СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 85, номер 9, 2021

_

Фазовые переходы и новые материалы	
Накопление дефектов в поликристаллических твердых растворах медь—алюминий и роль энергии дефекта упаковки	
Н. А. Конева, Л. И. Тришкина, Т. В. Черкасова, Н. А. Попова, Н. В. Черкасов	1224
Структура и механические свойства монокристаллов Ni ₃ Fe после интенсивной пластической деформации	
Ю. В. Соловьева, С. В. Старенченко, В. А. Старенченко, В. П. Пилюгин, Т. П. Толмачев, А. И. Анчаров, О. А. Куц	1229
Исследование температурной зависимости намагниченности быстрозакаленных сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B	
Н. В. Ильин, В. С. Комогорцев, Г. С. Крайнова, В. А. Иванов, И. А. Ткаченко, В. В. Ткачев, В. С. Плотников, Р. С. Исхаков	1234
О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро—оболочка	
В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков, А. Ю. Колосов, И. В. Талызин, А. Ю. Картошкин, С. А. Васильев, В. С. Мясниченко, Д. Н. Соколов, К. Г. Савина, А. Д. Веселов, С. С. Богданов	1239
Фрактальная геометрия нано- и магнитной доменной структуры ферромагнитного сплава Sm—Co—Cu—Fe в высококоэрцитивном состоянии	
Е. М. Семенова, Д. В. Иванов, М. Б. Ляхова, Ю. В. Кузнецова, Д. Ю. Карпенков, А. Ю. Карпенков, А. И. Иванова, А. С. Антонов, Н. Ю. Сдобняков	1245
Синтез новых мемристивных материалов АМ ₄ Х ₈ для применения в электронике	
Д. Н. Борисенко, Н. Н. Колесников, И. М. Шмытько, Н. А. Тулина, А. В. Зотов, И. Ю. Борисенко, В. А. Тулин	1249
Исследование методом комбинационного рассеяния света гидроканкринита, сжатого в водной среде при высоком давлении и температуре	
С. В. Горяйнов, А. С. Крылов, А. Ю. Лихачева, У. О. Бородина, А. Н. Втюрин	1253
Наночастицы оксидов железа для выделения ДНК из клеток крови	
А. В. Тюменцева, А. С. Горбенко, Р. Н. Ярославцев, С. В. Столяр, Ю. В. Герасимова, С. В. Комогорцев, О. А. Баюков, Ю. В. Князев, М. Н. Волочаев, И. А. Ольховский, Р. С. Исхаков	1257
Влияние размера на температуру плавления наночастиц	
А. Г. Кузамишев, М. А. Шебзухова, А. А. Шебзухов	1263
Воздействие высоковольтных наносекундных импульсов и диэлектрического барьерного разряда на структурное состояние и физико-химические свойства поверхности ильменита	
И. Ж. Бунин, В. А. Чантурия, Н. Е. Анашкина, Е. В. Копорулина, Г. К. Хачатрян	1267
О влиянии давления на температурную зависимость теплопроводности халькогенида мышьяка разной упорядоченности	
С. Н. Эмиров, А. А. Аливердиев, В. Д. Бейбалаев, Э. Н. Рамазанова, Р. М. Алиев, А. А. Амирова	1273
О влиянии упорядочения структуры, температуры и давления на процессы переноса тепла в минералах и сплавах	
С. Н. Эмиров, А. А. Аливердиев, Р. М. Алиев, Э. Н. Рамазанова, Ю. П. Заричняк, Б. А. Григорьев	1278

