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \hat{V}_B(x) \right] \tau_3 \sigma_0 + \frac{i}{2} \Delta(x) \tau_+ \sigma_2 - \frac{i}{2} \Delta^*(x) \tau_- \sigma_2 \right\} \tilde{G}(x, x'; t) = \delta(x - x') \quad (1)$$

с условием самосогласования

$$\Delta(x) = \frac{i}{2} \pi |g(x)| N(0) v_0 T \sum_{\omega} \int_0^1 dt t \operatorname{Tr} [\tau_+ \sigma_2 \tilde{G}_\omega(x, x'; t)]. \quad (2)$$

Уравнение для плотности тока берем в интегральном представлении [3]:

$$j \equiv j(x \in B_0) = \frac{e}{4i} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 (\operatorname{sgn} x_1 - \operatorname{sgn} x_2) \Delta(x_1) K(x_1, x_2) \Delta^*(x_2), \quad (3)$$

$$K(x_1, x_2) = \pi N(0) v_0 T \sum_{\omega} \int_0^1 dt \operatorname{Sp} \left[\hat{G}_{\omega}^n(x_1, x_2; t) \sigma_2 \hat{G}_{-\omega}^l(x_2, x_1; t) \sigma_2 \right]. \quad (4)$$

Здесь и далее использованы стандартные обозначения [1].

Для описания изолирующего слоя примем следующую модель потенциального барьера [4]:

$$\hat{V}_B(x) = (U + J\sigma_3) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na). \quad (5)$$

При температурах вблизи T_{c0} в интегральном ядре (4) произведение двух ФГ сводится к произведению нормальных ФГ [3], которые получаем после ряда преобразований [1]:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{\omega}(x_1, x_2; t) = & -\frac{m}{i\hbar} \exp[-i\hat{\lambda}_1 a n_1 - n_2] \times \\ & \times \left\{ \delta(n_1, n_2) \exp[-i\hat{\lambda} r_1 - r_2] + [1 - \delta(n_1, n_2)] \exp[-i \operatorname{sgn}(n_1 - n_2) \lambda(r_1 - r_2)] + \right. \\ & \left. + \frac{(\sin \hat{\lambda}_2 a - \sin \hat{\lambda}_1 a) \cos[\lambda(r_1 - r_2)] + \frac{m\hat{V}_B}{\lambda} \cos[\lambda(a - r_1 - r_2)]}{\sin \hat{\lambda}_1 a} \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где величины $\hat{\lambda}_1$ и $\hat{\lambda}_2$ определяются из уравнений

$$\cos \hat{\lambda}_1 a = \cos \lambda a + \frac{m\hat{V}_B}{\lambda} \sin \lambda a \quad \sin \hat{\lambda}_2 a = \sin \lambda a - \frac{m\hat{V}_B}{\lambda} \cos \lambda a. \quad (7)$$

Можно проверить, что выражение (6) удовлетворяет всем известным предельным случаям (ср. с [1]).

После преобразований аналогичных проделанным в работе [1] получим ток в виде

$$j(\phi) = \frac{emE_F \Delta_{\infty}^2 T_{c0}}{2\pi} \sum_{\omega} \frac{1}{\omega^2} \int_0^1 dt \left[D(t) - 2D_S(t) \right] \operatorname{th}^2 \frac{2\omega a}{v_0 t} \sin \phi, \quad (8)$$

где $D(t)$, $2D_S(t)$ — микроскопические вероятности туннелирования (при $|J| \ll U$) полная и с переворотом спина [5]. Полученное выражение (8) справедливо при всех возможных толщинах S-слоя в интервале $p_0^{-1} \ll a \ll \infty$. В случае $a \gg \xi_0$ (8) приводит к известному результату для тока в изолированном контакте [5,6]. При малых толщинах слоев $p_0^{-1} \ll a \ll \xi_0$ (мезоскопический режим) получим следующий результат

$$j(\phi) = \frac{7\zeta(3)}{\pi^5} \frac{emE_F \Delta_{\infty}^2}{T_{c0}} \left(\frac{a}{\xi_0} \right) \int_0^1 dt \left[D(t) - 2D_S(t) \right] \sin \phi. \quad (9)$$

Обратим внимание на малый параметр $\frac{a}{\xi_0}$. Данное подавление сверхтока вызвано его нелокальностью.

В случае произвольных температур задача определения джозефсоновского тока сводится к вычислению ФГ в одном элементарном контакте. Система уравнений для набора искомых компонент имеет вид [7]

$$\left(\lambda_+ + \frac{d^2}{dx_1^2} \right) \hat{G}_{\omega}(x_1, x_2; t) + 2m\hat{\Delta}(x_1) \hat{F}_{\omega}^+(x_1, x_2; t) = \delta(n_1, n_2) \delta(x_1 - x_2). \quad (10)$$

$$\left(\lambda_- + \frac{d^2}{dx_1^2} \right) \hat{F}_{\omega}^+(x_1, x_2; t) + 2m\hat{\Delta}^*(x_1) \hat{G}_{\omega}(x_1, x_2; t) = 0, \quad (11)$$

где $x_{1,2} \in S_{m,2}$ $\lambda_{\pm} = \pm \sqrt{2m(E_F t^2 \pm i\omega)}$ $\hat{\Delta}(x) = \Delta(x) i\sigma_2$.

Система (10)-(11) должна быть дополнена соответствующими граничными условиями, получающимися из исходных уравнений для полной ФГ (1). В результате решения полученной системы получим ФГ в первом порядке по прозрачности барьера (при этом параметр порядка берется в нулевом приближении [8]). В предельном

случае $\Delta_0 = 0$ полученная ФГ переходит в ФГ в нормальном состоянии (6). В отсутствие скачка фаз на границе $\phi = 0$ получаем соответствующую ФГ [7].

После подстановки полученной ФГ в формулу (3) и ряда преобразований приходим к выражению для тока:

$$j(\phi) = \frac{\pi}{2} ev_0 N(0) \Delta_0^2 T \int_0^1 dt t [D(t) - 2D_s(t)] \sum_{\omega} \frac{\text{th}^2 \frac{2a\sqrt{\omega^2 + \Delta_0^2}}{v_0 t}}{\omega^2 + \Delta_0^2} \sin \phi. \quad (12)$$

Полученное выражение описывает равновесный сверхток и его температурную зависимость в чистой туннельной сверхрешетке с ферромагнитным барьером во всей области $p_0^{-1} \ll a \ll \infty$ и для любых температур. При температурах вблизи критической формула (12) переходит в полученное ранее выражение (8). В пределе $a \gg \xi_0$ воспроизводится известный результат [8]. В противоположном случае $p_0^{-1} \ll a \ll \xi_0$ получим

$$j(\phi) = \frac{7\zeta(3)}{\pi^3} \frac{ev_0 N(0) \Delta_0^2(T)}{T_{c0}} \left(\frac{a}{\xi_0} \right) \int_0^1 dt [D(t) - 2D_s(t)] \sin \phi. \quad (13)$$

Решая линеаризованное условие самосогласования (2), находим выражение для критической температуры при условии $p_0^{-1} \ll a \ll \xi_0$ и $D(1) \ll 1$

$$T_c = T_{c0} \exp \left\{ - \frac{1}{N(0)|g|} \int_0^1 dt [D(t)(1 - \cos \phi) + 2D_s(t)(1 + \cos \phi)] \right\}. \quad (14)$$

Наличие распаривающих факторов $\int_0^1 dt D(t)(1 - \cos \phi)$ и $\int_0^1 dt 2D_s(t)(1 + \cos \phi)$ в экспоненте свидетельствует о возможности сильного подавления критической температуры джозефсоновским током и ферромагнитным барьером в пределе тонких сверхпроводящих слоев. Во избежание недоразумений укажем, что в отсутствие джозефсоновского тока в формуле (14) следует положить $\phi = 0$, а в присутствии тока $\phi = \pi/2$ (в точке перехода в нормальное состояние джозефсоновский ток равен своему критическому значению)

В заключение отметим, что в проведенных расчетах роль барьера сводилась лишь к учету его полной прозрачности, поэтому все выводы задачи справедливы и при рассмотрении SSm-сверхрешетки с реализуемыми в ней барьерах конечных размеров.

1. S.V. Kuplevakhsky, S.V. Naydenov, *Phys.Rev.* **B56**, 2764 (1997).
2. S.V. Kuplevakhsky, S.V. Naydenov, A.A. Galiautdinov, *Phys.Rev.* **B56**, 7858 (1997).
3. И.О. Кулик, И.К. Янсон. *Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах*, Наука, Москва (1970).

4. С.В. Куплевахский, И.И. Фалько. *Письма в ЖЭТФ* **55**, 384 (1992).
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. D.S. Falk, *Phys. Rev* **132**, 1576 (1963).
8. S.V. Kuplevakhsky, I.I. Fal'ko, *J. Magn. and Magn. Mat.* **148**, 218 (1995).

Microscopic theory of the DC Josephson effect in superconductive multilayers with tunnel magnetic barriers

S.V. Kuplevakhsky, A.V. Naduev
and S.V. Naydenov

Expressions for the supercurrent and its temperature dependence are obtained for arbitrary superconducting layer thickness a . New effects of strong reduction of supercurrent and an exponential decrease of the critical temperature of the system are established in the limit

$\frac{a}{\xi_0} \ll 1$, where ξ_0 is the microscopic coherence length.

Нормальные моды конечномерной спиновой системы

А.С. Ковалёв*, Я.Е. Прилепский**

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

Украина, 310164, Харьков, просп. Ленина, 47

E-mail: kovalev@ilt.kharkov.ua

**Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Исследован спектр собственных колебаний четырех-спинового комплекса, моделирующего магнитный вихрь в легкоплоскостном ферромагнетике и его трансформация при изменении "легкоплоскостной анизотропии".

Досліджено спектр власних коливань чотириспинового комплексу, моделюючого магнітний вихорь в легко-площинному феромагнетіку та його трансформацію при зміні "легкоплощинної анізотропії".

УДК 531+539.2

Магнитные вихри играют важную роль в фазовых переходах в двумерных и квазидвумерных магнитных системах и дают значительный вклад в их спиновую динамику [1, 2]. В случае легкоплоскостного ферромагнетика структура магнитного вихря и его динамика существенно зависят от величины одноионной магнитной анизотропии [3]. При сильной легкоплоскостной анизотропии спины не выходят из «легкой плоскости», образуя конфигурацию «in-plane» - вихрь (IPV). В случае слабой анизотропии возникает конфигурация «out-of-plane»-вихрь (OPV), в которой компонента намагниченности, перпендикулярная «легкой плоскости», становится ненулевой. Динамика двух типов вихрей (IPV и OPV) существенно различна. В то время как IP-вихри могут свободно перемещаться в магнетике, OP-вихри «вморожены» в среду подобно вихрям Дзялошинского и не могут двигаться в безграничном ферромагнетике. В системе конечного размера OP-вихри вращаются под действием гиротропной силы со стороны их изображения вне объема магнетика. Однако, численное моделирование динамики OP-вихрей в системе конечного размера, показало, что низкочастотное гиротропное движение вихрей сопровождается их высокочастотными осцилляциями [4].

Поскольку частоты этих осцилляций оказались близки к частотам собственных мод рассматриваемых систем, в последнее время возник интерес к исследо-

ванию спектра линейных возбуждений магнитных вихрей [5, 6]. Однако, из-за сложности проблемы большинство исследований проводилось численно, что затрудняет физическое понимание проблемы. Поскольку нетривиальная динамика вихря определяется выходом спинов из «легкой плоскости», и соответствующая компонента намагниченности быстро убывает с расстоянием от центра OP-вихря, мы моделируем его структуру в рамках конечномерной динамической системы.

Рассмотрим систему 16 спинов на квадратичной решетке (см. рис. 1) в вихревой конфигурации, и предположим, что все 12 периферийных спинов фиксированы в радиальном направлении от центра вихря ($x = y = 0$ на рис. 1). Четыре оставшихся центральных спина (с индексами p, q, n, d) характеризуются углом ϕ , поворота в плоскости XY по отношению к оси X , и величиной их Z -вой компоненты $m_z' \equiv m_z$. Удобно ввести также комплексные величины $\psi_i = m_x' + im_y'$, являющиеся классическим аналогом оператора рождения магнонов. При этом уравнения динамики намагниченности (дискретные уравнения Ландау-Лифшица) будут иметь следующий вид:

$$i \frac{d}{dt} \psi_i = m_i \sum_{\delta} \psi_{i+\delta} - \psi_i \sum_{\delta} m_{i+\delta} + (1 - \lambda) \psi_i m_i, \quad (1)$$

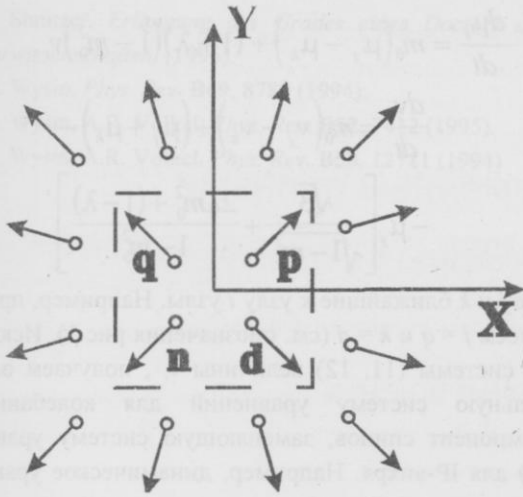


Рис. 1. Четырехспиновый комплекс с конфигурацией спинов, соответствующей легкоплоскостному вихрю.

где константа λ характеризует величину легкоплоскостной анизотропии и суммирование проводится по 4 ближайшим соседям. Компоненты спина m_i и ψ_i связаны соотношением $m_i = \sqrt{1 - |\psi_i|^2}$.

В статической конфигурации все центральные спины обладают одинаковой Z-компонентой, уравнение для которой имеет вид:

$$m \left[\sqrt{3} - \sqrt{1 - m^2} (1 + \lambda) \right] = 0 \quad (2)$$

Зависимость $m = m(\lambda)$ имеет стандартный бифуркационный вид: $m = 0$ при значениях λ меньших критического $\lambda_c = 3 - 1 \approx 0.73$ и

$$m = m_0 = 1 - \frac{3}{(1 + \lambda)^2} \quad \text{при } \lambda > \lambda_c. \text{ Заметим, что в}$$

случае рассматриваемой системы конечного числа спинов критическое значение параметра λ оказалось весьма близким к таковому, найденному численно для бесконечной системы [3]: $\lambda_c \approx 0.72$. Зависимость Z-компоненты полной намагниченности от параметра λ : $M = 4m = M(\lambda)$ при $\lambda - \lambda_c \ll \lambda_c$ также слабо отличается от зависимости $M(\lambda)$ для бесконечного легкоплоскостного ферромагнетика.

В области $\lambda < \lambda_c$ все спины лежат в «легкой плоскости»: $m_i = 0$, $\phi_p^0 = \pi/4$, $\phi_q^0 = 3\pi/4$, $\phi_n^0 = -\pi/4$, $\phi_d^0 = -3\pi/4$.

Линеаризуя вблизи состояния равновесия динамические уравнения (1) относительно малых отклонений m_i и ψ_i , где $\psi_i \approx (1 + i\psi_i) \exp(i\phi_i^0)$, получаем систему 4 уравнений

$$\frac{d^2 m_i}{dt^2} + (1 + \lambda)(\lambda_c - \lambda + 2)m_i = (1 + \lambda)(m_k + m_j), \quad (3)$$

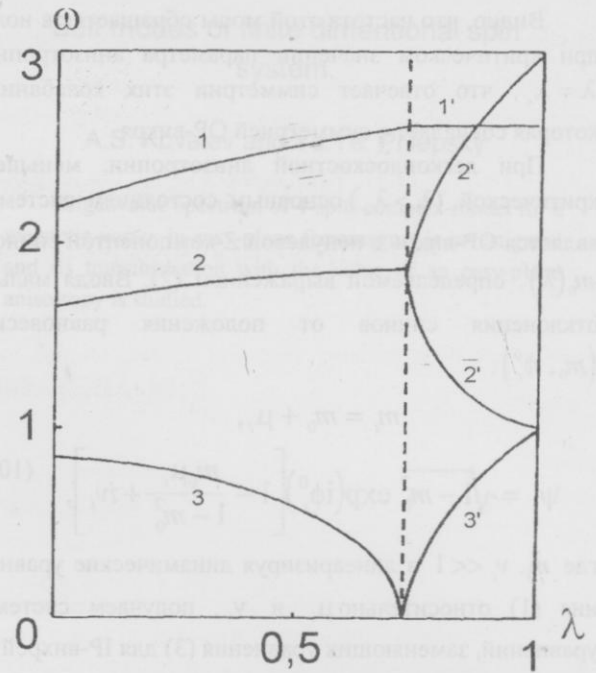


Рис. 2. Спектр частот собственных мод IP- и ОР-вихря в приближении четырехспинового комплекса.

где спины j и k — ближайшие соседи спина с номером i (например, спины q и d для спина p).

Спектр частот динамической системы (3) содержит 3 моды (одна — дважды вырождена).

Высокочастотной моде (кривая 1 на рис. 2) соответствуют колебания спинов, при которых происходит лишь деформация вихря, но его центр остается неподвижным:

$$m_p = m_n = -m_q = -m_d = \sin \omega_1 t, \quad (4)$$

$$v_p = v_n = -v_q = -v_d = \frac{\omega_1}{1 + \lambda} \cos \omega_1 t.$$

Зависимость частоты этой моды от параметра анизотропии имеет следующий вид:

$$\omega_1^2 = (1 + \lambda) \left[(3 + \sqrt{3}) - \lambda \right]. \quad (5)$$

Следующей моде (кривая 2 на рис. 2) отвечают колебания центра вихря

$$m_p = -m_n, \quad m_q = -m_d, \quad v_p = -v_n, \quad v_q = -v_d \quad (6)$$

с частотой

$$\omega_2^2 = (1 + \lambda) \left[(1 + \sqrt{3}) - \lambda \right]. \quad (7)$$

Наконец, самой низлежащей моде (кривая 3 на рис. 2) соответствуют вращательные колебания спинов вокруг неподвижного центра вихря

$$m_i = \sin \omega_3 t, \quad v_i = \frac{\omega_3}{1 + \lambda} \cos \omega_3 t \quad (8)$$

с частотой

$$\omega_3^2 = (1 + \lambda)(\lambda_c - \lambda). \quad (9)$$

Видно, что частота этой моды обращается в ноль при критическом значении параметра анизотропии $\lambda = \lambda_c$, что отвечает симметрии этих колебаний, которая совпадает с симметрией ОР-вихря.

При легкоплоскостной анизотропии, меньшей критической ($\lambda > \lambda_c$) основным состоянием системы является ОР-вихрь с ненулевой Z-компонентой спинов $m_0(\lambda)$, определяемой выражением (2). Вводя малые отклонения спинов от положения равновесия (m_i, ϕ_i^0) :

$$m_i = m_0 + \mu_i, \quad \psi_i = \sqrt{1 - m_0^2} \exp(i\phi_i^0) \left[1 - \frac{m_0 \mu_i}{1 - m_0^2} + i v_i \right], \quad (10)$$

где $m_i, v_i \ll 1$ и линеаризируя динамические уравнения (1) относительно μ_i и v_i , получаем систему уравнений, заменяющих уравнения (3) для IP-вихрей:

$$\frac{d^2 \mu_p}{dt^2} - 2m_0^2 (\mu_p - \mu_q) + \mu_p (1 + \lambda) \left[\sqrt{3} \sqrt{1 - m_0^2} + 2\lambda m_0^2 + 1 - \lambda \right] - 2m_0 \left(\frac{d\mu_q}{dt} - \frac{d\mu_d}{dt} \right) - (1 + \lambda) (1 - m_0^2) (\mu_p + \mu_q) = 0, \quad (13)$$

Высокочастотной моде с $\mu_p = -\mu_n = -(\mu_d + \mu_q) = \sin \omega_1 t$ соответствует частотная зависимость

$$\omega_1^2 = 3 + (1 + \lambda)^2 + 6 \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda}, \quad (14)$$

в которую переходит функция (5). (См. кривая 1' на рис.2). Низкочастотной моде с $\mu_p + \mu_n = \mu_q + \mu_d = \sin \omega_2 t$ отвечает такая зависимость $\omega(\lambda)$ (кривая 3' на рис.2).

$$\omega_2^2 = -3 + (1 + \lambda)^2. \quad (15)$$

Наконец, при $\lambda > \lambda_c$ снимается вырождение средней моды (ветви 2' и 2' на рис.2). Верхней ветви 2' соответствует решение $\mu_p - \mu_n = \cos \omega_2 t$, $\mu_q - \mu_d = -\sin \omega_2 t$ с частотной зависимостью

$$\omega_2 = \sqrt{3 + (1 + \lambda)^2 - 6\lambda / (1 + \lambda)} + 2 \frac{\sqrt{(1 + \lambda)^2 - 3}}{1 + \lambda}. \quad (16)$$

Нижней ветви 2' отвечает решение $\mu_p - \mu_n = \cos \omega_2 t$, $\mu_q - \mu_d = \sin \omega_2 t$ с частотой

$$\omega_2 = \sqrt{3 + (1 + \lambda)^2 - 6\lambda / (1 + \lambda)} - 2 \frac{\sqrt{(1 + \lambda)^2 - 3}}{1 + \lambda}. \quad (17)$$

$$\frac{d\mu_i}{dt} = m_0 (\mu_j - \mu_k) + (1 + \lambda) (1 - m_0^2) v_i, \quad (11)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = m_0 (v_j - v_k) + (\mu_j + \mu_k) - \mu_j \left[\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{1 - m_0^2}} + \frac{2\lambda m_0^2 + (1 - \lambda)}{1 - m_0^2} \right], \quad (12)$$

где j и k ближайшие к узлу i узлы. Например, при $i = p$ имеем $j = q$ и $k = d$ (см. обозначения рис.1). Исключив из системы (11, 12) величины v_i , получаем окончательную систему уравнений для колебаний Z-компонент спинов, заменяющую систему уравнений (3) для IP-вихря. Например, динамическое уравнение для спина с номером p имеет следующий вид:

Полученные аналитические выражения (5, 7, 9, 14, 15-17) качественно совпадают с зависимостями $\omega = \omega(\lambda)$ для низкочастотных мод, полученными численно в работе [7].

Вводя координаты центра вихря, как «центра тяжести» Z-компоненты спинов

$$X_v = \frac{1}{4m_0} [(\mu_p - \mu_n) - (\mu_q - \mu_d)], \quad Y_v = \frac{1}{4m_0} [(\mu_p - \mu_n) + (\mu_q - \mu_d)], \quad (18)$$

легко убедиться, что модам 2' и 2' соответствует вращение магнитного вихря по и против часовой стрелки. Это движение сопровождается вращением суммарного вектора намагниченности в легкой плоскости.

Возбуждением указанных вращательных мод объясняется, по-видимому, наблюдаемые в численных расчетах вторичные осцилляции вихря на фоне его гиротропного движения [4].

1. J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless, *J. Phys.* C6, 1181 (1973).
2. A.R. Volk, F.G. Mertens, A.R. Bishop, G.M. Wysin, *Phys. Rev.* B43, 5992 (1991).
3. M.E. Gouvea, G.M. Wysin, A.R. Bishop, F.G. Mertens, *Phys. Rev.* B39, 11840 (1989).

4. H.-J. Shnitzer, *Erlangung des Grades eines Doctors der Naturwissenschaften*, (1996).
5. G.M. Wysin, *Phys. Rev.* **B49**, 8780 (1994).
6. G.M. Wysin, A.R. Volkel, *Phys. Rev.* **B52**, 7412 (1995).
7. G.M. Wysin, A.R. Volkel, *Phys. Rev.* **B50**, 12711 (1994)

Self modes of finite dimensional spin system.

A.S. Kovalev and Ya.Ye. Prilepsy

Eigenvalue spectrum of 4-spin-complex-model for a magnetic vortex in easy-plane ferromagnet is investigated and its transformation with the value of an easy-plane anisotropy is studied.

Локальные фонон-плазменные волны в периодических квазидвумерных структурах

В.М. Гвоздилов, Р. Вега-Монрой

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Получено дисперсионное уравнение для объемных и локальных фонон-плазменных (ФП) волн в слоистых проводниках и сверхрешётках в рамках модели, которая предполагает функцию отклика заряд-заряд внутри каждого слоя произвольной и пренебрегает электронными переходами между слоями. Найдены две ФП моды: узкая низкочастотная и широкая высокочастотная. Вне этих полос имеются три локальные моды. В зависимости от знака и величины относительного изменения массы и плотности заряда в дефектном слое существуют две акустические и одна оптическая моды.

Отримано дисперсійне рівняння для об'ємних та локальних фонон-плазмових (ФП) хвиль у шаруватих провідниках та надгратках у рамках моделі, яка передбачає функцію відгуку заряд-заряд в середині кожного шару довільною та нехтує електронними переходами між шарами. Знайдені дві ФП моди: вузька низькочастотна та широка висоькочастотна. За межами цих смуг є три локальні моди. Залежно від знака та величини відносного змінення маси та густини носіїв заряду в дискретному шарі існують дві акустичні та одна оптична ФП моди.

Введение

Исследования плазменных волн в слоистых кристаллах и сверхрешётках [1-11], вызванные прогрессом в создании различных искусственных сверхструктур, получили новый импульс после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в слоистых купратах. Первоначально этот интерес был обусловлен возможностью отнести высокие T_c в купратах за счет плазмонного механизма куперовского спаривания [7,8,10] (см. также обзор [12]). В настоящее время центр исследований сместился в направлении изучения плазменных мод ВТСП купратов в нормальном и сверхпроводящем состояниях [13-22].

Были исследованы объемные [1,5], поверхностные [2] и локальные [11] плазмоны, магнитолазменные волны [3] магниторотоны [6], плазменные моды Боголюбова-Андерсона [13-16], Джозефсоновские плазмоны [17-21], а также поперечные оптические плазмоны [22].

В данной работе мы исследуем объемные и локализованные на «дефектных» слоях фонон-плазменные моды в слоистых проводниках и плазменные моды в

перпендикулярном магнитном поле. Наличие «дефектных» слоев (т.е. таких где концентрация и / или масса носителей заряда отличаются от соответствующих значений в остальных слоях), неизбежно возникает при интеркаливании слоистых кристаллов или окислении ВТСП купратов, где содержание кислорода определяет T_c и другие свойства системы. В работе [11] было показано, что вблизи «дефектных» слоев существуют локальные плазменные моды. Исследование спектра локальных и объемных фонон-плазменных мод в зависимости от структурных параметров слоистого кристалла или искусственной сверхрешетки является целью настоящей работы.

1. Модель и основные уравнения

Рассмотрим слоистую систему, состоящую из двумерных проводящих слоев отделенных друг от друга изоляторами шириной a . Мы будем пренебрегать электронным тунелированием, так что электроны разных плоскостей коррелируют путем взаимодействия с электромагнитным полем. Флуктуация заряда созданная в одном из слоев порождает электромаг-

нитное поле, которое поляризует соседние слои и, в свою очередь, создает возмущение зарядовой плотности в них. Последовательно повторяясь, этот процесс перемещается поперек слоев. Такова картина распространения плазменных волн в слоистых системах.

Для вывода соответствующего волнового уравнения предположим, что скалярный потенциал $\phi(\mathbf{r}, t, z) = \phi(\mathbf{r}, z) \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)]$ действует в пределах слоев. ($\mathbf{r}$ и $\mathbf{q}$ — двумерные векторы в плоскости слоя, ось Z — перпендикулярна слоям). Тогда уравнение Пуассона для рассматриваемой системы выглядит так $\nabla(\epsilon \mathbf{E}) = 4\pi \rho(\mathbf{q}, \omega) \sum_n \delta(z - an)$, где $\mathbf{E} = -\nabla \phi$

выражается через скалярный потенциал ϕ , а $\rho(\mathbf{q}, \omega)$ и ϵ — соответственно Фурье-образ плотности заряда и диэлектрическая постоянная. Дельта функции описывают распределение заряда по слоям, расположенным в точках an оси Z .

Введем далее восприимчивость системы:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{e^2} \frac{\rho(\mathbf{q}, \omega)}{\phi(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (1)$$

тогда уравнение Пуассона можно записать в интегральном виде:

$$\phi(\mathbf{q}, \omega, z) = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz' G^o(z, z') \chi(\mathbf{q}, \omega) \phi(\mathbf{q}, \omega, z') \sum_n \delta(z' - an), \quad (2)$$

где $G^o(z, z')$ — функция Грина уравнения Пуассона:

$$G^o(z, z') = \frac{1}{2q\epsilon} e^{-qa|n-n'|}.$$

После простого интегрирования в (2) приходим к уравнению:

$$\sum_{n'} (\delta_{nn'} - \sigma(\mathbf{q}, \omega) e^{-qa|n-n'|}) \phi(\mathbf{q}, \omega, an') = 0, \quad (3)$$

$$\text{где} \quad \sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi e^2}{q\epsilon} \chi(\mathbf{q}, \omega).$$

Подчеркнем, что функция $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ является произвольной функцией отклика системы в пределах одного слоя. В этом состоит отличие вывода уравнения (3) от соответствующих результатов предшествующих работ [2,11], где оно выводилось в рамках определенной модели двумерного электронного газа.

Вводя далее функцию Грина (Ф.Г.) уравнения (3) $\sum_{n'} (\sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \delta_{nn'} - e^{-qa|n-n'|}) G_{n'n''}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{nn''}$, (4) и совершая Фурье-преобразование

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

получаем

$$G(\mathbf{q}, k, \omega) = [\sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - S(\mathbf{q}, k)]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь k — волновой вектор в Z -направлении, а $S(\mathbf{q}, k)$ определяется суммированием по слоям

$$S(\mathbf{q}, k) = \sum_n \exp[-(|\mathbf{q}|n + ikn)a] = \frac{\sinh qa}{\cosh qa - \cos ka} \quad (6)$$

Полюса функции Грина (5) дают закон дисперсии для объемных мод $\omega(\mathbf{q}, k)$

$$\sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, k). \quad (7)$$

Рассмотрим случай, когда система имеет «дефектный» слой, (положим индекс этого слоя, $n = 0$) в котором функция отклика отличается от ее значения в остальных слоях, так что

$$\delta\sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \sigma_d^{-1}(\mathbf{q}, \omega). \quad (8)$$

С помощью Ф.Г. (4) по стандартной схеме приходим к уравнению И. Лифшица,

$$1 = \delta\sigma^{-1}(\mathbf{q}, \omega) G_{00}(\mathbf{q}, \omega), \quad (9)$$

которое определяет волны $\omega_l(\mathbf{q})$, локализованные в дефектном слое. После интегрирования по k уравнение (9) принимает вид:

$$-\delta\sigma = \frac{1}{\sigma^{-1}} \left[\frac{\text{sign}\left(\sigma^{-1} - \tanh\left(\frac{qa}{2}\right)\right)}{\sqrt{\left(\sigma^{-1} - \tanh\left(\frac{qa}{2}\right)\right)\left(\sigma^{-1} - \text{cth}\left(\frac{qa}{2}\right)\right)}} + 1 \right]. \quad (10)$$

Конкретный вид дисперсионных уравнений определяется выражением для восприимчивости $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, зависящем как от выбора модели, так и от внешних полей. Перейдем к рассмотрению конкретных моделей.

2. Фонон-плазменная модель

Вычислим $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ в модели двумерной системы, в которой смещение ионов $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ и поле скоростей электронов $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ связаны динамическими уравнениями

$$M \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = Ze\mathbf{E} + \mu_L \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda_L + \mu_L) \nabla \nabla \mathbf{u},$$

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -e\mathbf{E} - \nabla \mu, \quad (11)$$

и уравнениями непрерывности для ионного и электронного движений

$$\nabla \left[N_i \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right] + \frac{\partial N_i}{\partial t} = 0, \quad \nabla (N_e \mathbf{v}) + \frac{\partial N_e}{\partial t} = 0, \quad (12)$$

где λ_L и μ_L — коэффициенты Ламе, E — электрическое поле в пределах слоя, m и M масса электрона и иона, N_i и N_e — ионная и электронная плотности заряда в единицу площади, а энергия Ферми дана $\mu = \frac{\pi N_e \hbar^2}{m}$. Выражая E через $-\nabla \phi$, после Фурье-

преобразования и линеаризации ионной и электронной плотностей заряда

$$N_i = N_i^o + n_i \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)],$$

$$N_e = N_e^o + n_e \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (13)$$

приходим к системе четырех алгебраических уравнений для $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$, n_i , n_e

$$M\omega^2 \mathbf{u} = iZe\mathbf{q}\phi + \mu_L q^2 \mathbf{u} + (\lambda_L + \mu_L) q^2 \mathbf{u},$$

$$m\omega \mathbf{v} = -e\mathbf{q}\phi + \frac{\pi n_e \mathbf{q} \hbar^2}{m}, \quad (14)$$

$$N_i^o \mathbf{q}\mathbf{u} = i n_i, \quad N_e^o \mathbf{q}\mathbf{v} = \omega n_e. \quad (15)$$

Принимая во внимание, что в нашей системе $\rho(\mathbf{q}, \omega) = Zen_i - en_e$ и используя уравнения (1), (14)–(15) получим функцию отклика нашей двумерной системы:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{N_i^o q^2}{M \left(\omega^2 - \frac{(\lambda_L + 2\mu_L)}{M} q^2 \right)} + \frac{N_e^o q^2}{m \left(\omega^2 - \frac{\pi \hbar^2 N_e^o q^2}{m^2} \right)}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (7) приходим к уравнению относительно ω^2 , разрешив которое, находим закон дисперсии низкочастотных $\hat{\omega}_-(\mathbf{q}, \omega)$ и высокочастотных $\hat{\omega}_+(\mathbf{q}, \omega)$ объемных фонон-плазменных мод бесконечного слоистого кристалла:

$$\hat{\omega}_{\pm}^2(\mathbf{q}, k) = \frac{1}{2} \left\{ \left[(\hat{c}^2 + \hat{\Lambda}^2) + (\hat{\Omega}_i^2 + 1) \hat{S}(\mathbf{q}, k) \right] \pm \sqrt{\left[(\hat{c}^2 + \hat{\Lambda}^2) + (\hat{\Omega}_i^2 + 1) \hat{S}(\mathbf{q}, k) \right]^2 - 4 \left[\hat{c}^2 \hat{\Lambda}^2 + (\hat{\Omega}_i^2 \hat{\Lambda}^2 + \hat{c}^2) \hat{S}(\mathbf{q}, k) \right]} \right\} \quad (17)$$

где безразмерные параметры имеют вид:

$$\hat{\omega}^2 = \frac{\omega^2}{\omega_p^2 q^2 a^2}, \quad \hat{\Omega}_i^2 = \frac{N_i^o m}{M N_e^o}, \quad \hat{\Lambda}^2 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{2 m e^2 a}, \quad \hat{c}^2 = \frac{(\lambda_L + 2\mu_L) \epsilon m}{2 \pi e^2 a M N_e^o}, \quad \hat{S}(\mathbf{q}, k) = \frac{S(\mathbf{q}, k)}{q a}. \quad (18)$$

Эти параметры могут меняться в широком диапазоне значений в искусственных сверхрешетках в зависимости от конкретного выбора материалов. В слоистых кристаллах мы можем оценить их следующим образом

$$\hat{\Lambda}^2 \approx \frac{a_B}{a} \epsilon \approx 1 - 0.1; \quad \hat{\Omega}_i^2 \approx \frac{m}{M} \approx 0.001;$$

$$\frac{\hat{c}^2}{\hat{\Lambda}^2} \approx \frac{(\lambda_L + 2\mu_L)}{\mu} \left(\frac{m}{M} \right) \approx 0.01 - 0.001$$

где a_B — Боровский радиус, $\omega_p^2 = \frac{2\pi e^2 N_e^o}{m \epsilon a}$ — 2D плазменная частота.

Границы объемных волн определяются значениями величины $S(\mathbf{q}, k)$. При $k=0$ и $k=\pi/a$ мы имеем

$$\hat{S}(\mathbf{q}, 0) = \text{cth}(qa/2)(qa)^{-1},$$

$$\hat{S}(\mathbf{q}, \pi/a) = \tanh(qa/2)(qa)^{-1}. \quad (19)$$

Низкочастотная мода $\hat{\omega}_-(\mathbf{q}, k)$ лежит в интервале $[\hat{\omega}_-(\mathbf{q}, 0), \hat{\omega}_-(\mathbf{q}, \pi a)]$, а высокочастотная мода $\hat{\omega}_+(\mathbf{q}, k)$ распространяется в более широком интервале частот $[\hat{\omega}_+(\mathbf{q}, 0), \hat{\omega}_+(\mathbf{q}, \pi a)]$. Предел $a \rightarrow \infty$ означает переход от сверхрешетки к изолированному слою. При этом $S(\mathbf{q}, k) = 1$, и уравнение (7) соответствует обращению в нуль обобщенной диэлектрической проницаемости

$$\Delta = \left[\frac{\hat{\Omega}_i^2 (\hat{\omega}^2 - \hat{\Lambda}^2) + (\hat{\omega}^2 - \hat{c}^2)}{(\hat{\omega}^2 - \hat{\Lambda}^2)} \right] \left[\frac{\text{sign} \left(\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \tanh\left(\frac{qa}{2}\right) \right)}{\sqrt{\left[\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \tanh\left(\frac{qa}{2}\right) \right] \left[\hat{\sigma}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \text{cth}\left(\frac{qa}{2}\right) \right]}} + 1 \right]. \quad (20)$$

Здесь $\Delta = -\delta(\hat{\Omega}_i^2)$ безразмерная вариация параметра $\hat{\Omega}_i^2$ за счет изменения концентрации эффективных масс электронов и/или ионов на «дефектном» слое.

$$\hat{\sigma}(\mathbf{q}, \hat{\omega}) = \frac{\hat{\Omega}_i^2 (\hat{\omega}^2 - \hat{\Lambda}^2) + (\hat{\omega}^2 - \hat{c}^2)}{qa(\hat{\omega}^2 - \hat{c}^2)(\hat{\omega}^2 - \hat{\Lambda}^2)}. \quad (21)$$

Правая часть уравнения (20) определена вне частотных интервалов, внутри которых существуют объемные моды $\hat{\omega}_\pm(\mathbf{q}, k)$, поскольку положение этих границ определяется нулями подкоренного выражения в знаменателе (20). Две частотные полосы разбивают полуось $0 < \omega^2$ на три интервала, внутри которых существуют три типа локальных мод.

Анализ, подробности которого будут опубликованы отдельно, показывает, что в зависимости от знака параметра Δ можно определить три локальные моды: если $\Delta > B = \hat{\Omega}_i^2 - 1$, то существуют одна акустическая $\omega_2(\mathbf{q})$ и одна высокочастотная оптическая мода $\omega_3(\mathbf{q})$. Для случая $A < \Delta < B$, существует одна акустическая $\omega_2(\mathbf{q})$ и в случае $\Delta < A$ появляется еще одна мода $\omega_1(\mathbf{q})$. Где постоянные A и B имеют вид:

$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{2\pi e^2}{q\varepsilon} \chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{(\omega^2 - \omega_+^2)(\omega^2 - \omega_-^2)}{(\omega^2 - \Lambda^2)(\omega^2 - c^2)}$,
(явное выражение для $\hat{\omega}_\pm(\mathbf{q}, k)$ получаются из (17) заменой $S(\mathbf{q}, k)$ на 1, они были получены ранее в работе [10]).

Перейдем теперь к вычислению локальных фонон-плазменных мод. Подставив $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ (16) в уравнение Лифшица (10) получаем:

$$A = \alpha \left\{ - \left[\left(\beta + \tanh\left(\frac{qa}{2}\right) \right) \left(\beta + \text{cth}\left(\frac{qa}{2}\right) \right) \right]^{-1/2} + 1 \right\}, \quad (22)$$

$$B = \hat{\Omega}_i^2 + 1.$$

В длинноволновом пределе $qa \rightarrow 0$

$$A = \alpha \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2\hat{c}^2\alpha}} \right], \quad (23)$$

где $\alpha = \hat{\Omega}_i^2 + \frac{\hat{c}^2}{\hat{\Lambda}^2}, \quad \beta = \frac{qa\hat{c}^2}{\alpha}.$

Моды $\omega_1(\mathbf{q})$ и $\omega_2(\mathbf{q})$ являются акустическими потому, что в пределе $qa \rightarrow 0$ они ведут себя как $\omega \sim qa$, тогда как $\omega_3(\mathbf{q})$ при $qa \rightarrow 0$ имеет щель. Можно получить аналитические выражения для этих локальных мод в области значений Δ , где они не зависят от Δ .

$$\omega_1(\mathbf{q}) \approx \omega_* C_- qa \quad \text{при } (\Delta > 1.5), \quad (24)$$

$$\omega_2(\mathbf{q}) \approx \omega_* C_+ qa \quad \text{при } (\Delta > 1.5), \quad (25)$$

$$\omega_2(\mathbf{q}) \approx \omega_* G qa \quad \text{при } (\Delta < -1). \quad (26)$$

$$\omega_3(\mathbf{q}) \approx \omega_* D + E q^2 a^2 \quad \text{при } (\Delta < -1.5). \quad (27)$$

Постоянные в этих формулах определяются следующими выражениями

$$C_\pm = \left(\frac{\hat{c}^2 + \hat{\Lambda}^2}{2} \right) + \left(\frac{\hat{\Omega}_i^2 + 1}{4} \right) \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\hat{c}^2 + \hat{\Lambda}^2}{2} \right) + \left(\frac{\hat{\Omega}_i^2 + 1}{4} \right) \right]^2 - \left[\hat{c}^2 \hat{\Lambda}^2 + \frac{\hat{\Omega}_i^2 \hat{\Lambda}^2 + \hat{c}^2}{2} \right]}, \quad (28)$$

$$D = \sqrt{2(\hat{\Omega}_i^2 + 1)}, \quad E = \left[\frac{\hat{c}^2 + \hat{\Lambda}^2}{2} - \frac{\hat{\Omega}_i^2 \hat{\Lambda}^2 + \hat{c}^2}{(\hat{\Omega}_i^2 + 1)} \right] \frac{1}{2D}, \quad G = \sqrt{\frac{\hat{\Omega}_i^2 \hat{\Lambda}^2 + \hat{c}^2}{\hat{\Omega}_i^2 + 1}}. \quad (29)$$

В заключение рассмотрим вкратце плазменные моды в сверхрешетках в магнитном поле. Поляризационный оператор в случае 2D электронов в перпендикулярном магнитном поле вычислялся многими авторами. Соответствующая восприимчивость в длинноволновом пределе имеет вид [3]:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) \approx \frac{N_e q^2}{m(\omega^2 - \Omega^2)}. \quad (30)$$

Здесь $\Omega = eH/mc$ — циклотронная частота.

Подставляя (26) в (7) и (10) приходим к уравнениям, определяющим объемные и локальные моды в сверхрешетках. При этом результат совпадает с полученными ранее одним из авторов [11] формулами для объемных и двух локальных мод с точностью до сдвига квадрата частоты ω^2 на величину Ω^2 .

1. J.K. Jain and P.B. Allen, *Phys. Rev.* **B 33**, 5489 (1986).
2. J. Yang and C. Gong, *Phys. Lett.* **A 128**, 198 (1988).
3. W. Que and G. Kirczenow, *Phys. Rev.* **B 36**, 6595 (1987).
4. R.D. King-Smith and J. Inkson, *Phys. Rev.* **B 36**, 6501 (1987).
5. R.Q. Yang, *Phys. Lett.* **A 136**, 68 (1989).
6. H.C. Oji and A.H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 824 (1987).
7. A. Griffin and A.J. Pindor, *Phys. Rev.* **B 39**, 11503 (1989).
8. A. Sarma, *Solid State Communs.* **70** 1171 (1989).
9. Ф.Г. Басс, А.А. Булгаков и А.П. Тетервов, «Высоко-частотные свойства полупроводников со сверхрешетками», Наука, Москва. (1989).
10. J.I. Gersten, *Phys. Rev.* **B 37**, 1616 (1988).
11. В.М. Гвоздилов, *ФНТ* **16**, 1156 (1990).
12. Э.А. Пашицкий, *ФНТ* **21**, 1091 (1995).
13. S. Doniach and M. Inui, *Phys. Rev.* **B 41**, 6668 (1990).