Экспериментальное исследование механизма образования микродефектов в горных породах при воздействии высоковольтных наносекундных импульсов	
А. Н. Кочанов, И. Ж. Бунин, О. Н. Малинникова	1282
Исследование серебряных наночастиц, осажденных на поверхности монокристаллического и пористого кремния химическим способом	
Н. Н. Мельник, И. А. Шерстнев, В. В. Трегулов	1287
Термоиндуцированные превращения фаз в механосинтезированных нанокомпозитах на основе (Fe,Mn,Ni) ₇₅ C ₂₅	
А. А. Чулкина, А. И. Ульянов, В. А. Волков, А. Л. Ульянов, В. Е. Порсев, А. В. Загайнов	1291
Симметрия неприводимой энергии <i>N</i> -атомных взаимодействий и атомистическая теория модулей упругости высокого порядка	
Ю. М. Гуфан, Е. Н. Климова, Р. А. Кутуев	1297
Уравнения состояния, описывающие фазовый переход порядок—беспорядок типа замещения в бинарных сплавах	
М. А. Гуфан, Ю. М. Гуфан, О. В. Наскалова, Е. М. Кузнецова	1303
Изотермы плотности, поверхностного натяжения и адсорбции Na в расплавах Pb–Na	
Б. С. Карамурзов, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Х. Шерметов, А. А. Шокаров	1309
Ферромагнитный резонанс в тонких пленках $Fe_x Ni_{100-x}$	
С. А. Вызулин, Н. Е. Сырьев, Г. В. Скоморохов	1314
Влияние соотношения размеров ионов компонентов и электропереноса на явления переноса при контактном плавлении	
А. А. Ахкубеков, С. Н. Ахкубекова, А. Р. Манукянц, В. А. Созаев	1318
Радиопоглощающие характеристики композитов на основе микродисперсного углеродного волокна	
С. А. Вызулин, В. Ю. Бузько, Д. А. Каликинцева, А. И. Горячко, Е. Л. Мирошниченко, А. В. Винокуров	1322
Влияние микродеформации кристаллической решетки на параметры зернограничного ансамбля в сплавах со сверхструктурой $L1_2$	
Е.В.Коновалова, О.Б. Перевалова	1326
Теплопроводность тройных неупорядоченных твердых растворов полупроводниковых соединений PbTe–PbSe–PbS	
Ю. П. Заричняк, В. А. Иванов, Н. В. Пилипенко, А. Э. Рамазанова, С. Н. Эмиров	1331
Физика космических лучей	
Эффекты солнечных протонных событий января 2005 года в вариациях интенсивности стратосферного полярного вихря	
С. В. Веретененко	1336
Спектр юпитерианских электронов в минимуме солнечной активности 2007–2008 гг.	
Е. И. Дайбог, Ю. И. Логачев	1340
Спектры электронов и позитронов с энергией выше 50 МэВ по данным эксперимента ПАМЕЛА	
В. В. Михайлов, С. А. Воронов от имени коллаборации РАМЕLA	1344
Сравнение долговременных изменений потока космических лучей по данным сети наземных детекторов, PAMELA и AMS-02	
А. В. Белов, Р. Т. Гущина, Н. С. Шлык, В. Г. Янке	1347
Экспериментальный спектр вариаций космических лучей на орбите Земли по данным AMS-02	
В. Г. Янке, А. В. Белов, Р. Т. Гущина, Е. А. Ерошенко, В. А. Оленева, Л. А. Трефилова, П. Г. Кобелев	1351

О долговременной модуляции космических лучей в 23-24 циклах солнечной активности	
В. Г. Янке, А. В. Белов, Р. Т. Гущина	1355
Модуляционные эффекты в космических лучах в период аномально низкой солнечной активности	
Ю. И. Стожков, В. С. Махмутов, Г. А. Базилевская, Н. С. Свиржевский, А. К. Свиржевская, М. В. Филиппов	1359
Гелиосферная модуляция космических лучей в эпоху нейтронного мониторинга	
П. Г. Кобелев, Л. А. Трефилова, В. Н. Зиракашвили, А. В. Белов, Р. Т. Гущина, В. Г. Янке	1362
Вариации мюонов космических лучей в 2007–2019 гг.	
В. В. Шутенко, Н. С. Барбашина, А. Н. Дмитриева, Е. И. Яковлева	1365

Contents

_

=

Vol. 85, No. 9, 2021

-

Phase Transition & New Materials	
Accumulation of defects in the polycrystalline copper—aluminum solid solutions and a role of the stacking fault energy	
N. A. Koneva, L. I. Trishkina, T. V. Cherkasova, N. A. Popova, N. V. Cherkasov	1224
Structure and mechanical properties of Ni_3Fe single crystals after severe plastic deformation	
Yu. V. Solov'eva, S. V. Starenchenko, V. A. Starenchenko, V. P. Pilyugin, T. P. Tolmachev, A. I. Ancharov, O. A. Kuts	1229
Study of the temperature dependence of the magnetization of rapidly quenched $Fe-Cu-Nb-Si-B$ alloys	
N. V. Ilin, S. V. Komogortsev, G. S. Kraynova, V. A. Ivanov, I. A. Tkachenko, V. V. Tkachev, V. S. Plotnikov, R. S. Iskhakov	1234
On factors of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures	
V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. Yu. Kolosov, I. V. Talyzin, A. Yu. Kartoshkin, S. A. Vasilyev, V. S. Myasnichenko, D. N. Sokolov, K. G. Savina, A. D. Veselov, S. S. Bogdanov	1239
Fractal geometry of the nano- and magnetic domain structure of the Sm–Co–Cu–Fe ferromagnetic alloy in a high coercivity state	
E. M. Semenova, D. V. Ivanov, M. B. Lyakhova, Yu. V. Kuznetsova, D. Yu. Karpenkov, A. Yu. Karpenkov, A. I. Ivanova, A. S. Antonov, N. Yu. Sdobnyakov	1245
Synthesis of new memristive materials AM_4X_8 for application in electronics	
D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, I. M. Shmytko, N. A. Tulina, A. V. Zotov, I. Yu. Borisenko, V. A. Tulin	1249
Raman study of hydro-cancrinite compressed in a water medium at high pressure and temperature	
S. V. Goryainov, A. S. Krylov, A. Yu. Likhacheva, U. O. Borodina, A. N. Vtyurin	1253
Iron oxide nanoparticles for DNA isolation from blood cells	
A. V. Tyumentseva, A. S. Gorbenko, R. N. Yaroslavtsev, S. V. Stolyar, Yu. V. Gerasimova, S. V. Komogortsev, O. A. Bayukov, Yu. V. Knyazev, M. N. Volochaev, I. A. Olkhovskiy, R. S. Iskhakov	1257
Influence of nanoparticle size on their melting point	
A. G. Kuzamishev, M. A. Shebzukhova, A. A. Shebzukhov	1263
Effect of high-voltage nanosecond pulses and dielectric barrier discharge on the structural state and physicochemical properties of the ilmenite surface	
I. Zh. Bunin, V. A. Chanturiya, N. E. Anashkina, E. V. Koporulina, G. K. Khachatryan	1267
On the effect of pressure on the temperature dependence of the thermal conductivity of arsenic chalcogenide of different ordering	
S. N. Emirov, A. A. Aliverdiev, V. D. Beybalaev, E. N. Ramazanova, R. M. Aliev, A. A. Amirova	1273
On the effect of structure ordering, temperature, and pressure on heat transfer processes in minerals and alloys	
S. N. Emirov, A. A. Aliverdiev, R. M. Aliev, E. N. Ramazanova, Yu. P. Zarichnyak, B. A. Grigoriev	1278