14. H.A. Fertig and Das Sarma, *Phys. Rev.* **B 44**, 4480 (1991).
15. R. Cote' and A. Griffin, *Phys. Rev.* **B 48**, 10404 (1993).
16. V.M. Gvozdkov, *Physica C* **224**, 293 (1994).
17. С.Н. Артеменко и А.Г. Кобельков, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 446 (1993).
18. M. Tachiki, S. Koyama, and S. Takahashi, *Phys. Rev.* **B 50**, 7065 (1994).
19. L.N. Bulaevskii, M.P. Maley, and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 801 (1995).
20. E.B. Sonin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3732 (1997).
21. Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, K. Kumagai et. al., *Czech. J. Phys.* **46**, 3203 (1996).
22. D. van der Marel and A. Tsvetkov, *Czech. J. Phys.* **46**, 3165 (1996).
23. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1017 (1947).

Local phonon-plasma waves in periodic quasi-two-dimensional structures

V.M. Gvozdkov and R. Vega-Monroy

The dispersion equations for bulk and local phonon-plasmon (PP) waves in layered conductors and superlattices are obtained in the frame of a model which neglects electron hopping between layers but assumes arbitrary charge-charge response function within the layers. It is shown that in this model two bulk PP waves propagate within the narrow low-frequency and broad high-frequency bands and three local modes exist beyond these bands. Depending on the sign and magnitude of the defect layer parameter Δ (which is a relative variation of the ratio: density to mass of charge carriers) two acoustic and one optic local PP modes exist in the system.

Переход к режиму обобщенной синхронизации: случай неэквивалентных аттракторов.

С.В. Денисов, А.Я. Разумный

Харьковский государственный университет,

Украина, 316077, Харьков, пл. Свободы 4.

В работе рассмотрена задача синхронизации систем, имеющих топологически неэквивалентные аттракторы. На примере систем Ресслера (управляющая) - Лоренца (управляемая) показано, что переход к режиму обобщенной синхронизации связан с изменением топологии потока в фазовом пространстве управляемой системы. Это изменение носит характер бифуркации, аналогичной имеющей место при рождении странных нехаотических аттракторов.

У роботі розглянуто задачу синхронізації систем, які мають топологічно нееквівалентні аттрактори. На прикладі систем Реслера (управляюча) - Лоренца (управляема), показано, що перехід до режиму узагальненої синхронізації пов'язан зі зміною топології струму у фазовому просторі управляємої системи. Ця зміна має характер бифуркації, яка аналогічна той, що має місце при народженні нехаотичних аттракторів.

УДК 531.311; 530.145

Теория хаотической синхронизации [1] является в настоящее время областью с большой плотностью новых результатов. Это объясняется как важностью прикладных аспектов, так и теоретическим интересом к проблеме. Многочисленные работы, опубликованные за последние десять лет, используют идеи синхронизации хаоса для построения новых методов коммуникации [2], подавления хаоса [3] и мониторинга динамических систем [4].

В связи с прикладными задачами синхронизация понималась, главным образом, как режим, в котором две связанные *идентичные* хаотические системы демонстрируют *идентичные* хаотические колебания.

Более общей является задача синхронизации двух неэквивалентных динамических систем X и Y , обладающих различными аттракторами A_x и A_y :

$$\begin{aligned}\dot{X} &= F(X) + \varepsilon f(X, Y), \\ \dot{Y} &= G(Y) + \mu g(Y, X).\end{aligned}\quad (1)$$

Очевидно, что в этом случае полная синхронизация возможна только в пределе бесконечных параметров связи (ε или μ и является некоторым вырожденным случаем. Однако, при конечных значениях параметров, возможны нетривиальные режимы син-

хронизации, при которых траектории систем X и Y лежат не на гиперплоскости $X = Y$, а на многообразии более сложной геометрической структуры. В оригинальной работе [7] был определен режим *обобщенной синхронизации*. Он означает существование взаимно однозначного, взаимно непрерывного отображения ϕ , переводящего друг в друга аттракторы A_1 и A_2 , которые являются проекциями глобального аттрактора A_c системы (1) в полном фазовом пространстве $X \otimes Y$, на парциальные фазовые пространства X и Y :

$$\begin{aligned}\phi: \quad \pi_x(A_c) &\rightarrow \pi_y(A_c); \\ \phi^{-1}: \quad \pi_y(A_c) &\rightarrow \pi_x(A_c); \\ \pi_x(A_c) &= A_1; \pi_y(A_c) = A_2.\end{aligned}\quad (2)$$

К отображению $\phi(\phi^{-1})$ предъявляются следующие требования [7]:

(А.) липшиц-непрерывности (если $\dim(X) = \dim(Y)$, то это условие можно заменить на условие дифференцируемости отображения $\phi(\phi^{-1})$ в окрестности $\pi_x(A_c)$ ($\pi_y(A_c)$));

(В.) явной независимости от времени;

(С.) для любой траектории $\{T'(X, Y)\} \subset A_c$, где T' — отображение сдвига по траекториям системы (1), $\phi(\pi_r(T'(X, Y))) = \pi_y(T'^{\alpha(t)}(X, Y))$, причем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t + \alpha(t)}{t} = 1.$$

Последнее условие означает что отображение действует только на траектории аттрактора, т.е. после переходного процесса. Понятно, что режиму полной синхронизации отвечает тождественное преобразование.

Несмотря на то, что выполнение данных условий трудно (или невозможно) доказать в конкретном случае, введение понятия обобщенной синхронизации значительно расширило понимание динамики взаимосвязанных хаотических систем.

Для обнаружения режимов обобщенной синхронизации существует два базовых метода. Первый из них [8] требует вычисления условных показателей Ляпунова, второй [9] использует метод вспомогательной системы.

Нахождение условных показателей Ляпунова связано с решением вариационного уравнения для управляемой системы:

$$\frac{d(\Delta Y)}{dt} = DH_y(X, Y) \cdot \Delta Y, \quad (3)$$

где $\Delta Y = Y'(t) - Y(t)$ и $(DH_y)_{\alpha\beta} = \frac{\partial H_{\alpha}}{\partial y_{\beta}}$;

$H(X, Y) = G(Y) + \mu g(Y, X)$. При этом режиму обобщенной синхронизации соответствуют отрицательные значения всех условных показателей Ляпунова (или, что одно и то же, отрицательности максимального показателя).

Метод вспомогательной системы [9] состоит в том, что водится ещё одна система

$$Z = G(Z) + \mu g(Z, X), \quad (4)$$

идентичная управляемой.

Если системы Y и Z управляются одной и той же системой $X(t)$, а начальные точки $Y(0)$, $Z(0)$ лежат в одной плоскости притяжения, то переход к режиму обобщенной синхронизации означает асимптотическое равенство $Y(t) = \phi(X(t)) = Z(t)$, которое является следствием существования независимого от времени гомеоморфизма. Можно показать [9], что линейная стабильности многообразия $Y(t) = Z(t)$ эквивалентна линейной стабильности синхронизованной динамики в пространстве $X \otimes Y$. Линеаризованное уравнение для $Y(t) - Z(t)$ идентично уравнению (3), определяющему условные показатели Ляпунова. Т.о., если многообразие $Y(t) = Z(t)$ линейно устойчиво, то все условные показатели Ляпунова управляемой системы отрицательны.

Поскольку существуют режимы обобщенной синхронизации, интерес представляет вопрос о том, как происходит переход к такому режиму при изменении параметров связи. В данной статье рассматривается случай $\varepsilon = 0$, т.е. случай метасистемы (1), состоящей из автономной управляющей системы X и управляемой системы Y .

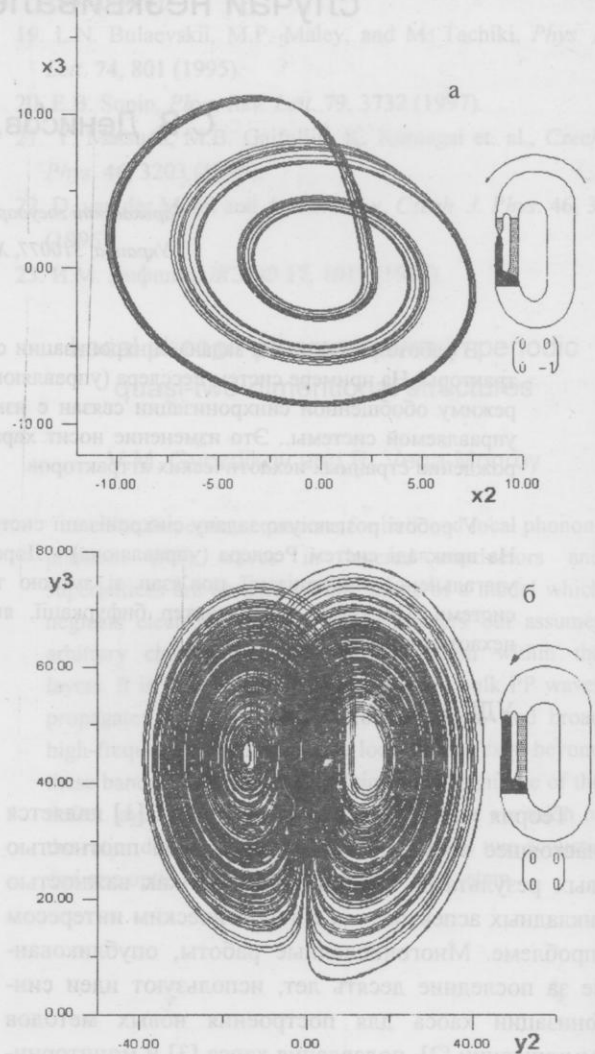


Рис. 1. Проекция аттракторов Ресслера (а) и Лоренца (б). Справа показаны топологические шаблоны и соответствующие им топологические матрицы. Видно, что у шаблона аттрактора Ресслера, в отличие от аттрактора Лоренца, одна из ветвей имеет локальное кручение — π . Диагональные элементы матриц описывают кручения соответствующих ветвей (в единицах π), а недиагональные — алгебраическое число взаимопересечений ветвей.

Пусть управляющая система X имеет аттрактор A_x , а управляемая система Y — A_y , неэквивалент-

ный аттрактору A_x . Обозначим A_y^μ аттрактор в фазовом пространстве системы Y , управляемой системой X с параметром связи μ . Гомеоморфизм аттракторов A_y^μ и A_x означает их топологическую эквивалентность [10], которая, в свою очередь, как более сильное условие, означает орбитальную (т.е., без сохранения отношения последования) топологическую эквивалентность [11]. Последнее означает равенство топологических инвариантов потоков на аттракторах A_y^μ и A_x , в частности, эквивалентность топологических шаблонов [12]. Шаблоны определяются структурой узлов (числами зацеплений и вращений), которые представляют собой неустойчивые периодические орбиты низших периодов, погруженных в потоки аттракторов. В частности, аттракторы Ресслера и Лоренца имеют топологически неэквивалентные шаблоны (см. рис.1), которые не могут быть переведены друг в друга непрерывной деформацией. Следовательно, в данном случае, переход к режиму обобщенной синхронизации с ростом параметра связи μ должен сопровождаться перестройкой топологической структуры аттрактора управляемой системы. Поскольку топология не может быть изменена непрерывным образом, такой переход, в свою очередь, не может быть гладким. Т.о., в пространстве параметра связи имеет место топологический фазовый переход "Лоренц-фаза – Ресслер-фаза" (рис.1).

В данном случае конструктивна термодинамическая аналогия, трактующая параметр связи μ как температуру, и использующая в качестве макроскопических термодинамических величин такие интегральные характеристики, как, например, показатели Ляпунова.

Рассмотрим динамику перехода к режиму обобщенной синхронизации в системе Ресслер - Лоренц со связью по рассогласованию, описываемой уравнениями:

(система Ресслера)

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -x_2 - x_3, \\ \dot{x}_2 &= x_1 + 0.2\dot{x}_2, \\ \dot{x}_3 &= 0.2 + \dot{x}_3(x_1 - 5.7), \end{aligned} \quad (5)$$

(система Лоренца)

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= 16(y_2 - y_1)x_2 - x_3 + \mu(y_1 - x_1), \\ \dot{y}_2 &= -y_1y_3 + 45.92\dot{y}_1 - y_2 + \mu(y_2 - x_2), \\ \dot{y}_3 &= y_1y_2 - 4y_3 + \mu(y_3 - x_3). \end{aligned} \quad (6)$$

На рис.2 изображена зависимость максимального показателя Ляпунова Λ [13] от параметра связи μ . В точке $\mu_c \approx 0.882$ значение Λ обращается в ноль, что соответствует переходу в режим обобщенной синхронизации. Синхронизованные аттракторы A_y^μ управляемой системы топологически эквивалент-

ны аттрактору управляющей системы A_x , однако метрически могут существенно отличаться, в особенности в области значений вблизи μ_c (рис. 3).

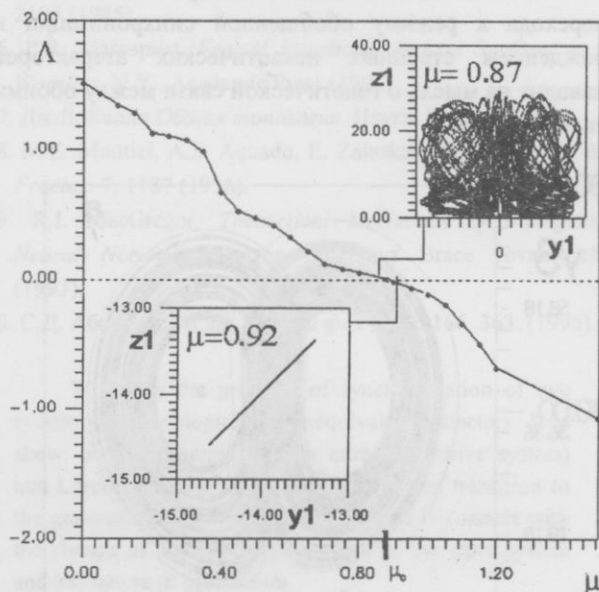


Рис. 2. Зависимость максимального показателя Ляпунова Λ управляемой системы Лоренца (6) от величины параметра связи μ . На вставках показаны проекции траекторий управляемой и вспомогательной системы на плоскость (y_1, z_1) . Критическое значение параметра связи $\mu_c \approx 0.882$.

В области значений параметра связи $\mu < \mu_c$ аттрактор управляемой системы сохраняет свои топологические свойства, что является следствием структурной устойчивости системы Лоренца [6]. В этой области моды управляющей связи в (6) играют роль возмущений, удовлетворяющих условию C^1 -гладкости. С ростом значений параметра $\mu \rightarrow \mu_c$ конкуренция между собственными модами управляемой системы Y и модами управляющей системы X обостряется, приводя в конечном счете к бифуркации коллапса (blowout bifurcation), аналогичная той, которая имеет место при рождении странных нехаотических аттракторов [14]. Эта бифуркация в фазовом пространстве управляемой системы выглядит как геометрический коллапс ("схлопывание") аттрактора в точку, и приводит к рождению синхронизованного аттрактора, топологически эквивалентного управляющему.

Дальнейший рост параметра связи приводит к уменьшению метрических различий между аттракторами, что в пределе $\mu \rightarrow \infty$ соответствует полной тождественной синхронизации.

Таким образом, переход к режиму обобщенной синхронизации может быть определен на уровне двух различных масштабов: локальном (метрическом) —

как обращение в нуль максимального условного показателя Ляпунова, и глобальной (топологическом) — как изменение топологии аттрактора.

Качественное сходство между особенностями перехода к режиму обобщенной синхронизации и рождением странных нехаотических аттракторов наводит на мысль о генетической связи между обоими явлениями.

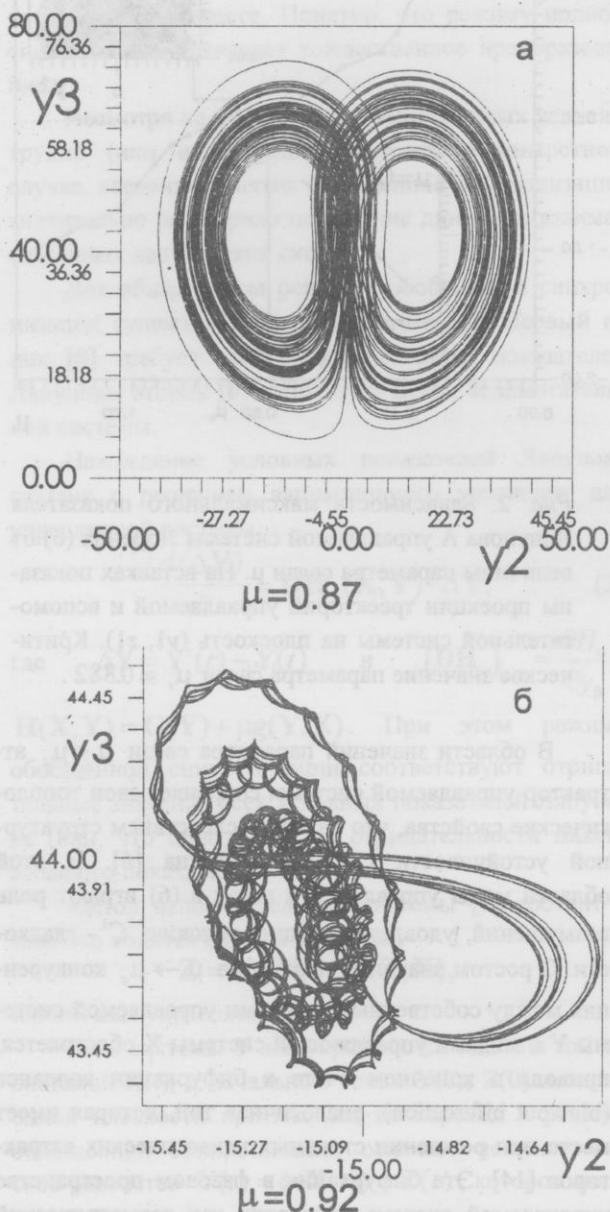


Рис. 3. Проекция аттракторов системы Лоренца: (а) до порога синхронизации; (б) в режиме обобщенной синхронизации.

Странные нехаотические аттракторы имеют в качестве притягивающих множеств множества фрактальной структуры, однако их динамика характеризуется отсутствием неустойчивости и отрицательностью спектра показателей Ляпунова [15]. Они возникают,

главным образом, при квазипериодическом возбуждении нелинейных систем:

$$\begin{aligned}\dot{Y} &= F(Y, X, \mu), \\ \dot{X} &= \omega; X = X(\text{mod } 2\pi),\end{aligned}\quad (7)$$

где $Y \in \mathbb{R}^{N_y}$, $X \in \mathbb{R}^{N_x}$, $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{N_x})$ — вектор частот, μ — параметры. Частоты $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{N_x}$ несоизмеримы, так что траектории системы X представляют собой обмотку N_x — мерного тора T^{N_x} . При этом в пространстве параметров μ существуют множества положительной меры, соответствующие режиму существования странных нехаотических аттракторов A_y^μ .

Гипотеза состоит в том, что данные режимы также являются режимами обобщенной синхронизации, если отказаться от условия (А.) липшиц-непрерывности (дифференцируемости в случае $N_x = N_y$) отображения ϕ :

Гомеоморфизм ϕ может осуществляться фрактальной (однозначной, непрерывной, нигде недифференцируемой) функцией [16], отображающей гладкое многообразие T^{N_x} на фрактальное множество A_y^μ .

Более того, требование взаимной непрерывности также является достаточно нестрогим, т.к. непрерывно отображение или нет — это зависит и от того, какая топология задана на области определений, и от того, какая топология задана на области значений [17]. В частности, возможно введение метрики на фрактальных множествах, которая индуцирует топологию, непрерывную для некоторых стандартных отображений [18].

Формализм обобщенной синхронизации может оказаться весьма эффективным инструментом при исследовании метасистем, состоящих из неоднородных хаотических элементов. Крайне интересна в этой связи проблема динамики нейронных ансамблей [19]. В большинстве работ, посвященных этой задаче, ансамбли предполагаются однородными, а синхронизация понимается как совпадение колебаний [20]. В реальные нейросистемах число различных видов нейронов достигает нескольких десятков и даже сотен (мозг человека), так что взаимодействие между нейронами различных видов носит достаточно общий характер. Очевидно, что такие системы более сложны и функционально богаче, нежели однородные.

1. L.M. Pecora, T.L. Carroll, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 821 (1991); T.L. Carroll, L.M. Pecora, *IEEE Trans. Circuits Syst.* **CS-38**, 453 (1991); P. Badola, V.R. Kumar, B.D. Bulkarni, *Phys. Lett. A* **155**, 365 (1991); J.F. Heagy, T.L. Carroll, L.M. Pecora, *Phys. Rev. E* **50**, 1874 (1994).
2. S. Hayes, C. Grebogi, E. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3031

- (1993).
3. R. Lima, M. Pettini, *Phys. Rev. A* **41**, 726 (1992).
4. N.F. Rulkov, L.S. Tsimring, D.I. Abarbanel, *Phys. Rev. E* **50**, 314 (1995); K. Pyragas, *Phys. Lett. A* **170**, 421 (1992).
5. А.В. Гапонов-Грехов, М.И. Рабинович, И.М. Старобинец, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 561 (1984).
6. *Странные аттракторы*. Мир, Москва (1981).
7. В.С. Афраймович, Н.Н. Веричев, М.И. Рабинович, *Изв. вузов - Радиофизика* **29**, 1050 (1986).
8. L.M. Pecora, T.L. Carroll, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 821 (1991).
9. H.D.I. Abarbanel, N.F. Rulkov, M.M. Sushchik, *Phys. Rev. E* **53**, 4528 (1996).
10. L. Kocarev, T. Kapitaniak, *J. Phys. A: Math. Gen.* **28**, L249 (1995).
11. В.И. Арнольд, *Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений*. Наука, Москва (1978).
12. G.B. Mindlin, X.-J. Hou, H.G. Solari, R. Gilmore, N.B. Tufillaro, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2350 (1990).
13. G. Benettin, L. Galgani, J.M. Strelcyn, *Phys. Rev. A* **14**, 2338 (1979).
14. E. Ott, J.C. Sommerer, *Phys. Lett. A* **188**, 39 (1994); P. Ashwin, J. Buescu, I. Stewart, *Phys. Lett. A* **193**, 126 (1994); Y.C. Lai, C. Grebogi, *Phys. Rev. E* **52**, R3313 (1995).
15. A. Bondeson, E. Ott, T.M. Antonsen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2103 (1985).
16. P.R. Massopust, *Fractal Functions, Fractal Surfaces and Wavelets*. N.Y., Academic Press (1994).
17. Дж.Л. Келли *Общая топология*. Наука, Москва (1981).
18. M.E. Montiel, A.S. Aquado, E. Zaluska, *Chaos, Solitons & Fractals* **7**, 1187 (1996).
19. R.J. MacGregor, *Theoretical Mechanics of Biological Neural Networks*. Boston. Harcourt Brace Jovanovich (1993).
20. С.Д. Абарбанел и др., *Успехи физ. наук*. **166**, 363. (1996).

We study the problem of synchronization of two system with topologically nonequivalent attractors. It is show, on the example Rossler attractors (drive system) and Lorenz attractor (response system), that transition to the generalized synchronization's regime is connect with the change of phase flow's topology of the slave system and has nature of bifurcation.

Оптические спектры и экситоны в тройных соединениях системы CuHal-CsHal.

Е.Н. Коваленко, В.К. Милославский, О.Н. Юнакова

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Путем вакуумного осаждения на кристаллические NaCl подложки синтезированы тонкие пленки тройных соединений CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2Cl_3 и $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$. Электронные спектры поглощения соединений были измерены в спектральном интервале 3-6 эВ. Показано, что электронные возбуждения и экситоны в этом интервале локализованы в двойных, состоящих из тетраэдров CuHal_4 , цепях, являющихся структурным элементом кристаллической решетки соединений. Тетраэдрическая связь Cu-Hal определяет смешивание 3d Cu- и 3p (5p) Hal-состояний, что в свою очередь, приводит к интенсивным экситонным полосам в спектре поглощения. Показано, что основным механизмом, приводящим к появлению нескольких экситонных полос является перенос энергии экситонов между стыкующимися цепями в двойной цепи (Давыдовское расщепление).

Шляхом вакуумного нанесення на кристалічні NaCl підкладки синтезовані тонкі плівки потрійних сполук CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2Cl_3 і $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$. Електронні спектри поглинання сполук були виміряні в спектральному інтервалі 3-6 еВ. Показано, що електронні збудження та екситони в цьому інтервалі локалізовані в подвійних ланцюгах, які складаються із тетраєдрів CuHal_4 і є структурним елементом кристалічної ґратки сполук. Тетраєдричний зв'язок Cu-Hal визначає змішування 3d Cu і 3p (5p) Hal-станів, що, в свою чергу, приводить до появи інтенсивних екситонних смуг в спектрі поглинання. Показано, що основним механізмом, який приводить до появи декількох екситонних смуг, є перенос енергії екситонів між ланцюгами в подвійних ланцюгах (Давидовське розщеплення).

Комплексные соединения, содержащие ионы Cu, привлекают внимание исследователей из-за их необычных свойств. Склонность меди к переменной валентности приводит к образованию соединений одно- и двухвалентной меди. Многие соединения двухвалентной меди принадлежат к ферро и антиферромагнетикам, к ним относятся также целый ряд высокотемпературных сверхпроводников. В связи с этим электронный спектр соединений двухвалентной меди изучен достаточно подробно [1,2]. Гораздо менее исследован электронный спектр комплексных соединений одновалентной меди. В то же время, многие соединения, содержащие ионы Cu^+ , принадлежат к суперионным проводникам [3,4], находят применение в технике несеребряной фотографии в качестве фотохромных материалов [5,6]. Большинство из этих соединений, особенно используемых в качестве твердых электролитов, приготавливаются путем синтеза бинарных соединений CuHal с галогенидами щелочных металлов. В связи с этим представляет интерес исследование электронных спектров тройных соеди-

нений системы CuHal-MeHal, являющихся основой для создания суперионных проводников [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических спектров поглощения тройных соединений системы CuHal-CsHal, где Hal (I,Cl). Как показывает фазовый анализ и рентгеноструктурные данные [8-10] в этой системе синтезируются комплексные тройные соединения CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2Cl_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$. Из указанных соединений наиболее устойчивы CsCu_2I_3 и CsCu_2Cl_3 . Электронные спектры поглощения этих соединений, кроме CsCu_2I_3 [11], как нам известно, не исследовались.

Для исследования спектров поглощения нами синтезированы тонкие пленки соединений путем вакуумного испарения сплавленных порошков CsI и CuI, CsCl и CuCl с заданной молярной концентрацией компонент. Пленки осаждались на подогретые до 100°C кристаллические подложки NaCl. Толщина пленок (около 0,1 мкм) подбиралась для изучения спектров поглощения в оптимальном диапазоне оптических плотностей. Приготовленные пленки являются зеркально гладкими с отсутствием заметного рассея-

ния и пригодны для измерения спектров. Спектры поглощения измерялись в УФ-области в диапазоне 3-6 эВ при 90 и 293К. Результаты измерений представлены на рис.1. Как видно, спектры различных иодидов (хлоридов) существенно отличаются по своей структуре и спектральному положению узких экситонных полос, что свидетельствует о монофазности соединений синтезированных образцов. Спектральное положение основных экситонных и электронных полос при 90К дано в табл.1. Была предпринята попытка получения пленок Cs_2CuCl_3 , однако, из-за быстрого разложения соединения по схеме $2\text{Cs}_2\text{CuCl}_3 - \text{CsCu}_2\text{Cl}_3 + 3\text{CsCl}$, получить спектр Cs_2CuCl_3 не удалось. В спектре распавшейся пленки, однако, сохранилась «память» в виде полосы при 5,35 эВ, возможно связанной с примесью Cu в CsCl.

Как следует из рис.1, в спектрах пленок наблюдается ряд узких А- и В-полос, связанных с возбуждением экситонов. Спектральное положение и полуширина экситонных полос существенно зависит от температуры. Более коротковолновые полосы располагаются на фоне междузонного поглощения. Максимум междузонного поглощения соответствует широким, слабо чувствительным к температуре С-полосам. Длинноволновые экситонные полосы смещаются в сторону высоких энергий в последовательностях соединений CuI, CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ и CuCl, CsCu_2Cl_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$. Положение этих полос подчиняется, в первом приближении, эмпирическому закону (рис.2)

$$E_{\text{ex}}(x) = E_1x + E_2(1-x) \quad (1)$$

где x - молярная концентрация Cu в $\text{Cs}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Hal}$, E_1 - положение длинноволновых экситонных полос в CuI (3,06 эВ) и CuCl (3,23 эВ). Экстраполяция зависимости (1) к $x \rightarrow 0$ дает $E_2=5,4$ эВ для первой и $E_2=5,8$ эВ для второй последовательности. Значения E_2 не соответствуют положению экситонных полос в CsI (5,8 эВ) и CsCl (7,8 эВ) и более близки к среднему положению примесных полос Cu^+ в CsBr (5,5 эВ) [12] (данные для CsI: Cu^+ и CsCl: Cu^+ отсутствуют). Линейная зависимость (1) и сходжение этой зависимости к значениям E_2 , меньшим чем энергия возбуждения экситонов в CsI и CsCl, являются свидетельством возбуждения и локализации экситонов в CuHal под решетке соединений [13].

Обратимся к строению кристаллических решеток соединений. По данным [8,1] CsCu_2I_3 и CsCu_2Cl_3 формируются в орторомбическую решетку с параметрами $a=10,3$ (9,5), $b=12,89$ (11,9) и $c=6,07$ (5,6) Å соответственно. Ионы Cu^+ встраиваются в тетраэдры из ионов I (Cl^-) и тетраэдрические комплексы CuHal_3^{2-} образуют двойные цепи, ориентированные вдоль оси с. Соединение $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ имеет более сложную орторомбическую решетку с $a=14,38$, $b=10,14$ и $c=11,67$ Å [9].

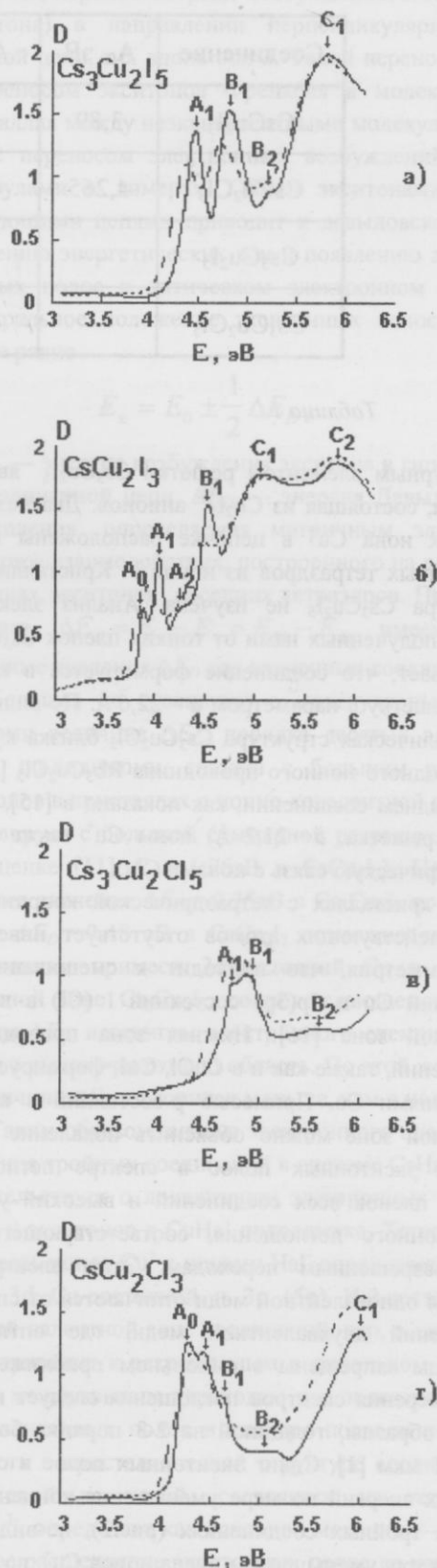


Рис.1. Спектры поглощения тонких пленок
 а) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ ($t=134$ нм), б) CsCu_2I_3 ($t=110$ нм),
 в) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ ($t=395$ нм), г) CsCu_2Cl_3 ($t=247$ нм).
 1 - 90К, 2 - 293К.

Соединение	A_0 , эВ	A_1 , эВ	B_1 , эВ	B_2 , эВ	C_1 , эВ	C_2 , эВ
$CsCu_2I_3$	3,89	4,04	4,52	—	5,08	5,84
$CsCu_2Cl_3$	4,265	4,455	4,665	4,96	6,00	—
$Cs_3Cu_2I_5$	—	4,5	4,805	5,23	5,84	—
$Cs_3Cu_2Cl_5$	—	4,722	4,91	5,60	—	—

Таблица 1.

Структурным элементом решетки $Cs_3Cu_2I_5$ является цепочка, состоящая из $Cu_2I_3^{3-}$ анионов. Два неэквивалентных иона Cu^+ в цепочке расположены внутри искаженных тетраэдров из ионов I. Кристаллическая структура $Cs_3Cu_2I_5$ не изучена. Анализ электронограмм, полученных нами от тонких пленок $Cs_3Cu_2Cl_5$, показывает, что соединение формируется в кубическую решетку с параметром $a = 22,6 \text{ \AA}$. По-видимому, кристаллическая структура $Cs_3Cu_2Cl_5$ близка к структуре сходного ионного проводника $Rb_3Cu_2Cl_5$ [14,15]. В последнем соединении, как показано в [15], (кубическая решетка, $a = 21,2 \text{ \AA}$) ионы Cu^+ также имеют тетраэдрическую связь с ионами Cl.

В кристаллах с тетраэдрической координацией взаимодействующих атомов отсутствует инверсионная симметрия, что приводит к смешиванию 3d-состояний Cu и 5p(3p) состояний I (Cl) в верхней валентной зоне [16]. Нижняя зона проводимости соединений, также как и в CuCl, CuI, формируется 4s-состояниями Cu. Примесью p-состояний в верхней валентной зоне можно объяснить появление интенсивных экситонных полос в спектре поглощения тонких пленок всех соединений и высокий уровень междузонного поглощения, соответствующего прямым разрешенным переходам. Этим электронные спектры одновалентной меди отличаются от спектров соединений двухвалентной меди, где оптические переходы запрещены в дипольном приближении, и для измерения спектров поглощения следует использовать образцы, толщиной на 2-3 порядка большей, чем 0,1 мкм [1]. Сдвиг экситонных полос в сторону высоких энергий по мере уменьшения концентрации меди в тройных соединениях (рис.2), по-видимому, объясняется уменьшением числа ионов Cu^+ во второй координационной сфере и возможным уменьшением примеси p-состояний галогена в верхней валентной зоне. Спектры хлоридов смещены относительно спектров иодидов в сторону высоких энергий в среднем на 0,35 эВ. По-видимому, сдвиг определяется большей электроотрицательностью атомов Cl по сравнению с I

и различием энергии их сродства к электрону ($E = 3,61 \text{ эВ}$ (Cl) и $E = 3,08 \text{ эВ}$ (I)), что приводит к увеличению примеси d-состояний в валентной зоне.

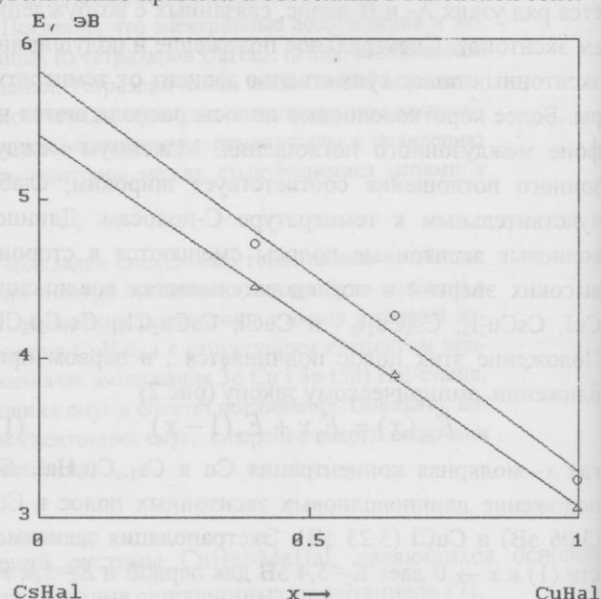


Рис.2. Зависимость спектрального положения A_1 -экситонной полосы от молярного содержания Cu в системе CsCl-CuCl (1) и CsI-CuI (2).

Электронный спектр тройных соединений существенно отличается от спектра CuCl и CuI. В спектре последних соединений наблюдаются две экситонные полосы: сильная $z_{1,2}$ -полоса и более слабая, с меньшей в 2-3 раза силой осциллятора, z_3 -полоса [17,18]. Появление этих полос связано со спин-орбитальным (СО) расщеплением верхней валентной зоны. Полосы примыкают к широкому участку непрерывного спектра, связанного с прямыми междузонными переходами. В то же время, в спектре $CsCu_2I_3$ и $CsCu_2Cl_3$ наблюдаются три интенсивные экситонные A_0 -, A_1 - и B_1 -полосы, появление которых, как показано в [11] на примере $CsAg_2I_3$ и $CsCu_2I_3$, связано с наличием в кристаллах двойных цепей из тетраэдров MeI_4^{3-} . Структура спектров $Cs_3Cu_2Hal_5$ также заметно отличается от спектров бинарных соединений.

Возможны несколько механизмов, определяющих расщепление энергетических зон и экситонных полос на компоненты: 1. Спин-орбитальное взаимодействие, 2. Расщепление во внутренних осевых полях низкой симметрии, 3. Давыдовское расщепление в сложных кристаллических решетках. При обсуждении первого механизма отметим, что смешивание r -состояний NaI и $3d$ -состояний Cu в валентной зоне определяет величину CO расщепления

$$\Delta_{\text{CO}} = A[(1-\gamma)\Delta_{\text{NaI}} + \gamma\Delta_{\text{Cu}}] \quad (2)$$

где A — константа близкая к 1, Δ_{NaI} — энергия CO расщепления основного терма атома NaI ($\Delta_1 = 0,945$ эВ, $\Delta_{\text{Cl}} = 0,11$ эВ), $\Delta_{\text{Cu}} = 0,15$ эВ [19], γ — доля $3d$ -состояний в верхней валентной зоне кристалла. Если предположить, что интервал между A_1 и B_1 -полосами равен Δ_{CO} , то на основании данных эксперимента (табл.1) имеем $\Delta E = E_{B_1} - E_{A_1} = 0,48$ эВ (CsCu_2I_3), $0,35$ эВ ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$), $0,25$ эВ (CsCu_2Cl_3), $0,19$ эВ ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$). Можно было бы считать, что большие значения ΔE в иодидах, связаны с большей величиной Δ_1 по сравнению с Δ_{Cl} , а уменьшение ΔE по мере снижения концентрации Cu в соединениях связано с увеличением доли γ $3d$ Cu -состояний в верхней валентной зоне (в CuI $\Delta_{\text{CO}} = 0,64$ эВ). Однако имеется несколько фактов, отвергающих CO -взаимодействие как основной механизм, определяющий спектральное положение A_1 и B_1 -полос. Величины ΔE в хлоридах находятся в явном противоречии в $\phi(2)$, так как при любом смешивании $3p$ Cl и $3d$ Cu -состояний величина $|\Delta_{\text{CO}}| \leq 0,15$ эВ (в CuCl $\Delta_{\text{CO}} = -0,07$ эВ). В CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ A_1 и B_1 -полосы, в отличие от $z_{1,2}$ - и z_3 -полос в CuCl и CuI , имеют близкие значения сил осцилляторов (рис.1). В CsCu_2Cl_3 B -полоса несколько слабее A_1 -полосы. В квазиодномерных кристаллах K_2CuCl_3 и K_2CuBr_3 , структурным элементом которых являются одинарные цепи из тетраэдров CuNaI_4^{3-} , расщепление экситонных полос на компоненты не наблюдается [20].

При обсуждении других возможных механизмов расщепления отметим, что в CsCu_2I_3 и CsCu_2Cl_3 основным элементом структуры в CuNaI -подрешетке является двойная цепь, состоящая из тетраэдров CuNaI_4^{3-} и ориентированная вдоль короткой оси c кристаллов. Соседние тетраэдры в стыкующихся одинарных цепях соединены ребрами, и интервал между соседними ионами Cu^+ вдоль оси a двойной цепи мал: $d_{\text{Cu-Cu}} = 3,13$ Å и $2,97$ Å в CsCu_2Cl_3 [8]. В $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ двойная цепь более сложная. Цепь представляет периодическую последовательность бипирамид, состоящих из искаженных тетраэдров. Ионы Cu^+ в тетраэдрах неэквивалентны и один из них смещен относительно центра тетраэдра [9]. Наименьший интервал между неэквивалентными ионами равен $2,54$ Å. При указанном интервале между ионами Cu

возможен перенос энергии возбужденного состояния (экситона) в направлении перпендикулярном оси двойной цепи, т.е. вдоль оси a . Такой перенос сходен с переносом экситонов Френкеля в молекулярных кристаллах между неэквивалентными молекулами [21] или с переносом электронных возбуждений между молекулами в димерах. Обмен экситонами между стыкующимися цепями приводит к давидовскому расщеплению энергетических зон и появлению дополнительных полос в оптическом электронном спектре. Спектральное положение экситонных полос в этом случае равно

$$E_{\pm} = E_0 \pm \frac{1}{2} \Delta E_D \quad (3)$$

где E_0 — энергия возбуждения экситона в гипотетической одинарной цепи, ΔE_D — энергия Давыдовского расщепления, определяемая матричным элементом оператора взаимодействия, построенного на волновых функциях экситонов соседних тетраэдров. Предполагая, что $\Delta E_D = E_+ - E_- = E_{B_1} - E_{A_1}$ имеем выше указанные значения ΔE_D для изученных соединений.

Большая по сравнению с молекулярными кристаллами величина ΔE_D , порядка десятых электрон-вольт, по-видимому, связана с большим радиусом экситонов в кристаллах с ионно-ковалентной связью и коррелирует с большой суммарной разрешенных зон (по оценке [11] $\Delta E_{\text{cv}} = 1,76$ эВ в CsCu_2I_3). Несколько меньшее значение $\Delta E_D = 0,35$ эВ в $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ по сравнению с $\Delta E_D = 0,48$ эВ в CsCu_2I_3 возможно связано с увеличением примеси $3d$ -состояний Cu в верхней валентной зоне $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, сопровождающемся сокращением ΔE_{cv} и сдвигом электронного спектра поглощения в высокочастотную область. По этой же причине величина ΔE_D в хлоридах меньше, чем в иодидах.

Таким образом, анализ электронного спектра поглощения тройных соединений в системе CsNaI-CuNaI свидетельствует о локализации электронных возбуждений и экситонов в CuNaI подрешетке. Тетраэдрическая связь ионов Cu^+ с ионами NaI определяет смешивание $3d$ Cu -состояний и $3p$ ($5p$) NaI -состояний в верхней валентной зоне соединений, что, в свою очередь, приводит к разрешенным в дипольном приближении междузонным переходам и к появлению сильных экситонных полос в спектре поглощения. Особенности в кристаллической структуре соединений в виде двойных цепей, состоящих из тетраэдров CuNaI_4^{3-} , определяет как основной механизм — Давыдовское расщепление экситонных полос на компоненты.

1. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений, Мир, Москва. (1987).
2. И.Я. Фуголь, В.Н. Свищев, М.Ю. Либин, ФНТ 24, 195 (1988).

3. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкаш *Суперионные проводники*, Наука, Москва, (1992).
4. O.P. Srivastava, A.K. Srivastava, H.B. Lal, *J. Mater. Sci.* **20**, 1763 (1985).
5. С.Г. Кожеваткин, М.В. Артамонова, М.Г. Маликова, *Физ. и Хим. Стекла* **14**, 622 (1988).
6. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *Укр. Физ. журн.* **35**, 549, (1990).
7. S. Geller et al., *Phys. Rev.* **B. 25**, 2968 (1982).
8. G. Meier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 127 (1984).
9. K.P. Bigalke, A.Hans, H. Harte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 96 (1988).
10. E.M. Holt, D. Hamilton et al. In *197 th ACS Nat Meet Dallas Tex.* Apr. 9-14, 1989, Abstr. Pap. [Washington (DC)], 565 (1989).
11. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Е.Н. Коваленко, Сунь Цзя-Линь, *ФТТ* **36**, 3005 (1996).
12. B. Rambabu, C. Ramasastry, B.V.R. Chowdari, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 465 (1975).
13. Y. Onodera, Y. Toyasawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **22**, 833 (1967).
14. А.М. Голубев, Н.И.Сорокин, В.Е. Иванов-Шниц, *Кристаллография* **30**, 890 (1985).
15. S. Geller, Xie Sishen, *J.Sol.State Chem.* **63**, 316 (1986).
16. A. Goldmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **81**, 9 (1977).
17. В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, *Опт. и спектр.* **57**, 85 (1984).
18. В.К. Милославский, О.Н. Юнаков» *Укр. физ. журн.* **31**, 50 (1986).
19. М. Кардона, *Модуляционная спектроскопия*, Мир, Москва, (1972).

20. R. Edamatsu, T. Nanba, M. Ikesawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 301 (1989).
21. А.С. Давыдов, *Теория твердого тела*, Наука, Моск (1976).

Optical spectra and excitons in ternary compounds of the CuHal-CsHal system

E.N. Kovalenko, V.K. Miloslavsky
and O.N. Yunakova

Thin films of ternary compounds CsCu_2I_3 , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, CsCu_2Cl_3 and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ were prepared by means of vacuum deposition on the crystalline NaCl substrates. The absorption electron spectra of the compounds were measured in the 3-6 eV spectral interval at 90K and 293K. It has been ascertained that the electron excitation and excitons in this interval are localized in consisting of CuHal_4 tetrahedral twofold chains which are structural elements of the compounds crystal lattices. The tetrahedral bond Cu-Hal lead to a mixing of 3d Cu- and 3p (5p) Hal states in the upper valence bands of compounds that, in its turn, results in the appearance of strong exciton bands in absorption spectra. We believe, that the main mechanism, which leads to appearance of several exsiton absorption bands, is exciton transfer between jointed subchains of twofold chain (Davydov splitting).

Межфазная поверхностная энергия кристалл - собственный расплав для некоторых металлов

Н.Т. Гладких, С.И. Богатыренко

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Научный физико-технологический центр

Приводятся значения межфазной энергии кристалл - собственный расплав для нескольких металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni). Вычисления её выполнены в рамках теории гомогенного зародышеобразования и при этом принято, что максимальное переохлаждение для этих металлов составляет $0,4 T_s$, которое было получено при исследовании островковых вакуумных конденсаторов на различных подложках.

Приводяться значення міжфазної енергії кристал - власний розплав для деяких металів (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni). Обчислення її виконані в рамках теорії гомогенного зародкоутворення і при цьому прийнято, що максимальне переохолодження для цих металів становить $0,4 T_s$, яке було отримано при дослідженні острівцевих вакуумних конденсатів на різних підкладках.

УДК 539.23:532.614

Для описания явлений зародышеобразования при фазовых переходах жидкость - кристалл и управления процессом кристаллизации необходимо знание межфазной энергии границы раздела кристалл - собственный расплав σ_{sl} . Методы определения этой величины весьма ограничены и среди них наиболее распространенным является вычисление ее через экспериментально найденные значения переохлаждения при кристаллизации. Однако, определение переохлаждения при кристаллизации связано с трудностями, включающимися в предотвращении гетерогенного образования зародышей на инородных частицах, взвешенных в расплаве.

Для достижения больших переохлаждений, близких к предельному при гомогенном зародышеобразовании, используются две качественно различные группы методов [1]. Одна из них основана на подавлении гетерогенного зародышеобразования за счет больших скоростей охлаждения, а вторая [2] — на исключении потенциальных центров гетерогенного зародышеобразования. Из второй группы методов в последние годы перспективным оказалось использование островковых вакуумных конденсаторов [3-5],

основанное на следующих соображениях. В силу зависимости температуры плавления малых частиц от размера, формирующиеся в начальный период островки конденсированной фазы являются жидкими ниже температуры плавления массивных образцов T_s . При увеличении размера островков в процессе дальнейшей конденсации они находятся в переохлажденном состоянии и кристаллизуются, если температура подложки ниже некоторого граничного значения T_g . При этом оказывается, что когда сведено к минимуму влияние примесей из остаточных газов, эта температура T_g и соответственно величина достигаемого переохлаждения $\Delta T = T_s - T_g$ зависит лишь от материала подложки. В работах [3-5] в качестве параметра, определяющего влияние материала подложки на величину переохлаждения при кристаллизации на ней островков, был выбран краевой угол смачивания θ жидким островком подложки. Это позволило впервые получить количественные данные о зависимости переохлаждения от угла смачивания. При этом для исследованных металлов (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni) на различных подложках было получено, что в островковых конденсатах на несмачиваемых подлож-

ках при углах $\theta \geq 130^\circ$ наблюдаются одинаковые переохлаждения, которые при $\theta \rightarrow 180^\circ$ достигает примерно $0,4 T_s$ и превышает все известные до сих пор достигнутые величины переохлаждения. В работе [5] делается вывод, что, вероятно, это переохлаждение достаточно близко к предельному при гомогенном зародышеобразовании. Если воспользоваться этими результатами, т.е. принять $\Delta T_{max} = 0,4 T_s$ и соответственно $T_g = 0,6 T_s$, то на их основании в рамках теории гомогенного зародышеобразования можно оценить величину межфазной энергии σ_{sl} . В данной работе и рассматривается такая возможность.

Согласно теории гомогенного зародышеобразования [2] при переохлаждении жидкости на величину ΔT свободная энергия твердой фазы понижается по сравнению со свободной энергией жидкой фазы и это приводит к самопроизвольному образованию зародышей кристаллической фазы. Однако, образование зародышей связано с возникновением межфазной границы кристалл - жидкость, энергия которой σ_{sl} всегда положительна и является барьером, препятствующим кристаллизации. В предположении независимости термодинамических параметров зародышей от их размеров изменение свободной энергии при образовании в расплаве сферического зародыша радиуса r может быть представлено в виде

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{sl} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{sl}. \quad (1)$$

Здесь ΔG_{sl} — изменение удельной (по объему) свободной энергии при образовании в жидкости кристаллического зародыша.

Величина ΔG имеет максимум, соответствующий радиусу критического зародыша

$$r^* = \frac{2\sigma_{sl}}{-\Delta G_{sl}}.$$

В предположении независимости σ_{sl} от температуры и с учетом того, что

$$\Delta G_{sl} = -\frac{\lambda \Delta T}{T_s}$$

(здесь $\Delta T = T_s - T_g$ — переохлаждение) из (1) следует выражение для работы образования критического зародыша при кристаллизации

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{sl}^3 T_s^2}{(\lambda \Delta T)^2}, \quad (2)$$

где λ — теплота плавления.

При известной величине ΔG^* может быть вычислено число критических зародышей в жидкости, содержащей N атомов (для одного моля N соответствует числу Авогадро), по формуле

$$n^* = N \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right). \quad (3)$$

Если каждый атом жидкости может служить центром кристаллизации, то это соответствует нахождению системы в состоянии гомогенного образования зародышей.

Металл	λ , Дж/моль [6]	σ_{sl} , эрг/см ²		
		по соотн. (5)	по переохлаж. [2]	по двугр. углам
Au	12371,99	200	132	
In	3265,70	43,5	—	
Sn	7201,30	73	59	
Pb	4777,14	55	33,3	76 [8]
Bi	10885,68	85	54,4	82 [7]; 61,3 [9]
Fe	15365,56	330	204	
Co	15239,95	342	234	
Ni	17626,43	378	255	

Таблица 1. Сопоставление вычисленных значений σ_{sl} с литературными данными.

Как видно из [2], при $\Delta T = 0$ величина ΔG^* бесконечно велика и образование зародышей не происходит. Для начала кристаллизации необходимо образование в переохлажденной жидкости хотя бы одного

зародыша, т.е. надо чтобы $n^* \geq 1$. Из (3) при $n^* = 1$ вытекает, что работа образования критического зародыша не может быть больше $kT \ln N$. Поэтому кристаллизация при гомогенном зародышеобразовании

наступает тогда, когда при увеличении переохлаждения работа образования кристаллического зародыша ΔG^* уменьшается до этого значения. С учетом этого и выражения (2) получается

$$\frac{16 \pi \sigma_{sl}^3 T_s^2}{3 \lambda^2 \Delta T^2} = kT \ln N \quad (4)$$

При известной величине ΔT и соответственно T , из (4) следует соотношение для вычисления σ_{sl}

$$\sigma_{sl}^3 = \frac{3k \ln N}{16\pi} \left(\frac{\Delta T}{T_s} \right)^2 \cdot \lambda^2 \cdot T_s \quad (5)$$

С использованием этого выражения вычислены значения σ_{sl} для Au, In, Sn, Pb, Bi, Fe, Co, Ni, которые приведены в таблице. При вычислении в соответствии с результатами [5] принято для $\Delta T = 0,4 T_s$ и $T_g = T = 0,6 T_s$.

В таблице указаны также результаты [2], вычисленные по переохлаждению при кристаллизации малых капель. Видно, что значения [2] существенно меньше вычисленных в данной работе, поскольку полученные в [2] значения переохлаждения ΔT для большинства исследованных металлов составляет $\sim 0,2 T_s$. Значения σ_{sl} , определенные по измерениям двугранных углов, образованных границами зерен с небольшой разориентацией и границей раздела твердое тело — расплав, стабилизированной градиентом температуры, для висмута и свинца [7–9] согласуются с вычисленными по соотношению (5). Имеющиеся в литературе [1] многочисленные результаты других работ по переохлаждению здесь не рассматриваются, поскольку полученные в них значения переохлаждения ниже $0,4 T_s$ и соответственно не отвечают гомогенному зародышеобразованию.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных данных по зависимости переохлаждения при кристаллизации от краевого угла смачивания жидкими островками подложки, полученных с ис-

пользованием вакуумных конденсатов, позволившим достичь переохлаждения, близкого к переохлаждению при гомогенном зародышеобразовании, вычислены значения межфазной энергии границы раздела кристалл — собственный расплав для Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni.

1. *Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии*, Под ред. Б. Фойсбахера, Г. Хамахера, Р. Наумана, Мир, Москва (1989).
2. Д.Н. Холломон, Д. Тернбалл, *Успехи физики металлов* **1**, 304 (1956).
3. Н.Т. Гладких, С. П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов, *Изв. АН СССР, Металлы* **5**, 196 (1982).
4. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, *Физика металлов и материаловедение* **78**, 87 (1994).
5. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, *Z. Metallkd.* **B.87**, 233 (1996).
6. *Физико-химические свойства элементов. Справочник*, Под ред. Г.В. Самсонова, Наукова думка, Киев (1965).
7. M.E. Glicsmann, C.L. Vold, *Scripta Met.* **51**, 493 (1971).
8. G.E. Wash, M.E. Glicsmann, *Philos. Mag* **24**, 577 (1971).

Crystal - its melt interphase surface energy for some metals

N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko

The calculates crystal - its melt interphase surface energy values for some metals (Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni) are given. Computations are done according to the theory of homogenous nucleation and that the maximum supercooling for these metals is assumed to be $0,4 T_s$, this value being obtained by studying island vacuum condensates on various substrates.

Особенности поведения намагниченности системы нанокристаллов высокоанизотропного гексаферрита

З.В. Голубенко, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова

Харьковский государственный университет.

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

При исследовании температурных ($300\text{K}-T_c$) и полевых ($0-17\text{ кЭ}$) зависимостей намагниченности нанодисперсной системы кристаллов $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ обнаружены эффекты, отражающие специфику малых частиц. Трактовка результатов основана на учете влияния магнитновозмущенной структуры приповерхностного слоя частиц и роли размерного фактора.

При дослідженні температурних ($300\text{K}-T_c$) та польових ($0-17\text{кЕ}$) залежностей намагніченості нанодисперсної системи кристалів $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ виявлені ефекти, які відображають специфіку малих частинок. Тлумачення результатів дається на підставі впливу магнітнозбудженої структури приповерхневого шару частинок та ролі розмірного фактору.

УДК 621.762:66.01

Температурная зависимость намагниченности, измеренная в малых полях, может обнаруживать при подходе к температуре Кюри аномалию в виде максимума (эффект Гопкинсона), которая является следствием различия в характере температурных зависимостей намагниченности насыщения и константы магнитной анизотропии [1]. В работе [2] теоретически рассмотрено температурное поведение намагниченности системы однодоменных частиц и показано, что максимум может наблюдаться и по принципиально иной причине, а именно, в результате перехода частиц системы, имеющих объем, равный критическому, в качественно новое магнитоупорядоченное состояние, называемое суперпарамагнитным. Экспериментальные данные для ферритовых порошков с низкой магнитной анизотропией подтверждают выводы теории.

Представляло интерес обнаружить и проанализировать эффекты малости частиц в магнитном поведении нанодисперсной системы высокоанизотропного материала - гексагонального феррита бария с незамещенной магнитной матрицей ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Для получения порошкового образца феррита бария применялся криохимический метод [3], обеспечивающий достаточно высокую однородность частиц по размерам. Используемые в работе новые технологиче-

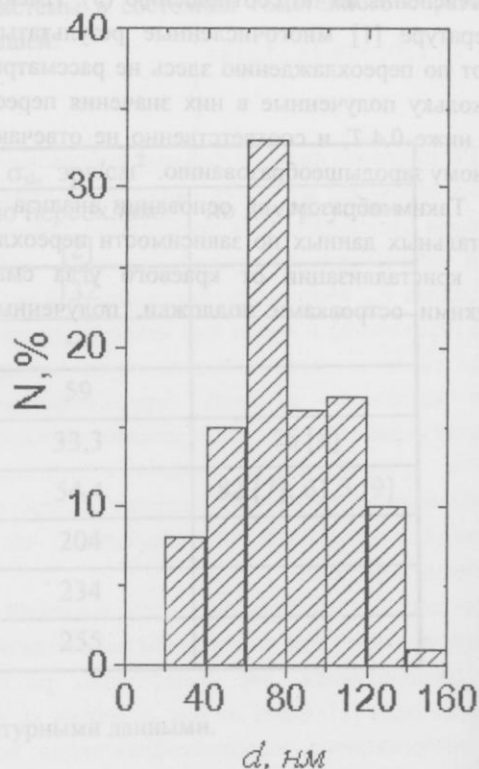


Рис.1. Распределение по размерам частиц $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных криохимическим методом.

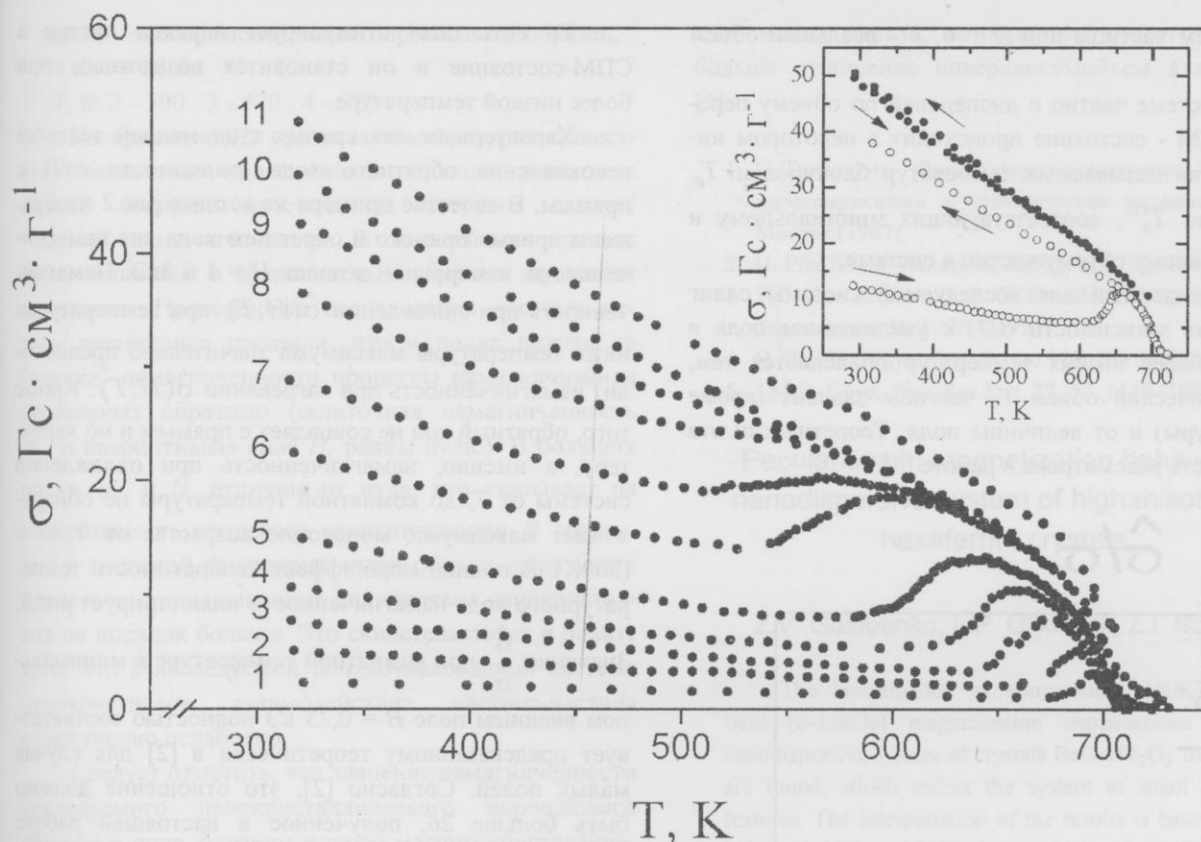


Рис.2. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях магнитного поля H , кЭ: 1 - 0.5, 2 - 2.2, 3 - 3.5, 4 - 4.1, 5 - 4.6, 6 - 6.0, 7 - 6.5, 8 - 7.0, 9 - 7.5; 10 - 8.0, 11 - 10.0.

На вставке: кривые прямого и обратного хода намагниченности, измеренной в полях 4 кЭ ($\circ$) и 8 кЭ ($\bullet$).

ские приемы по стабилизации химической однородности исходной смеси растворов нитратов Ва(II) и Fe(III) на всех стадиях процесса получения феррита позволили провести синтез при низкой для феррита барьера температуре $T \approx 1073\text{K}$ и получить, в результате, порошок, состоящий из однодоменных частиц со средним диаметром $\langle d \rangle \approx 60\text{ nm}$ (рис.1).

На данном термически размагниченном порошковом образце с плотностью $\rho \approx 2\text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ были измерены температурные зависимости удельной намагниченности σ в интервале температур $300\text{K}-T_c$ для ряда фиксированных значений магнитного поля (рис.2). Для полей вплоть до 6,5 кЭ изменение намагниченности с повышением температуры носит немонокотный характер. На всех кривых при температуре ниже T_c наблюдается максимум, положение которого с увеличением поля смещается в сторону более низких температур, а ширина — увеличивается. Величина эффекта, определенная как отношение намагниченности в максимуме к намагниченности при температуре, предшествующей началу роста, уменьшается с увеличением поля от значения 4,1 для $H = 0,25\text{ кЭ}$ до 1 при $H = 7\text{ кЭ}$. Соответственно, в полях $H = 7$ и $7,5\text{ кЭ}$ аномалия проявляется в виде точки перегиба на кривых

$\sigma(T)$. В полях $H \geq 10\text{ кЭ}$ намагниченность уменьшается с повышением температуры монотонно, стремясь к нулю при $T \rightarrow T_c$.

Характер полученных зависимостей $\sigma(T)$, в том числе и для больших полей (вплоть до 6,5 кЭ), отвечает трактовке, теоретически разработанной для диапазона малых полей. Авторы [2] исходят из того, что, если объем частицы равен критическому, она переходит из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное (СПМ) состояние благодаря тому, что тепловая энергия компенсирует энергию магнитной анизотропии и магнитный момент частицы перестает быть закрепленным вдоль направления легкого намагничивания, а флуктуирует в пространстве. В слабом поле намагниченность системы хаотически ориентированных, не взаимодействующих между собой идентичных частиц возрастает в результате подобного перехода согласно соотношению

$$\frac{I_{sp}(T)}{I_{sw}(T)} = 25 \frac{V}{V_{so}} \quad (1)$$

где I_{sw} и I_{sp} — намагниченности системы частиц, находящихся в магнитоустойчивом и суперпарамагнитном состояниях, соответственно; V_{so} — критиче-

ский объем частицы при $H = 0$, V - реальный объем частицы.

В системе частиц с дисперсией по объему переход в СПМ - состояние происходит в некотором интервале так называемых температур блокировки T_B от $T_B^{(1)}$ до $T_B^{(2)}$, соответствующих минимальному и максимальному объему частиц в системе.

Наблюдаемый для исследуемой системы сдвиг максимума зависимости $\sigma(T)$ с увеличением поля в сторону более низких температур объясняется тем, что критический объем V_s частицы зависит (кроме температуры) и от величины поля. Теоретически эта зависимость рассмотрена в работе [4].

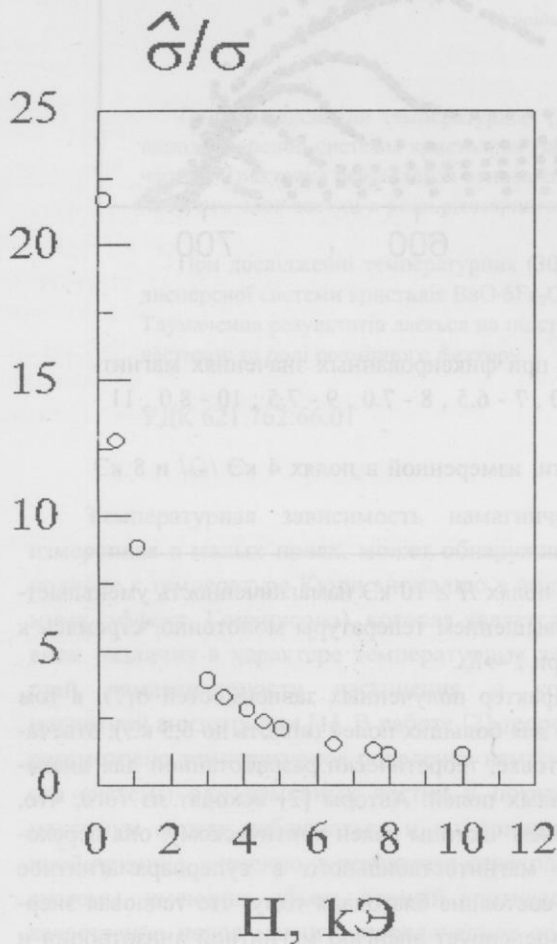


Рис.3. Эффект необратимости $\sigma(T)$ в зависимости от величины магнитного поля при 300 К.

Критический объем V_s растет с увеличением поля по закону:

$$\frac{V_s}{V_{so}} = \begin{cases} 1 + 50h^2 & \text{для } h \ll 1 \\ \frac{1}{(1-|h|)^2} & \text{для } |h| \leq 1 \end{cases} \quad (2)$$

где $h = \frac{H}{H_a}$, H_a — поле анизотропии.

То есть поле стимулирует переход частиц в СПМ-состояние и он становится возможным при более низкой температуре.

Характерным для кривых с аномалией является несовпадение обратного хода зависимости $\sigma(T)$ с прямым. В качестве примера на вставке рис.2 изображены кривые прямого и обратного хода для намагниченности, измеренной в полях $H = 4$ и 8 кЭ. Намагниченность при охлаждении $\hat{\sigma}(H, T)$ при температурах ниже температуры максимума значительно превосходит намагниченность при нагревании $\hat{\sigma}(H, T)$. Кроме того, обратный ход не совпадает с прямым и по характеру, а именно, намагниченность при охлаждении системы от T_c до комнатной температуры не обнаруживает максимума, монотонно возрастающая от 0 до σ (300К). В полной мере эффект необратимости температурного хода намагниченности иллюстрирует рис.3.

Значение $\frac{\hat{\sigma}}{\sigma}$ при комнатной температуре в минимальном внешнем поле $H = 0,25$ кЭ полностью соответствует предсказанному теоретически в [2] для случая малых полей. Согласно [2], это отношение должно быть больше 26, полученное в настоящей работе экспериментальное значение — 24.

Специфику магнитного состояния исследуемой нанодисперсной системы кристаллов отражает также характер кривых намагничивания.

Как известно, в однодоменных кристаллах, в отличие от многодоменных, намагничивание осуществляется только путем вращения вектора намагниченности. На рис.4 представлены основные кривые намагничивания исследуемого образца в сравнении с кривой для порошка, состоящего из многодоменных микрочастиц.

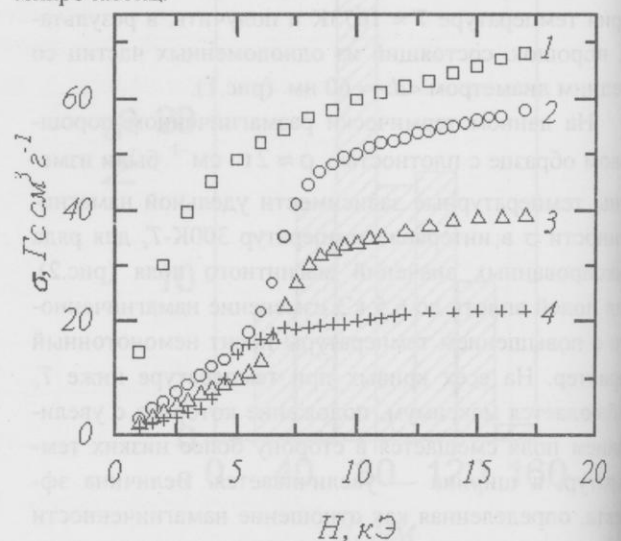


Рис.4. Основные кривые намагничивания для образцов $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ различной дисперсности 1 - порошковый образец, $\langle d \rangle \approx 1,5$ мкм, $T = 300\text{K}$

(2-4) - экспериментальный порошковый образец,

$d > \approx 60$ нм

$T, K: 2 - 300, 3 - 470, 4 - 620$.

На кривых $\sigma(H)$ при всех температурах существует достаточно протяженный по полю участок с низкой восприимчивостью, за которым следует "скачок" намагниченности. В дальнейшем процесс намагничивания в сравниваемых образцах протекает одинаково. Проведенные исследования частных петель гистерезиса показали, что в полях вплоть до "скачка" намагниченности процессы намагничивания происходят обратимо (остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_c равны нулю). В больших полях σ_r и H_c отличны от нуля, что указывает на необратимость процессов намагничивания. В сравнении с системой микрокристаллов область обратимых процессов намагничивания для системы нанокристаллов на порядок больше. Это свидетельствует в пользу того, что в исследуемой плотноупакованной системе нанокристаллов взаимодействие частица-частица существенно ослаблено.

Следует отметить, что значение намагниченности исследуемого нанокристаллического порошкового образца в поле, близком к полю магнитокристаллической анизотропии, во всем исследуемом температурном интервале заметно ниже, чем у микрокристаллического. Так, при 300K в поле 17 кЭ это отличие составляет около 15%. В этом проявляется влияние нарушения магнитной структуры в приповерхностном

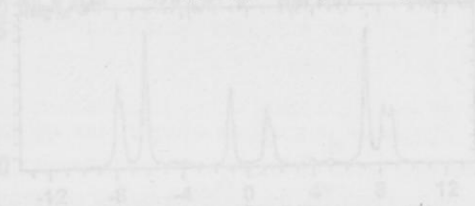
слое малых частиц, которое тем значительнее, чем больше отношение поверхность/объем для частицы [5].

1. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*. Мир, Москва (1987).
2. H. Pfeiffer, W. Schuppel, *JMMM* **130**, 92 (1994).
3. T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin, *IEEE Trans. Magn* **31**, 1, 800 (1995).
4. H. Pfeiffer, *Phys. Stat. Sol.(a)* **120**, 233 (1990).
5. J.M.D. Coyle, *Phys.Rev.Lett.* **27**, 17, 1140 (1971).

Peculiarities in magnetization behavior of nanodispersive system of highanisotropyc hexaferrite crystals

Z.V. Golubenko, L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova

The investigation of temperature (300K- T_c) and field (0-17kOe) magnetization dependencies in the nanodispersive system of crystals $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ the effects are found, which reflect the system of small particles features. The interpretation of the results is based on the influence of magnetically indignant structure of the near-surface layers of particles and on the role of the size factor.



Влияние поверхности кристаллов на магнитные свойства высокодисперсных систем гексагонального ферримагнетика $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Л.П. Ольховик

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии исследована магнитная структура поверхностного слоя монокристалла высокоанизотропного ферримагнетика $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Впервые обнаружено, что толщина этого слоя не превышает 3-2 нм, при этом влияние "скошенной" магнитной структуры такого слоя заметно сказывается на значении намагниченности высокодисперсных систем с размером частиц в пределах однодоменности, а для системы наночастиц вклад "поверхностной" магнитной анизотропии становится определяющим.

За методом одночасної гама-, рентгенівської та електронної мессбауєрівської спектроскопії досліджено магнітну структуру поверхневого шару монокристала високоанізотропного ферімагнетика $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Вперше знайдено, що товщина цього шару не перевищує 3-2 нм, при цьому, вплив "скошеної" магнітної структури такого шару помітно позначається на значенні намагніченості високодисперсних систем з розміром частинок у межах однодоменності, а для системи наночастинок внесок "поверхневої" магнітної анізотропії стає визначальним.

УДК 621.762

В конце 70-х годов Беркович с соавторами показал, что намагниченность ансамбля однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ резко уменьшается с ростом дисперсности системы [1]. Для объяснения наблюдаемого эффекта была использована модель Нееля [2], согласно которой свойства поверхностного слоя частицы отличаются от свойств объема. Впоследствии результаты мессбауэровских исследований порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3], NiFe_2O_4 [4] и $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [5] подтвердили отличие магнитной структуры поверхности и приповерхностного слоя частиц от объема кристалла.

В данной работе ставилась задача определения толщины приповерхностного слоя кристалла, характеризующегося "скошенной" магнитной структурой (магнитные моменты ионов отклонены от направления легкого намагничивания кристаллов) и "поверхностной" анизотропией, и выяснение роли поверхности в формировании макроскопических параметров (намагниченности и константы магнитной анизотропии) высокодисперсных систем $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Исследуемый объект представляет собой высокоанизотропный ферримагнетик с одноосной магнитокристаллической анизотропией (ось легкого намагничивания параллельна гексагональной оси c кристалла) и пятиподрешеточной коллинеарной магнитной структурой. Значение намагниченности насыщения и константы магнитной анизотропии при 300К составляют: $\sigma_s = 72 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $K_1 = 3,3 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ [6].

Для оценки толщины приповерхностного слоя с "скошенной" магнитной структурой в данной работе использовались макроскопические кристаллы. Это связано с тем, что непосредственное исследование свойств поверхности частиц высокодисперсных систем осложнено как релаксационными процессами, усиливающимися при размерах частиц, близких к критическому [7], так и технологическими трудностями получения ансамбля с узким распределением частиц по размерам. Тем не менее высокодисперсные системы являются хорошими модельными объектами для исследования роли поверхности в формировании

макроскопических свойств, поскольку, чем меньше частица, тем больше влияние поверхности на свойства образца

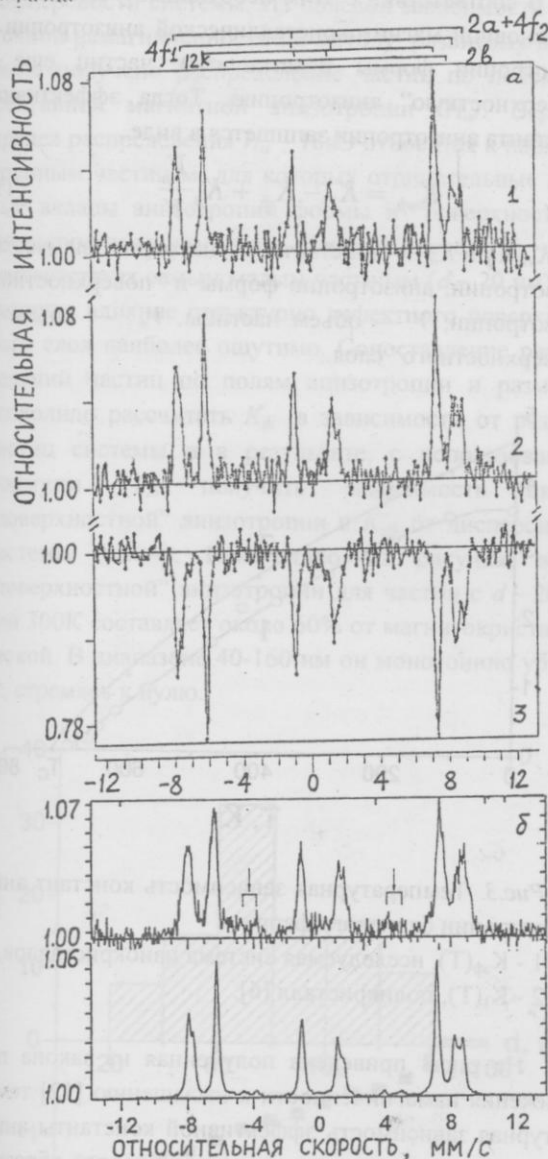


Рис. 1. (а) Мессбауэровские спектры гексаферрита $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, полученные по методике [8] при температуре 300К с регистрацией γ -квантов (3), т.е. из объема кристалла, и вторичных электронов из поверхностных слоев от 50 до 100 нм (2) и от 0 до 40 нм (1).

(б) Мессбауэровский спектр, полученный по методике [9] с регистрацией вторичных электронов из слоя от нуля до нескольких нм.

Кристаллографическая ось c в обоих случаях направлена параллельно волновому вектору γ -квантов.

Для определения толщины приповерхностного слоя монокристалла использовались две мессбауэровские методики: ОГРЭМ [8] и ОГКЭМС [9], основанные на одновременной регистрации спектров на излучениях,

имеющих различные длины пробега в веществе, а именно, гамма-квантах (ГК), рентгеновском характеристическом излучении (РИ) и вторичных (конверсионных и Оже) электронах (ВЭ), дающих информацию, соответственно, о свойствах объема и поверхностных слоев минимальной толщиной до 40 нм [8] и до 10 нм [9]. С целью обеспечения высокого качества исследуемой поверхности базисная плоскость пластинчатого кристалла подвергалась химической полировке.

Если направить пучок γ -квантов вдоль гексагональной оси c кристалла, то на мессбауэровском спектре интенсивности вторых и пятых линий зеемановского секстиплета, соответствующие переходам с $\Delta m = 0$, должны быть равны нулю [10]. Появление на спектре вторых и пятых линий секстиплетов указывает на отклонение магнитных моментов ионов от гексагональной оси c .

Приведенные на рис.1(а) результаты послойного анализа монокристалла, полученные регистрацией конверсионных электронов из поверхностного слоя толщиной от 50 до 100 нм (2) и Оже-электронов из поверхностного слоя толщиной до 40 нм (1), аналогичны спектру из объема кристалла (3): интенсивности вторых и пятых линий равны нулю. Применение более чувствительной методики [9] позволило обнаружить на спектре вторую и пятую линии слабой интенсивности (рис.1(б), указаны стрелками). Использование различных моделей для компьютерной обработки мессбауэровского спектра показало, что спектр, полученный из поверхностного слоя в несколько нанометров, наилучшим образом описывается в предположении, что толщина слоя, в котором магнитные моменты ионов железа в среднем отклонены от кристаллографической оси c на угол $\sim 25^\circ$, составляет всего 3-2 нм.

Измерение магнитных параметров проводилось на термически размагниченных плотноупакованных ($\rho \leq 2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) порошковых образцах с разориентированными частицами. Объектами исследования служили четыре высокодисперсные системы $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ с относительно узким распределением частиц по размерам и средним диаметром 0.06, 0.5, 0.75 и 1.5 мкм.

На рис.2 для всех систем представлены значения удельной намагниченности σ при 300К в поле $H = 17 \text{ кЭ}$, соответствующем полю магнитокристаллической анизотропии макроскопического аналога [6]. Видна общая тенденция понижения σ с уменьшением среднего диаметра частиц. Для системы нанокристаллических частиц с распределением по размерам от 20 до 160 нм и толщиной (h) от 2 до 10 параметров решетки значение σ на 15% ниже, чем у макроскопического аналога (пунктирная линия). Значение намагниченности третьей системы ($< d > \sim 0.75 \text{ мкм}$) выпадает из общей закономерности. Очевидно, это связано с тем, что толщина кристаллов данной системы существ-

венно меньше, чем у второй системы с $\langle d \rangle \sim 0.5$ мкм, и, соответственно, влияние магнитовозмущенного приповерхностного слоя больше. Эффект уменьшения σ наблюдается для всех исследуемых систем с диаметром частиц в пределах однодоменности ($d \leq 1$ мкм), по толщине не превышающих ста параметров решетки c .

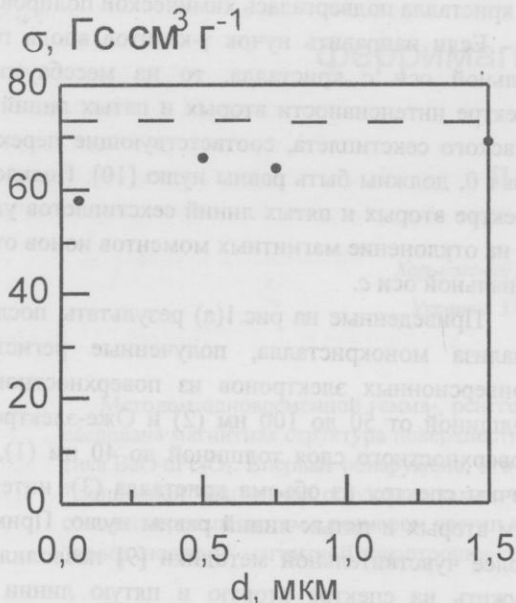


Рис.2. Намагниченность при 300К в поле 17 кЭ порошков $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ различным характерным размером.

Пунктирная линия соответствует намагниченности насыщения для макроскопического аналога [6].

Для доказательства того, что наблюдаемый эффект понижения σ в исследуемых высокодисперсных системах не связан с присутствием очень малых парамагнитных частиц, были проведены мессбауэровские исследования. ЯГР-спектр нанодисперсной системы при 300К представлял собой суперпозицию хорошо разрешимых секстиплетов от пятиподрешеточной структуры. Дублет в центре спектра, характерный для парамагнитной фракции, не был обнаружен.

Существование поверхностного слоя со "скошенной" магнитной структурой отражает появление дополнительного "поверхностного" вклада в магнитную анизотропию, присущего малым частицам. Обнаруженное в работе [11] нарушение стехиометрии на открытой поверхности базисной плоскости кристалла формирует структурно дефектный приповерхностный слой. Следствием образования вакансионной структуры является локальное изменение расположения ионов в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} , понижение симметрии занимаемых ими кристаллографи-

ческих позиций и изменение одноионных вкладов Fe^{3+} в магнитную анизотропию.

В соответствии с этим необходимо учесть помимо основной магнитокристаллической анизотропии и анизотропии формы пластинчатых частиц еще и "поверхностную" анизотропию. Тогда эффективная константа анизотропии запишется в виде

$$K_{\text{эф}} = K_1 - K_f + K_n \frac{V_n}{V} \quad (1)$$

где K_1 , K_f и K_n — константы магнитокристаллической анизотропии, анизотропии формы и "поверхностной" анизотропии; V — объем частицы, V_n — объем ее "поверхностного" слоя.

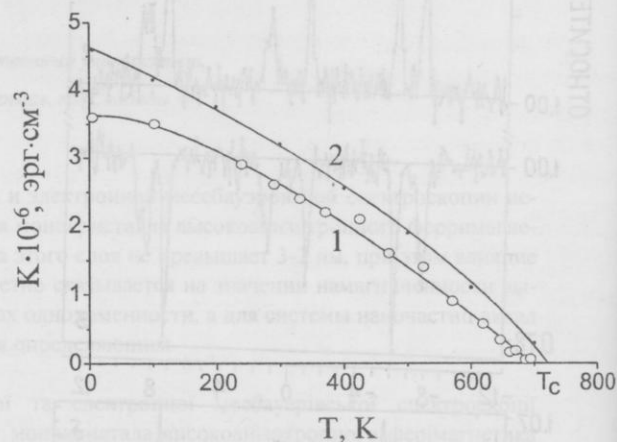


Рис.3. Температурная зависимость констант анизотропии бариевого феррита

1 - $K_{\text{эф}}(T)$, исследуемая система нанокристаллов, 2 - $K_1(T)$, поликристалл [6].

На рис.3 приведена полученная из закона приближения намагниченности к насыщению [12] температурная зависимость эффективной константы анизотропии нанокристаллического порошкового образца в сравнении с зависимостью $K_1(T)$ для поликристалла [6]. Как видно, в температурном интервале 4,2К - T_c $K_{\text{эф}}$ меньше по величине, чем K_1 . Сделанные оценки показали, что учет вклада анизотропии формы, на котором акцентируется внимание, например, в работе [13], недостаточен для объяснения наблюдаемого в рассматриваемом случае различия. Так, при 300К даже для частиц системы с максимальным значением $d/h = 4$ он равен $K_f = 0,3 \cdot 10^6$ эрг·см $^{-3}$, что составляет лишь 10% от K_1 . Отсюда можно сделать вывод о том, что для малых частиц $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ вклад "поверхностной" анизотропии в $K_{\text{эф}}$ отрицателен.

Поскольку в исследуемой, как и в любой реальной системе, существует распределение частиц по размерам, оценка интегрального вклада "поверхностной" анизотропии (17% от $K_{\text{эф}}$ при 300К) не отражает в достаточной степени ее значимости. В

связи с этим в данной работе была рассчитана зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в $K_{эф}$ от дисперсности системы. Из полевой зависимости остаточной намагниченности по методу, развитому в [14], было получено распределение частиц по полям эффективной магнитной анизотропии (H_a). Верхний предел распределения $H_a \sim 18$ кЭ относится к наиболее крупным частицам, для которых отрицательные долевые вклады анизотропии формы и "поверхностной" анизотропии минимальны. Нижний предел ($H_a \sim 8$ кЭ) соответствует самым малым частицам ($d \sim 20$ нм), для которых влияние структурно дефектного поверхностного слоя наиболее ощутимо. Сопоставление распределений частиц по полям анизотропии и размерам позволило рассчитать $K_{ф}$ в зависимости от размера частиц системы и в результате, с использованием формулы (1), получить зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в $K_{эф}$ от дисперсности системы (рис.4). Как видно из рисунка, вклад "поверхностной" анизотропии для частиц с $d \sim 20$ нм при 300К составляет около 60% от магнитокристаллической. В диапазоне 40-160 нм он монотонно убывает, стремясь к нулю.