Experimental study of the mechanism of formation of microdefects in rocks under the influence of high-voltage nanosecond pulses	
A. N. Kochanov, I. Zh. Bunin, O. N. Malinnikova	1282
Research of the silver nanoparticles, deposited on the surface of a single crystal and porous silicon by the chemical method	
N. N. Melnik, I. A. Sherstnev, V. V. Tregulov	1287
Thermo-induced phase transformations in mechanically synthesized nanocomposites based on (Fe,Mn,Ni) $_{75}C_{25}$	
A. A. Chulkina, A. I. Ulyanov, V. A. Volkov, A. L. Ulyanov, V. E. Porsev, A. V. Zagainov	1291
Symmetry of the non-atomic interactions of <i>N</i> -atomic energy and the atomistic theory of high-order elastic modules	
Yu. M. Gufan, E. N. Klimova, R. A. Kutuev	1297
Equations of state describing the phase transition order-disorder of substitution type in binary alloys	
M. A. Gufan, Yu. M. Gufan, O. V. Naskalova, E. M. Kuznetsova	1303
Isotherms of density, surface tension and Na adsorption in Pb-Na melts	
B. S. Karamurzov, R. A. Kutuev, M. Kh. Ponezhev, V. A. Sozaev, A. H. Shermetov, A. A. Shokarov	1309
Ferromagnetic resonance in a thin $Fe_x Ni_{100-x}$ films	
S. A. Vyzulin, N. E. Syr'ev, G. V. Skomorokhov	1314
Influence of the ion size ratio of components and electrical transfer on transfer phenomena during contact melting	
A. A. Akhkubekov, S. N. Akhkubekova, A. R. Manukyants, V. A. Sozaev	1318
Microwave absorbing characteristics of carbon fiber powder-based composites	
S. A. Vyzulin, V. Y. Buz'ko, D. A. Kalikintseva, A. I. Goryachko, E. L. Miroshnichenko, A. V. Vinokurov	1322
Effect of the microdistortions of the crystal lattice on parameters of the grain-boundary ensemble alloys with superstructure $L1_2$	
E. V. Konovalova, O. B. Perevalova	1326
Thermal conductivity of ternary continuous disordered solid solutions of semiconductor compounds PbTe-PbSe-PbS	
Yu. P. Zarichnyak, V. A. Ivanov, N. V. Pilipenko, A. E. Ramazanova, S. N. Emirov	1331

Physics of Cosmic Rays

Effects of solar proton events of January 2005 on intensity of the stratospheric polar vortex	
S. V. Veretenenko	1336
Spectrum of Jovian electrons at the minimum of solar activity 2007–2008	
E. I. Daibog, Yu. I. Logachev	1340
The galactic cosmic ray electrons and positrons spectra above 50 MeV on the PAMELA experiment data	
V. V. Mikhailov, S. A. Voronov on behalf of the PAMELA collaboration	1344
Comparison of long-term variations of the cosmic ray flux from the network of ground-based detectors, PAMELA and AMS-02 data	
A. V. Belov, R. T. Gushchina, N. S. Shlyk, V. G. Yanke	1347

Experimental spectrum of cosmic ray variations in the Earth's orbit according to AMS-02 data	
V. G. Yanke, A. V. Belov, R. T. Gushchina, E. A. Eroshenko, V. A. Oleneva, L. A. Trefilova, P. G. Kobelev	1351
About long-term modulation of cosmic rays in the 23–24 solar activity cycles	
V. G. Yanke, A. V. Belov, R. T. Gushchina	1355
Cosmic ray modulation effects in the period of the low solar activity	
Y. I. Stozhkov, V. S. Makhmutov, G. A. Bazilevskaya, N. S. Svirzhevsky, A. K. Svirzhevskaya, M. V. Philippov	1359
Heliospheric modulation of cosmic rays at neutron monitoring era	
P. G. Kobelev, L. A. Trefilova, V. N. Zirakashvili, A. V. Belov, R. T. Guschina, V. G. Yanke	1362
Variation of cosmic ray muons in 2007–2019	
V. V. Shutenko, N. S. Barbashina, A. N. Dmitrieva, E. I. Yakovleva	1365

Фазовые переходы и новые материалы

Редакторы тематического выпуска докт. техн. наук, канд. физ.-мат. наук И. Ж. Бунин канд. физ.-мат. наук М. А. Гуфан УДК 539.375.5

НАКОПЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ МЕДЬ–АЛЮМИНИЙ И РОЛЬ ЭНЕРГИИ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ

© 2021 г. Н.А. Конева¹, Л.И. Тришкина¹, Т.В. Черкасова^{1, 2, *}, Н.А. Попова¹, Н.В. Черкасов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Томский государственный архитектурно-строительный университет", Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", Томск, Россия

> **E-mail: cherkasova_tv@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

С использованием просвечивающей дифракционной электронной микроскопии исследована эволюция дислокационной структуры при активной пластической деформации в сплавах медь—алюминий в интервале концентраций 0—14 ат. % Al. По микроснимкам определены типы дислокационных субструктур в зависимости от концентрации легирующего элемента. Измерены параметры дефектной структуры и установлена их взаимосвязь с энергией дефекта упаковки.

DOI: 10.31857/S0367676521090192

введение

Количество содержания второго компонента (Al) в сплавах Cu-Al дает возможность широко изменять энергию дефекта упаковки (ЭДУ), а также степень ближнего порядка в сплавах, которое дает изменение сопротивлению движения дислокаций по материалу. Величина энергии дефекта упаковки при увеличении содержания Al быстро падает. Пластическая деформация металлов и сплавов позволяет увеличивать накопление различных дефектов структуры, характеризующихся такими параметрами, как средняя скалярная плотность дислокаций $\langle \rho \rangle$, плотность статически запасенных дислокаций ρ_s, плотность геометрически необходимых дислокаций ρ₆, кривизнакручение кристаллической решетки χ и плотность микродвойников ρ_{лв}, а также деформационных микрополос и оборванных субграниц. Формирование дефектной субструктуры в материале возможно при выполнении таких факторов, как пластическая деформация и ее скорость, температура испытания, средний размер зерен $\langle d \rangle$ и ЭДУ $\gamma_{\pi\nu}$, величина которой может влиять на формирование дислокационной субструктуры. Субструктурное упрочнение приводит к изменению напряжения старта дислокаций и сил трения, (что особенно может быть заметно в самом начале пластического течения) и, следовательно, к изменению сопротивления началу деформации, что является одним из важных механизмов упрочнения металлов и сплавов [1–3].

Проведем анализ влияния ЭДУ на формирование и накопление различных субструктурных дефектов в поликристаллических материалах. Подобных количественных исследований в литературе недостаточно.

Для металлов без примесей, таких как Cu, Al и Ni, при небольших $\gamma_{\pi\nu}$ средняя плотность дислокаций $\langle \rho \rangle$ увеличивается [4]. Следует отметить, что при исследовании дефектной структуры рентгеноструктурным методом по плотности дислокаций не соответствуют данным, полученным структурными методами. Это приведено при исследовании чистой меди и сплавов с добавлением цинка Cu-Zn, содержание Zn в сплаве составляло 10 и 30 вес. % [5]. Энергия дефекта упаковки в данных материалах составляла 41, 22 и 7 МДж/м² соответственно. В сплавах системах Cu-Al проводилось изучение влияния $\gamma_{\rm ДУ}$ на измерение плотности дислокаций при ударных нагружениях. Количество второго компонента Al составляло 0.2. 2. 4 и 6 вес. % [6]. Анализ результатов данной работы показал связь ЭДУ с накоплением дислокаций [6]. В настоящее время работ по исследованию влияния үлу на скорость накопления различных дефектов мало.

В современных условиях создание материалов с заранее заданными прочностными свойствами

требует детального исследования тонкой микроструктуры сплавов. Известно, что вариация ЭДУ может приводить к формированию сплавов с различными типами дислокационных субструктур и соответственно к созданию их прочностных характеристик. Сплавы системы Cu–Al являются модельными для осуществления этих задач. С изменением величины ЭДУ от 10 до 60 мДж/м² наблюдается широкий спектр типов дислокационных субструктур [2, 7–9].