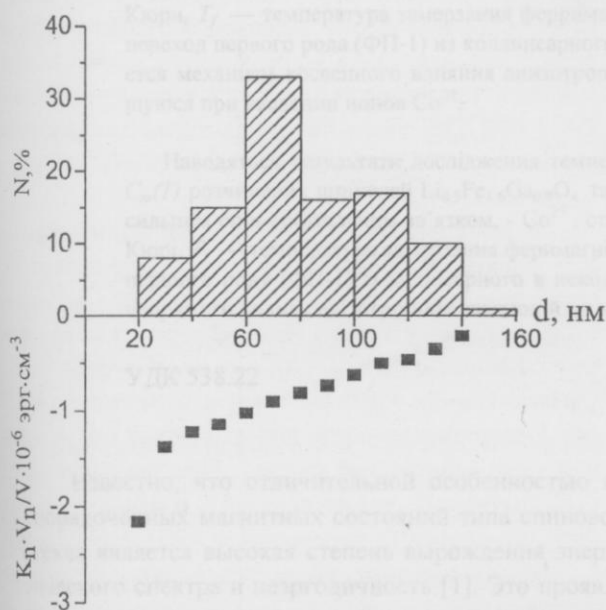


Рис.4. Зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в эффективную константу от дисперсности системы при 300К.

Учитывая то, что толщина самых мелких ($d \sim 20$ нм) частиц в системе составляет 7-5 нм ($d/h = 3-4$), а толщина приповерхностного слоя не более 3 нм, можно заключить, что дефектность кристаллической и возмущение магнитной структуры распространяется на весь объем таких частиц. В этом

случае $V_n/V \sim 1$ и величина вклада "поверхностной"

анизотропии, равная $-1.9 \cdot 10^6$ эрг.см⁻³, соответствует константе K_n . Для самых крупных частиц системы ($d \sim 160$ нм) объем приповерхностного слоя мал по сравнению с объемом частицы ($V_n/V \ll 1$) и, следова-

тельно, вклад "поверхностной" анизотропии в $K_{эф}$ стремится к нулю. При 600К константа $K_n = -0.6 \cdot 10^6$ эрг.см⁻³, то есть в интервале 300-600К K_n , как и K_I , уменьшается в 3 раза. Это указывает на то, что природа "поверхностной" и магнитокристаллической анизотропии одна и та же, а изменение вклада "поверхностной" анизотропии $K_n \cdot V_n/V$ в $K_{эф}$ в зависимости от размера частиц определяется только изменением долевого вклада приповерхностного слоя.

Таким образом, в работе впервые на высокоанизотропных кристаллах $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ сделана оценка толщины поверхностного слоя со "схожденной" магнитной структурой. Полученное значение 2-3 нм крайне мало - почти на два порядка ниже, чем у других оксидных ферромагнетиков (ортоферритов, боратов [15,16]). Несмотря на это, роль поверхности кристалла в формировании макроскопических магнитных свойств систем малых частиц значительна. Для частиц с диаметром $d \sim 20$ нм и толщиной в несколько параметров решетки вклад "поверхностной" анизотропии в эффективную является определяющим.

В заключение хочу выразить благодарность А.С. Камзину (Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе, С.-Петербург, Россия) и В. Шталю (Институт ядерной физики г.Дармштадт, Германия) за реализацию идеи исследования поверхности кристаллов гексаферрита бария с помощью мессбауэровской спектроскопии.

1. A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 2, 1261 (1968).
2. L. Neel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
3. Coey, *Phys.Rev.Lett.* **27**, 17, 1140 (1971).
4. A.H. Morrish, K. Haneda, *J.Appl.Phys.* **52**, 2476 (1981).
5. K. Haneda, A.H. Morrish, *IEEE Trans. Magn. MAG* **25**, 3, 2597 (1989).
6. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*. ИЛ, Москва (1962).
7. H. Pfeiffer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **120**, 233 (1990).
8. А.С. Камзин, Л.А. Григорьев, *Письма в ЖТФ* **16**, 38 (1990).
9. R. Gellert, O. Geiss, G. Klingelhofer, H. Ladstatter, B. Stahl, G. Walter, E. Kankleit, *Nuclear Instrumens and Methods in Phys. Res.* **B76**, 381 (1993).
10. *Химическое применение мессбауэровской спектроскопии*, под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. Мир, Москва (1977).

11. A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996).
12. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения*. Мир, Москва (1987).
13. H. Pfeiffer, W. Schuppel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **119**, 259 (1990).
14. E. Kneller, in: *Handbuch der Physik*/Ed.S.Flugge and H.I. Wijn, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York XVIII/2 (1996).
15. Е.А. Баликина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Кринчик, *ФТТ* **30**, 570 (1988).
16. В.Г. Лабушкин, В.В. Руденко, Э.Р. Саркисов и др., *Письма в ЖЭТФ* **34**, 568 (1981).

The effect of the surface of crystals on the properties of hexagonal ferrimagnet highdispersive systems $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

L.P. Ol'khovik

Magnetic structure of the monocrystal surface layer of the highly anisotropic $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ferrimagnet is studied by the method of the simultaneous gamma-, X-ray and Mossbauer spectroscopy. It has been found for the first time that thickness of this layer does not exceed 3-2 nm and the influence of "canted" magnetic structure of such a layer has a considerable effect on the magnetization of fine systems with the particle size within a single domain state, while for a nanoparticle system the contribution of the "surface" magnetic anisotropy becomes dominating



Figure 1 shows the temperature dependence of the magnetic anisotropy constant K_1 for $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. The data indicates a significant increase in K_1 starting around 300 K, peaking at approximately 35 (in units of 10^6 erg/cm^3) at 400 K, and then decreasing to about 10 at 500 K. This behavior is characteristic of the transition from a single-domain state to a multi-domain state, where the surface magnetic anisotropy becomes increasingly dominant.

The results of the study show that the surface magnetic anisotropy of $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ has a significant effect on the magnetization of fine systems with particle size within a single domain state. This is particularly evident for nanoparticles, where the surface magnetic anisotropy becomes the dominant factor in determining the overall magnetic properties. The study also highlights the importance of considering the surface effects in the design and optimization of magnetic materials for various applications.

Формирование неупорядоченных состояний типа спинового стекла в разбавленных ферримагнитных оксидах в присутствии ионов с сильной спин-орбитальной связью

Н.Н. Ефимова

Харьковский государственный университет,

Украина. 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Представлены результаты исследования температурных зависимостей магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ разбавленных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ (стехиометрические добавки $\sim 1.7\%$ мол. ионов с сильной спин-орбитальной связью - Co^{2+}). В области $T_f < T < T_c$ (T_c — точка Кюри, T_f — температура замерзания ферримагнитного спинового стекла — ФСС) обнаружен фазовый переход первого рода (ФП-1) из коллинеарного в неколлинеарное ферримагнитное состояние. Обсуждается механизм косвенного влияния анизотропных взаимодействий на величину T_f , резко увеличивающуюся при введении ионов Co^{2+} .

Наводяться результати дослідження температурних залежностей магнітного вкладу в теплоємність $C_m(T)$ розчинених шпінелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ та $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ (стехіометричні добавки іонів з сильним спин-орбітальним зв'язком, - Co^{2+} , становлять $\sim 1.7\%$ мол). В області $T_f < T < T_c$ (T_c — точка Кюри, T_f — температура замерзання ферримагнітного спинового скла — ФСС) виявлено фазовий перехід першого роду (ФП-1) із колінеарного в неколінеарний ферримагнітний стан. Обмірковується механізм непрямого впливу анізотропних взаємодій на величину T_f , яка різко зростає при введенні іонів Co^{2+} .

УДК 538.22

Известно, что отличительной особенностью неупорядоченных магнитных состояний типа спинового стекла является высокая степень вырождения энергетического спектра и неэргодичность [1]. Это проявляется в возникновении ниже некоторой характерной температуры T_f (температура замерзания) своеобразных свойств, совокупность которых при экспериментальных исследованиях выступает как набор феноменологических признаков спин-стекольных состояний [1-3]. В первую очередь к ним относятся долговременная логарифмическая релаксация неравновесной намагниченности $\sigma_{\text{ZFC}}(t)$ и зависимость магнитных свойств от предыстории образцов. Предпосылками для формирования спин-стекольных состояний служат конкуренция обменных взаимодействий и наличие достаточного количества фрустрированных связей [1-3]. При этом если величина среднего обмена $J_0 = 0$, то при $T < T_f$ реализуется состояние "чистого" спинового

стекла (СС). Если $J_0 \neq 0$, то ниже T_f сохраняется дальний магнитный порядок обычного типа — антиферро-, ферро- или ферримагнитный (АФМ, ФМ), сосуществующий со спин-стекольными свойствами. Эти смешанные состояния, называемые, к примеру, ферро- или ферримагнитным спиновым стеклом (ФСС), соответствуют возвратной (reentrant) области x - T фазовых диаграмм, где при понижении температуры наблюдается последовательность превращений ПМ $\rightarrow$ ФМ $\rightarrow$ ФСС: в точке Кюри T_c (парамагнетик — ферро- или ферримагнетик) и далее при $T_f < T_c$.

Согласно результатам теоретического рассмотрения и компьютерного моделирования в изотропных гейзенберговских системах с короткодействием, в отличие от классических СС-систем с дальнодействующим РККИ обменом, в рамках обменного механизма переход в неупорядоченные состояния типа

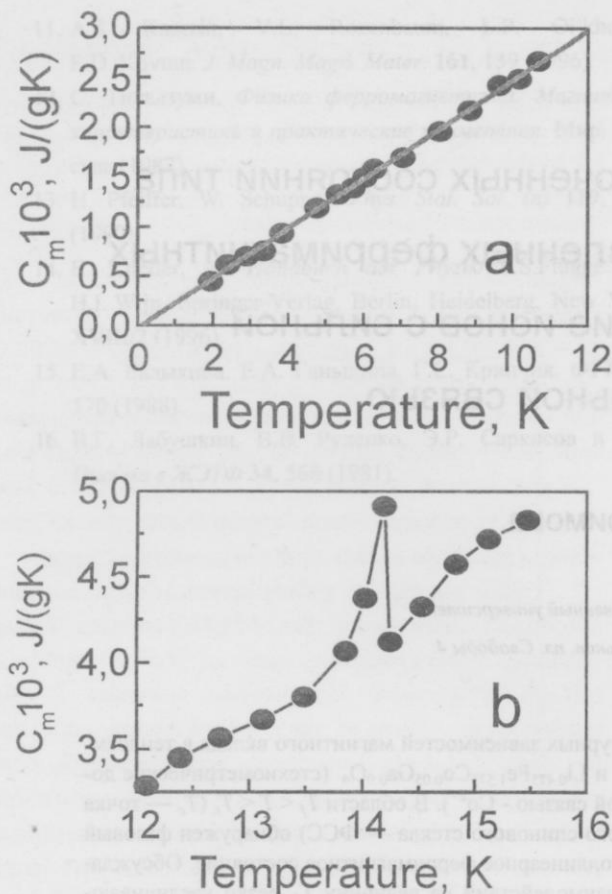


Рис. 1. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость слабоанизотропной шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ в различных интервалах температур.

спинового стекла отсутствует [2-4]. Несоответствие этих выводов экспериментальным данным принято объяснять влиянием анизотропии, присутствующей практически во всех реальных магнетиках [3, 6]. Теоретически показано, что для формирования собственно спин-стекольного состояния важен сам факт наличия анизотропии, т.к. её величина не влияет на значение температуры замерзания [6]. Однако экспериментально обнаружено, что для другого типа неупорядоченных состояний – ФСС – при наличии сильной анизотропии значения T_f резко возрастают [7-9]. Принимая во внимание одинаковую природу СС и ФСС состояний, можно предположить, что точно так же, как и при дальнедействующем обмене, в системах с короткодействием механизмы формирования ФСС и СС состояний одинаковы, т.е. непосредственно величина анизотропии не должна влиять на переход в ФСС состояние и значение T_f . Для объяснения влияния анизотропии на величину T_f при переходе ФМ → ФСС в настоящей работе предложен механизм косвенного влияния анизотропных взаимодействий, а именно, через посредство состояний, предшествующих ФСС по температуре. Это, в свою очередь, пред-

полагает отказ от канонической схемы превращений в возвратной области $x - T$ диаграмм при $T \rightarrow 0$, т.е. ПМ → ФМ → ФСС.

Основные положения гипотезы, результаты экспериментальной проверки которой представлены в настоящей работе, состояли в следующем: i) в возвратной области имеет место последовательность превращений по температуре: ПМ → ФМ → НФМ → ФСС (НФМ – неколлинеарный упорядоченный ФМ); ii) в присутствии взаимодействий, способствующих появлению слабой или сильной анизотропии, в области $T_c < T < T_f$ формируются различные типы НФМ структур, по температуре предшествующих ФСС состоянию и разрушающихся при $T = T_f$. Основанием для последнего послужили литературные данные о том, что анизотропные взаимодействия, наряду с изотропным обменом, оказывают существенное влияние на формирование неколлинеарных ферро- и ферромагнитных структур, определяя их конкретный тип в области существования по полю и температуре [10-13], а также, возможно, устойчивость по отношению к возмущениям, обусловленным конкуренцией обмена, если таковая имеется. Поскольку переход от коллинеарного к неколлинеарному ФМ упорядочению является термодинамическим фазовым переходом [13], первоочередная задача эксперимента состояла в обнаружении признаков фазового перехода в области $T_f < T < T_c$. Для этого были проведены исследования температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$.

В качестве модельных объектов были выбраны: 1 – слабоанизотропный образец, принадлежащий к спин-стекольной системе разбавленных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ с $x = 0.9$ (GaS), 2 – сильноанизотропный образец $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ (Co-GaS) – в Li-Ga шпинель с $x = 0.9$ были введены малые (~ 1.7 % мол.) стехиометрические добавки ионов Co^{2+} с сильной спин-орбитальной связью. При введении ионов Co^{2+} значение T_f возрастает от 9 К (GaS) до 80 К (Co-GaS), а величина T_c изменяется от 690 К до 630 К [9].

Использованные для исследований поликристаллические образцы GaS и Co-GaS были получены по стандартной керамической технологии [8,9]. Их однофазность и стехиометрический состав контролировались рентгенографически. Измерения температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ выполнены на установках, описанных в [14,15], погрешность измерения ~ 1.5 %. Методика выделения магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ аналогична применявшейся в [14].

Результаты исследования $C_m(T)$ для образцов GaS и Co-GaS представлены на рис. 1а, б и 2 соответственно. При $T < 20$ К фононный вклад в общую теплоемкость решетки пренебрежимо мал, так что для GaS значения $C(T)$ и $C_m(T)$ практически совпадают. В обоих случаях, как видно из данных рис. 1б и 2, отчетливо проявляются признаки фазового перехода

первого рода (ФП-1) при $T = T_1$. Для GaS при $T_1 = 13.4$ К наблюдается узкий симметричный максимум, для Co-GaS – резкое изменение наклона зависимостей $C_m(T^{3/2})$ при $T_1 = 80$ К, который, как известно, определяется константой спин-волновой жесткости D в законе Блоха [11]. В свою очередь, D пропорциональна среднему значению намагниченности [11], поэтому резкое изменение наклона прямых $C_m(T^{3/2})$ для кобальтированного образца, очевидно, связано со скачком намагниченности при $T = 80$ К. Это указывает на существование ФП-1 в образце Co-GaS при $T = 80$ К.

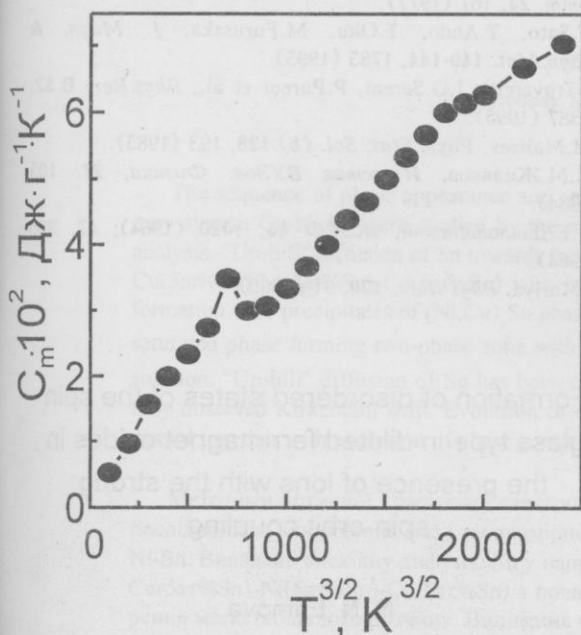


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость сильноанизотропной шпинели $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ в координатах $C_m - T^{3/2}$.

Итак, предположение о том, что ФСС состоянию по температуре предшествует НФМ, полностью подтвердилось для образца GaS. Вопрос о том, действительно ли температура T_1 для кобальтированного образца одновременно является и температурой замерзания T_f или незначительно превышает её, требует более тщательной экспериментальной проверки. Из результатов настоящих исследований так же с очевидностью следует, что введение малых добавок ионов Co^{2+} радикально изменяет не только величину T_f , но и свойства ФСС состояния. Хотя в обоих случаях – GaS и Co-GaS – переход при $T = T_f$ проявляется одинаковым образом (появляются типичные СС-свойства, в частности, долговременная логарифмическая релаксация намагниченности $\sigma_{\text{ZFC}}(t)$ [8,9]) в ФСС состояниях наблюдается различное поведение $C_m(T)$. Для GaS при $T < T_f$ $C_m \sim T$, как и в классических СС системах [1-3], но для Co-GaS $C_m \sim T^{3/2}$, т.е. выполняется закон Блоха, как в ФМ состоянии [11]. Интересно отметить, что

такая же “аномальная” зависимость $C_m(T)$ наблюдалась также для анизотропного СС GdAl_2 [16]. С точки зрения развиваемых представлений различное поведение теплоемкости $C_m(T)$ слабо- и сильноанизотропного образцов может быть обусловлено отличием в них структуры ФСС состояний, которая, в свою очередь, должна определяться типом предшествующей неколлинеарной ферримагнитной структуры при $T_f < T < T_c$.

Вопрос о структуре ФСС состояний, особенно в системах с короткодействием, в целом изучен еще очень слабо. В частности, модель структуры, предложенная в среднеполевой теории, где предполагается полное разупорядочение ориентаций направлений локальной замороженной намагниченности S_i (СС состояние) или ее составляющих, поперечных к направлению спонтанной намагниченности σ_s (ФСС), как отмечается рядом авторов [17,18], реализуется, вероятно, лишь в ограниченном числе случаев. Тем не менее, для слабоанизотропной шпинели GaS существование такой структуры ФСС состояния вполне вероятно, т.к., согласно результатам нейтронографических исследований и симметричного анализа, в Li-Ga шпинелях могут существовать неколлинеарные ферримагнитные структуры зонтичного типа [19,20], которые, кстати, формируются с участием анизотропии [12]. Симметрия шпинельной решетки (O_h^7) допускает также образование длиннопериодных неколлинеарных структур типа геликоидальных или спиральных [21]. Согласно работам И.Е. Дзялошинского [21], такие структуры формируются в присутствии взаимодействий, приводящих к появлению в разложении свободной энергии по степеням малого параметра $(q - q_0)$ линейного члена:

$$F(q) = F(q_0) + A_1|q - q_0|a + A_2(q - q_0)^2 + \dots,$$

где q_0 — волновой вектор, определяющий период магнитной структуры, a — константа порядка межатомного расстояния.

В качестве таких взаимодействий, удовлетворяющих условию $|A_1| \ll |A_2|$ (A_2 — параметр изотропного обмена), может выступать, например, анизотропный обмен или релятивистские взаимодействия [11,21].

В присутствии ионов Co^{2+} из-за сильной спин-орбитальной связи появляются анизотропные вклады в обменное взаимодействие, величина которых много меньше величины изотропного обмена [22]. Вследствие этого введение даже малых добавок Co^{2+} приводит к появлению качественно нового взаимодействия, благодаря которому, в принципе, возможно формирование отличной от исходного случая {GaS} неколлинеарной структуры. Как сообщалось в [17,18], из-за конкуренции обменных взаимодействий и присутствия фрустрированных связей такие (геликоидальные) структуры могут разупорядочи-

ваться с образованием ФСС состояний. Структурными единицами последнего выступают достаточно протяженные "куски" геликоидов [17,18], так что в их пределах, вероятно, могут возбуждаться спиновые волны с квадратичным законом дисперсии. Этим, возможно, и объясняется отличие в поведении C_m слабо- и сильноанизотропных образцов. Таким образом, учитывая полученные экспериментальные результаты, есть основания полагать, что подобного рода возможность реализовалась в Co-GaS и там сформировалась структура типа геликоидальной.

На примере разбавленных шпинелей (GaS) $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ (Co-GaS), принадлежащих к числу гейзенберговских систем с короткодействием, показано, что в области $T_f < T < T_c$ существует термодинамический фазовый переход первого рода и состояниям ферримангнитного спинового стекла (ФСС) по температуре предшествует упорядоченная неколлинеарная ферримангнитная фаза (НФМ), конкретный тип которой, очевидно, зависит от присутствия в структуре взаимодействий, ответственных за формирование анизотропии. В рамках предложенного механизма формирования ФСС состояний температура перехода в неупорядоченное состояние T_f не зависит от "силы" анизотропии, а определяется характером предшествующей НФМ фазы — ее устойчивостью по отношению к воздействию температуры и возмущениям, привносимым конкуренцией обменных взаимодействий. В общем, развиваемая модель есть модификация обменной модели формирования спин-стекольных состояний в гейзенберговских системах с короткодействием в присутствии анизотропных взаимодействий.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам ФТИНТ НАН Украины А. Г. Андерсу, А. М. Гуревич, В. Н. Еропкину и С. В. Старцеву, совместно с которыми были проведены измерения теплоемкости образца GaS при температурах ниже 20 К и обнаружен термодинамический фазовый переход [15].

1. K.H.Fisher, *Phys. Stat. Sol.(b)* 116, 357 (1983); 130, 13 (1985).
2. K.Binder, A.P.Young, *Rev. Mod. Phys.* 58, 801 (1986).
3. И.Я.Коренбит, Е.Ф.Шендер, *УФН* 157, 267 (1989).
4. W.M.Saslow, G.Parker, *Phys. Rev. Lett.* 56, 1074 (1986).
5. J.R.Thomson, Hong Guo, D.H.Ryan et al., *Phys. Rev. B* 45, 3129 (1992).
6. B.W.Morris, S.G.Colborne, M.H.Moore et al., *J. Phys. C* 19, 1157 (1986).
7. Н.Н.Ефимова, Н.В.Ткаченко, И.И.Боковой, *ФТТ* 31, 254 (1989).

8. Н.Н.Ефимова, Ю.А.Попков, Н.В.Ткаченко, *ФНТ* 15, 1055 (1989).
9. Н.Н.Ефимова, С.Р.Куфтерина, *ФНТ* 20, 338 (1994).
10. M.F.Bertaut, *Compt. Rend.* 250, 252 (1961).
11. С.В.Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, М. (1971).
12. B.Boucher, R.Buhl, M.Perrin, *J. Phys. Chem. Sol.* 31, 2251 (1970).
13. К.П.Белов, *Ферриты в сильных магнитных полях*, Наука, М. (1972).
14. Н.Н.Ефимова, В.А.Перваков, В.И.Овчаренко и др., *ФТТ* 35, 2838 (1993).
15. Н.Н.Ефимова, С.Р.Куфтерина, А.Г.Андерс и др., *ФНТ* 24, 337 (1998); 24 №10 (1998), в печати.
16. J.M.D.Coey, S. Von Molnar, R.J.Gambino, *Sol. State Comm.* 24, 167 (1977).
17. T.Sato, T.Ando, T.Oku, M.Furusaka, *J. Magn. & Magn.Mat.* 140-144, 1785 (1995).
18. O.Trovarelli, J.G.Sereni, P.Pureur et al., *Phys.Rev. B* 52, 15387 (1995).
19. V.I.Maltsev, *Phys. Stat. Sol. (b)* 128, 193 (1985).
20. С.М.Жиликов, *Известия ВУЗов, Физика*, 27, 105 (1984).
21. И.Е.Дзялошинский, *ЖЭТФ* 46, 1420 (1964); 47, 336 (1964).
22. T.Moriya, *Phys. Rev.* 120, 91 (1960).

Formation of disordered states of the spin glass type in diluted ferrimagnet oxides in the presence of ions with the strong spin-orbit coupling

N. N. Efimova

The results of a study of the temperature dependences of the magnetic contribution to the specific heat $C_m(T)$ for the diluted spinels $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{0.475}\text{Fe}_{1.575}\text{Co}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{O}_4$ (stoichiometric additions of ions with a strong spin-orbit coupling, namely, Co^{2+} are of ~ 1.7 %, mol.). In the region of $T_f < T < T_c$ (T_c is the Curie point, T_f is the temperature of the ferrimagnetic, spin glass (FSG) freezing) the phase transition of the first kind (PT-1) from the collinear to noncollinear ferrimagnetic state is found. We are discussed a mechanism of the indirect influence of anisotropic interactions on the magnitude of T_f which increases sharply when the Co^{2+} ions are introduced.

Interdiffusion and accompanying effects in ternary system Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn).

V.V. Bogdanov, M.V. Maslov, L.N. Paritskaya

*Kharkov State University,
Svobody. Sq. 4, Kharkov, 310077, Ukraine.*

The sequence of phase appearance and regularities of their growth during interdiffusion in multiphase ternary system Cu-Ni-Sn were studied by the methods of optical microscopy and SEM with X-ray microprobe analysis. "Up-hill" diffusion of Sn towards its own concentration gradient has been found in three layer samples Cu(5at%Sn)-Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) with initially uniformly distributed Sn, leading to metastable solution formation. The precipitates of $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ phase of variable composition nucleate and grow in metastable supersaturated phase forming two-phase zone with periodically changing precipitates of $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ and metastable solution. "Up-hill" diffusion of Sn has been compared with directed vacancy flux calculated from experimentally observed Kirkendall shift. Evolution of concentration profiles of each element has been studied and discussed together with evolution of phase composition and morphology as well as of diffusion zone structure.

Методами оптичної і растрової електронної мікроскопії з рентгенівським мікроаналізом досліджено послідовність виникнення фаз і закономірності їх росту при взаємній дифузії у багатофазній системі Cu-Ni-Sn. Виявлено висхідну дифузію Sn у напрямку власного градієнта концентрації в тришарових зразках Cu(5at%Sn)-Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) з початково рівномірно розподіленим Sn, що призводить до утворення метастабільного розчину. Виділення фази $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ різного складу зароджуються і ростуть в метастабільній пересиченій фазі, формуючи двофазну зону з періодично чергуючимися шарами $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ і метастабільного розчину. Висхідну дифузію Sn співставлено з направленим потоком вакансій, розрахованим з експериментально виміряного ефекту Кіркендала. Досліджено і обговорено еволюцію концентраційних профілів кожного елементу сумісно з еволюцією фазового складу і морфології виділень, а також із зміною структури дифузійної зони.

УДК 539.219.3

Introduction

The regularities of phase formation and growth during interdiffusion in multiphase systems have been arisen from their combined thermodynamic and kinetic characteristics. At the interfaces between the separate components of a diffusion couple of multiphase system one or several intermediate phases nucleate and grow during the succeeding reactions. The compositions and sequence of phase appearance have been dictated not only by equilibrium phase diagram but depend essentially on many kinetic factors, changing the conditions of phase formation, such as : kinetic and diffusion parameters, system geometry, conditions at interfaces, stress distribution, etc.

There is well known, for example, that in thin film diffusion couples the sequence of phase appearance and

the relative thicknesses of various phases can be much different from those of bulk diffusion couples [1]. The more of that the metastable phases can appear in thin-film couples in contrary to equilibrium phase diagram [2,3]. These facts have been usually explained by the peculiarities of phase nucleation [4], growth kinetics [5,6], stress generation and distribution typical for thin-film geometry [1,7].

In the bulk diffusion couples the conditions of phase nucleation and their competitive growth can be essentially changed by such kinetic factors as inequality of partial diffusion coefficients of components and resulting directed vacancy fluxes leading to Kirkendall and Frenkel effects, stress generation and relaxation processes, generation of structure defects, segregation effects, etc. The contribution of such kinetic and structure-sensitive effects

in phase formation process during interdiffusion has been found in [8-11]. We can govern the kinetics of competitive phase growth up to full prevention of phase formation process changing the conditions of stress relaxation applying low hydrostatic pressures [8,10] or using different sample geometry [9,11], as well as changing conditions at interfaces. The competitive phase growth depends on the ratio of diffusion coefficients in various phases and kinetic coefficients which determine the reaction rates at the interfaces. At definite values of these ratios depending on temperature interval, conditions at interfaces, stressed state, etc. only one phase can form and grow in multiphase system [12,13].

The interconnection between the conditions of interdiffusion and the regularities of phase nucleation and growth has been mainly studied for binary systems and remained much less investigated for multicomponent and even ternary ones. Meantime new applications of advanced materials require the creation of multicomponent composites. Their functional properties have been determined by the structure peculiarities, phase composition and distribution formed during interdiffusion, i.e. depend on the choice of diffusion paths which in ternary system have much wider spectrum than in binary one.

In this paper we present the results of experimental study of interdiffusion and phase formation regularities in diffusion couples of ternary multiphase system Ni-Cu-5at%Sn. The system Ni-Cu-Sn is characterized by limited solubility of Sn in Cu and Ni and formation of the phase $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ in wide concentration interval [14]. The samples for investigations were three-layer sandwiches $\text{Cu}(5\text{at}\%\text{Sn})\text{-Ni}(5\text{at}\%\text{Sn})\text{-Cu}(5\text{at}\%\text{Sn})$ with initial zero gradient of tin concentration. The idea of this work has been to find whether the directed vacancy flux, arising from interdiffusion of Cu and Ni ($D_{\text{Cu}} > D_{\text{Ni}}$), could initiate «up-hill» diffusion of Sn against its own concentration gradient and what would be the sequence of phase appearance in diffusion zone. We would like to attract attention to the contribution of kinetic factors in phase formation regularities during interdiffusion in ternary system. The diffusion characteristics of binary system Cu-Ni have been well known [15]. The necessary for analysis regularities of interdiffusion in binary systems Cu-Cu(5at%Sn) and Ni-Ni(5at%Sn) have been studied in this work.

Experiment

The homogeneous binary alloys Cu-5at%Sn and Ni-5at%Sn, used in this investigation, were prepared in Institute für Metallkunde der Universität Stuttgart by an induction melting in vacuum from Cu, Ni and Sn of 99.999 purity. Obtained alloys then were annealed in evacuated quartz tubes at following regimes: for Cu-5at%Sn 170h. at 760°C and then 620h. at 815°C; for Ni-

5at%Sn 800h. at 1040°C. After homogenization the alloys were quenched in water.

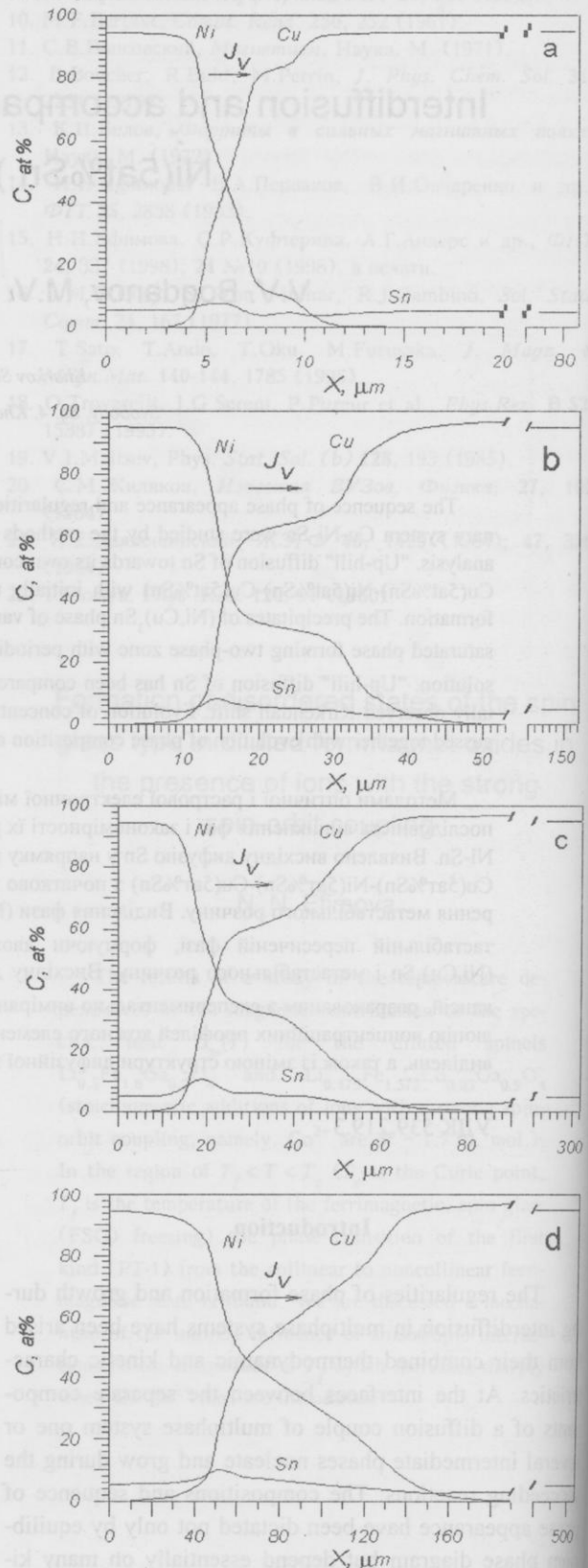


Fig. 1. Evolution of concentration profiles during interdiffusion in diffusion couples Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) at 800°C: a - 5 min; b - 1h; c - 4h; d - 16h

Three layer samples Cu(5at%Sn)-Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) were obtained by sintering of the plane plates of homogeneous alloys under an external load 5MPa for 15min at 800°C. Thin W-wires were used as inert markers placed between initial layers prior to the sintering for measuring Kirkendall shift during interdiffusion. Three layer samples of binary systems Cu-5at%Sn and Ni-5at%Sn : Cu(5at%Sn)-Cu-Cu(5at%Sn) and Ni(5at%Sn)-Ni-Ni(5at%Sn) respectively were prepared by the same way

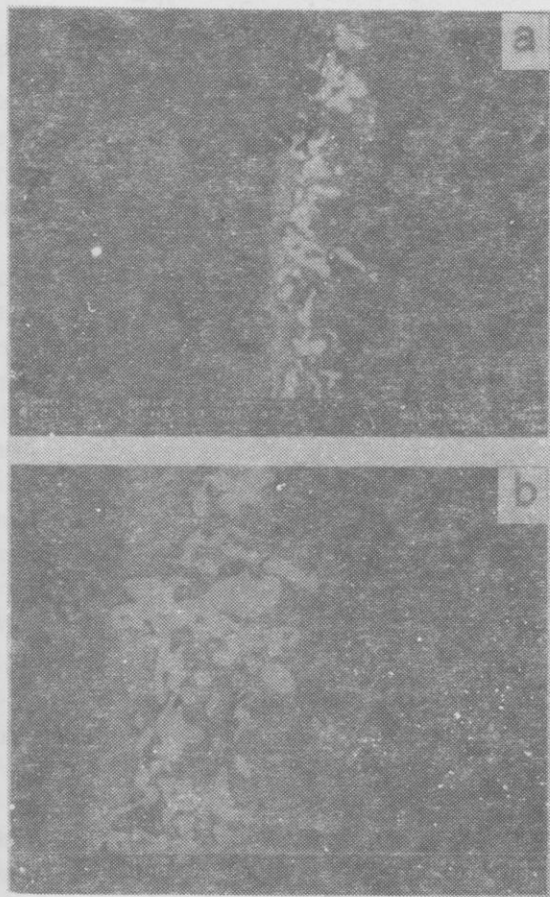


Fig.2. Successive stages of interdiffusion at 800°C : a - 4h; b - 9h

The diffusion samples were annealed under flowing purified hydrogen in the isothermal regime at 800°C. After successive stages of annealings and standard metallographic preparation of cross-section the formed diffusion zones were examined with light microscopy and SEM in conjunction with X-ray microprobe analysis.

Results and discussion

In Fig.1 the evolution of concentration profiles of Cu, Ni and Sn across diffusion zones formed during interdiffusion in diffusion samples Cu(5at%Sn)-Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) has been presented. At the early stages of interdiffusion we observe redistribution of ini-

tially uniformly distributed Sn so that Sn gathers near interface at Ni-rich side of diffusion zone and a corresponding concentration maximum appears on a curve $C_{Sn}(x)$ (Fig.1a). This maximum grows with time up to 10-15at%Sn (Fig.1a-c) and then it lowers widening towards Cu-rich side (Fig.1d). The maximum position keeps constant near Ni-rich end of diffusion zone. It means that Sn maximum moves inside, i.e. to center of diffusion sample. With time this maximum becomes the more asymmetric having long «tail» towards Cu-rich side of diffusion zone. Presented in Fig.1 concentration distributions show that Sn redistribution preferably carries out due to Sn diffusion from Cu(5at%Sn). As a result Sn concentration lowers on a long distance at the Cu rich end of diffusion zone (below 2at%) and it keeps practically constant (5at%) just outside Sn concentration maximum at Ni-rich end (Fig.1).

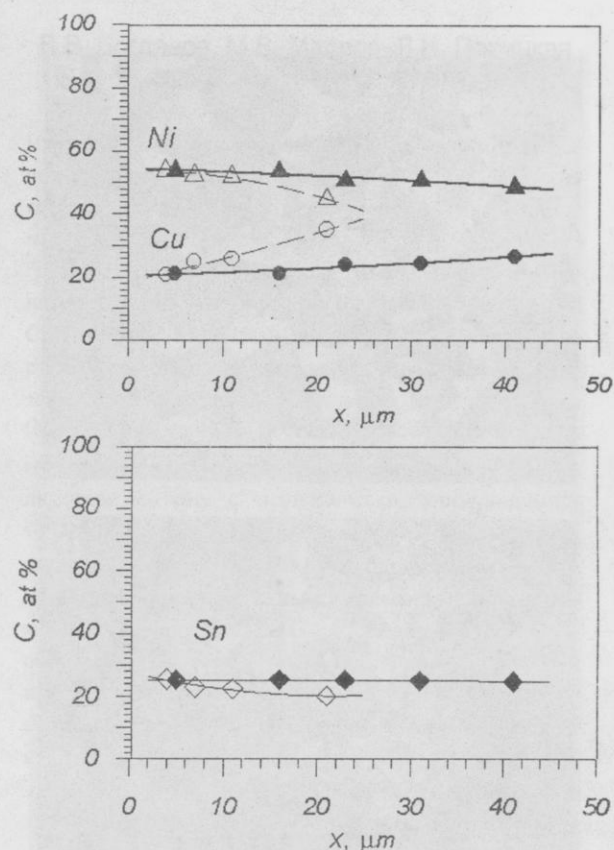


Fig.3. Evolution of $(Ni,Cu)_3Sn$ precipitate compositions in the course of time at 800°C for 1h (dot lines) and 9h (solid lines).

In the course of interdiffusion the precipitates of $(Ni,Cu)_3Sn$ phase of variable composition nucleate and grow in metastable supersaturated solution inside diffusion zone (Fig.2,3). As a result two-phase zone is forming and it's evolving so that precipitate composition is becoming closer to stoichiometric one of Ni_2CuSn compound and the concentration gradient inside precipitates drops (Fig.3) while the concentration profiles of diffusion

zones are smoothing (Fig.1a-d). The precipitates $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ nucleate at Ni-rich end of diffusion zone where Sn is gathering and then they are extended at a diffusion direction while the diffusion zone widens. As a result the longitudinal precipitates are formed as shown in Fig.2b. The precipitates are extended also along grain boundary even outside of diffusion zone (Fig.4b), - this is an evidence of kinetic factor contribution in phase formation. Besides of these longitudinal inclusions the network of arbitrary shaped precipitates forms in diffusion zone due to new precipitate nucleation in the course of interdiffusion. Oriented growth of longitudinal precipitates may be distorted also because of such factors such as stress generation and crack formation (Fig.4a) what ceases further precipitate growth; the preferable growth of neighbour precipitates due to short-circuite diffusion, etc.

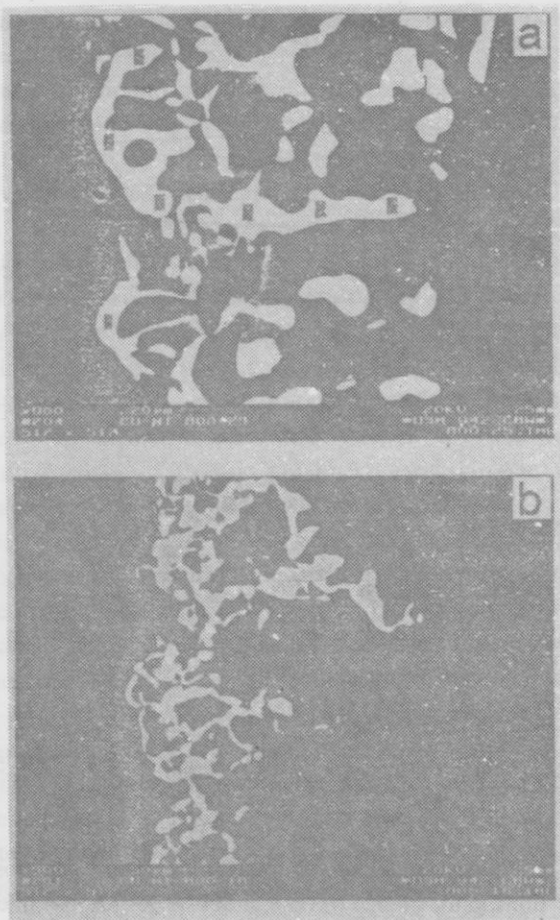


Fig.4. Typical electronmicrophotographs of two-phase zones formed at 800°C , $t = 16\text{h}$: a - crack formation; b - precipitate growth along grain boundary

The inert markers which in the course of the interdiffusion are placed on Cu-rich side of diffusion zone ($C_{\text{Cu}} \approx 0.7$) move outside, i.e. the distance between them

increases. There is the Kirkendall shift towards the ponent with faster diffusivity. It means that vacancy directs towards the Cu-rich side of diffusion zone wh confirmed by porosity formation in this side (Fre effect) (Fig.5). We can conclude that realizing of Kirkendall and Frenkel effects in this ternary system is qualitatively similar to those in binary Cu-Ni system [15]. Quantitatively the vacancy flux can be calculated from values of Kirkendall shift (Δx_K) according to formula:

$$V_k = \frac{\Delta x_K}{2t} = j_v \omega$$

(ω — is an atom volume). From Δx_K measurements obtain $j_v \approx 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ ms}^{-1}$ (in velocity dimension).

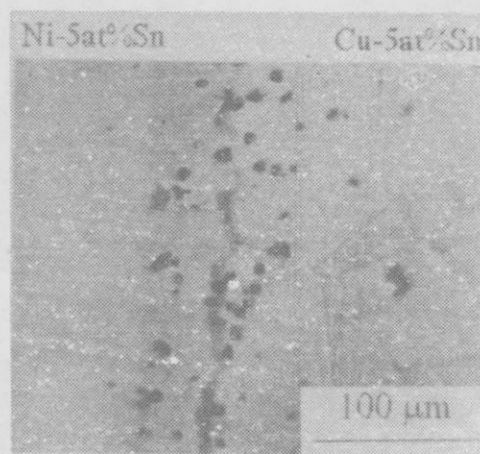


Fig.5. Typical microphotograph of diffusion zone formed at 800°C , $t = 4\text{h}$

Opposite to this vacancy flux both Cu and Sn atoms diffuse with different partial diffusion coefficients. At early stages of interdiffusion we can compare these coefficients with D_{Cu} and D_{Sn} calculated from interdiffusion data in binary system Cu-Cu(5at%Sn). At 800°C and $C_{\text{Sn}} \approx 5\text{at\%}$ $D_{\text{Cu}} \approx 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and $D_{\text{Sn}} \approx 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, so that Sn atoms can diffuse faster opposite to vacancy flux than Cu ones and gather near interface on Ni-rich side of diffusion zone which is the source of vacancies. We can compare j_v , calculated from Kirkendall shift data with "up-hill" Sn diffusion flux and Ni and Cu fluxes:

$$j_v = -(j_{\text{Cu}} + j_{\text{Ni}} + j_{\text{Sn}}) \quad (2)$$

According to Matano-Darken analysis for multicomponent systems [16] the interdiffusion fluxes of each component can be evaluated from experimental diffusion profiles:

$$\tilde{j}_i = \frac{1}{2t\omega} \int x dc_i \quad (3)$$

$\tilde{j}_{\text{Sn}}$ calculated from $C_{\text{Sn}}(x)$ curve at early stages ($t < 1\text{h}$) equals $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ ms}^{-1}$ so both fluxes j_v and of j_{Sn} opposite to this vacancy flux are comparable. That is a basis to conclude that "up-hill" diffusion of Sn towards its own concentration gradient at early stages of interdiffusion has been caused by directed vacancy flux originated from inequality of partial diffusion coefficients of the basic Cu and Ni components of ternary Cu-Ni-5at%Sn system.

Conclusions

The sequence of phase formation and kinetics of their growth during interdiffusion in multiphase ternary system Cu-Ni-5at%Sn were studied. It has been established that in diffusion couples with initially uniformly distributed Sn an "up-hill" diffusion, i.e. Sn diffusion towards its own concentration gradient, has been carried out. That causes the formation of metastable solution which decays on two phase system with $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ precipitates. Evolution of each element concentration profiles together with evolution of precipitate composition and morphology has been studied. "Up-hill" diffusion of Sn has been explained by fast Sn diffusion towards directed vacancy flux measured from experimentally observed Kirkendall shift. The kinetic factor contribution in phase formation regularities during interdiffusion in ternary systems has been noted.

1. W.C. Johnson, G. Martin, *J. Appl. Phys.* **68**, 1252 (1990).
2. R.W. Bene, H.Y. Yang, *J. Electron. Mater.* **12**, 1 (1983).
3. R. Beyers, R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **57**, 5240 (1985).
4. F.M. d'Heurle, *J. Mater. Res.* **3**, 167 (1988).
5. U. Gosele, K.N. Tu, *J. Appl. Phys.* **53**, 3252 (1982).
6. R.W. Bene, *J. Appl. Phys.* **61**, 1826 (1987).
7. W.C. Johnson, W.H. Muller, *Acta Metall. Mater.* **39**, 89 (1991).
8. L.N. Paritskaya, V.V. Bogdanov, *Phys. Met. Metallogr.* **51**, 376 (1981).
9. V.V. Bogdanov, A.M. Gusak, L.N. Paritskaya,

M.V. Yarmolenko, *Metallophysics* **12**, 60 (1990).

10. L.N. Paritskaya, V.V. Bogdanov, *Defect and Diffusion Forum* **129-130**, 79 (1996).
11. Ya.E. Geguzin, L.N. Paritskaya, V.V. Bogdanov, *Phys. Met. Metallogr.* **64**, 945 (1987).
12. Ya.E. Geguzin, Yu.S. Kaganovskii, L.N. Paritskaya, V.I. Solunskii, *Phys. Met. Metallogr.* **47**, 127 (1979).
13. L.N. Paritskaya, V.V. Bogdanov, *Defect and Diffusion Forum* **143-147**, 615 (1997).
14. E. Wachtel, E. Bayer, *Zeit. für Metallkunde* **75**, 61 (1984).
15. Ya.E. Geguzin, *Diffusion zone*, Nauka, Moscow (1979).
16. M.A. Dayananda, C.W. Kim, *Met. Trans.* **10A**, 1333 (1979).

Взаимная диффузия и сопутствующие эффекты в трехкомпонентной системе Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn)

В.В. Богданов, М.В. Маслов, Л.Н. Парицкая

Методами оптической и растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом исследованы последовательность возникновения фаз и закономерности их роста при взаимной диффузии в многофазной системе Cu-Ni-Sn. Обнаружена "восходящая" диффузия Sn в направлении собственного градиента концентрации в трехслойных образцах Cu(5at%Sn)-Ni(5at%Sn)-Cu(5at%Sn) с первоначально равномерно распределенным Sn, приводящая к образованию метастабильного раствора. Выделения фазы $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ различного состава зарождаются и растут в метастабильном пересыщенном растворе, формируя двухфазную зону с периодически чередующимися слоями $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}$ и метастабильной фазы. Восходящая диффузия Sn сопоставлена с направленным потоком вакансий, рассчитанным из экспериментально измеренного Киркендалловского смещения. Изучена и обсуждена эволюция концентрационных профилей каждого элемента совместно с эволюцией фазового состава и морфологии выделений, а так же с изменением структуры диффузионной зоны.

Структура и внутренние напряжения в позисторах на основе титаната бария

Л.И. Гладких, В.П. Попов*, А.Т. Пугачев, А.Ю. Чураков

Харьковский государственный политехнический университет

Украина, 310002, Харьков - 2, ул. Фрунзе, 21.

**Харьковский государственный университет,*

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

Рентгенографически изучен фазовый состав и определены периоды кристаллической решетки титаната бария BaTiO_3 в порошковом состоянии, после спекания и охлаждения до комнатной температуры и после легирования иттрием. Способом наклонных съемок проанализировано изменение периодов решетки BaTiO_3 за счет возможного влияния нестехиометрии и образования твердого раствора, а также за счет внутренних напряжений. После легирования иттрием в титанате бария выявлены остаточные сжимающие напряжения, а в контактных слоях на основе алюминия — растягивающие напряжения, имеющие термический характер.

Рентгенівським методом досліджено фазовий склад та періоди кристалічної ґратки титанату барія BaTiO_3 у порошковому стані, після спекання і охолодження до кімнатної температури та після легування іттрієм. Способом зйомок під нахилом проаналізовано зміну періодів ґратки BaTiO_3 за рахунок можливого впливу нестехіометрії та утворення твердого розчину, а також завдяки внутрішніх макронапружень. Після легування іттрієм у титанаті барія виявляються залишкові стискуючі напруження, а в контактних шарах на основі алюмінія — розтягуючі напруження, що мають термічний характер.

Получение и исследование керамических функциональных материалов является одной из важнейших задач физического материаловедения. Примером такого материала может служить титанат бария, который широко используется для изготовления полупроводниковых терморезисторов с положительным температурным коэффициентом сопротивления, получивших название позисторов [1]. Широкое применение BaTiO_3 в качестве позисторов основано на фазовом переходе в легированном титанате бария из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую в точке Кюри (около 120°C) и сопровождающем этот фазовый переход изменении электросопротивления на несколько порядков. Благодаря этому изделия из BaTiO_3 могут выполнять, например, функции реле в различных устройствах, в которых они по условиям службы подвергаются повторяющимся теплосменам, а следовательно, повторяющимся фазовым переходам из тетрагональной фазы в кубическую и обратно. При

этом могут возникать термоупругие напряжения, обусловленные изменением удельного объема BaTiO_3 при этом переходе [2], а также различием коэффициентов теплового расширения керамики и наносимых на нее металлосодержащих контактных слоев. Возникающие внутренние напряжения могут служить причиной часто наблюдаемого как растрескивания самой керамики, так и отслаивания контактных слоев в процессе эксплуатации позисторов.

В данной работе излагаются результаты комплексного исследования фазового и структурного состояния позисторов на основе керамики из титаната бария на различных стадиях их изготовления, теплового расширения керамики, а также напряженного состояния контактных слоев (электродов) позисторов.

Образцы титаната бария представляли собой таблетки диаметром 20 мм и толщиной 2-3 мм. Исходный порошок BaTiO_3 был получен по твердофазной технологии [1]. Обжиг (спекание) порошкового BaTiO_3

производился в исходном состоянии и при легировании его иттрием при температуре 1350°C в течение 2-3 часов с последующим охлаждением со скоростью 60 градусов/час. Иттрий вводился в шихту в виде оксида Y_2O_3 . Содержание иттрия составляло 0,6 ат.%. Рентгеновские съемки производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в излучении кобальтового анода при комнатной температуре.

В качестве контактов была использована алюминий-содержащая паста, которая наносилась на плоскую поверхность образца и вжигалась в нее при температуре 800°C. После этого образец медленно охлаждался с печью. Толщина контактного слоя составляла ~100 мкм.

Для прецизионного определения периодов кристаллической решетки $BaTiO_3$ были выбраны отражающие плоскости, сумма квадратов индексов для которых составляет $\sum h_i^2 = 18$. С учетом тетрагональности решетки $BaTiO_3$ получается 3 дифракционных линии: почти накладываются линии (330)-(411) с угловым расстоянием $\Delta(2\theta) = 0,2^\circ$, а также (033) и (114) с угловым расстоянием $1,6^\circ$. Съемки производили в автоматическом дискретном режиме с шагом $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$ при времени, необходимом для набора $1 \cdot 10^4$ импульсов в максимуме наиболее интенсивной линии (411)-(330). Относительная погрешность определения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ в выбранном угловом интервале составляла $\pm 2 \cdot 10^{-5}$, что соответствует погрешности в определении a и $c \pm 1 \cdot 10^{-4}$ нм. Первичная обработка дифракционных линий (сглаживание, проведение линии фона, разделение накладываются профилей, определение положения их максимума и полуширины) производилось с помощью пакета прикладных программ для дифрактометра. Рентгенографирование производилось как с поверхности спеченных образцов, так и в изломе. Для получения плоской поверхности в изломе сначала осуществлялся надрез образца с помощью алмазного круга по образующей таблетки на глубину 2 мм, а затем ударной нагрузкой его раскалывали на две половины.

Для разделения возможных эффектов неоднородности химического состава по объему образцов и упругих напряжений в них производились съемки с фокусировкой по Бреггу-Брентано, а также наклонные съемки при изменении угла ψ между нормалью к поверхности образца и нормалью к отражающим плоскостям от 0 до 50° . При этом измеряли межплоскостные расстояния по нормали к поверхности $d_\perp$ и вдоль направления ψ . При двухосном напряженном состоянии, которое реализуется при рентгенографических измерениях, выполняется соотношение [3]:

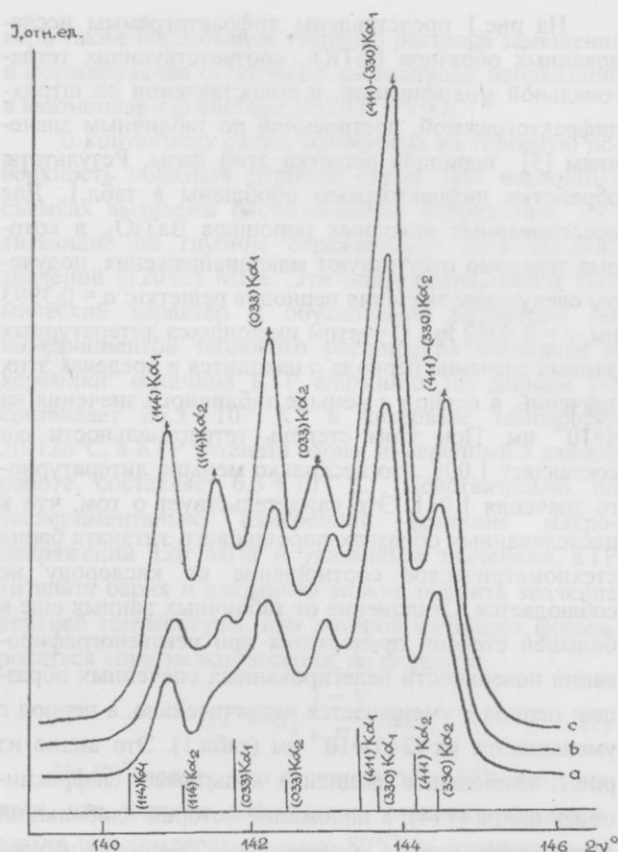


Рис.1. Экспериментальные дифрактограммы и штрих-дифрактограмма титаната бария в интервале углов 2θ от 139 до 146° : а — порошковое состояние, в — исходная поверхность, с — излом образца после спекания.

$$\frac{d_\psi - d_\perp}{d_\perp} = \left[\frac{1 + \nu}{E} \right] \sigma_x \sin^2 \psi, \quad (1)$$

где σ_x — компонента нормальных напряжений, лежащая в плоскости образца, E и ν — модуль нормальной упругости и коэффициент Пуассона. По такой же методике с использованием соотношения (1) определяли упругие макронапряжения в алюминиевых электродах по дифракционной линии (331) с углом дифракции $\theta = 74,3^\circ$.

Тепловое расширение $BaTiO_3$ изучалось прямым дилатометрическим методом в интервале температур 80-300 К на модифицированном дилатометре П.Г. Стрелкова [4]. Относительное удлинение $\Delta l/l(T)$ исследуемых образцов $BaTiO_3$ измерялось в направлении, перпендикулярном плоскости таблеток, дифференциальным способом с шагом по температуре $0,2 - 0,5^\circ$ с максимальной чувствительностью по $\Delta l \approx 10^{-9}$ м, что при определении соответствующих коэффициентов теплового расширения (КТР) с указанным шагом обеспечивает точность не хуже $\pm 1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

На рис.1 представлены дифрактограммы исследованных образцов BaTiO_3 , соответствующих тетрагональной модификации, в сопоставлении со штрих-дифрактограммой, построенной по табличным значениям [5] периодов решетки этой фазы. Результаты обработки дифрактограмм обобщены в табл.1. Для исследованных исходных порошков BaTiO_3 , в которых заведомо отсутствуют макронапряжения, получены следующие значения периодов решетки: $a = 0.3993$ нм, $c = 0.4032$ нм. С учетом имеющихся литературных данных значение периода a находится в пределах этих значений, а период c меньше табличного значения на $4 \cdot 10^{-4}$ нм. При этом степень тетрагональности c/a составляет 1.009, что несколько меньше литературного значения 1.011. Это свидетельствует о том, что в исследованных образцах порошкового титаната бария стехиометрическое соотношение по кислороду не соблюдается. Отклонение от табличных данных еще в большей степени проявляется при рентгенографировании поверхности нелегированных спеченных образцов: период a уменьшается незначительно, а период c уменьшается на $(2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ нм (табл.1). Это видно из рис.1: наибольшее смещение испытывает дифракционная линия (114), в положение которой наибольший вклад вносит период c ; наименьшее смещение наблюдается для линии (411)-(330), в положение которой

наибольший вклад вносит период a . В изломе период решетки a равен 0.3992 нм, то есть оказывается приблизительно таким же, как на поверхности ($a = 0.3991 - 0.3993$ нм), а значение c , наоборот, увеличивается от 0.40295-0.4030 нм на поверхности до 0.4032-0.4033 нм в изломе. Анизотропное изменение периодов решетки BaTiO_3 в порошковом состоянии и после спекания следует приписать изменению химического состава при высокотемпературном обжиге. Действительно, как и другие титан-содержащие соединения, BaTiO_3 легко теряет кислород и восстанавливается с образованием соединения BaTiO_{3-x} [1]. Из табл.1 видно, что этот процесс протекает неоднородно по объему: периоды решетки, измеренные в изломе, больше, чем периоды, измеренные с поверхности образцов. Это означает, что имеется градиент концентрации кислородных вакансий по объему. Этот результат качественно был подтвержден отдельными масс-спектрометрическими исследованиями. Обнаруженный градиент концентрации кислорода по глубине свидетельствует о том, что основные окислительно-восстановительные процессы идут преимущественно на поверхности образца, несмотря на сравнительно большой коэффициент диффузии ионов кислорода в решетке BaTiO_3 : при 1100°C коэффициент диффузии составляет $6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [1].

Периоды решетки, нм	Структурное состояние					Табличные значения периодов решетки, нм
	Исходный порошок	Спекание без иттрия		Спекание при введении иттрия		
		Поверхность	Излом	Измеренное значение (излом)	После исключения упругих деформаций	
<i>a</i>	0,3993	0,3991-0,3992	0,3992	0,3994	0,3992- 0,3993	0,3992- 0,3994
<i>b</i>	0,4032	0,4029-0,4030	0,4032- 0,4033	0,4035	0,4034	0,4036- 0,4038
<i>c/a</i>	1,0098	1,0095	1,0095	1,010	1,0100- 1,0105	1,011

Таблица. 1. Результаты измерения периодов решетки тетрагонального BaTiO_3

Наличие вакансий в подрешетке кислорода при их неупорядоченном расположении должно приводить к изотропному изменению периодов кристаллической решетки тетрагонального титаната бария. Вместе с тем наблюдается анизотропное изменение периодов решетки: период c уменьшается в большей степени, чем период a , что также проявляется в уменьшении степени тетрагональности c/a .

После легирования титаната бария иттрием периоды решетки увеличиваются до значений: $a = 0.3993$ нм и $c = 0.4035$ нм. При этом при наклонных съемках выявляется линейная зависимость $(d_\psi - d_\perp)/d_\perp$ от $\sin^2 \psi$ (рис.2), соответствующая наличию в указанной плоскости сжимающих напряжений. В предположении симметричного напряженного состояния были оценены периоды решетки a и c , соответствующие



Рис. 2. $\sin^2\psi$ -графики для дифракционных профилей (114) и (033)

ненапряженному состоянию: $a = 0.3993$ нм и $c = 0.4034$ нм, то есть периоды a и c увеличиваются на $1 \cdot 10^{-4}$ нм по сравнению с нелегированным состоянием. Изменение периодов решетки BaTiO_3 после легирования иттрием можно объяснить образованием твердого раствора при введении в титанат бария трехвалентных примесных ионов иттрия. Ионы иттрия Y^{3+} должны замещать собой ионы Ba^{2+} и с учетом ионных радиусов бария и иттрия ($R_{\text{Ba}^{2+}} = 0,135$ нм, $R_{\text{Y}^{3+}} = 0,193$ нм) можно было бы ожидать уменьшения периодов решетки. Однако этого не наблюдается. Увеличение периодов решетки BaTiO_3 за счет растворения иттрия может быть обусловлено тем, что замещение Ba^{2+} на Y^{3+} переводит один из ионов Ti^{4+} в состояние Ti^{3+} с одним слабо связанным электроном и ионным радиусом большим, чем ионный радиус Ti^{4+} ($R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,09$ нм). Кроме того, необходимо учитывать возможность замещения ионами Y^{3+} ионов Ti^{4+} , начиная с некоторой концентрации иттрия [1], а также возможность расположения ионов иттрия в вакансиях кислородной подрешетки. Однако разделить влияние этих эффектов только на основании рентгеновских данных не представляется возможным.

Таким образом, показано, что формирование функционального материала на основе титаната бария для использования его в качестве позисторов сопровождается изменением периодов решетки BaTiO_3 за счет образования вакансий в кислородной подрешет-

ке, а также образования твердого раствора замещения и формирования остаточных сжимающих напряжений в квазибинарной системе $\text{BaTiO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$.

В контактных слоях, наносимых на торцевую поверхность образцов титаната бария, при наклонных съемках выявлены растягивающие напряжения, достигающие по глубине отражающего слоя средних значений (120 ± 5) МПа. Эти напряжения имеют термический характер и обусловлены различием $\Delta\alpha$ коэффициентов теплового расширения алюминия и керамики: величина КТР алюминия по данным [4] составляет $26.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20-120°C, а КТР титаната бария, измеренный в данной работе, составляет $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Действительно, по экспериментально измеренной величине макронапряжений 120 МПа и указанным значениям КТР титаната бария и алюминия можно оценить значение верхней температуры, при которой начинают формироваться упругие напряжения, по формуле:

$$\Delta T = \sigma_x \frac{1 - \nu}{E} \Delta \alpha. \quad (2)$$

Из (2) следует, что величина $\Delta T \approx 60^\circ$. Это означает, что упругие деформации начинают формироваться при температуре ниже 80°C, и, следовательно, напряжения, обусловленные фазовым переходом из кубической модификации BaTiO_3 в тетрагональную, релаксируют и заметного вклада в измеряемые межплоскостные расстояния не вносят.

В заключение отметим, что в общем случае при многократных циклах "нагрев-охлаждение" исходные напряжения в электродах и титанате бария будут изменяться по величине и знаку как за счет изменения удельного объема титаната бария, так и из-за различия КТР электрода и BaTiO_3 . Из-за сравнительно высокого предела текучести металлического электрода в интервале рабочих температур 373-493 К релаксация циклических напряжений происходить не будет. В этой связи представляют интерес *in situ* рентгенографические измерения макронапряжений в системе металлический электрод - титанат бария в процессе термоциклирования.

1. Э.В. Бурсиан, *Нелинейный кристалл титаната бария*, Наука, Москва (1974).
2. *Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов Т. 4*. Под. ред. акад. Б.К. Вайнштейна, Наука, Москва (1981).
3. E. Macherauch, *Z. angew. Phys.* **13**, 165 (1961).
4. С.И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1974).
5. *Титанат бария*, Сборник под ред. Е.Г. Фесенко, Изд-во РГУ, Рига (1971).

Structure and internal stresses in posistors on the base of barium titanate ceramic

L.I. Gladkikh, V.P. Popov, A.T. Pugachov, A.Yu. Churakov

The phase composition and lattice periods of BaTiO_3 in powder state, after sintering and yttria doping have been examined by X-rays. The change of BaTiO_3

lattice periods due to the possible influence of non-stoichiometry, solid solution formation and internal stresses have been analysed by $\sin^2\psi$ - method. After sintering of BaTiO_3 powder, an inhomogeneity of structure state through the sample section in composition is revealed. The compressive macrostresses in Y-doped BaTiO_3 and tensile one in aluminium electrodes are revealed. The physical nature of macrostresses are discussed.



Получение и свойства неоднородной керамики гидроксилapatита

З. Зыман, И. Иванов, В. Глушко, С. Кийко, Ю. Суров, В. Чмутов

Харьковский государственный университет.

Украина, 310077. Харьков, пл. Свободы 4.

Неоднородная керамика гидроксилapatита (НА) получена спеканием брикетов, в которых путем прессования порошка НА в пресс-форме с шероховатыми стенками создавали неоднородное распределение плотности. Образец такой керамики представляет собой твердую тонкую оболочку с рыхлой сердцевинной и характеризуется неоднородным макро- и микро-строением. Это спеченный конгломерат из зерен НА, содержащий контактирующие с поверхностью межзеренные макропоры и расположенные в объеме зерен микропоры, часть из которых также соединена со свободной поверхностью. Наибольшее значение микротвердости фиксируется на поверхности образца. Радиальное распределение микротвердости (цилиндрического) образца имеет осесимметричный немонотонный характер и в целом отражает уменьшение микротвердости (увеличение пористости) от периферии к его центральным частям. Наибольшие значения микротвердости и пределов прочности на сжатие и излом близки к известным для керамик умеренной прочности.

Неоднорідна кераміка гідроксилapatиту (НА) одержана спіканням брикетів, в яких шляхом пресування порошка НА у прес-формі з шорсткими стінками створювали неоднорідний розподіл густини. Зразок такої кераміки являє собою тверду тонку оболонку із крихкою серцевиною і характеризується неоднорідною макро- і мікро-будовою. Це спечений конгломерат із зерен НА, який містить міжзеренні макропори, що контактують з поверхнею, і розташовані в об'ємі зерен мікропори, частина яких також з'єднана із вільною поверхнею. Найбільше значення микротвердості фіксується на поверхні зразка. Радіальний розподіл микротвердості (циліндричного) зразка має осесиметричний немонотонний характер і у цілому відображає зменшення микротвердості (збільшення пористості) від периферії до його центральних частин. Найбільше значення микротвердості і меж міцності на стиснення і злам близькі до відомих для керамік помірної міцності.

Ключевые слова: гидроксилapatит, ультрадисперсный порошок, прессовка, плотность, спекание, керамика, неоднородное строение.

УДК 576,31/7, 002.3:531/534

Введение

В работах, направленных на изучение остеогенеза, который вызывается такими кальций-фосфатными керамиками (СРС), как бета-трикальцийфосфат β - Ca_3PO_4 (β -ТСР) и гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (НА), сообщалось, что в ряде случаев процесс растворения (ресорбции) керамик *in vivo* идет очень медленно или существенно замедляется на более поздних стадиях после имплантации. Это недостаток отмеченных материалов, ибо кинетика растворения керамики во многом определяет идущий одновременно процесс образования костной ткани [1-3].

Для решения проблемы усиления биоактивности внедренного материала были разработаны и успешно испытаны, например, СРС двухфазные (смеси с различным отношением НА и β -ТСР) [2], с частичным замещением ионов в подрешетках [1,4] или модифицированные путем спекания в определенных условиях [5]. Нами предлагается новый подход в повышении растворимости СРС, а значит, в интенсификации процесса остеогенеза. Как известно, при прочих равных условиях растворимость пористых СРС *in vivo* выше, чем плотных. Следовательно, если использовать неоднородную керамику, пористость которой увеличивается в глубь образца, то ее растворимость по

мере растворения должна увеличиваться (по меньшей мере до примерно 60 %-ной пористости при размерах пор более 100 мкм в растворяющемся слое [6,7]). Можно ожидать, что такая керамика будет удобным объектом для дальнейшего изучения остеогенеза и найдет применение на практике, поскольку увеличение растворимости ожидается благодаря созданию градиента пористости по глубине (т.е. без изменения природы) керамики, а не за счет изменения фазового или химического состава, или степени дефектности кристаллической решетки материала, как прежде [1,2,4,5].

Данная работа является первым этапом в этом направлении. В ней описаны получение и некоторые свойства неоднородной по пористости керамики, основанной на НА.

Материалы и методы

Керамику, пористость которой увеличивается от периферии к центру, получали путем спекания брикета (прессовки), у которого создавали аналогичное распределение плотности.

Известно, что при прессовании возникают силы трения порошка о стенки матрицы, которые препятствуют передаче давления соседним слоям. Это приводит к неравномерному распределению давления по брикету, и, следовательно, к неоднородной его плотности. Для образцов с отношением высоты к наименьшему поперечному размеру (часто - к диаметру) не более нескольких единиц и при малых давлениях прессования (10^2 Па) зона повышенной плотности обычно образуется на периферии брикета, где сжатие наибольшее [8]. Наши предварительные опыты показали, что для (цилиндрических) брикетов из порошка НА все это в целом справедливо, но радиальное распределение плотности плохо воспроизводится и зависит от многих факторов, в том числе, от морфологии и размера порошинок. Проблема получения требуемого и воспроизводимого распределения плотности в брикете (пористости в керамике) была решена путем использования а) пресс-формы, стенки которой для увеличения сил трения были обработаны с целью получения шероховатой поверхности со средним радиусом закругления выступов примерно 50 мкм, и б) порошка с округлыми частицами, размеры которых 30-80 мкм близки к размерам углублений между выступами на поверхности стенки.

Порошок НА синтезировали в нашей лаборатории несколько модифицированным методом Jarcho et al. [9], затем из полученной массы отсеивали часть с требуемым интервалом размеров частиц. Прессование производили в пресс-форме типа пуансон-матрица (с развитой поверхностью стенки) при давлении 100 МПа. Получали брикеты цилиндрической формы

(высота $h = 4,9$ мм, диаметр $d = 6,9$ мм, их отношение $h/d \approx 0,7$; вес 200 мг) и в форме параллелепипеда (длина 20 мм при прямоугольном сечении $4,8 \times 3$ мм², вес 400 мг). Брикету спекали на воздухе при температурах $850 \leq T_c \leq 1300^\circ\text{C}$ в течение 2 часов; часть прессовок отжигали при 1100°C в течение 1,2,3,4 часов. Температурный интервал определялся тем, что ниже 850°C спекание идет медленно, а выше 1250°C начинался переход НА в альфа-трикальцийфосфат $\alpha\text{-Ca}_3\text{PO}_4$ (α -TCP).

Структурные, микроструктурные и ИК-спектроскопические исследования проводили на стандартном оборудовании по обычным методикам. Фазовый анализ выполняли по градуировочным зависимостям. Микротвердость определяли по Виккерсу при нагрузке 200 Г, а плотность — по методу Архимеда. Для испытаний на сжатие использовали цилиндрические образцы, а для испытаний на излом - в форме параллелепипеда.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим структурные характеристики керамических образцов. На рис.1а показана наиболее информативная часть дифрактограммы порошка до спекания. Из весьма уширенных дифракционных линий следует, что в результате синтеза получается ультрадисперсный порошок. Химическую природу порошка по дифрактограмме определить нельзя, хотя расположение основных максимумов совпадает с таковым для наиболее интенсивных линий НА. Дифрактограммы керамик, полученных в указанном выше интервале температур, качественно подобны представленной на рис.1б. Относительные интенсивности линий и значения межплоскостных расстояний (вычисленные в пределах экспериментальной ошибки $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм) совпадают с известными для НА (ASTM по. 9-432). Кроме линий НА, на дифрактограммах фиксируются слабые отражения, отмеченные точками на рис. 1б. Они принадлежат наиболее сильным отражениям α -TCP и β -TCP, родственных НА веществ. Известно, что при отклонении состава порошка от стехиометрического, для которого отношение $\text{Ca/P} = 1.67$, нагрев прессовки (или другого типа образца) выше 800°C обычно приводит к разложению и переходу НА в отмеченные трикальцийфосфаты [6,10]. Исследование термической стабильности синтезированного порошка показало, что при увеличении температуры спекания от 850°C до 1250°C интенсивности основных линий (211) НА и (217) β -TCP практически не изменяются, и, может быть, имеет место весьма слабое увеличение интенсивности основной линии (441) α -TCP. Однако для температур выше 1250°C увеличение интенсивностей отражений

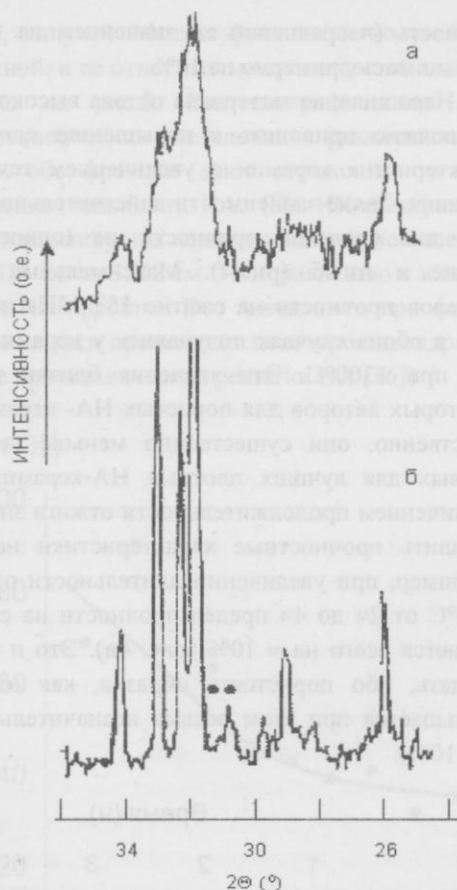


Рис. 1. Дифрактограммы исходного порошка (а) и керамики (б) после спекания при 1100°C.

α - TCP при одновременном уменьшении интенсивностей HA-отражений фиксируется надежно. Результаты количественного фазового анализа, проведенного с использованием значений интенсивностей указанных линий и предварительно построенных для данных условий съемки градуировочных зависимостей для смесей HA с α -TCP и β -TCP, показаны на рис. 2. Отсюда следует, что а) отношение Ca/P в исходном порошке близко к стехиометрическому; б) при температурах спекания 850-1250°C HA термически стабилен и обнаруженные в керамике TCP-фазы не являются продуктами распада HA; в) количество примесных фаз в керамиках, спеченных в интервале температур 850 - 1100°C, не превышает значения 5 вес %, допускаемого международным стандартом ASTM 1185-88 для сопутствующих фаз в керамическом HA для хирургических имплантантов.

Процесс уплотнения прессовок при спекании представлен на рис.3. Пунктирная линия на рис.3а соответствует теоретической плотности $3,156 \times 10^3$ кг/м³ для HA. Кривая 1 отражает изменение плотности керамик в случае, когда объем образца вычисляли из данных о его усадке. Деление полученных значений (они имеют оценочный характер) на величину теоретической плотности дает соответствующую кривую 1'

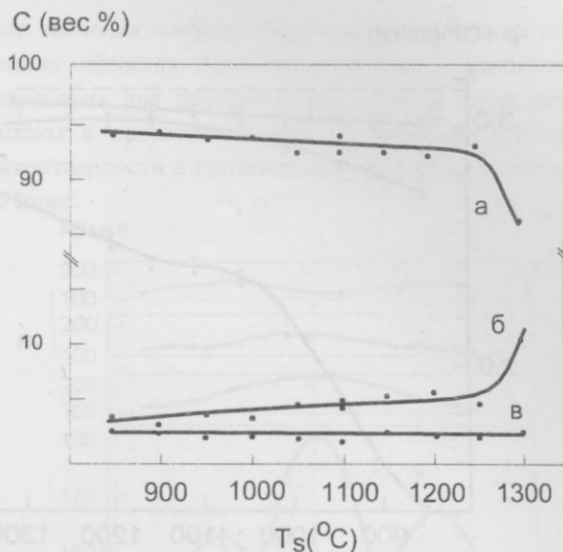


Рис. 2. Фазовый состав керамик в зависимости от температуры спекания. а - HA; б - α -TCP; в - β -TCP.

изменения пористости на рис.3б. Как видно, при увеличении температуры спекания от 850°C до 1300°C пористость керамик уменьшается примерно от 50% до 15% соответственно. Определение плотности этих же образцов методом гидростатического взвешивания дает кривую 2 и соответствующую ей кривую пористости 2'. Из этих данных следует, что из имеющихся в керамике пустот основную часть составляют сквозные поры. Действительно, при температуре спекания 1200°C, которую часто используют для получения HA-керамики, при пористости образца 19% на долю сквозных пор приходится 13% (ср. значения кривых 1' и 2'). Оставшиеся 6% пустот обычно считают пористостью материала. Однако, этот объем могут частично составлять контактирующие с поверхностью сквозные или несквозные поры малого сечения, из которого при атмосферном давлении вода не вытесняет воздух. Для проверки этого предположения плотность керамик определяли модифицированным методом гидростатического взвешивания. Модификация заключалась в том, что испытываемый образец опускали в сосуд с водой в вакуумной камере после понижения в ней давления от атмосферного до 10 Па. Полученные в итоге кривые 3 и 3' доказывают предположение о двух типах микропор. В частности, из 6% микропор керамики, спеченной при 1200°C, 4% составляют контактирующие с поверхностью поры и лишь 2% приходится на микропоры в глубине зерна.

Из этих результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, для медицинских целей следует использовать керамику, полученную при температурах 1050°C и выше (в случае приемлемых прочно-

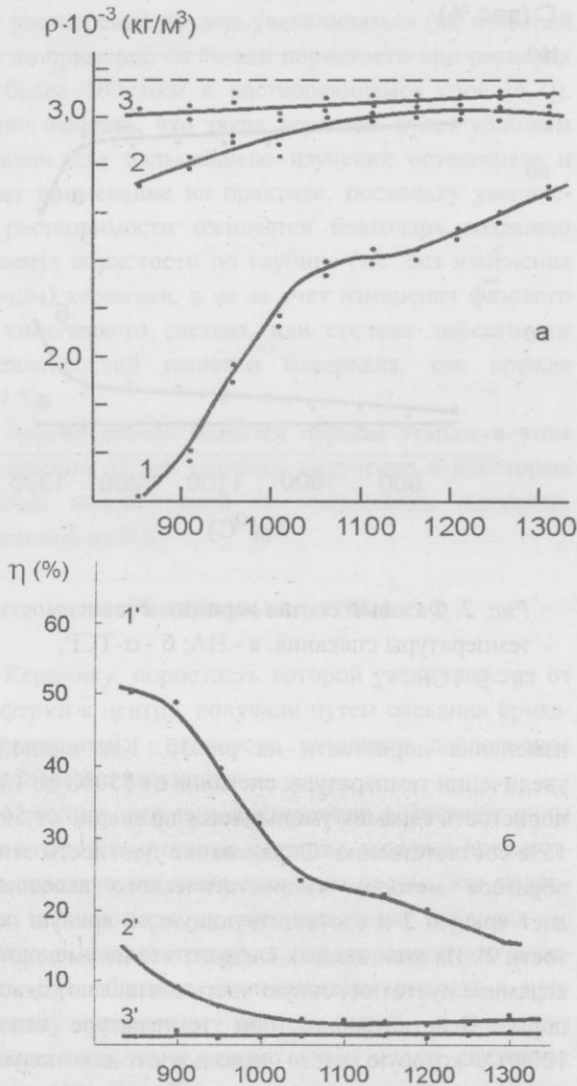


Рис. 3. Плотность (а) и пористость (б) керамик в зависимости от температуры спекания.

стных характеристик). В таких керамиках основную часть пустот составляют сквозные макропоры. Это весьма благоприятный фактор, так как обеспечивается доступ телесной жидкости в глубь керамики и этим стимулируется течение растворительно-осадительных реакций с образованием твердой ткани в объеме [2, 11, 12]. К тому же, количество микропор, которые практически не участвуют в процессе остеогенеза, становится весьма малым (кривая 3'). Во-вторых, остов керамики формируется уже при 850°C и при более высоких температурах спекания лишь наращивается, без существенного изменения состава и плотности. Образующийся в итоге материал характеризуется высокой плотностью, которая всего на 2-3% ниже теоретической для НА.

Увеличение длительности спекания существенно не влияет на характеристики материала остова. Так, при 1100°C с увеличением времени отжига от 2 ч до 4 ч

плотность (в сравнении со значением на кривой 1) уменьшилась примерно на 10%.

Наращивание материала остова высокой плотности должно приводить к повышению прочностных характеристик керамик с увеличением температур спекания. Такие зависимости действительно наблюдались для пределов прочности на (одностороннее) сжатие и изгиб (рис. 4). Максимальные значения пределов прочности на сжатие 153 МПа и изгиб 4 МПа в обоих случаях получались у керамик, спекшихся при 1300°C. Эти значения близки к данным некоторых авторов для пористых НА-керамик^{13, 14}. Естественно, они существенно меньше (в 3-6 раз) таковых для лучших плотных НА-керамик [9, 15]. Увеличением продолжительности отжига значительно улучшить прочностные характеристики не удается. Например, при увеличении длительности отжига при 1100°C от 2 ч до 4 ч предел прочности на сжатие повышается всего на $\approx 10\%$ (рис. 4в). Это и следовало ожидать, ибо пористость образца, как отмечалось, уменьшается при этом весьма незначительно (также на $\approx 10\%$).

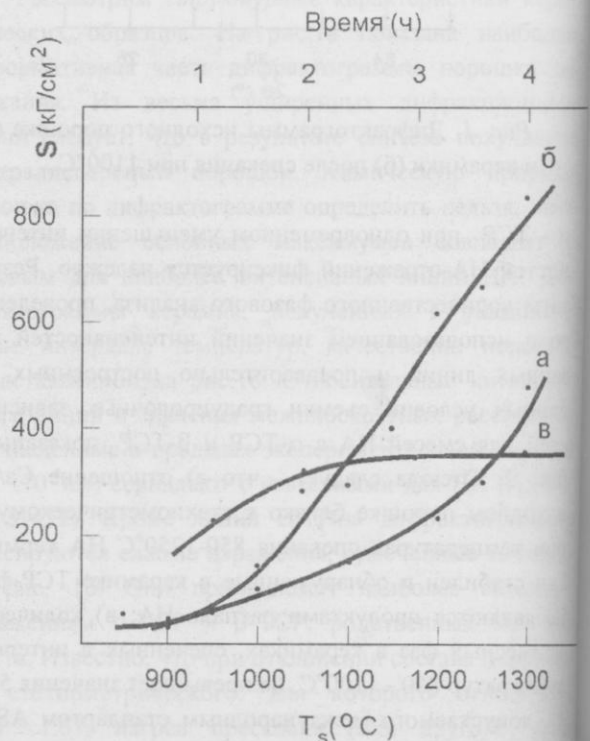


Рис. 4. Зависимости прочности на изгиб от температуры спекания (а) и прочности на сжатие от температуры (б) и времени (в) спекания.

Объяснение отмеченного различия в прочностных характеристиках керамик следует из результатов изучения *состояния и структуры* объема образцов раздавленных в процессе компрессионных испытаний. Оказалось, что вещество всех раздавленных образцов состоит из двух фракций: крупной, твердой, однородной, расколовшейся на острые куски, и мелкой, на

рыхлой, сыпучей. Мелкая фракция легко отсеивалась от крупной, и ее относительное количество в образцах показано на рис.5. Рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования различий не обнаружили: обе фракции дают отражения и полосы поглощения только от НА. (На ИК-спектрах обеих фракций фиксируется незначительное уменьшение ОН пиков 630 см^{-1} и 3572 см^{-1} по сравнению с их величиной для НА-порошка. Это значит, что при формировании керамики происходит некоторое дегидроксирование кристаллической решетки НА [16])

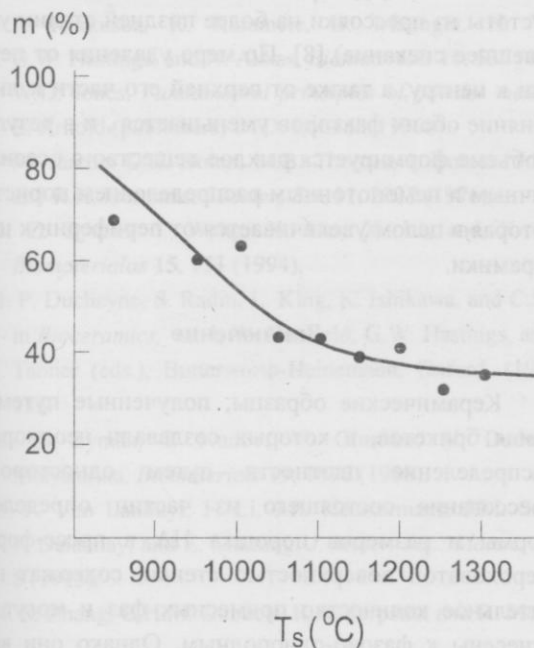


Рис. 5. Изменение относительного содержания рыхлой фракции в керамических образцах с температурой спекания.

Для установления распределения пористости и фракций в объеме керамики исследовали радиальную микротвердость на поверхности основания и на параллельных ей поверхностях сечений цилиндрического образца (рис. 6). Измерения проводили симметрично с двух концов образца. Радиальное распределение микротвердости на поверхности основания, соприкасавшегося с пуансоном, показано на рис. 6а. Подобные зависимости, но после снятия слоев 30, 60 и 90 мкм, представлены на рис. 6б, в и г соответственно (измерения проводили после сошлифовки слоев толщиной 15 мкм). Полученные результаты показывают, что микротвердость весьма неоднородна в плоскости продольного сечения образца. Наибольшие значения микротвердости фиксируются в приповерхностном слое толщиной примерно 70 мкм, затем, по мере приближения к оси образца (пунктирная линия на рис.6), твердость немонотонно уменьшается, испытывая небольшое возрастание вблизи оси. Наимень-

шие значения микротвердости фиксируются во внутренних областях вдоль оси образца. Аналогичные результаты для другого конца образца качественно сходны с представленными на рис.6, но значения микротвердости в приповерхностном слое существенно ниже.