Целью настоящей работы являлось проведение изучение качественных и количественных параметров. Обнаружение связь между параметрами и их изменение с величиной ЭДУ в сплавах системы Си–Аl при разных степенях деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение дефектной субструктуры проводилось на сплавах системы медь-алюминий. Содержание второго элемента Al изменялось от 0.5 до 14 ат. %. Изучение дефектной структуры проводилось для средних размеров зерен 20 и 240 мкм. К образцам с размером $100 \times 12 \times 2 \text{ мм}^3$ применялся тип деформации растяжения на машине Instron со скоростью 2 · 10⁻² с⁻¹. Исследования образцов проводилось при температуре 293 К. Для изучения дислокационной субструктура применялся метод просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ). Деформация образцов: $\varepsilon_{\text{ист}} = 0.02 - 0.90$. Снимки в колонне микроскопа увеличивали до Х30000. По микрофотографиям, которые были получены с помошью электронного микроскопа, проводились измерения следующих параметров дислокационной субструктуры (ДСС): плотность дислокаций и ее составляющие, плотность микродвойников и кривизна-кручение кристаллической решетки. Методы, которые использовались для определения параметров ДСС, описаны в [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как было отмечено ранее, величина второго элемента Al в сплавах Cu–Al оказывает существенное влияние на величину энергии дефекта упаковки и формирование типов ДСС. В сплавах Cu + 0.5; 3; 5 ат. % Al, где $\gamma_{\rm Дy}$ составляет ~4 ·10⁴ Дж/м², при умеренных степенях деформации ($\varepsilon_{\rm ист} = 0.05 - 0.10$) наблюдается следующая последовательность эволюции ДСС: хаотическое распределение дислокаций, клубковая, ячеистая субструктура и фрагментированная. Увеличение содержания второго элемента Al до 14 ат. %, при тех же степенях деформации, может приводить к формированию следующей цепочки ДСС: хаотическое распределение дислокаций, дислокацион-



Рис. 1. Микроснимки экстинкционных деформационных контуров (К) в исследованных сплавах при повышенных степенях деформации ($\varepsilon_{ист} = 0.30-0.90$).

ные скопления, длинные прямолинейные дислокации, которые располагаются в основном вдоль плотноупакованных направлений, дислокационные сгущения, которые состоят из нескольких дислокаций и сетчатой, дислокации которых пересекаются в двух направлениях. Рост степени деформации сопровождается появлением разориентированных субструктур. При повышенных степенях деформации ($\varepsilon_{\rm ист} = 0.20-0.90$) и с ростом второго компонента алюминия до 14 ат. % образуются ДСС с разориентировками более 0.5°: ячеистая ДСС, микрополосовая ДСС, ячеистосетчатая ДСС, микрополосовая. При деформациях $\varepsilon_{\rm ист} = 0.10$ формируется одна система микродвойников, а при $\varepsilon_{\rm ист} = 0.30-90$ наблюдается образование нескольких систем микродвойников.

Рост плотности дефектов, таких как плотность дислокаций, микрополос и микродвойников влечет за собой образование разориентировок, которые характеризуются появлением на микроснимках экстинкционных деформационных контуров, возникающих в исследованных сплавах при повышенных степенях деформации (рис. 1). Появление контуров свидетельствует о возникновении кривизны-кручения кристаллической решетки в материале [11, 12].

По микрофотографиям были измерены величины $\langle \rho \rangle$, ρ_S и ρ_G в зависимости от величины $\gamma_{\text{ДУ}}$ [13, 14]. Полученные экспериментальные данные для размеров зерен 20 и 240 мкм, деформированных до $\varepsilon_{\text{ист}} = 0.30$ показаны на рис. 2. Видно, что величина плотности дислокаций и ее компонент убывают ростом ЭДУ. Плотность статистически



Рис. 2. Взаимосвязь средней скалярной плотности дислокаций (ρ), плотности статистически запасенных ρ_S и геометрически необходимых ρ_G дислокаций от энергии дефекта упаковки $\gamma_{ДУ}$ при разных размерах зерен (d) = 20 (a), 240 мкм (δ). Степень деформации $\varepsilon_{ucr} = 0.30$.