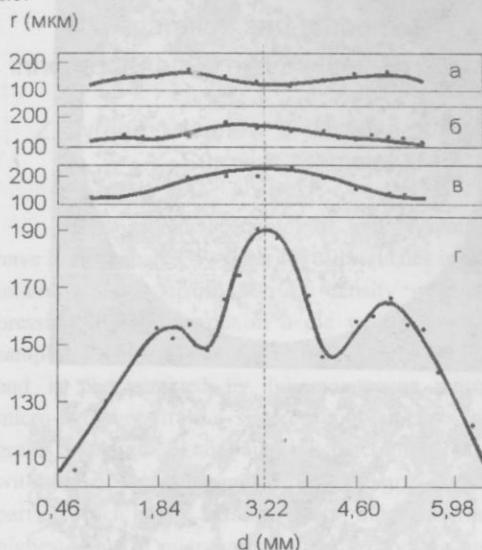
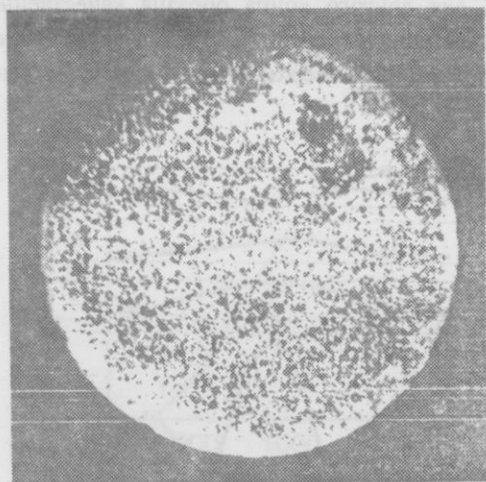


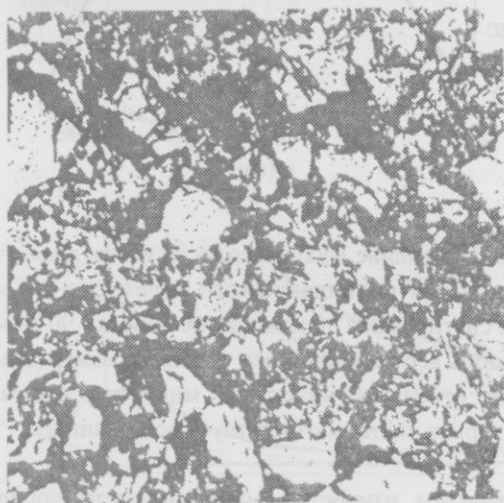
Рис. 6. Изменение микротвердости вдоль диаметра основания цилиндрического образца до (а) и после снятия слоев 30 мкм (б), 60 мкм (в), 90 мкм (г). Вдоль вертикальной оси отложен размер диагонали отпечатка индентора микротвердомера. Пунктирная линия соответствует оси цилиндра.

Результаты измерения микротвердости хорошо подтверждаются и дополняются данными микроскопических исследований (рис. 7). На плоскости поперечного сечения после шлифовки и травления при малых увеличениях виден светлый тонкий слой, примыкающий к внешней поверхности образца (рис.7а). Подобный слой наблюдается на сечениях вдоль всей длины образца, и его толщина по микроскопическим оценкам приблизительно 90 мкм. На основании этого его можно отождествить с приповерхностным слоем высокой твердости, обнаруженным по результатам измерения микротвердости. При больших увеличениях (рис. 7б) видно, что примыкающие к слою внутренние области достаточно рыхлые (т.е. их микротвердость должна быть ниже значений для слоя, что и наблюдали) и содержат поры двух типов: мелкие, замкнутые в объеме зерна, и межкристаллитные поры различных размеров и конфигураций. Если вернуться к примеру керамики, спеченной при 1100°C , то весьма вероятно, что поры первого типа создают пористость материала остова 2%, а второго - образуют систему соединенных между собой и с поверхностью пор, создающих 17% пористости образца.

Из этого следует, что а) образец представляет собой тонкую цилиндрическую оболочку (корку) высо-



а



б

Рис. 7. Приповерхностная корка (а) и два типа пор (б) в объеме керамики. Метка = 100 мкм.

кой твердости и плотности (толщиной не более 100 мкм), внутри которой имеется менее твердая сердцевина, пористость которой увеличивается к центру; б) при раздавливании образца твердая и рыхлая фракции образуются из его внешней и внутренних (особенно центральных) областей соответственно.

На основании полученных данных процесс формирования керамики может быть представлен следующим образом. При прессовании из-за возникновения существенных сил трения порошка о стенки матрицы, а также межчастичного трения (вследствие малости отношения $h/d \approx 0,7$ этот фактор, по видимому, играет меньшую роль), давление передается во внутренние области порошка и в направлении дна пресс-формы со значительными потерями. В результате степень уплотнения (деформирования) порошка, спрессованного в брикет, уменьшается от поверхностных слоев к внутренним и в целом сверху

вниз. С началом интенсивных диффузионных процессов при высоких температурах в брикете быстрее спекается более уплотненный порошок в поверхностных и приповерхностных слоях с образованием оболочки (корки). На то имеются две основные причины. Во-первых, в уплотненных прессованием (деформированных) слоях возникают остаточные напряжения. Релаксация этих напряжений обуславливает более высокую (чем в менее - или недеформированных областях) скорость усадки на начальной стадии процесса. Во-вторых, близость внешней поверхности облегчает диффузионный повакансионный выход пустоты из прессовки на более поздней стадии усадки (внешнее спекание) [8]. По мере удаления от периферии к центру, а также от верхней его части к нижней влияние обоих факторов уменьшается, и в результате в объеме формируется рыхлое вещество с осесимметричным и немонотонным распределением пористости, которая в целом увеличивается от периферии к центру керамики.

Заключение

Керамические образцы, полученные путем спекания брикетов, в которых создавали неоднородное распределение плотности путем одностороннего прессования состоящего из частиц определенной формы и размеров порошка НА в пресс-форме с шероховатой поверхностью стенки, содержат незначительное количество примесных фаз и могут быть отнесены к фазово-однородным. Однако они весьма неоднородны по макро- и микроструктуре. Образцы керамики представляет собой плотную, тонкую оболочку с пористой сердцевиной. В сердцевине содержатся макро- и микропоры. Макропоры сквозные и в них приходится основная часть пористости образца. Микропоры двух типов. Микропоры первого типа несквозные и выходят на поверхности, которые связаны с окружающей средой. Микропоры второго типа замкнуты в объеме зерна. Радиальная пористость (плотность) увеличивается (уменьшается) от периферии к центральным частям образца. Это отражает микротвердость, которая имеет наибольшее значение на поверхности и немонотонно уменьшается по мере приближения к оси образца. Значения пределов прочности на сжатие и на излом увеличиваются по мере увеличения температуры спекания. Наибольшие значения микротвердости и пределов прочности на сжатие и излом близки к известным для пористых НА керамик.

1. T.S. Narasaraaju and D.E. Phebe, *J. Mater. Sci.* 31, 1 (1996).
2. R.Z. LeGeros and G.Daculsi, in *Handbook of Bioceramics*, vol. 2, T.Yamamuro, L. Hench, and J. Wilson (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (1990). p.17.

3. A. Uchida, S.M.L. Nade, E.R. McCartney, and W. Ching, *J. Bone Jt. Surg.* **66B**, 269 (1984).
4. R.Z. LeGeros, R. Parsons, G.Daculsi, F.Driessens, D.Lee, and S.Metsger, in *Bioceramics: Material Characterization vs. In vivo Behavior*. P.Ducheyne and J.Lemons (eds.), Ann. N. Y. Acad. Sci., (1988), pp.523, 268.
5. S. Niwa, K. Sawai, S. Takahashi, and H. Tagai, *Biomaterials* **1**, 65 (1980).
6. K.de Groot, C.P.A.T. Klein, J.G.C. Wolke, and J.M.A. de Blicke-Hogervorst, in *Handbook of Bioactive Ceramics*, vol. 2, T.Yamamuro, L.Hench, and J.Wilson (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (1990), p. 111.
7. F. Korkusuz, K. Karamete, B. Irfanoglu, H. Yetken, G.W. Hastings, and N. Akkas, *Biomaterials* **16**, 537 (1995).
8. W.D. Jones, *Fundamental principles of powder metallurgy*, E. Arnold (publishers) LTD, London, (1960).
9. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, and R.H. Doremus, *J Mater. Sci.* **11**, 2027 (1976).
10. Z. Zyman, J. Weng, X. Liu, X. Li, and X. Zhang, *Biomaterials* **15**, 151 (1994).
11. P. Ducheyne, S. Radin, L. King, K. Ishikawa, and C.S. Kim, in *Bioceramics*, vol.4, W. Bonfield, G.W. Hastings, and K.E. Tanner (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, (1991), p. 135.
12. Z. Zyman, I. Ivanov, V. Glushko, N. Dedukh, S. Malysheva, *Biomaterials* **19**, 1076 (1998).
13. P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay, and E. Munting, *J. Mater. Sci.: Matert. Med.* **6**, 8 (1995).
14. X. Zhang, G.H.M. Gubbels, R.A. Terpstra, and R. Metselaar, *J Mater. Sci.* **32**, 235 (1997).
15. G.De With, H.J.A. Van Dijk, N. Hattu, and K. Prijs, *J. Mater. Sci.* **16**, 1592 (1981).
16. T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 455 (1979).

Preparation and properties of inhomogeneous hydroxyapatite ceramics

Z. Zyman, I. Ivanov, V. Glushko, S. Kijko,
Y. Surov, V. Chmutov

Inhomogeneous ceramics of hydroxyapatite (HA) have been prepared by sintering of briquettes in which an inhomogeneous distribution of density was made by pressing of HA powder in a die with rough walls. A sample of such ceramic is a hard thin shell with loose core and is characterized by inhomogeneous macro- and micro-structure. It is a sintered conglomerate from HA grains containing grainboundary macropores in contact with the surface and located inside the grains micropores part of which is also associated with the free surface. The highest value of microhardness is fixed on the surface of the sample. The radial distribution of microhardness in the (cylindrical) sample has an axisymmetric nonmonotone character and on the whole shows the decrease of microhardness (the increase of porosity) from the surface to its central parts. The highest values of microhardness, crushing strength and fracture strength are close to the known for ceramics of moderate strength.

№	Вещество	Температура сintering, °C	Модуль упругости E, ГПа	Модуль сдвига G, ГПа	Коэффициент Пуассона ν
1	HA	1200	82	30	0.27
2	HA	1200	82	30	0.27
3	MgO	1000	90	30	0.27

Особенности структуры плёнок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Т.И. Храмова, А.И. Федоренко, А.А. Козьма

Харьковский государственный политехнический университет

Украина, 310002, Харьков - 2, ул. Фрунзе, 21.

Методами рентгенодифрактометрического анализа и измерения температурных зависимостей электропроводности исследована взаимосвязь структуры и свойств пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной 0,2 - 1 мкм, осажденных на SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO . Полученные результаты свидетельствуют, что специфической особенностью пленок является низкая степень орторомбичности и температура сверхпроводящего перехода не связана с ее величиной, выявляемой рентгенографически.

Методами рентгенодифрактометричного аналізу і вимірювання температурних залежностей електроопору досліджено взаємозв'язок структури та властивостей плівок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ товщиною 0,2 - 1 мкм на підкладках SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO . Одержані результати свідчать, що специфічною особливістю плівок є низький ступень орторомбичності, і температура надпровідного переходу не пов'язана з його величиною, виявленою рентгенографічно.

УДК 538.945

В настоящее время наиболее реальной считается возможность широкого применения ВТСП в виде пленок. При создании тонкопленочных устройств на базе ВТСП необходимо иметь пленки, обладающие достаточно высокими и стабильными критическими характеристиками, такими как плотность критического тока, верхнее критическое магнитное поле, коэффициент отражения в определенных спектральных интервалах и др. В связи с этим представляется актуальным исследование структурных параметров ВТСП материалов, которые существенно влияют на их критические характеристики.

В качестве объектов исследования выбраны пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной ~200 нм и ~1000 нм, нанесенные на подложки SrTiO_3 , LaAlO_3 и MgO

(табл.1). Пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной 200 нм (образец 1) получена послойной конденсацией компонентов в вакууме при давлении $P \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ Па на подложки, подогреваемые до 573 К. Последующий высокотемпературный отжиг производился в два этапа: первый - при $T = 1123$ К в течение 1 часа в потоке "влажного" кислорода и второй - при $T = 723$ К в течение 0,5 часа в потоке сухого кислорода. По условиям приготовления и данным вторичной ионной масс-спектрометрии стехиометрический состав пленок выдерживался с точностью 1% по Y, 0,25% по Ba и 0,5% по Cu. Пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной ~1000 нм получены методом лазерного испарения: в Харьковском институте монокристаллов (образец 2) и в Нижнем Новгороде (образец 3).

№ обр.	Подложка	Толщина пленки, нм	$T_{\text{ск}}$, К	ΔT , К	$(a+b)/2$, Å		c, Å	7-x	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
1	SrTiO_3	200	87	1,8	3,870		11,669	6,7	3,9
2	LaAlO_3	~ 1000	85	2,5	3,826	3,892	11,696	6,64	1,4
3	MgO	~ 1000	90	1,5	3,843		11,698	6,95	-2,9

Таблица 1. Характеристики пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

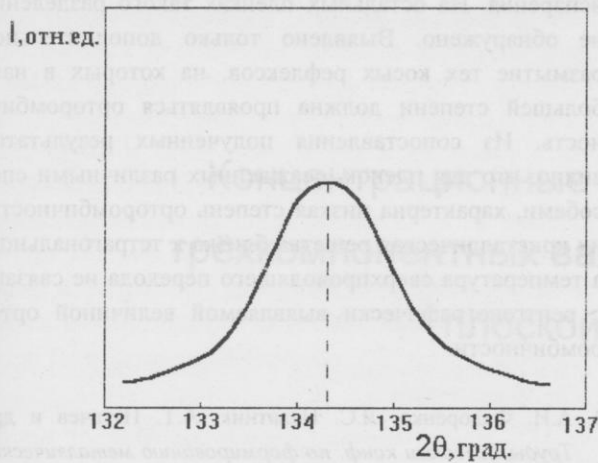


Рис.1. Экспериментальная кривая рентгеновской дифракции образца 1.

По кривым температурной зависимости электро-сопротивления и динамической магнитной восприимчивости находилась температура начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_{\text{сн}}$ (определяемая по пересечению касательных к прямолинейным участкам кривой $R(T)$) температура нулевого сопротивления $T_{\text{ск}}$ и ΔT - ширина перехода как разница T_c на уровне 10 и 90% остаточного сопротивления образцов. По результатам рентгендифрактометрического анализа оценивались параметры кристаллической решетки (a , b и c), на основании чего вычислялись уровень макродеформаций и значение кислородного индекса ($7-x$) по методике, описанной в [1]. Результаты исследований структурных и электрофизических параметров представлены в табл.1.

Для образца 1 температура конца перехода составляла 87 К, ширина перехода 1,8 К. На дифрактограмме этого образца наряду с отражениями от пленки наблюдаются отражения от подложки, используемые в качестве реперных точек при съемках. Соотношение интенсивностей и взаимное расположение рефлексов свидетельствует об эпитаксиальном соответствии пленки и подложки. Например, слабые "косые" рефлексы (337) и (047) от пленки сопутствовали отражениям (333) и (043) подложки. Соответствующие реперные отражения появлялись через каждые 90 градусов.

Для монокристаллических плёнок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при вращении вокруг оси [001] на 360 градусов и с учетом наличия двойников перестановки отражения (047) и (337) также появляются через каждые 90 градусов. Максимумы экспериментальных кривых рефлексов (047) и (407), снятых по методике θ - 2θ -сканирования, занимали усредненное положение (см. рис. 1), причем полуширины ΔB_{hkl} рефлексов hkl с h или $k = 0$ больше, чем рефлексов с $h = k$ или $h = k = 0$. Например, $\Delta B_{(047)} = 1,7$, а $\Delta B_{(337)} = 1,1$. Отсутствие рас-

щепления рефлексов (047) и (407) могло быть вызвано двумя причинами: во-первых, наличием когерентности соответствующих отражений, вследствие чего получен общий рефлекс от решетки, содержащей двойники; во-вторых, слабой орторомбичностью изучаемых пленок.

В первом случае необходимо, чтобы размер двойников оцениваемый по относительному размытию δ узлов обратной решетки, обеспечивающему перекрытие рефлексов (047) и (407):

$$\delta = \left(\frac{1}{d_{(407)}} - \frac{1}{d_{(047)}} \right) \lambda = \frac{d_{(047)} - d_{(407)}}{d_{(047)} d_{(407)}} \lambda = \frac{\lambda}{L}$$

Тогда

$$L = \frac{d_{(047)} d_{(407)}}{d_{(047)} - d_{(407)}} \lambda$$

Размер двойников составляет ~ 10 нм. При нормальной орторомбичности (b/a) $\sim 0,07$ в отсутствие эффекта когерентности для рефлексов (047) и (407) размытие ΔB , оцененное по уравнению Селякова-Шеррера, должно составлять не менее половины расстояния между рефлексами (407) и (047) $\Delta 2\theta = 3,5^\circ$ и при размере $L \leq 10$ нм это условие выполняется:

$$\Delta B = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad \Delta B \sim 2,2 \text{ град.}$$

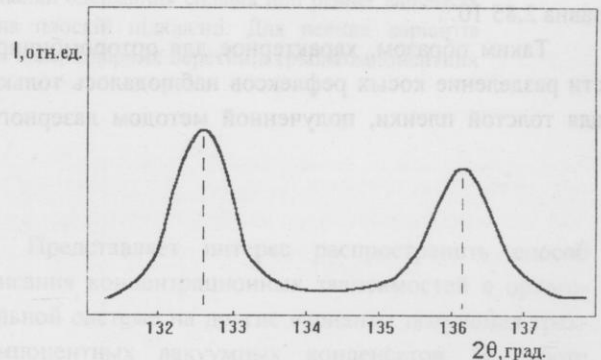


Рис.2. Экспериментальная кривая рентгеновской дифракции образца 2.

Во втором случае степень орторомбичности оценивалась по различию размытия рефлексов (337) и (407). Тогда, вычитая из $\Delta B_{(407)}$ вклад, оцененный по $\Delta B_{(337)}$ получаем значение:

$$\frac{2(d_{(407)} - d_{(047)})}{d_{(407)} + d_{(047)}} = 3,4 \cdot 10^{-3},$$

что соответствует величине:

$$\frac{2(b-a)}{b+a} = 0,46 \cdot 10^{-2},$$

которая существенно меньше величины

$$\frac{2(b-a)}{b+a} = 0,017$$

для орторомбической фазы, где $0 < x < 0,1$ [2].

Далее рассмотрим пленки толщиной ~ 1000 нм (образцы 2 и 3). Пленка 2 имеет ориентацию оси c перпендикулярно подложке и представляет собой набор монокристаллических блоков, разориентированных друг относительно друга в плоскости ab на углы $< 1^\circ$. Наблюдается разделение косых рефлексов (047) и (407) (рис.2). Их размытие $\Delta B = 1,1$ град. было меньше расстояния между рефлексами $\Delta 2\theta \sim 3,5$ град. Параметры решетки, определенные по положениям этих максимумов, составили $a = 3,826$, $b = 3,892$ и $c = 11,696$. В плоскости пленки действуют растягивающие макродеформации ($\epsilon = 1,04 \cdot 10^{-3}$). Кислородный индекс равен 6,7. При 85 К зафиксирован сверхпроводящий переход шириной 2 К.

Образец 3 обладает самой высокой температурой конца перехода в сверхпроводящее состояние (90 К), самой узкой шириной перехода (1,5 К) и высоким содержанием кислорода ($7-x = 6,95$). Однако при рентгендифрактометрических исследованиях разделения косых рефлексов не наблюдалось. В данном случае, как и в случае тонких пленок максимум занимал промежуточное положение и его ширина была больше, чем для каждого из разделяющихся максимумов на дифрактограмме образца 2. Так для рефлекса (047) $\Delta B = 1,7$ град. Величина макродеформаций сжатия равна $2,85 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, характерное для орторомбичности разделение косых рефлексов наблюдалось только для толстой пленки, полученной методом лазерного

испарения. На остальных пленках такого разделения не обнаружено. Выявлено только дополнительное размытие тех косых рефлексов, на которых в наибольшей степени должна проявляться орторомбичность. Из сопоставления полученных результатов видно, что для пленок, осажденных различными способами, характерна низкая степень орторомбичности, их кристаллическая решетка близка к тетрагональной, а температура сверхпроводящего перехода не связана с рентгенографически выявляемой величиной орторомбичности.

1. А.И. Федоренко, Л.С. Палатник, А.Т. Пугачев и др., *Труды Всесоюз. конф. по формированию металлических конденсатов*. - Харьков: ЦНИИ Атоминформ. (1990). - с.67
2. R.J. Cava, B. Battlogg, C.H.Chen et. al., *Phys. Rev. B* 36, 5719 (1987).

Structure peculiarities of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films

T.I. Khramova, A.I. Fedorenko, A.A. Koz'ma

The relationship between structure and properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on SrTiO_3 , LaAlO_3 , MgO substrates have been studied by X-ray diffractometry analysis and measurement of temperature dependence of the electric resistance. The results obtained show that low orthorhombicity is specific feature of film and superconducting transition temperature does not relate with orthorhombicity value which can be estimated by X-ray diffractometry analysis.

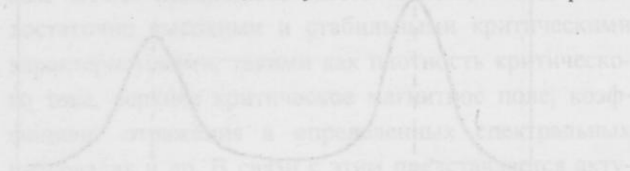


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной ~ 1000 нм. Пик (047) и пик (407) разделены на $\Delta B = 1,1$ град.

Таблица 1. Параметры решетки, определенные по положениям максимумов, составили $a = 3,826$, $b = 3,892$ и $c = 11,696$.

Обр.	Подложка	Толщина, нм	a , Å	b , Å	c , Å
1	LaAlO_3	1000	3,826	3,892	11,696
2	SrTiO_3	1000	3,826	3,892	11,696
3	MgO	1000	3,826	3,892	11,696

Таблица 2. Температурная зависимость сопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ толщиной ~ 1000 нм.

Концентрационные зависимости составов трёхкомпонентных вакуумных конденсатов на плоской подложке

В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров*

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

*Научный физико-технологический центр, г. Харьков.

Представлен способ описания концентрационных зависимостей трёхкомпонентных вакуумных конденсатов в ортогональных координатах. Рассмотрены случаи получения сплавов при различных вариантах размещения трех испарителей и конденсации слоев на плоской подложке. Для определенных вариантов размещения испарителей показана возможность получения квазибинарных сечений трёхкомпонентных сплавов широкого интервала составов.

Наводиться спосіб описування концентраційних залежностей трьохкомпонентних вакуумних конденсатів в ортогональних координатах. Розглянуто випадки одержання сплавів при різних варіантах розташування трьох випарників і конденсації шарів на плоскій підкладці. Для певних варіантів розташування випарників показано можливість одержання квазібінарних перетинів трьохкомпонентних сплавів широкого інтервалу складів.

УДК 539.216.2

Известно, что концентрации трехкомпонентных вакуумных конденсатов, как и двойных сплавов переменного состава, определяются законами распределения на подложке толщин компонентов, которые в свою очередь зависят от типа испарителей, геометрии испарения и массы испаряемых веществ [1,2]. Эти данные позволяют рассчитывать концентрации c_i ($i = 1,2,3$) компонентов в любой точке подложки (x,y) . Однако, при построении концентрационных зависимостей в концентрационном треугольнике используемые косоугольные координаты c_i иногда бывает целесообразно заменить на декартовы z,t , как это сделано в работе [3]. Здесь показано, что при получении тройных сплавов путем испарения и конденсации из двух испарителей соответствующие концентрации укладываются на прямые линии $z = At + B$ и представляют собой квазибинарные сечения тройной диаграммы. При этом параметры прямых A и B не зависят от законов распределения толщины конденсатов и могут быть заранее заданы массами испаряемых веществ.

Представляет интерес распространить способ описания концентрационных зависимостей в ортогональной системе на другие варианты получения трехкомпонентных вакуумных конденсатов. В работе рассматриваются случаи использования трех испарителей при различных вариантах их размещения.

Пусть тройные сплавы получены путем испарения из k испарителей ($k = 1,2,3$) компонентов $i = 1,2,3$ с массами m_{ik} и конденсации на плоскую протяженную подложку. Тогда в точке M на подложке, отстоящей от проекций испарителей на ее плоскость на расстояниях r_k , концентрации c_i тройных сплавов могут быть рассчитаны из выражений

$$c_i = \frac{\sum_k \rho_i l_{ik}}{\sum_k \sum_i \rho_i l_{ik}} \quad (1)$$

Здесь $l_{ik} = \frac{1}{\rho_i} m_{ik} L_k(r)$ — толщины пленки компонента i , испаренного из испарителя k и сконденсирован-

ного в точке (x, y) , m_{ik} , ρ_i — массы и плотности компонентов, $L_i(r)$ — функции распределения, конкретный вид которых зависит от типа испарителя и геометрии напыления.

Для анализа концентрационных зависимостей введем, как в [3], декартову систему координат $z - t$ (рис.1), разместив ее так, чтобы начало координат совпадало с одной из вершин концентрационного треугольника (например, 1). Тогда координаты z, t точки N внутри концентрационного треугольника связаны с концентрациями c_i соответствующего этой точке тройного сплава формулами

$$z = c_2 \sin 60^\circ, \quad t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ. \quad (2)$$

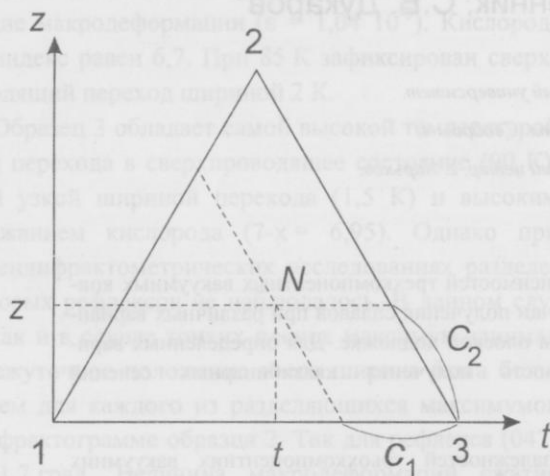


Рис.1. Взаимное расположение декартовых $z - t$ и косоугольных c_i координат концентрационного треугольника.

Рассчитав значения c_1 , c_2 по (1) в различных точках подложки и определив из (2) соответствующие им величины z, t можно затем построить зависимость $z = f(t)$.

Расчеты c_1 , c_2 целесообразно производить, преобразовав выражения (1) к виду

$$c_1 = \frac{1}{1 + \alpha + \beta}, \quad c_2 = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \beta}, \quad (3)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\sum m_{2k} L_k}{\sum m_{1k} L_k}, \quad \beta = \frac{\sum m_{3k} L_k}{\sum m_{1k} L_k}. \quad (4)$$

В этих обозначениях формулы (2) для z, t приобретают вид

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

Как видно из (5), $z = f(t)$ весьма сложным образом зависит от L_k . В первом приближении можно аппроксимировать зависимость $z = f(t)$ для близких точек M и M' на подложке линейной функцией. Тогда записав соответствующие этим точкам на подложке выражения для $(z', t'), (z'', t'')$, получим параметры A, B прямой $z = At + B$ в виде

$$A = \sqrt{3} \frac{(\alpha'' - \alpha') + (\alpha''\beta' - \alpha'\beta'')}{(\alpha'' - \alpha') + 2(\beta'' - \beta') - (\alpha''\beta' - \alpha'\beta'')}, \quad (6)$$

$$B = -\sqrt{3} \frac{(\alpha''\beta' - \alpha'\beta'')}{(\alpha'' - \alpha') + 2(\beta'' - \beta') - (\alpha''\beta' - \alpha'\beta'')}.$$

Таким образом, в отличие от [3], в общем случае при использовании трех испарителей распределение концентрации трехкомпонентного сплава уже не описывается прямой в координатах $z - t$, а параметры A, B аппроксимированных участков функции $z = f(t)$ существенно зависят от L_k .

Рассмотрим конкретные варианты концентрационных зависимостей при различных схемах расположения испарителей и подложки.

1. Испарители размещены в вершинах равностороннего треугольника, $m_{ik} = 0$ при $i \neq k$ (случай испарения чистых компонентов).

При использовании плоских направленных испарителей малой площади [2], расположенных на расстоянии R от подложки, выражения (4) преобразуются к виду

$$\alpha = \frac{m_{22} L_2}{m_{11} L_1}, \quad \beta = \frac{m_{33} L_3}{m_{11} L_1}, \quad (7)$$

$$\text{где } L_k = \frac{R^2}{\pi(R^2 + r_k^2)^2}.$$

При аппроксимации концентрационной зависимости трехкомпонентного сплава прямой $z = At + B$ параметры прямой описываются формулами

$$A = \sqrt{3} \frac{m_{11} m_{22} (\bar{\alpha}'' - \bar{\alpha}') + m_{22} m_{33} (\bar{\alpha}'' \bar{\beta}' - \bar{\alpha}' \bar{\beta}'')}{m_{11} m_{22} (\bar{\alpha}'' - \bar{\alpha}') + 2 m_{11} m_{33} (\bar{\beta}'' - \bar{\beta}') - m_{22} m_{33} (\bar{\alpha}'' \bar{\beta}' - \bar{\alpha}' \bar{\beta}'')}, \quad (8)$$

$$B = -\sqrt{3} \frac{m_{22} m_{33} (\bar{\alpha}'' \bar{\beta}' - \bar{\alpha}' \bar{\beta}'')}{m_{11} m_{22} (\bar{\alpha}'' - \bar{\alpha}') + 2 m_{11} m_{33} (\bar{\beta}'' - \bar{\beta}') - m_{22} m_{33} (\bar{\alpha}'' \bar{\beta}' - \bar{\alpha}' \bar{\beta}'')}.$$

Здесь введены обозначения $\bar{\alpha} = L_2/L_1$, $\bar{\beta} = L_3/L_1$.

Как видно из (8), постоянство величин A и B можно обеспечить, если $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$. Этому условию отве-

чают трехкомпонентные сплавы, расположенные вдоль прямых на подложке, совпадающих с медианами равностороннего треугольника 1-2-3 со стороной D (рис. 2). Так, например, если 1,2,3 - точки, в которые проектируются испарители, а ось x совпадает с медианой треугольника 1-2-3, то в этом случае для точки M на подложке имеем

$$r_1 = x, r_2 = r_3 = \sqrt{\frac{D^2}{4} + \left(\frac{D\sqrt{3}}{4} - x\right)^2}, \quad \bar{\alpha} = \bar{\beta}.$$

Получающиеся вдоль этого направления сплавы, как и в случае [3], представляют собой квазибинарные сечения тройной диаграммы, причем прямая в координатах $z - t$ характеризуется параметрами

$$A = \sqrt{3} \frac{m_{11}m_{22}}{m_{11}m_{22} + 2m_{11}m_{33}}, \quad B = 0. \quad (9)$$

Таким образом вдоль трех медиан треугольника можно получить сплавы, концентрационные зависимости которых в координатах $z - t$ линейны.

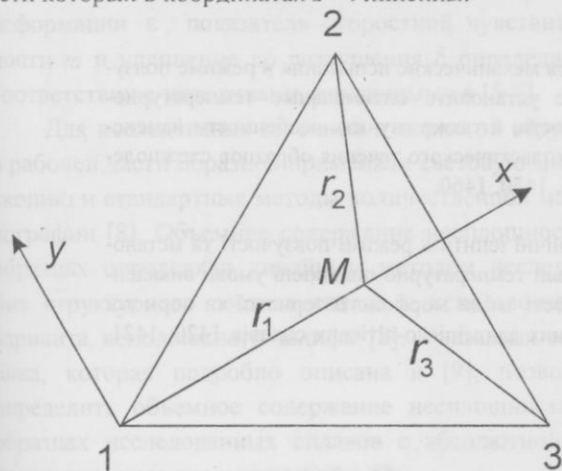


Рис. 2. Проекция испарителей (1,2,3) на плоскость подложки. Ось x совпадает с одной из медиан.

2. Испарители $k=1,2,3$ размещены в плоскости, перпендикулярной подложке.

Пусть испарители расположены на равных расстояниях от плоскости подложки R и на расстояниях $D/2$ друг от друга. В этом случае имеем $r_1 = x$, $r_2 = D/2 - x$, $r_3 = D/2 - x$ (прямая проходит через проекции 1-2-3 испарителей в плоскости подложки, начало координат совпадает с точкой 1),

$$\bar{\alpha} = \left[\frac{R^2 + x^2}{R^2 + (D/2 - x)^2} \right]^2, \quad \bar{\beta} = \left[\frac{R^2 + x^2}{R^2 + (D - x)^2} \right]^2,$$

а выражения для A, B имеют тот же вид, что и (6).

Можно распространить такой же подход и к другим вариантам размещения испарителей и испаряемых материалов.

Выводы

При испарении чистых компонентов из трех испарителей в общем случае концентрационные зависимости трехкомпонентных сплавов весьма сложным образом зависят от функций распределения конденсатов на подложке. При использовании декартовой системы координат они могут быть аппроксимированы линейными функциями и представляют собой наборы квазибинарных сечений, положение которых определяется величинами $\alpha', \alpha'', \beta', \beta''$.

Подбор экспериментальных параметров в $L_k(r)$ позволяет создать условия, когда $\beta'' - \beta' \cong \alpha''\beta' - \alpha'\beta''$ и тогда, введя $p = \frac{\alpha'' - \alpha'}{\beta'' - \beta'}$, имеем

$$A = \sqrt{3} \frac{m_{22}(pm_{11} + m_{33})}{pm_{11}m_{22} + 2m_{11}m_{33} - m_{22}m_{33}}, \quad (10)$$

$$B = -\sqrt{3} \frac{m_{22}m_{33}}{pm_{11}m_{22} + 2m_{11}m_{33} - m_{22}m_{33}},$$

т.е. $A \cong \text{const}$, $B \cong \text{const}$.

Таким образом, подбирая экспериментальные условия можно получать линейные зависимости $z = f(t)$ для трехкомпонентных сплавов широкого интервала составов.

1. С.А. Векшинский, *Новый способ металлографического изучения сплавов*, ОГИЗ-Гостехиздат, Москва - Ленинград (1944).
2. *Технология тонких пленок*. Справочник, т. 1. Советское радио, Москва (1997).
3. В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров *Труды украинского вакуумного общества*, т.2, 55 (1996).

Concentration dependencies of contents of ternary vacuum condensates on flat substrates

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

A method describing the concentration dependencies of ternary vacuum condensates in orthogonal coordinates is outlined. Various mutual dispositions of three evaporators for condensation of layers on a flat substrate are discussed. With certain dispositions a possibility to obtain quasi-binary cross sections of ternary alloys in a broad range of contents is predicted.

Структурная сверхпластичность в режиме ползучести и структурные характеристики промышленных сложнолегированных алюминий-литиевых сплавов 1420, 1421, 1423, 1450, 1460

В.П. Пойда

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

Приведены результаты исследований, включающих в себя механические испытания в режиме ползучести и металлографические исследования, позволившие установить оптимальные температурно-скоростные условия проявления структурной сверхпластичности, а также изучить особенности изменения морфологии зеренной и пористой структур в ходе сверхпластического течения образцов сложнолегированных алюминий-литиевых сплавов 1420, 1421, 1423, 1450, 1460.

Наведено результати досліджень, до яких входили механічні іспити в режимі повзучості та металогіфічні дослідження, котрі дозволили встановити оптимальні температурно-швидкісні умови виявлення структурної надпластичності, а також вивчити особливості зміни морфології зернової та пористої структур під час надпластичної течії зразків складнолегованих алюмінієво-літєвих сплавів 1420, 1421, 1423, 1450, 1460.

УДК 669.715:539.374

Введение

Легированные литием и другими элементами алюминий-литиевые сплавы отличаются от других известных стареющих алюминий-литиевых сплавов малой плотностью, повышенным модулем упругости и высокой прочностью. Такие их свойства, прежде всего, обусловлены тем, что каждый массовый процент лития, введенного в алюминий, снижает плотность алюминия на 3% и повышает его модуль упругости на 6% [1]. Однако эти сплавы имеют и один существенный недостаток — низкую пластичность в состоянии максимальной прочности, что затрудняет их промышленное использование. Для повышения пластичности алюминий-литиевых сплавов применяют различные методы и приемы. Наиболее эффективным из них есть легирование сплавов медью или магнием, цирконием и (или) скандием с целью оптимизации фазового состава [1], а также перевод сплавов в сверхпластичное (СП) состояние, при котором для изготовления

сложнопрофильных деталей удобно использовать газостатическую формовку [2].

В настоящем сообщении обобщены результаты экспериментальных исследований различных аспектов структурной сверхпластичности (СП) сложнолегированных алюминий-литиевых сплавов 1420, 1421, 1423, 1450, 1460, которые частично уже были опубликованы ранее в [3,4].

Материалы и методики экспериментов

Промышленные сложнолегированные алюминий-литиевые сплавы, которые исследовали в настоящей работе, разработаны и производятся в Российской Федерации [1]. Их химический состав приведен в табл. 1 (основа Al, кроме указанных элементов сплавы имеют малые примеси Fe, Mn, Si).

Исходные призматические образцы для механических испытаний с размерами рабочей части $3 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$ были изготовлены из катанных про-

Сплав	Массовая доля легирующих элементов, %				
	Mg	Cu	Li	Zr	Sc
1420	4,5 - 6,0	—	1,8 - 2,3	0,08 - 0,15	—
1421	3,0	—	2,2	0,12	0,12
1423	3,2 - 4,2	—	1,8 - 2,2	0,06 - 0,1	0,1 - 0,2
1450	—	2,64	2,2	0,12	—
1460	—	2,64	2,2	0,12	0,12

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

мышленных полуфабрикатов. Некоторые из них в процессе изготовления дополнительно прошли после прокатки рекристаллизационный отжиг.

Механические испытания образцов растяжением проведены на воздухе в режиме ползучести при постоянном действующем напряжении течения σ в соответствии с методикой, которая использовалась ранее и подробно описана в [4,5]. Истинную скорость деформации $\dot{\epsilon}$, показатель скоростной чувствительности m и удлинение до разрушения δ определяли в соответствии с методиками, описанными в [5-7].

Для исследования зеренной и пористой структур в рабочей части образцов применяли световую микроскопию и стандартные методы количественной металлографии [8]. Объемное содержание несплошности в образцах определяли линейным методом исследования структурного состава сплава с использованием варианта неподвижного шлифа [8]. Указанная методика, которая подробно описана в [9], позволяла определить объемное содержание несплошностей в образцах исследованных сплавов с абсолютной погрешностью, не превышающей $\pm 5\%$.

Результаты и их обсуждение

Установление режимов формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, наиболее оптимальной для осуществления сверхпластической деформации (СПД), в образцах исследованных сплавов было одной из задач, решаемых в настоящем исследовании.

Металлографические исследования позволили установить, что исходная микроструктура у образцов сплавов 1423 и 1450 является разнотернистой и крупнокристаллической, у образцов сплава 1420 - текстурированной, с ярко выраженной строчечностью, а образцы сплавов 1421 и 1460 уже в исходном состоянии имели УМЗ структуру, которая была сформирована у них при изготовлении промышленных полуфабрикатов (рис. 1).

Известно [1,2,7], что для формирования УМЗ структуры в стареющих термически упрочняемых сплавах на основе алюминия, содержащих переходные

металлы, используют термомеханическую обработку, осуществляемую по схеме: 1 — ускоренная кристаллизация слитков; 2 — гомогенизирующий отжиг слитков; 3 — рекристаллизационный отжиг после холодной либо теплой деформации слитков или же горячей деформации, сопровождающаяся динамической рекристаллизацией.

Использование различных режимов статической рекристаллизации в интервале температур 573 - 773 К не обеспечивало создание в образцах всех исследованных сплавов УМЗ структуры, поэтому ее формировали путем непрерывной динамической рекристаллизации.

Установлено, что образование УМЗ микроструктуры в образцах исследованных сплавов, деформированных изотермически в режиме ползучести в оптимальных условиях ССП, для каждого из сплавов начинается на самых ранних этапах СПД, а заканчивается (в зависимости от химического состава сплава и вида его исходной зеренной структуры) либо к 20 - 50 %, либо к 70 - 100 % инженерной деформации образцов.

Известно [1,2,7], что на процессы формирования УМЗ структуры в алюминиевых сплавах определяющее влияние оказывают цирконий и скандий. Они являются модификаторами, измельчающими зерно, и образуют с алюминием дисперсные (около десятых долей микрометра) слабокоагулирующие фазы Al_3Zr и Al_3Sc . Эти частицы способствуют сохранению в образцах полигонизованной структуры, необходимой для зарождения зерен, поскольку не перерезаются дислокациями и, кроме того, предотвращают рост уже образовавшихся мелких зерен, тормозя миграцию границ при собирательной рекристаллизации.

Проведенные исследования показали, что определенное влияние на кинетику осуществления динамической рекристаллизации в исследованных сплавах, по-видимому, оказывает и межзеренная несплошность двух типов: исходная, образовавшаяся в ходе литья или термомеханической обработки слитков, и деформационная, развивающаяся в исследованных сплавах в ходе СПД.

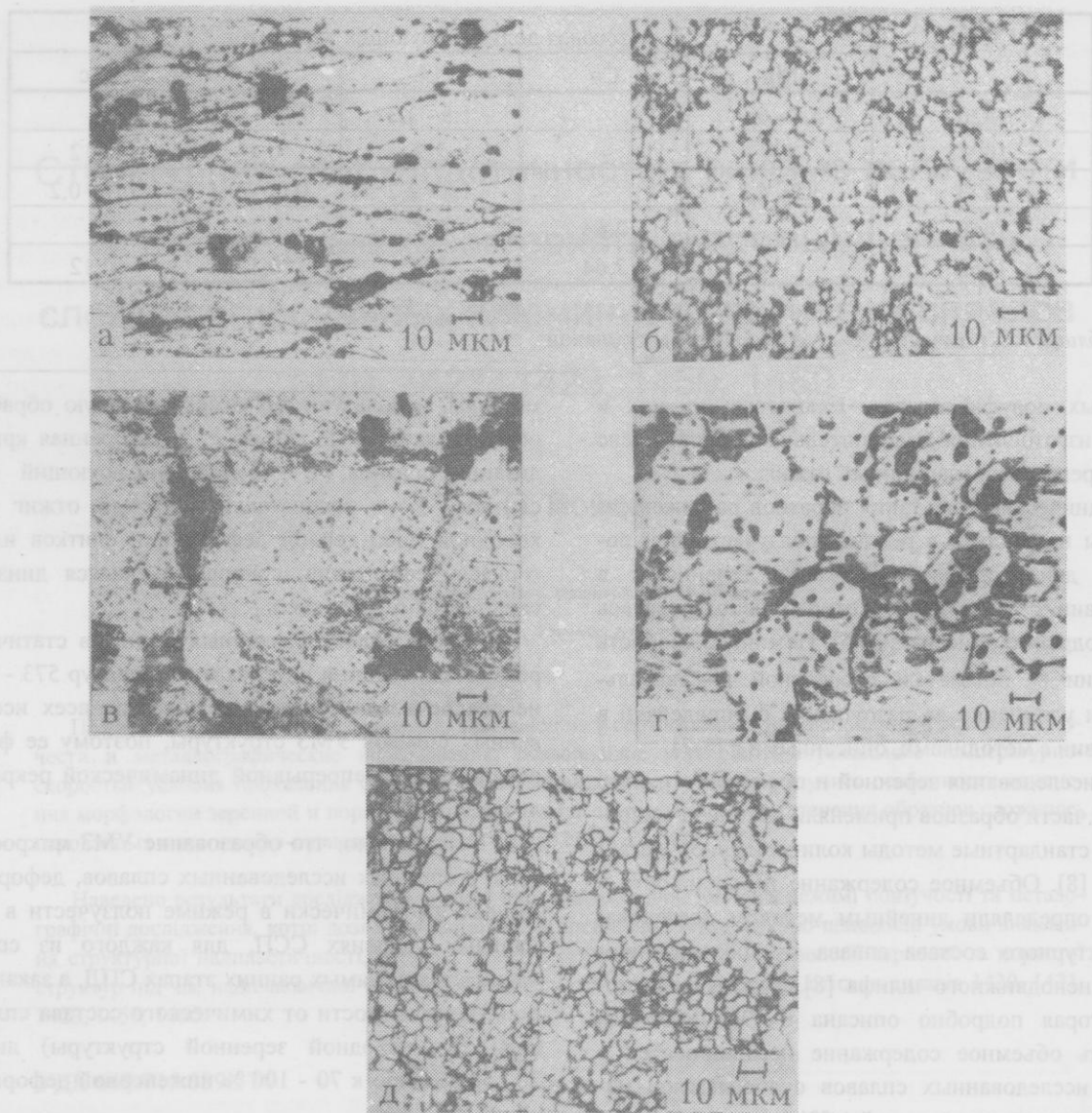


Рис. 1. Исходная микроструктура рабочей части образцов исследованных сплавов, подготовленных к механическим испытаниям: а - образец сплава 1420; б - образец сплава 1421; в - образец сплава 1423; г - образец сплава 1450; д - образец сплава 1460.

Как известно [2,7,9], межзеренная несплошность служит эффективным стоком для решеточных дислокаций. Сток дислокаций в межзеренные поры и трещины в ходе горячей деформации на начальных стадиях СП течения препятствует их быстрому накоплению в зернах до критического уровня плотности, который необходим для формирования субзеренной структуры. Этот процесс может задерживать формирование УМЗ структуры в образцах. Подобное явление, по-видимому, имело место при образовании УМЗ структуры в ходе СПД образцов сплавов 1423 и 1420. В образцах первого из них присутствовала исходная межзеренная несплошность, объем которой составлял 2% [3], а в образцах второго, как показали металлографические исследования, из-за наличия строчечной структуры уже на ранних этапах течения

интенсивно развивались макроскопические поры на границах зерен, ориентированных параллельно оси растяжения образцов. Указанные выше обстоятельства, по-видимому, и были одной из причин того, что в образцах указанных сплавов УМЗ структура сформировалась лишь к 70 - 100% их инженерной деформации.

Имевшаяся в исходных образцах сплава 1421 и 1460 и сформировавшаяся в образцах сплавов 1450, 1423 и 1420 УМЗ структура со средними размерами зерен от 3 и до 8 мкм (см. рис. 1, б, г и рис. 2) позволила, как показали дальнейшие исследования, обеспечить их СПД в ходе дальнейшего деформирования в условиях ССП.

Механические испытания образцов всех исследованных сплавов позволили установить, что сплавы

проявляют СП свойства в интервале температур 773 - 798 К и напряжений течения 2,0 - 10,0 МПа. На рис. 3 представлены зависимости удлинения до разрушения δ от приложенного напряжения течения для образцов исследованных сплавов, деформированных при оптимальных температурах СПД. Видно, что интервал напряжений течения, при которых проявляют ССП образцы сплава 1420, шире, чем у других исследованных сплавов - 1421, 1423, 1450, 1460, что, по-видимому, связано с наличием у них в исходном состоянии ярко выраженной металлографической текстуры. Оптимальные условия проявления ССП и ее показатели (T , σ , средняя истинная скорость деформации $\dot{\epsilon}$, показатель скоростной чувствительности m , максимальное удлинение образцов до разрушения δ представлены в табл. 2.

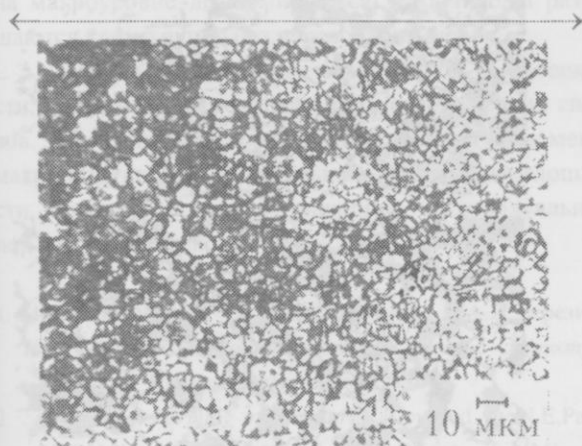


Рис.2. Микроструктура образца сплава 1450, деформированного в оптимальных условиях СПД на 50%. Направление растяжения указано стрелкой.

На рис. 4 показаны образцы сплава 1460 — исходный и деформированный до макроразрушения в оптимальных условиях СПД. Видно, что СП течение сплава на макроскопическом уровне осуществлялось устойчиво, о чем свидетельствуют отсутствие у разрушенного образца ярко выраженной шейки и квази-

рупкий тип его макроизлома. Высокая стабильность СПД на макроуровне присуща и образцам других исследованных в работе сплавов, деформированных в оптимальных условиях, или близких к ним.

При нагревании и деформировании образцов всех исследованных сплавов на воздухе на их поверхности образуется темно-серая пленка продуктов реакции сплавов с воздухом, содержащая соединения MgO , Li_2CO_3 , $LiAlO_2$ [1], что не позволяет изучать особенности осуществления СПД образцов на мезоуровне, анализируя их деформационный рельеф.

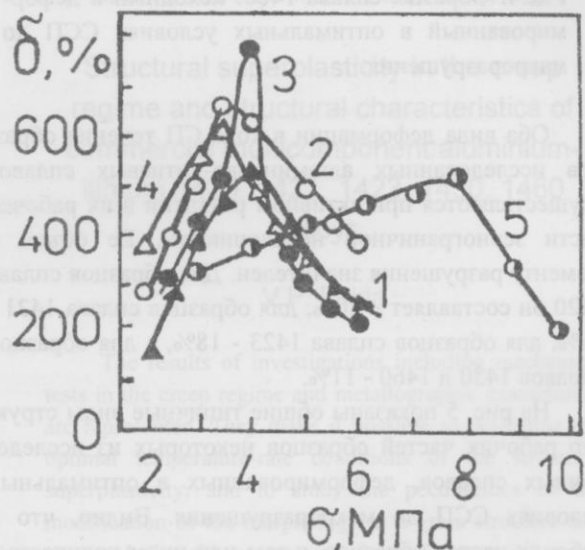


Рис.3. Зависимости удлинения до разрушения δ от приложенного напряжения течения σ для образцов исследованных сплавов: 1 - сплав 1421; 2 - сплав 1450; 3 - сплав 1460; 4 - сплав 1423; 5 - сплав 1420.

Однако анализ результатов металлографических исследований и их сравнение с данными, полученными ранее в [2,7,9], дают основание предполагать, что осуществление деформационных процессов в образцах исследованных сплавов на мезоскопическом уровне тесно связано с развитием межзеренной и внутризеренной деформации.

Сплав	T , К	σ , МПа	$\dot{\epsilon}$, s^{-1}	m	δ , %
1420	773	8,0	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,67	500
1421	773	4,0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,66	530
1423	773	3,5	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,44	600
1450	773	3,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,60	650
1460	773	4,0	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,52	770

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

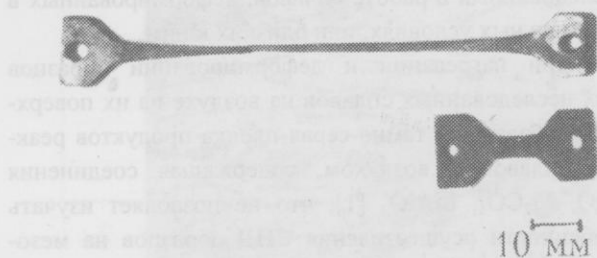


Рис.4. Образцы сплава 1460: исходный и деформированный в оптимальных условиях ССП до макроразрушения.

Оба вида деформации в ходе СП течения образцов исследованных алюминиево-литиевых сплавов осуществляются при активном развитии в их рабочей части зернограницной несплошности. Ее объем к моменту разрушения значителен. Для образцов сплава 1420 он составляет ~ 20%, для образцов сплава 1421 - 26%, для образцов сплава 1423 - 18%, а для образцов сплавов 1450 и 1460 - 11%.

На рис. 5 показаны общие типичные виды структур рабочих частей образцов некоторых из исследованных сплавов, деформированных в оптимальных условиях ССП до макроразрушения. Видно, что в рабочих частях образцов, в том или ином количестве, имеются макроскопические полости, вытянутые вдоль направления их растяжения. Наряду с макрополостями в них есть соизмеримые с зернами равноосные индивидуальные зернограницные поры и вытянутые вдоль направления растяжения поры-комплексы, размеры которых в 2-4 раза превышают размеры соседствующих с ними зерен. Поры с подобной морфологией наблюдали в рабочей части образцов и других алюминиевых сплавов, деформированных сверхпластически [2,5-7,9].

Основной причиной образования зернограницной несплошности в ходе СПД образцов исследованных сплавов есть, по-видимому, декогезия при проскальзывании на межзеренных и межфазных границах между матрицей - твердым раствором на основе алюминия и интерметаллидными частицами, которые в образцах сплавов 1450 и 1460 могут быть фазами CuAl_2 , Al_2CuLi , Al_6CuLi_3 , а в образцах сплавов 1420, 1421, 1423 S фазой - AlMgLi [1]. В исходных образцах сплава 1420 частицы S фазы локализованы преимущественно в приграничных областях в виде скоплений, вытянутых в направлении прокатки, что обуславливает особенно ярко выраженную у исходных образцов данного сплава строчечность и, по-видимому, большое количество вытянутых вдоль направления растяжения макроскопических полостей и пор-комплексов

в образцах, доведенных до макроразрушения в условиях ССП.

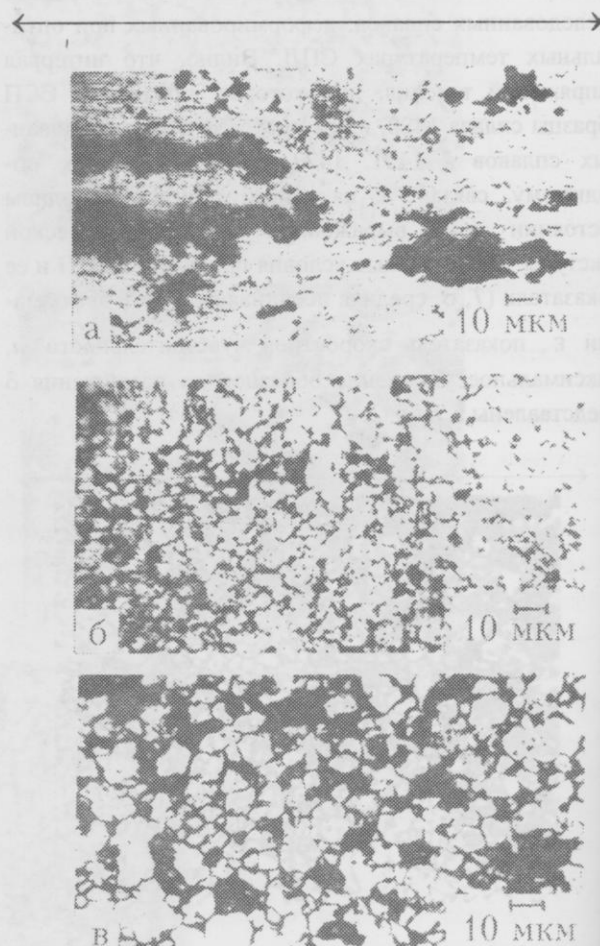


Рис.5. Микроструктура рабочей части образцов исследованных сплавов, деформированных в оптимальных условиях СПД до макроразрушения: а - образец сплава 1420; б - образец сплава 1421; в - образец сплава 1450. Направление растяжения указано стрелкой

Развитие индивидуальных зернограницных пор, пор-комплексов и макрополостей, по-видимому, осуществляется за счет совместного осуществления зернограницного проскальзывания и внутризеренной деформации прилегающих к несплошностям зерен, а также при активном участии в этом процессе диффузии по границам зерен и по поверхности пор по механизмам, описанным в [9].

После того, как в рабочих частях образцов накапливается большой объем пор и макрополостей, их слияние становится неизбежным.

Этот процесс приводит к образованию и развитию в рабочей части образцов исследованных сплавов магистральных трещин, перпендикулярных направле-

нию растяжения образцов, а затем и к квазихрупкому макроразрушению образцов.

Заключение

Показано, что эффективным способом формирования УМЗ структуры в образцах сплавов 1420, 1423, 1450 есть динамическая рекристаллизация, осуществляющаяся непосредственно в ходе их СПД.

Установлены оптимальные температурно-скоростные условия проявления ССП у образцов сплавов 1420, 1421, 1423, 1450, 1460 при их изотермическом деформировании в режиме ползучести при постоянном действующем напряжении течения и определены феноменологические показатели СП течения.

Показано, что образцы исследованных сплавов на макроуровне деформируются устойчиво, а разрушаются квазихрупко, без образования шейки.

Изучена морфология межзеренной несплошности, развивающейся в ходе СПД исследованных сплавов. Показано, что образцы накапливают к моменту макроразрушения значительные объемы несплошности, которая состоит из макропор, индивидуальных пор и пор-комплексов.

1. И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.И. Колобнев *Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства*, Наукова думка, Киев (1992).
2. *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N.E. Paton and C.H. Hamilton, The Metallurgical Society of AIME, San Diego, California (1982).
3. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.И. Кузнецова, Т.Ф. Сухова, Н.К. Ценев, *Функциональные материалы* 2,

№4, 523 (1995).

4. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.И. Кузнецова, Т.Ф. Сухова, Н.К. Ценев, *Металлофизика и новейшие технологии* 18, №12, 49 (1996).
5. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, Н.К. Ценев, Т.Ф. Сухова, А.Н. Письменная, *Металлофизика* 12, № 1, 44 (1990).
6. Р.И. Кузнецова, Н.Н. Жуков, *ФММ* 44, 1278 (1977)
7. О.А. Кайбышев, *Сверхпластичность промышленных сплавов*, Металлургия, Москва (1984).
8. С.А. Салтыков, *Стереометрическая металлография*, Металлургия, Москва (1976).
9. R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetsky, V.P. Poida and T.F. Sukhova, *Met. Phys. Adv. Tech.* 15, 868 (1996).

Structural superplasticity in the creep regime and structural characteristics of commercial multicomponent aluminium-lithium 1420, 1421, 1423, 1450, 1460 alloys

V.P. Poida

The results of investigations including mechanical tests in the creep regime and metallographic examination are represented. They make it possible to determine the optimal temperature-rate conditions of the structural superplasticity, and to study the peculiarities of the modification of the morphology in a grain structure and porous during the superplastic flow of the specimens of multicomponent aluminium-lithium 1420, 1421, 1423, 1450, 1460 alloys.

ЯМР ядер ^{57}Fe в доменных границях $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

С.П. Кунцевіч

Харківський державний університет

Україна, 310077. Харків, майд. Свободи, 4

В інтервалі температур 77-295 К для всіх кристалографічно нееквівалентних іонів Fe^{3+} вивчені стаціонарні спектри ЯМР ядер ^{57}Fe в доменних границях гексафериту $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Проведена ідентифікація ліній спектрів. Визначені локальні поля на ядрах, їх анізотропія та температурні зміни. При 295 К визначено внесок внутріграницьних магнітонів в анізотропію локальних полів на ядрах. Показано, що внесок внутріграницьних магнітонів в анізотропію одного порядку величини для всіх позицій іонів Fe^{3+} .

В интервале температур 77-295 К для всех кристаллографически неэквивалентных ионов Fe^{3+} изучены стационарные спектры ЯМР ядер ^{57}Fe в доменных границах гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Проведена идентификация линий спектров. Определены локальные поля на ядрах, их анизотропия и температурные изменения. При 295 К определен вклад внутриграницьных магнетонов в анизотропию локальных полей на ядрах. Показано, что вклад внутриграницьных магнетонов в анизотропию одного порядка величины для всех позиций ионов Fe^{3+} .

УДК 537.6

Метод ЯМР є одним із самих ефективних при дослідженні магнітної структури і властивостей багатопідграткових ферімагнетиків. Цим методом можна отримувати достовірну експериментальну інформацію про локальні характеристики магнітоактивних іонів як в доменах, так і в доменних границях (ДГ). Спектри ЯМР ядер в ДГ містять дані про її структуру та динаміку спінових збуджень для електронної підсистеми. Особливості внутріграницьних спектрів детально теоретично були вивчені в роботі [1]. Було показано, що при наявності в ДГ анізотропії локальних частот $\delta\nu$ більшій, ніж локальні ширини ліній ядер на краю ДГ і в середині ДГ, можуть спостерігатися піки ЯМР сигналів ядер на краю ДГ з частотою ν_d і ядер в середині ДГ з частотою ν_w . При спостереженні ЯМР у ферімагнетиках реєструється не сигнал, зумовлений безпосередньо ядерною намагніченістю, а реакція електронної підсистеми на цей сигнал. Тому можливість спостереження ЯМР від ядер в ДГ стаціонарною методикою залежить від величини спин-граткового зв'язку і релаксаційних властивостей електронної підсистеми. Вплив сильного спин-граткового зв'язку електронної підсистеми на ЯМР-характеристики в гексаферитах типу М розглядався в роботах [2, 3]. У даній роботі вивчені внутріграницьні спектри ЯМР і локальні поля на ядрах

^{57}Fe в гексафериті $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) при відносно малій величині спин-граткового зв'язку для електронної підсистеми [4].

Зразки та методика вимірювань

Як зразки використовувались монокристали SrM, які були вирощені методом розчину у розплаві флюсу $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Синтез кристалів провадився в інтервалі температур 1180 - 1050 °С. Синтезовані нами зразки були на 95% збагачені ізотопом ^{57}Fe . Фазовий склад монокристалів контролювався рентгенографічним методом. Сталі кристалічної ґратки при кімнатній температурі такі: $a = 5,885$ нм, $c = 22,99$ нм. Пристрій для спостереження ЯМР ядер в ДГ стаціонарною методикою складався з височастотного підсилювача, до входу якого підключався контур-датчик із зразком, і вимірювача частотних характеристик Х1-42. Підсилювач мав робочу полосу частот 50-80 МГц. ЯМР фіксувався по резонансним пікам на частотній характеристиці контур-датчика при напрузі збудження 10^{-3} - 10^{-2} В. Кристал орієнтувався у контур-датчику так, щоб радіочастотне поле було прикладене вздовж осі c , величина сигналу ЯМР при цьому максимальна. При спостереженні ЯМР ядер в

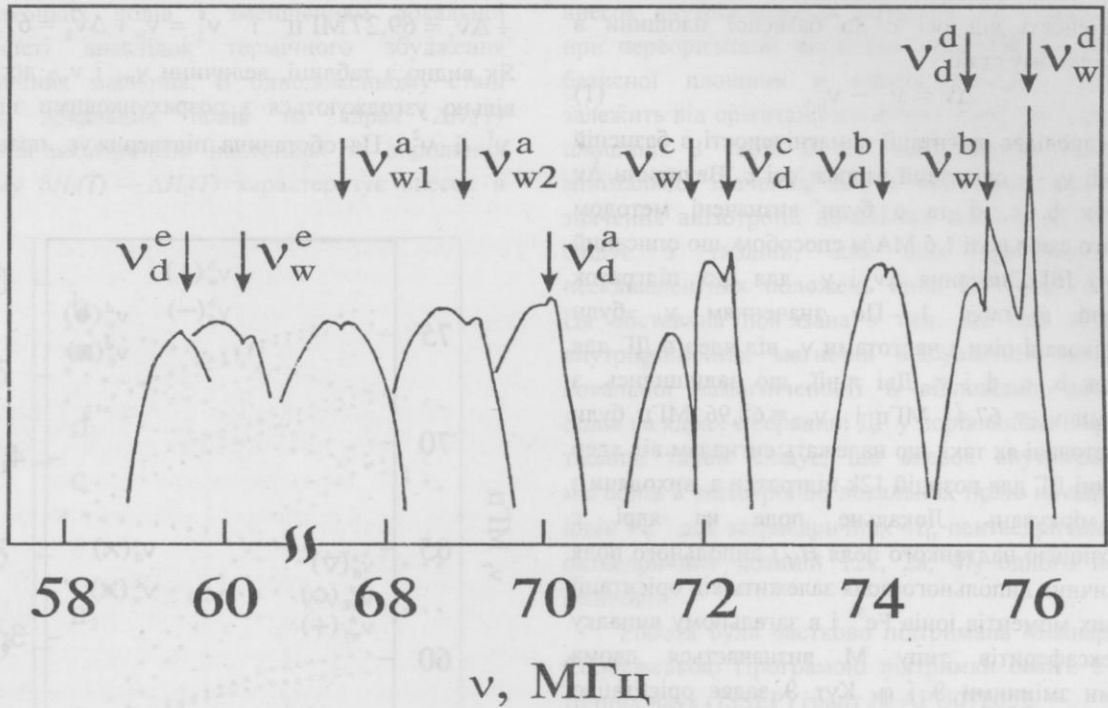


Рис. 1. Спектри ЯМР ядер ^{57}Fe в доменних границях фериту $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, зареєстровані стаціонарною методикою при 77 К.

Підгратка	ν_d	$\nu_{\parallel}$	ν_w	$\nu_{\perp}$	$\Delta\nu$	$\delta\nu$
a(12k)	70.07	70.07	67.41	67.57	-2.50	-2.66
			68.96	69.27	-0.80	-1.11
b(2a)	74.15	74.15	75.48	75.57	1.42	1.33
c(4f ₁)	72.31	72.29	71.83	71.97	-0.32	-0.48
d(4f ₂)	75.43	75.44	76.03	76.11	0.67	0.60
e(2b)	59.37	59.36	60.23	60.26	0.90	0.86

Таблиця 1. Локальні частоти ЯМР та їх анізотропія в доменах і доменних границях $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 77 К (МГц).

доменах використовувався некогерентний спектрометр спінового еха, який давав можливість фіксувати залежність амплітуди сигналів еха від частоти.

Результати і їх обговорення

В інтервалі температур 77 - 295 К стаціонарною методикою були отримані спектри, що склались з 11 ліній, які належали п'яти кристалографічно нееквівалентним положенням іонів Fe^{3+} . На рис. 1 показані записані за допомогою самописця ділянки частотної характеристики контура-датчика, на яких стрілками позначені піки ЯМР при температурі 77 К. Частоти цих піків ν_d і ν_w приведені в табл. 1. Зовнішнє магнітне поле, прикладене вздовж осі c , приводило до зникнення сигналів ЯМР, коли його напруженість досягала поля технічного насичення зразка. Це свідчило про те, що спостерігались сигнали від ядер в ДГ. Ідентифікація ліній спектру ЯМР для ядер іонів

Fe^{3+} , що відрізняються кристалографічно нееквівалентними положеннями, в доменах гексаферитів типу М була дана в роботі [5]. Для ідентифікації ліній у відповідності з локалізацією ядер в ДГ використовувалась та обставина, що частота ЯМР ядер на краю ДГ ν_d повинна мало відрізнятися від відповідної частоти $\nu_{\parallel}$ ядер в доменах. Частоти $\nu_{\parallel}$ були визначені при температурі 77 К методом спінового еха. Вони приведені в табл. 1. Значення частот п'яти піків ν_d мало відрізнялись від значень $\nu_{\parallel}$ для кристалографічних положень 12k, 2a, 4f₁, 4f₂ та 2b іонів заліза, що відповідають підграткам a, b, c, d і e. Вони були інтерпретовані як такі, що належать ядрам на краю ДГ. В середині ДГ магнітні моменти орієнтовані в базисній площині. Тому для ідентифікації піків від ядер в середині ДГ необхідно знати величини анізотропії локальних частот підграток $\Delta\nu$ при переорієнтації вектора

намагніченості від осі c до базисної площини в однодоменному стані

$$\Delta v = v_{\perp} - v_{\parallel}, \quad (1)$$

де $v_{\perp}$ відповідає орієнтації намагніченості в базисній площині; $v_{\parallel}$ — орієнтації вздовж осі c . Величини Δv підграток b , c , d та e були визначені методом спінового еха в полі 1,6 МА/м способом, що описаний в роботі [6]. Значення Δv і $v_{\perp}$ для цих підграток приведені в табл. 1. По значенням $v_{\perp}$ були ідентифіковані піки з частотами v_w від ядер в ДГ для підграток b , c , d і e . Дві лінії, що залишились, з частотами $v_{w1} = 67,41$ МГц і $v_{w2} = 68,96$ МГц були інтерпретовані як такі, що належать сигналам від ядер в середині ДГ для позицій 12к підгратки a , виходячи з таких міркувань. Локальне поле на ядрі є суперпозицією надтонкого поля H_{hf} і дипольного поля H_d . Величина дипольного поля залежить від орієнтації магнітних моментів іонів Fe^{3+} і в загальному випадку для гексаферитів типу М визначається двома кутовими змінними ϑ і φ . Кут ϑ задає орієнтацію магнітних моментів відносно осі c , кут φ — відносно осі a в базисній площині. З теорії стаціонарних спектрів ЯМР [1] витікає, що для ядер в ДГ інтегральний спектр повинен мати особливості у вигляді піків на частотах, що відповідають найбільшій густині резонуючих ядер по частотному спектру. Якщо частота ЯМР залежить від двох кутових змінних ϑ і φ , то на цих частотах повинні виконуватись умови $dv/d\vartheta = 0$ і $dv/d\varphi = 0$. В роботі [7] було показано, що для підграток b ($2a$), c ($4f_1$), d ($4f_2$) і e ($2b$) в гексаферитах типу М дипольні поля не залежать від кута φ , а умова $dv/d\vartheta = 0$ виконується при $\vartheta = 0^\circ$ і $\vartheta = 90^\circ$, що добре узгоджується з отриманими нами експериментальними результатами. Ці умови відповідають наявності двох піків стаціонарного ЯМР при $\vartheta = 0^\circ$ — частота v_d і $\vartheta = 90^\circ$ — частота v_w . Для позицій 12к підгратки a , у відповідності з розрахунками, що проведені в [7], дипольне поле залежить від двох кутових змінних ϑ і φ , що призводить при $\vartheta = 90^\circ$ до додаткової умови $dv/d\varphi = 0$. В роботі [8] показано, що в гексаферитах типу М при $\vartheta = 90^\circ$ умова $dv/d\varphi = 0$ виконується на двох частотах, що відповідають мінімальному Δv_1 і максимальному Δv_2 значенням анізотропії локальних частот при переорієнтації магнітних моментів від осі c до базисної площини. Ця обставина зумовлює наявність для позицій 12к двох сигналів ЯМР від ядер в середині ДГ з частотами v_{w1} і v_{w2} . Величини $\Delta v_1 = -0,8$ МГц та $\Delta v_2 = -2,5$ МГц були визначені при 77 К методом спінового еха в магнітному полі 1,87 МА/м способом, що описаний в роботі [8]. Значення Δv_1 і Δv_2 приведені в табл. 1, там же наведені розрахункові значення $v_{\perp}^1 = v_{\parallel} +$

$$+ \Delta v_1 = 69,27 \text{ МГц} \quad \text{і} \quad v_{\perp}^2 = v_{\parallel} + \Delta v_2 = 67,57 \text{ МГц}.$$

Як видно з таблиці, величини v_{w1} і v_{w2} досить задовільно узгоджуються з розрахунковими значеннями $v_{\perp}^1$ і $v_{\perp}^2$. Ця обставина підтверджує правильність

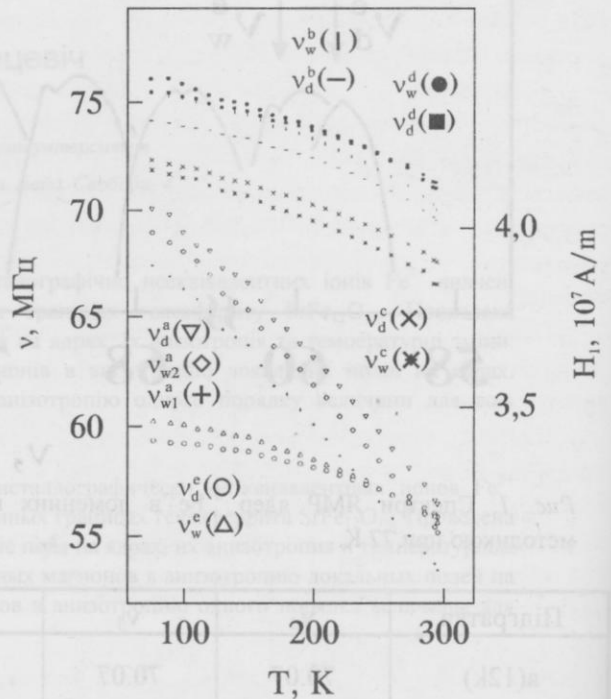


Рис. 2. Температурна залежність частот ЯМР (локальних полів) ядер ^{57}Fe в $SrFe_{12}O_{19}$, локалізованих в доменних границях фериту $SrFe_{12}O_{19}$.

проведеної ідентифікації ліній спектрів і свідчить про те, що для позицій 12к основний внесок в анізотропію локальних полів на ядрах вносить анізотропія дипольних полів, що створюються іонами Fe^{3+} , які оточують ці ядра. Стаціонарна методика спостереження ЯМР, яку ми використовували, дозволяла вивчити температурні зміни $v_d(T)$ та $v_w(T)$ і, відповідно їм, $H_d(T)$ та $H_w(T)$. Ці залежності зображені на рис. 2. Як видно на рисунку, частоти v_d і v_w розходяться при збільшенні температури для підграток a і c , у яких $v_w < v_d$ і сходяться для b , d і e , у яких $v_w > v_d$. Для підгратки d при температурі 240 К і для підгратки e при температурі 260 К мало місце збігання частот, що спричиняло до значного зростання сигналів ЯМР. Дані по $H_d(T)$ та $H_w(T)$ були використані для визначення анізотропії локальних полів $\delta H_l(T) = H_w(T) - H_d(T)$. Залежності $\delta H_l(T)$ для підграток a , b , c , d , e приведені на рис. 3. Із зростанням температури анізотропія локальних полів зменшується по абсолютній величині для підграток b , d та e і збільшується для підграток a і c . Температурна залежність анізотропії локальних полів в ДГ $\delta H_l(T)$ визначається температурною залежністю дипольних

полів, надтонких полів і зменшенням локальної намагніченості внаслідок термічного збудження внутріграницьних магніонів. В однодоменному стані анізотропія локальних полів на ядрах $\Delta H_i(T)$ визначається анізотропією надтонких та дипольних полів. Тому $\delta H_i(T) - \Delta H_i(T)$ характеризує внесок в

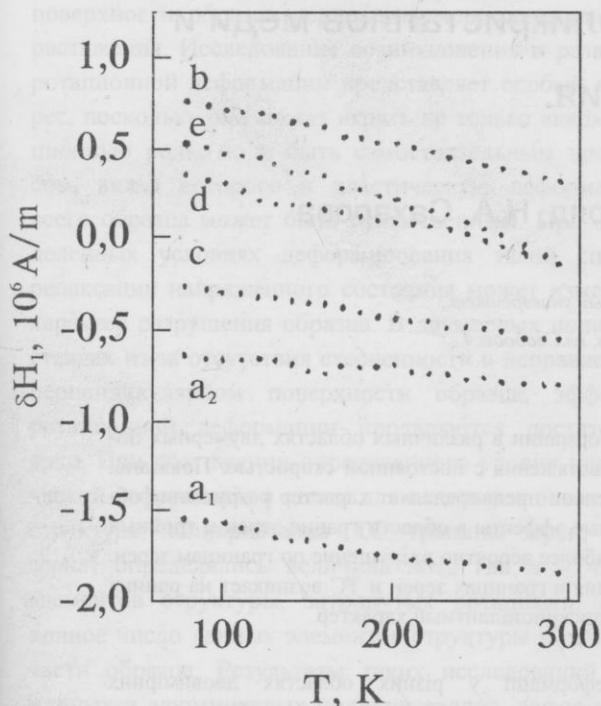


Рис. 3. Температурна залежність анізотропії локальних частот ЯМР (полів) ядер ^{57}Fe в доменних границях $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Підґратка	ΔH_i	δH_i	$\delta H_i - \Delta H_i$
a(12k)	-0.46	-0.88	-0.42
b(2a)	0.68	0.28	-0.40
c(4f ₁)	-0.20	-0.61	-0.41
d(4f ₂)	0.19	-0.16	-0.35
e(2b)	0.21	-0.16	-0.37

Таблиця 2. Анізотропія локальних полів на ядрах ^{57}Fe в доменах ΔH_i і в доменних границях δH_i $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температурі 295 К (МА/м)

анізотропію внутріграницьних магніонів. Внесок в анізотропію локальних полів за рахунок теплового збудження внутріграницьних магніонів повинен зростати із зростанням температури і може бути співвимірний з анізотропією дипольних і надтонких полів. Для виділення внеску внутріграницьних магніонів при 295 К в магнітному полі 1,87 МА/м методом спінового еха була визначена анізотропія локальних полів ΔH_i на ядрах ^{57}Fe в однодоменному стані. Значення ΔH_i і δH_i при 295 К приведені в табл. 2, там же показані значення $\delta H_i - \Delta H_i$, які характеризують

внесок внутріграницьних магніонів. Для позицій 12k при переорієнтації магнітних моментів від осі c до базисної площини в однодоменному стані ΔH_i залежить від орієнтації магнітних моментів в базисній площині. В табл. 2 для цих позицій приведені мінімальні значення ΔH_i і відповідне мінімальне значення анізотропії локальних полів в ДГ δH_i . Як слідує з таблиці, для всіх кристалографічно нееквівалентних положень іонів Fe^{3+} ($\delta H_i - \Delta H_i$) < 0. Ця обставина пов'язана з тим, що при збудженні внутріграницьних магніонів відбувається зменшення локальної намагніченості і, відповідно, локальних полів на ядрах в середині ДГ у порівнянні з її краєм. Із таблиці також слідує, що внесок внутріграницьних магніонів в анізотропію локальних полів на ядрах ^{57}Fe іонів Fe^{3+} для тетраедричних 4f₁, пентаедричних 2b та октаедричних позицій 12k, 2a, 4f₂ одного порядку величини.

Робота була частково підтримана Міжнародною Соросівською Програмою підтримки освіти в галузі точних наук (ISSEP) грант № APU072052.

1. Е.А. Туров, А.П. Танкеев, М.И. Куркин, *ФММ* 29, 747 (1970).
2. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, *УФЖ* 34, 126 (1989).
3. А.А. Безлепкин, М.Р. Ираки, С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *ФНТ* 20, 886 (1994).
4. А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *Изв. вузов, "Физика"* 9, 106 (1985).
5. R.L. Streever, *Phys. Rev.* 186, 285 (1969).
6. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, Ю.А. Попков, *ЖЭТФ* 88, 1820 (1985).
7. H. Stepankova, J. Englich, B. Sedlak, *Czech. J. Phys. B* 33, 816 (1983).
8. А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, Ю.А. Попков, *ФНТ* 15, 875 (1989).

NMR of nuclei ^{57}Fe in domain boundaries of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

S.P. Kuntsevich

NMR steady spectra of ^{57}Fe in domain boundaries of hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ have been studied in the temperature range of 77 to 295 K for all crystallographically nonequal positions of Fe^{3+} ions. The identification of spectral lines has been carried out. The local fields at nuclei, their anisotropy and temperature changes are determined. The contribution of intraboundary magnons in the local field anisotropy at nuclei have been determined at 295 K. The contribution of introboundary magnons in anisotropy has been shown to be about the same order of magnitude for all crystallographically nonequal positions of Fe^{3+} ions.

Особенности ротационной деформации и разрушения двумерных поликристаллов меди и алюминия.

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

Харьковский государственный университет.,

Украина, 310077, Харьков, пл.Свободы, 4

Исследован характер локализации пластической деформации в различных областях двумерных поликристаллов меди и алюминия в условиях активного растяжения с постоянной скоростью. Показано, что развитие ротационных эффектов в значительной степени предопределяет характер разрушения образцов. Так, в поликристаллах алюминия, где ротационные эффекты в области границ зерен и тройных стыков границ зерен (ТС) чаще всего незначительны, наиболее вероятно разрушение по границам зерен. Для медных поликристаллов, где ротационная деформация в границах зерен и ТС возникает на ранних стадиях пластической деформации, разрушение носит транскристаллитный характер.

Досліджено характер локалізації пластичної деформації у різних областях двовимірних полікристалів міді та алюмінію в умовах активного розтягування з постійною швидкістю. Показано, що розвиток ротацийних ефектів в значній мірі визначає характер руйнування зразків. Так, в полікристалах алюмінію, де ротацийні ефекти в області меж зерен та потрійних стиків меж зерен (ПС) частіше всього незначні, найбільш ймовірно руйнування по межах зерен. Для мідних полікристалів, де ротация деформация в межах зерен та ПС виникає на ранніх стадіях пластичної деформації, руйнування зразків носить тільки транскристалітний характер.

УДК 669. 71:539

Введение

Многообразные процессы согласования деформации отдельных зерен в поликристаллах, во многом определяющие не только характер развития пластической деформации, но и механические свойства, не могут быть в полной мере учтены без определения роли важнейших элементов структуры – тройных стыков границ зерен (ТС). Выполненные в последнее время экспериментальные работы показывают, что ТС при пластическом деформировании из-за несоответствия деформации трех смежных зерен становится мощным концентратором напряжения, релаксация которого оказывает многообразное влияние не только на развитие пластической деформации, но и во многих случаях, как показывают ниже приведенные исследования, предопределяет механизм разрушения образцов.

Образцы, методика исследования.

В качестве объекта исследования были использованы двумерные поликристаллы меди и алюминия. Размеры рабочей части образцов составляли $100 \times 20 \times 0.15$ мм. Образцы деформировались в условиях активного нагружения с постоянной скоростью $\dot{\epsilon}$, которая менялась в интервале $10^{-2} \div 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. С целью определения локальной деформации в различных областях образца с помощью алмазного индентора микротвердомера ПМТ-3 наносили риски перпендикулярно растягивающему напряжению. Для исследования развития ротационной деформации и возникновения трещин на ранних стадиях использовалось специальное приспособление, позволяющее перемещать вдоль рабочей поверхности образца микроскоп и фотографировать отдельные участки поверхности.

Закономерности ротационной деформации.

Одной из важных причин неоднородности деформации в поликристаллических материалах является возникновение ротационной моды пластической деформации, представляющей собой искривление поверхности образца перпендикулярно направлению растяжения. Исследование возникновения и развития ротационной деформации представляет особый интерес, поскольку она может играть не только аккомодационную роль, но и быть самостоятельным процессом, вклад которого в пластическую деформацию всего образца может быть существенным. При определенных условиях деформирования такой способ релаксации напряженного состояния может изменить характер разрушения образца. В двумерных поликристаллах из-за отсутствия стесненности в направлении, перпендикулярном поверхности образца, эффекты ротационной деформации проявляются достаточно ярко. При достижении определенного уровня пластической деформации в целом для отдельных элементов структуры поликристалла (ТС, границы зерен, тело зерна) определялись величина n/n_0 , где n – число элементов структуры, затронутых ротациями, n_0 – полное число данных элементов структуры в рабочей части образца. Результаты таких исследований для медных и алюминиевых поликристаллов, деформировавшихся в условиях активного нагружения со скоростью $\dot{\epsilon} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, приведены на рис.1(а, б). При такой скорости деформирования время до разрушения образца составляло 1 – 1.5 часа, что позволило с большой точностью следить за возникновением и развитием ротационной деформации на всей рабочей поверхности образца в отдельных его частях – области границ зерен, тройных стыков границ зерен и в теле зерна. В поликристаллах алюминия (рис.1а) ротации обнаруживаются лишь при достижении значительной деформации образца ($\epsilon > 15\%$) и проявляются прежде всего в области границ зерен (кривая 1). Ориентация границы по отношению к растягивающему напряжению практически не играет роли. Ротационная деформация имеет место как в границах, ориентированных вдоль оси растяжения, так и в границах другой ориентации (в том числе и в границах, ориентированных перпендикулярно оси растяжения). Доля границ зерен, затронутых ротациями, к моменту разрушения образца составляет $\approx 30 - 40\%$. Ротационные эффекты в ТС (кривая 2) и теле зерна (кривая 3) незначительны. Так, доля ТС, в которых обнаруживаются ротационные деформации, к моменту разрушения образца не превышает 10%.

Иной характер возникновения и развития ротационной моды пластической деформации обнаруживается при деформировании двумерных поликристал-

лов меди (рис.1б). Ротационная деформация заметна на ранних стадиях пластической деформации ($\epsilon = 2 - 3\%$) практически в любой части образца. К моменту разрушения образца доля границ зерен и тройных стыков, затронутых ротациями составляет 90 – 100% (кривые 1, 2). Число ротаций в теле зерна также велико, и к моменту разрушения образца относительная доля зерен с ротациями в них достигает 30% (кривая 3).

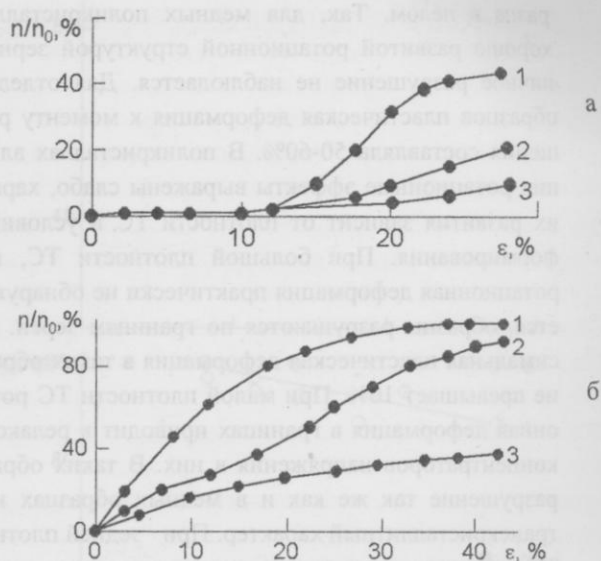


Рис. 1. (а, б) Изменение относительной доли (n/n_0) различных областей, затронутых ротационными эффектами с деформацией образца (1 - доля областей границ зерен, 2 - тройных стыков, 3 - в теле зерна), $\dot{\epsilon} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

а – Al, $N_{ТС} = 120$; б – Cu, $N_{ТС} = 150$.

Следует отметить, что в медных поликристаллах характер развития ротационной деформации не зависит от среднего размера зерна (плотности ТС). Ротации обнаруживаются при любой плотности ТС и имеют место на начальной стадии пластической деформации практически на всей поверхности образца. Для поликристаллов алюминия наблюдается резкая зависимость характера развития ротаций от плотности ТС (числа ТС в рабочей части образца). Так, при большой плотности ТС ($N_{ТС} \approx 300$) ротационная деформация практически исключена на всех стадиях пластической деформации образца вплоть до его разрушения. При средней плотности ТС ($N_{ТС} \approx 100$) ротационные эффекты обнаруживаются только в границах зерен при значительной пластической деформации образца. В образцах с малой плотностью ТС ротации обнаруживаются и в других областях

образца (ТС, тело зерна) при более низком уровне пластической деформации.

Разрушение образцов.

Характер возникновения и развития ротационной деформации во многих случаях предопределяет закономерность разрушения двумерных поликристаллов меди и алюминия. Интенсивное развитие ротационной структуры, как правило, исключает зернограничное разрушение, увеличивая при этом пластичность образца в целом. Так, для медных поликристаллов с хорошо развитой ротационной структурой зернограничное разрушение не наблюдается. Для отдельных образцов пластическая деформация к моменту разрушения составляла 50-60%. В поликристаллах алюминия ротационные эффекты выражены слабо, характер их развития зависит от плотности ТС и условий деформирования. При большой плотности ТС, когда ротационная деформация практически не обнаруживается, образцы разрушаются по границам зерен. Максимальная пластическая деформация в таких образцах не превышает 10%. При малой плотности ТС ротационная деформация в границах приводит к релаксации концентраторов напряжения в них. В таких образцах разрушение так же как и в медных образцах носит транскристаллитный характер. При средней плотности ТС возможно разрушение как в теле зерна, так и в границе. Результаты исследования влияния плотности ТС на характер разрушения двумерных поликристаллов меди и алюминия приведены на рис.2. Следует отметить, что согласно экспериментальным исследованиям [1,2] трещина, зародившись в произвольной

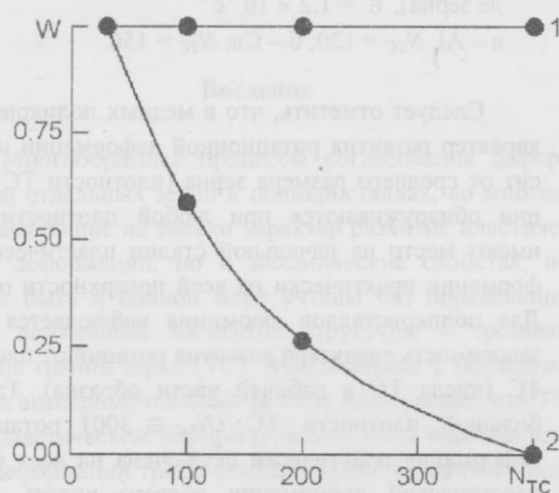


Рис.2. Вероятность транскристаллитного разрушения образцов с различной плотностью тройных стыков границ зерен (1 — медь, 2 — алюминий), $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

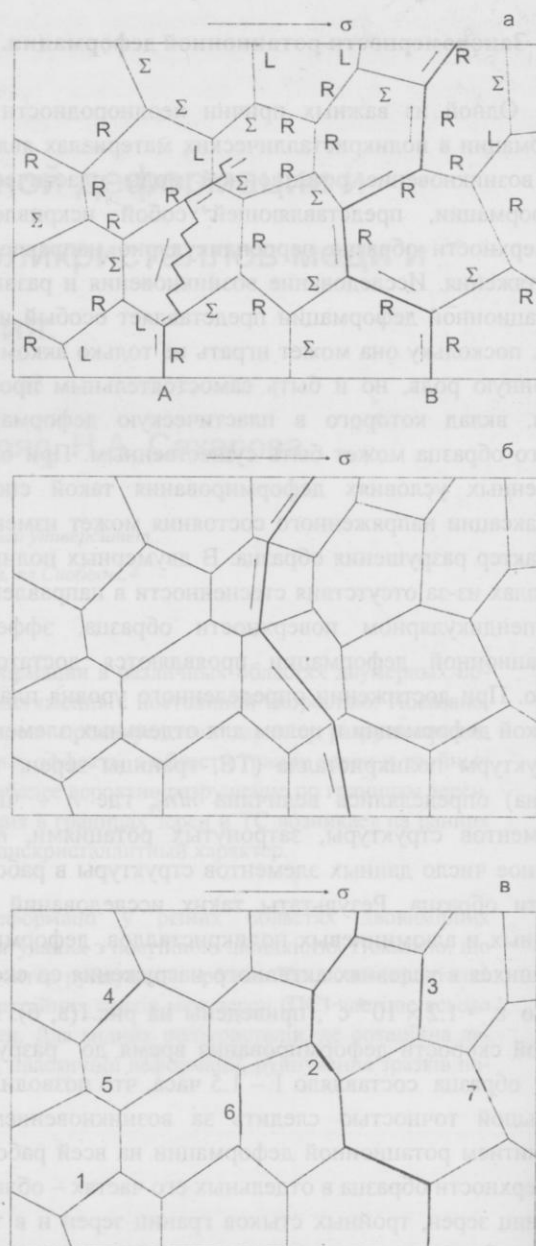


Рис.3. Схемы разрушения поликристаллов: а — смешанное разрушение [1] (R-границы зерен общего типа, L-малоугловые границы, Σ-специальные границы); б — транскристаллитное разрушение (алюминий, медь); в — множественное разрушение по границам зерен (алюминий), 1-7 — порядок возникновения трещин.

границе зерна при своем развитии проходит через ТС, выбирая для своего дальнейшего распространения границы общего типа. Если при своем распространении трещина попадает в специальную (или близкую к специальной) границу, то её дальнейшее развитие происходит в теле зерна. Таким образом, возможно

смешанное (транскристаллитное и зернограничное разрушение) и зернограничное разрушение (рис.3а).

Экспериментально показано, что в двумерных поликристаллах меди, содержащих в основном специальные границы зерен или близкие к ним, зарождение и развитие трещин имеет место только в теле зерна (рис.3б). В процессе своего развития трещина никогда не взаимодействует с ТС. Для двумерных поликристаллов алюминия характерна другая схема зарождения и развития трещин. При большой плотности ТС возможно только зернограничное разрушение. Зарождение трещин, как правило, носит множественный характер (рис.3в). Возникнув в одной из границ, трещина в процессе своего развития может остановиться (рис.4). Возможно появление одной или нескольких трещин в других границах. Разрушение образца может произойти при развитии любой из указанных трещин, в том числе и первой. При малой плотности ТС разрушение всегда носит транскристаллитный характер. Возникнув в теле зерна, трещина при своем развитии так же, как и для медных образцов, не взаимодействует с ТС (рис.3б).



Рис.4. Множественное разрушение двумерного поликристалла алюминия ($\times 7$).

Согласно представлениям о механизме разрушения поликристаллических материалов [2,3] в одном и том же образце возможно разрушение в теле зерна и по границе. В двумерных поликристаллах алюминия и меди эти механизмы разрушения всегда взаимно исключают друг друга. Если в образце возникает зернограничная трещина, то разрушение образца носит только зернограничный характер. При возникновении трещины в теле зерна, возможно только транскристаллитное разрушение. Механизм разрушения двумерных поликристаллов во многом предопределяет механические характеристики (предел прочности и пластичность) образцов. Эффект зависит от плотности ТС в образце и условий испытания (скорости деформирования). Эти результаты приведены на рис.5*. Все экспериментальные точки достаточно хорошо аппроксимируются отрезками прямых в коор-

*Для каждой скорости деформирования испытано по 10 образцов с различным числом $N_{ТС}$.

динатах ($\sigma, \lg \dot{\epsilon}$) для образцов с одним и тем же типом разрушения. Характер зависимости прочности образцов σ_B , разрушенных транскристаллитно и по границам зерен, оказался противоположным. Прочность образцов, разрушенных транскристаллитно, падает с уменьшением скорости деформирования,

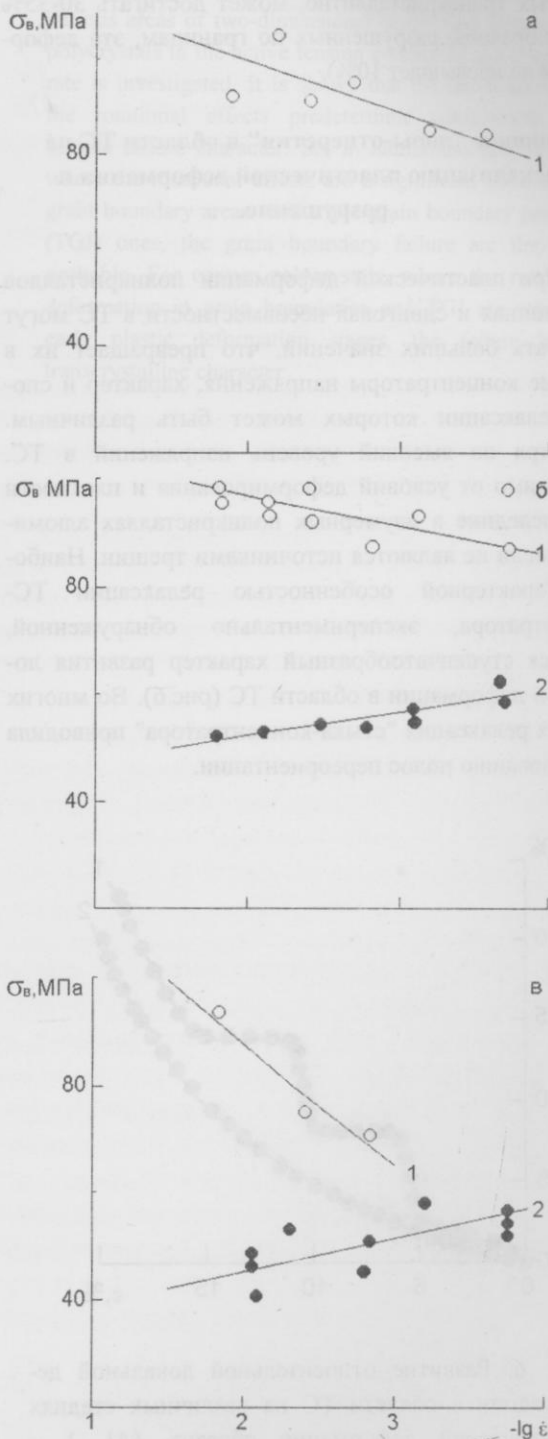


Рис.5. Зависимость предела прочности от скорости деформирования для образцов алюминия с различным числом ТС (1 - транскристаллитное разрушение, 2 - зернограничное разрушение): а - $N_{ТС}=30$; б - $N_{ТС}=200$; в - $N_{ТС}=400$.

причем этот эффект возрастает с увеличением плотности ТС. Для образцов, разрушенных по границам зерен, обнаруживается незначительный рост величины σ_B с уменьшением скорости деформирования. Эффект не зависит от плотности ТС. Уровень разрушающего напряжения в теле зерна всегда выше, чем в границе (рис.5), а пластическая деформация образцов, разрушенных транскристаллитно, может достигать 30-35% (для образцов, разрушенных по границам, эта деформация не превышает 10%).

Влияние "поры-отверстия" в области ТС на локализацию пластической деформации и разрушение.

При пластической деформации поликристаллов ротационная и сдвиговая несовместности в ТС могут достигать больших значений, что превращает их в мощные концентраторы напряжения, характер и способ релаксации которых может быть различным. Несмотря на высокий уровень напряжений в ТС, независимо от условий деформирования и плотности ТС, последние в двумерных поликристаллах алюминия и меди не являются источниками трещин. Наиболее характерной особенностью релаксации ТС-концентратора, экспериментально обнаруженной, является ступенчатообразный характер развития локальной деформации в области ТС (рис.6). Во многих случаях релаксация "стыка-концентратора" приводила к образованию полос переориентации.

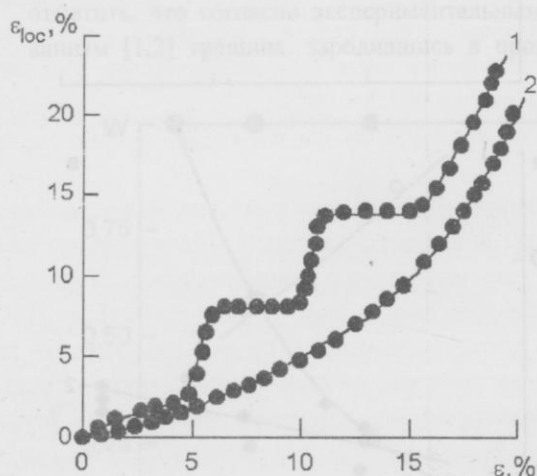


Рис. 6. Развитие относительной локальной деформации в области ТС на различных стадиях пластической деформации образца, (Al, 1 — обычные образцы, 2 — образцы, содержащие сквозные "поры-отверстия" в области всех тройных стыков).

С целью определения роли ТС, как возможных концентраторов напряжений, вызывающих ступенчатообразный характер локальной пластической деформации, были исследованы специальные образцы, содержащие ≈ 30 тройных стыков. Для уменьшения внутренних напряжений, возникающих при пластической деформации, в области отдельных тройных стыков высверливались сквозные "поры-отверстия" ($d = 500$ мкм). После механического воздействия все образцы подвергались химической полировке и термическому отжигу ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ч}$). После такой термической обработки следы рекристаллизации не наблюдались. Типичная кривая развития локальной деформации в области ТС, содержащей сквозную "пору-отверстие", приведена на рис.6 (кривая 2). Характер развития локальной деформации в области ТС с отверстием оказался качественно другим. Зависимость $\epsilon_{loc} = f(\epsilon)$ носит монотонный характер.

Следует отметить, что уменьшение концентрации напряжения в отдельных ТС путем внесения в область ТС сквозных "пор-отверстий", не только меняет характер развития локальной пластической деформации в области стыка, но и характер пластической деформации и разрушения образца в целом. Эксперимент осуществляли на образцах алюминия. "Поры-отверстия" вносились в область всех ТС. В таких образцах, независимо от степени пластической деформации, полосы переориентации вблизи ТС не наблюдались. Ротационная деформация, как правило, имеющая место при пластической деформации образцов без отверстий, в образцах с отверстиями отсутствует. При разрушении образцов с отверстиями трещины возникают в области ТС и при своем развитии взаимодействуют с другими ТС.

Выводы

Различный характер возникновения и развития ротационной деформации в двумерных поликристаллах меди и алюминия, по-видимому, может быть объяснен тем обстоятельством, что из-за низкой энергии дефекта упаковки границы зерен в медных поликристаллах в основном являются специальными. Границы зерен в алюминии, имеющем аналогичную решетку (ГЦК) и высокую энергию дефекта упаковки, являются границами общего типа. Среди границ зерен в алюминиевых образцах малоугловые границы обладают минимальным барьерным эффектом для движущихся дислокаций. Имеется достаточное количество экспериментальных данных, свидетельствующих о низкой склонности малоугловых границ к межзеренному разрушению. Проявление ротационной деформации в алюминиевых поликристаллах, по-видимому, имеет место для малоугловых границ зерен, относи-

тельная доля которых в поликристаллах может быть весьма значительной.

Таким образом, ротационная деформация, как правило, проявляется в специальных и малоугловых границах зерен. Наличие большого числа специальных границ в двумерных поликристаллах, склонных к ротационной деформации, может существенно изменить характер разрушения и увеличить пластичность образцов.

1. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев, *Границы зерен и свойства металлов*, Металлургия (1987).
2. T. Watanabe, *Met. Trans.* **14A**, 531 (1983).
3. J. Healy, A.J. Bushby, Y.-W. Mai, A.K. Mukhopadhyay, *Journal of Materials Science* **32**, 741 (1997).

Special features of rotational deformation and failure of two-dimensional copper and aluminium polycrystals

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

The character of plastic deformation localization in various areas of two-dimensional copper and aluminium polycrystals in the active tension conditions at a constant rate is investigated. It is shown that the development of the rotational effects predetermine considerably the sample failure character. So, in aluminium polycrystals, where the rotational effects are insignificant often in the grain boundary areas and triple grain boundary junction (TGB) ones, the grain boundary failure are the most probable. For copper polycrystals, where the rotational deformation in grain boundaries and TGB are arisen at early plastic deformation stages, the failure has a transcrystalline character.

Температурная зависимость смачивания в островковых плёнках висмута, индия и меди

С.В. Дукаров

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

Изложены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости краевого угла смачивания в системах Bi/C, In/Al, Cu/C в широком интервале температур, включающем область переохлажденного расплава. Для легкоплавких металлов зависимость $\theta(T)$ является немонотонной (имеет максимум) и характеризуется значительным улучшением смачивания с уменьшением температуры. При температурах, превышающих значение, соответствующее максимуму θ , а также в системе Cu/C, краевые углы слабо зависят от температуры.

Викладені результати експериментальних досліджень температурної залежності крайового кута змочування у системах Bi/C, In/Al, Cu/C у широкому інтервалі температур, який включає область переохолодженого розплаву. Для легкоплавких металів залежність $\theta(T)$ немонотонна (має максимум) і характеризується значним покращенням змочування із зменшенням температури. При температурах, які перевищують значення, що відповідають максимуму θ , а також у системі Cu/C, крайові кути слабо залежать від температури.

УДК 539.216.2:532.68

Введение

Контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз, особенно в случае когда одна из фаз является высокодисперсной, часто имеет нетривиальный, а иногда и непредсказуемый характер. Это связано как со сложностью процессов, происходящих на межфазных границах, так и с трудностями учета влияния третьего компонента — среды, в которой происходит взаимодействие. Знание характеристик такого взаимодействия необходимо не только для понимания физики явления, но и для разработки и оптимизации технологических процессов с участием твердой и жидкой фаз.

Ранее было установлено, что смачивание в переохлажденных островковых конденсатах олова и индия на аморфной углеродной подложке характеризуется немонотонной температурной зависимостью [1-2]. При этом для жидких капель, конденсированных ниже их температуры плавления, т.е. по механизму пар $\rightarrow$ переохлажденная жидкость [3,4], наблюдается значительное улучшение смачивания. Для пленок

системы Sn/C, полученных в вакууме лучше 10^{-6} Па, при переохлаждениях $\Delta T > 150$ К обнаруживается качественное изменение характера взаимодействия на межфазной границе - изменение знака адгезионного натяжения, что соответствует переходу от несмачивания ($\theta \approx 130^\circ$ при $T > 500$ К) к смачиванию ($\theta \approx 80^\circ$ при $T \approx 320$ К) [2]. В работах [1-2] также было показано, что наблюдаемые изменения краевых углов могут быть объяснены изменением межфазной энергии границы островок-подложка σ_{ul} . Учитывая, что полученные зависимости весьма чувствительны к давлению остаточных газов при препарировании пленок [2], изменение σ_{ul} , вероятно, обусловлено адсорбцией примесей на подложке и межфазной границе.

В настоящей работе исследована температурная зависимость смачивания в системах In/Al, Bi/C и Cu/C. Эти контактные пары были выбраны с целью проверки ранее полученных данных (Bi/C — легкоплавкий металл на углеродной подложке как в [1-2]) и изучения влияния на наблюдаемый эффект материала

подложки (In/Al - ранее исследованный металл [1] на металлической подложке) и температуры (Cu/C - металл с более высокой температурой плавления на углероде).

Методика эксперимента

Изучение температурной зависимости смачивания проводилось с помощью разработанного ранее метода [1-2], который позволяет в одном эксперименте определять зависимость $\theta(T)$ в широком температурном интервале: от температуры максимального переохлаждения на выбранной подложке T_g до критической температуры конденсации T_k . Суть метода в том, что пленка исследуемого металла путем конденсации в вакууме наносится на подложку с градиентом температуры. При этом на подложке в интервале температур $T_g < T < T_k$ в соответствии с диаграммой конденсации [3,4] происходит осаждение металла в жидкую фазу (равновесную или переохлажденную), и на подложке образуются островки (микрокапли), являющиеся подобными сферическими сегментами. При охлаждении капель радиус их основания остается постоянным вследствие гистерезиса смачивания [5], который даже на абсолютно гладкой и однородной поверхности возникает благодаря деформации подложки в зоне тройного контакта [6]. Это подтверждается исследованиями, выполненными непосредственно в электронном микроскопе: при нагреве капель до температуры испарения и при их охлаждении до комнатной температуры не наблюдается срыва периметра смачивания. Поскольку радиус основания капли остается неизменным и капля сохраняет сферическую форму, изменение наблюдаемого значения краевого угла при охлаждении возможно только вследствие изменения ее объема. Оценка возможного изменения θ из-за температурного сжатия металла и скачка объема при кристаллизации [7] дает значение $\leq 2^\circ$, что меньше погрешности измерений $\pm 3^\circ$. Поэтому величины θ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации.

Образцы препарировались в вакуумной установке с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов 10^{-5} Па. В качестве подложек использовались пленки углерода или алюминия, которые непосредственно перед конденсацией металла осаждались на воздушные сколы монокристаллов KCl или углеродные пленки на электронно-микроскопических сеточках. Пластины KCl или сеточки были укреплены в держателе, один конец которого нагревался до температуры 500 - 1300 К, а другой - принудительно охлаждался до 200 - 300 К. Таким образом на подложке с длиной рабочей зоны

около 200 мм перед конденсацией металла устанавливался температурный градиент 1 - 5 К/мм. После завершения эксперимента подложка охлаждалась до комнатной температуры, и полученные образцы исследовались на просвет в электронном микроскопе. Краевые углы смачивания измерялись методом свертки [7] на электронно-микроскопических снимках профилей закристаллизовавшихся островков; среднее значение θ для фиксированной температуры находилось усреднением с учетом погрешностей значений краевых углов для 10 - 20 микрочастиц.

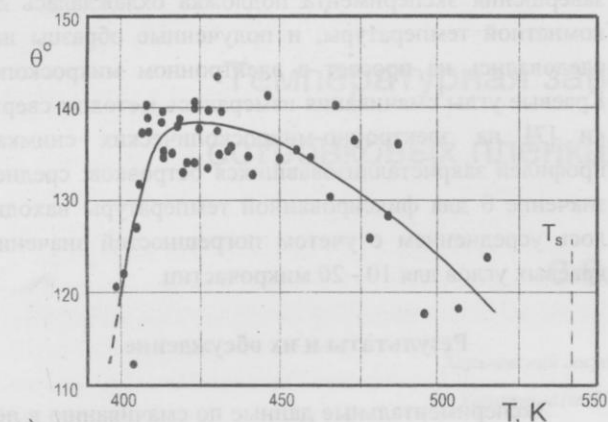
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по смачиванию в переохлажденных островковых пленках висмута, индия и меди приведены на рис.1.

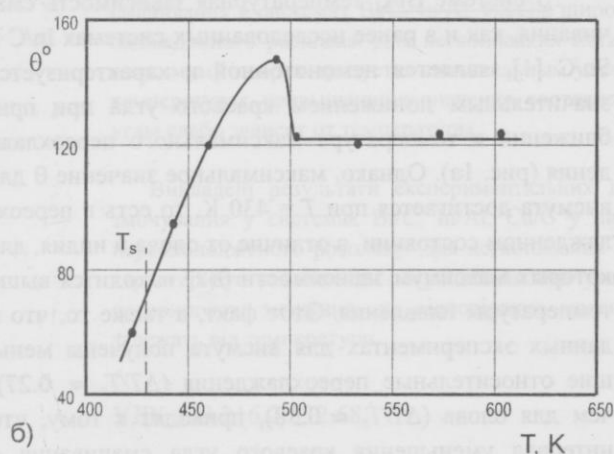
В системе Bi/C температурная зависимость смачивания, как и в ранее исследованных системах In/C и Sn/C [1], является немонотонной и характеризуется значительным понижением краевого угла при приближении к температуре максимального переохлаждения (рис. 1а). Однако, максимальное значение θ для висмута достигается при $T = 430$ К, то есть в переохлажденном состоянии, в отличие от олова и индия, для которых максимум зависимости $\theta(T)$ находится выше температуры плавления. Этот факт, а также то, что в данных экспериментах для висмута получены меньшие относительные переохлаждения ($\Delta T/T_s \approx 0.27$), чем для олова ($\Delta T/T_s \approx 0.38$), приводят к тому, что интервал уменьшения краевого угла смачивания с понижением температуры оказывается совсем узким: $400 < T < 420$ К. В этом интервале происходит уменьшение θ на 25° , что отвечает уменьшению адгезионного натяжения на 50% или от 280 до 140 мДж/м² (для поверхностной энергии висмута принято значение $\sigma_l = 385$ мДж/м², полученное экстраполяцией табличных данных [8] до температуры 400 К). При этом, если принять величину поверхностной энергии углеродной пленки $\sigma_u = 120$ мДж/м² [9] неизменной, уменьшение межфазной энергии капля - подложка $\Delta\sigma_{lu}$ составит приблизительно 140 мДж/м² или 35% от значения, отвечающего максимуму $\theta(T)$, что согласуется с соответствующими данными для олова и индия [1]. С повышением температуры от $T = 430$ К до 520 К наблюдается плавное улучшение смачивания (приблизительно на 15°), которое, как и в системах In/C и Sn/C, вероятно, связано с изменением поверхностной энергии углеродной пленки вследствие уменьшения количества адсорбированных газовых примесей на ее поверхности.

Система In/Al также характеризуется немонотонной зависимостью краевого угла от температуры (рис.1б), которая подобна зависимости $\theta(T)$ в системе Sn/C [1], однако почти полностью находится выше

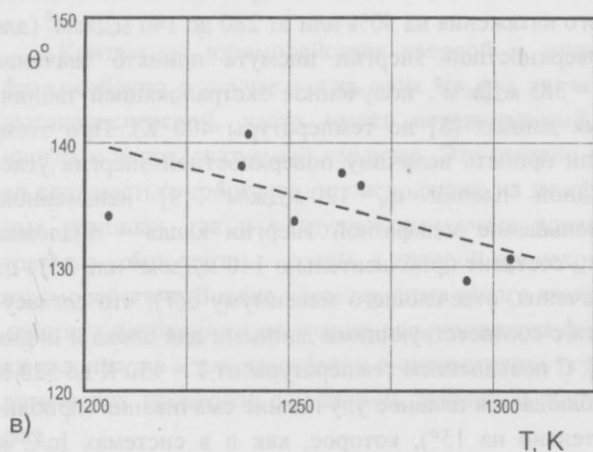
температуры плавления индия. Для In/Al получены небольшие относительные переохлаждения



а)



б)



в)

Рис. 1. Температурные зависимости смачивания для переохлажденных островковых конденсатов металлов на различных подложках. Системы Bi/C (а), In/Al (б), Cu/C (в).

($\Delta T/T_s \approx 0,05$), что, вообще характерно для конденсатов металлов на металлических подложках [3,4]. Начиная с температуры $T = 420$ К ($\theta = 60^\circ$), краевой угол увеличивается с ростом температуры и при $T = 490$ К принимает максимальное значение $\theta = 143^\circ$. Далее следует быстрое уменьшение θ , и при $T > 500$ К краевой угол имеет постоянное значение $\theta = 120^\circ$. При температуре плавления индия смачивает алюминиевую подложку, а переход от смачивания к несмачиванию, в отличие от системы Sn/C [2], наблюдается не вблизи температуры максимального переохлаждения, а при $T > T_s$.

Для системы Cu/C (рис.1в) температурная зависимость смачивания не имеет каких-либо особенностей: в интервале температур $1200 < T < 1300$ К наблюдается уменьшение краевого угла с ростом температуры ($d(\cos\theta)/dT \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Это, с одной стороны, подобно поведению $\theta(T)$ для системы Bi/C при тех же величинах относительных переохлаждений, а с другой - линейная зависимость $\theta(T)$ является типичной для контактных систем с не взаимодействующими компонентами [10,11].

Анализ изложенных результатов совместно с, полученными ранее [1-2] данными, дает основания предположить, что собственно переохлажденное состояние металла не является основной причиной резкого улучшения смачивания с уменьшением температуры для легкоплавких металлов. Это подтверждает то, что явление инверсии температурной зависимости смачивания наблюдается как выше, так и ниже T_s , а для системы Cu/C отсутствует вообще. Однако, этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку для меди зависимость $\theta(T)$ исследована при небольших относительных переохлаждениях ($\Delta T/T_s \approx 0,12$) и, возможно, поэтому в данной системе на обнаружена инверсия смачивания. Таким образом, хотя полученные в работе данные указывают на общность инверсии смачивания, они пока не раскрывают ее механизм.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю признательность проф. Н.Т. Гладких за постоянное внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

1. В.И. Ларин, С.В. Дукаров и др., *Вестник Харьк. ун-та* 289, 41 (1986).
2. Н.Т. Гладких и др., *Адгезия расплавов и пайка материалов* 21, 16 (1988).
3. N.T. Glagikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, *Z. für Metallkunde* 87, № 3, 233 (1996).
4. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *ЖЭТФ* 88, 1706 (1985).
5. E. Wolfram, R. Faust, *Ann. Univ. Sci. Budapest. Sec. Chim.* 16, 151 (1980).

6. В.А. Морохин и др., *Поверхность* **11**, 151 (1983).
7. Гладких Н.Т. и др. *Поверхность* **11**, 124 (1985).
8. С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, Д.Т. Озниева, *Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия* **1**, 82 (1979).
9. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *Поверхность* **12**, 111 (1985).
10. S.K. Rhee, *Material Sci. and Eng.* **16**, 45 (1974).
11. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. A Wiley-Interscience publication. John Wiley and Sons. New-York. London, Sydney, Toronto (1976).

Temperature dependences of wetting in bismuth, indium and copper island films

S.V. Dukarov

Temperature dependences of wetting contact angle $\theta(T)$ for Bi/C, In/Al, Cu/C systems are measured in the broad temperature range including the region of a supercooled melt. The dependences for bismuth and indium possess a maximum with substantial improvement in wetting at lower temperatures. They are weak at higher temperatures and also for Cu/C system in the temperature range studied.

Размерный эффект при смачивании упругодеформируемой подложки

А.А. Бородин*, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров

Харьковский государственный университет,

Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы 4.

*Научный физико-технологический центр, г. Харьков

Рассматривается уменьшение краевого угла смачивания, обусловленное деформации подложки и размерными зависимостями удельных энергий поверхностей раздела жидкость-пар и жидкость-подложка, которые объясняются увеличением вклада граничного слоя по сравнению с объемом капли при уменьшении ее размера. На примере системы Au/C показано, что вклад деформации подложки в изменение краевого угла является незначительным.

Розглядається зменшення крайового кута змочування, обумовлене деформацією підкладки і розмірними залежностями енергій поверхонь розділу рідина-пара та рідина-підкладка, які пояснюються збільшенням вкладу перехідного шару порівняно з об'ємом краплі при зменшенні її розміру. На прикладі системи Au/C показано, що вклад деформації підкладки у зміну крайового кута є незначним.

УДК 539.216.2 : 532.64

Одним из основных параметров, характеризующих контактное взаимодействие твердой и жидкой фаз, является краевой угол смачивания θ . Для достаточно больших капель он определяется в соответствии с уравнением Юнга:

$$\cos\theta_j = \frac{(\sigma_u - \sigma_{lu})}{\sigma_l} \quad (1)$$

через удельные энергии поверхностей раздела жидкость-пар (σ_l), подложка-пар (σ_u), подложка-жидкость (σ_{lu}). При уменьшении радиуса капли наблюдается уменьшение краевого угла θ [1], которое объясняется размерной зависимостью σ_l и σ_{lu} , вызванной возрастанием относительного вклада граничных областей, свойства вещества в которых существенно отличаются от объемных. Однако, на параметры смачивания также оказывает влияние упругая деформация подложки силой поверхностного натяжения жидкости, которая не учитывается в [1]. Влияние деформации на угол θ в случае, когда подложкой является тонкая пленка было подробно рассмотрено в работе [2], а для упругого полупространства в [3], но в силу использованного приближения, полученные автором [3] результаты неприменимы для капель размером менее

20-50 нм, т. е. когда наблюдается размерный эффект смачивания. В связи с этим представляет интерес определение значения равновесного угла смачивания θ для микрокапли радиусом менее 50 нм, с учетом упругой деформации подложки.

Рассмотрим каплю объема V , помещенную на изотропное упругое полупространство. Со стороны капли на тело действуют две силы: поверхностного натяжения и гидростатического давления. Будем предполагать, что сила поверхностного натяжения жидкости равномерно распределена по кольцу с внешним радиусом a и шириной τ , где a — радиус периметра смачивания, а τ имеет смысл эффективной толщины граничного слоя жидкости, рис.1. Гидростатическое давление под каплей:

$$P = \frac{2\sigma_l}{\tau} \int_{R-\tau}^R \frac{dr}{r} = -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right); \quad (2)$$

здесь $R = \frac{a}{\sin\theta}$ — радиус кривизны поверхности капли.

Давление в области периметра смачивания направлено по нормали к поверхности, его тангенциальной составляющей можно пренебречь, так как для

$\theta = \theta_0$, она полностью компенсируется силами поверхностного натяжения σ_{lu} и σ_u , а при небольших отклонениях θ от этого значения ее вклад, как показывают оценки, незначителен. Таким образом, профиль давления капли на подложку можно записать в следующем виде:

$$P(r) = \begin{cases} -\frac{2\sigma_l}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & r \leq a - \tau; \\ \frac{2\sigma_l}{\tau} \frac{(a - \tau)^2}{2a\tau - \tau^2} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) & a - \tau < r \leq a; \\ 0 & r > a. \end{cases} \quad (3)$$

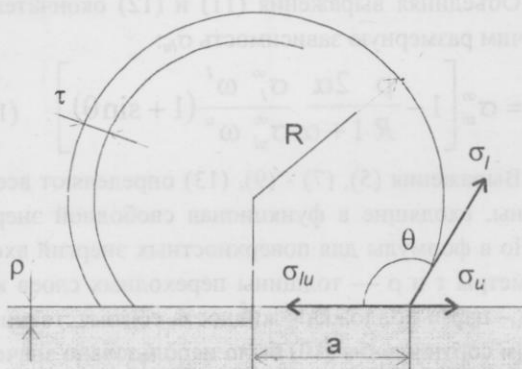


Рис. 1. Схематическое изображение капли на подложке.

Упругую деформацию рассчитаем по формуле из [4], которая в полярных координатах задачи приобретает следующий вид:

$$U(r) = \frac{(1 - \nu^2)}{\pi E} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{P(r')}{\xi} r' dr' d\varphi; \quad (4)$$

где ν — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга, ξ — расстояние от точки (r, φ) до элемента площади $dr' d\varphi$.

Соответствующая этой деформации упругая энергия определяется выражением:

$$W = \pi \int_0^a P(r) U(r) r dr. \quad (5)$$

Равновесные параметры определим минимизируя функционал свободной энергии:

$$F = \sigma_l A_l + \sigma_{lu} A_{lu} + \sigma_u A_u + W; \quad (6)$$

здесь P — неопределенный множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли, A_l , A_{lu} , A_u — площади соответствующих поверхностей раздела. На искривленной поверхности их можно записать в виде:

$$A_{lu} = 2\pi \int_0^a \sqrt{1 + \frac{\partial U(r)^2}{\partial r^2}} r dr$$

$$A_u = 2\pi \int_a^\infty \sqrt{1 + \frac{\partial U(r)^2}{\partial r^2}} r dr. \quad (7)$$

Эффективную площадь поверхности жидкой фазы определим таким образом: $A_l = V_c / \tau$, где V_c — объем поверхностного слоя жидкости.

$$A_l = 2\pi R^2 (1 - \cos\theta') \left[1 - \frac{\tau}{R} (1 - \cos\theta' - \cos^2\theta') \right]; \quad (8)$$

где θ' — краевой угол на деформированной подложке, его связь с углом смачивания на плоской поверхности получим решая уравнение $V = V' + V''$, где V' и V'' — части объема выше и ниже уровня ранта соответственно:

$$V' = \frac{\pi a^3 (1 - \cos\theta')^2 (2 + \cos\theta')}{3 \sin^3\theta'};$$

$$V'' = 2\pi \int_0^a [U_{\max} - U(r)] r dr.$$

Можно отметить, что формула (8) определяет площадь Гиббсовской поверхности натяжения. Соответствующий A_l радиус кривизны равен:

$$R' = R \left(1 - \frac{\tau}{2R} (1 - \cos\theta - \cos^2\theta) \right).$$

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости, как известно, определяется избыточной энергией молекул граничного слоя. Для большой капли, в рамках предложенной модели, она равна:

$$\Delta\mu = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega';$$

ω' — атомарный объем жидкости. С уменьшением капли гидростатическая энергия, приходящаяся на один атом возрастает:

$$\Delta\mu_v^{pv} = \omega' P = \omega' \left(-2 \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \ln\left(1 - \frac{\tau}{R}\right) \right).$$

Вклад гидростатической энергии для молекул поверхностного слоя — величина второго порядка малости по τ/R , поэтому ею можно пренебречь. Таким образом, избыточная энергия атомов поверхностного слоя, с удержанием членов порядка τ/R :

$$\Delta\mu_c = \Delta\mu_c^\infty - \Delta\mu_v^{pv} = \frac{\sigma_l^\infty}{\tau} \omega' \left(1 - 2 \frac{\tau}{R} \right),$$

а соответствующий ей коэффициент поверхностного натяжения:

$$\sigma_l = \sigma_l^\infty \left(1 - 2 \frac{\tau}{R} \right). \quad (9)$$

Аналогичным соотношением для σ_l : $\sigma_l = \sigma_l^\infty \left(1 - \delta/R \right)$ в работе [5] была аппроксимирована размерная зависимость σ_l по экспериментальным

данным о скорости испарения микрокапель. Используя результаты этой работы и очевидное соотношение

$$\tau = \frac{\delta}{2}, \quad (10)$$

можно определить толщину поверхностного слоя τ , необходимую для расчета упругой деформации.

Размерную зависимость σ_{ul} оценим сходным образом. Введем эффективную толщину переходного слоя подложка - жидкость ρ . Энергия, приходящаяся на один атом граничного слоя равна:

$$\mu_c^u = \frac{\sigma_{lu}}{\rho} \omega^u + \mu_0^u;$$

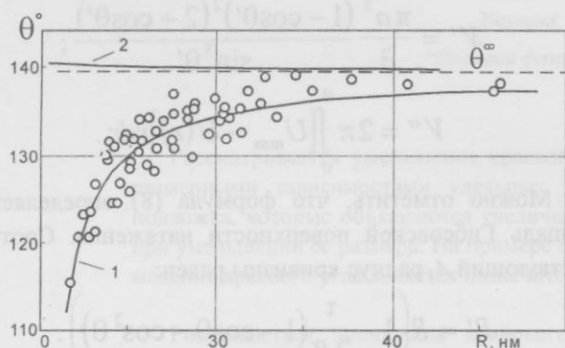


Рис 2. Зависимость краевого угла смачивания θ от радиуса капли R . Кривая 1 - равновесные значения θ , 2 - вклад упругой деформации, точки - экспериментальные данные [5], пунктир - асимптотика для случая макроскопической капли.

здесь ω^u — атомный объем вещества подложки, а μ_0^u — химический потенциал ее атомов. Введем коэффициент α , характеризующий относительный вклад жидкой фазы в избыточную энергию поверхностного слоя, тогда на один атом приходится:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_c^{u\infty} &= \frac{\sigma_{ul}^{\infty}}{\rho} \omega^u + \mu_0^u - \frac{\mu_0^u - \alpha\mu^l}{1+\alpha} = \\ &= \frac{\sigma_{ul}^{\infty}}{\rho} \omega^u + \frac{\alpha}{1+\alpha} (\mu_0^u - \mu^l); \end{aligned}$$

где μ^l — химический потенциал атомов жидкости. Поверхностные эффекты изменяют потенциал твердой фазы на $\Delta\mu^s = \omega^s P$, жидкой на

$$\Delta\mu^l = \begin{cases} \omega^l P_z & r \leq a - \tau \\ \omega^l \frac{\sigma_l^{\infty}}{\tau} & a - \tau < r \leq a \end{cases}; \text{здесь } P \text{ определяется}$$

выражением (3), таким образом, учитывая воздействие капли, получим:

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\alpha}{1+\alpha} (\omega^u P - \Delta\mu^l).$$

Рассмотрим отдельно области $r \leq a - \tau$ и $a - \tau < r \leq a$. В области $r \leq a - \tau$ давление P определяется

ся выражением (2), и избыток энергии атомов поверхностного слоя равен:

$$\Delta\mu_c^u = \Delta\mu_c^{u\infty} + \frac{\alpha}{1+\alpha} P (\omega^u - \omega^l),$$

а соответствующий коэффициент σ_{ul} имеет вид:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^{\infty} + \rho \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{\sigma_l^{\infty}}{R} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) \left(1 - \frac{\omega^l}{\omega^u}\right). \quad (11)$$

Аналогичное рассмотрение области $a - \tau < r \leq a$ приводит к результату:

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^{\infty} + \frac{\rho\alpha}{1+\alpha} \left[\frac{\sigma_l^{\infty}}{R} \frac{(a-\tau)^2}{2a\tau - \tau^2} \left(1 + \frac{\tau}{R}\right) + \frac{\omega^l}{2\omega^u} \frac{\sigma_l^{\infty}}{\tau} \right]. \quad (12)$$

Объединяя выражения (11) и (12) окончательно получим размерную зависимость σ_{ul} :

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^{\infty} \left[1 - \frac{\rho}{R} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{\sigma_l^{\infty}}{\sigma_{ul}^{\infty}} \frac{\omega^l}{\omega^u} (1 + \sin\theta) \right]. \quad (13)$$

Выражения (5), (7) - (9), (13) определяют все величины, входящие в функционал свободной энергии (6). Но в формулы для поверхностных энергий входят параметры τ и ρ — толщины переходных слоев жидкость - пар и подложка - жидкость соответственно. С учетом соотношения (10) было использовано значение $\tau = 0.24$ нм по данным работы [5], а для определения

коэффициента $\rho \frac{2\alpha}{1+\alpha}$ произведено сопоставление

величины угла θ , полученной минимизацией (6), с экспериментально наблюдаемым значением в точке $R = 10$ нм. Полученная таким образом толщина граничного слоя подложки, в предположении равного вклада фаз, составляет ~ 0.1 нм, что согласуется с известными представлениями о структуре поверхностного слоя. Рассчитанная на ЭВМ зависимость краевого угла смачивания от радиуса капли для системы Au/C представлена на рис.2 (кривая 1), там же приведены экспериментальные значения θ по данным работы [5], кривой 2 отмечен вклад в эту зависимость энергии упругой деформации подложки. Видно, что влияние упругой деформации незначительно, и соответственно уменьшение краевого угла в основном определяется размерной зависимостью удельных энергий поверхностей раздела. Однако, как видно из (5) вклад упругой энергии $\sim 1/E$, поэтому для подложек с малым модулем Юнга упругая деформация может оказаться существенной, оценки показывают, что для подложек с модулем Юнга $E \sim 10^9$ Н/м² дополнительное отклонение краевого угла смачивания малых капель может достигать 5-6 градусов.

1. С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др., *Поверхность*. 12, 111 (1985).

2. В.М. Розенбаум, С.В. Дукаров, Н.Т. Гладких, *Поверх-*

ность. 1. 104 (1989).

3. А.И. Русанов, *Коллоидный журнал*. 37, 678 (1975).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
5. Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, С.В. Дукаров и др., *ФТТ*. 31. 13 (1989).

Size effect in wetting an elastically deformable substrate

A.A.Borodin, N.T.Gladkikh, S.V.Dukarov

A wetting angle decrease due both to elastic deformation of a substrate and size dependences of specific energies of liquid - vapour and liquid - substrate interfaces is considered. These dependences are attributed to the increase of the contribution introduced by the surface layer as compared to the drop volume one, the drop size being decreased. For Au/C system the substrate deformation is shown to make a small contribution to the wetting angle variation.

Вісник Харківського державного університету

№ 417

Серія “Фізика”, випуск 1

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. № 7

Надруковано

4-81

у друкарні Університету внутрішніх справ
Україна, 310080, Харків, пр. 50-річчя СРСР, 27