Puc. 3. Изменение плотности микродвойников $ρ_{\rm дB}$ с энергией дефекта упаковки $γ_{\rm ДУ}$ при степенях деформации $ε_{\rm ист}$: 0.10 (1), 0.20 (2), 0.30 (3), 0.40 (4), 0.50 (5). Размер зерен $\langle d \rangle = 20$ (a), 240 мкм (δ).

запасенных дислокаций выше в сплавах с низкой ЭДУ. Анализ данного рисунка позволяет указать влияния размера зерен на величину ρ_S и ρ_G при малых значениях ЭДУ, а именно: величина ρ_S и ρ_G выше в сплавах с размером зерна 20 мкм. При больших значениях ЭДУ и рассмотренных размерах зерен значения ρ_S и ρ_G отличаются незначительно.

Взаимосвязь плотности микродвойников с изменением ЭДУ для исследованных размеров зерен показана на рис. 3. Анализируя зависимости на рис. 3 можно отметить следующее: при увеличении энергии дефекта упаковки плотность микродвойников линейно уменьшается при всех исследованных степенях деформации. Плотность микродвойников уменьшается в сплавах с меньшим размером зерна при всех исследованных степенях деформации.

Как было отмечено выше, что формирование в материале экстинкционных деформационных контуров показывают наличие кривизны-кручения кристаллической решетки χ . На рис. 4 приведен пример изменения величины χ от величины энергии дефекта упаковки. С низкой ЭДУ величина кривизны-кручения кристаллической решетки χ растет с деформацией для двух исследованных раз-



Puc. 4. Зависимости изгиба-кручения кристаллической решетки χ от энергии дефекта упаковки $\gamma_{ДУ}$ при деформациях $\varepsilon_{WCT} = 0.10$ (*1*), 0.30 (*2*), 0.50 (*3*). Размер зерен $\langle d \rangle = 20$ (*a*), 240 мкм (*б*).

меров зерен. Анализ зависимостей показывает, что максимальное значение χ наблюдается в сплавах с низкой ЭДУ. В сплавах с размером зерна 20 мкм и высокими и низкими значениями ЭДУ величина χ отличается до 2 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция дислокационной субструктуры в сплавах Cu-Al с изменением величины энергии дефекта упаковки. Установлено влияние энергии дефекта упаковки на параметры дефектной субструктуры. Снижение энергии дефекта упаковки в сплавах приводит к формированию новых типов ДСС, а также к увеличению средней скалярной плотности дислокаций и ее составляющих ρ_S и ρ_G. Плотность микродвойников уменьшается с ростом энергии дефекта упаковки. При повышенных степенях деформации в материале возникают экстинкционные деформационные контуры, которые доказывают существование разориентировок в материале и указывают на наличие кривизны-кручения кристаллической решетки. Величина χ уменьшается с ростом $\gamma_{\pi\nu}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Конева Н.А., Козлов Э.В. В кн.: Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. С. 123.
- Конева Н.А., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физ. 1996. Т. 33. № 2. С. 89.
- 3. Sevillano J.G. // Mater. Sci. Technol. 1994. V. 6. P. 21.
- Dini G., Ueji R., Najafizadeh A., Minir S.M. // Mater. Sci. Engin. A. 2010. V. 527. P. 2759.

- Zhao Y.H., Liao X.Z., Horita Z. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2008. V. 493. P. 123.
- Steffens Th., Schwink Ch., Korner A., Karnthaler H.P. // Phil. Mag. A. 1987. V. 56. No. 2. P. 161.
- Crampin S., Vedensky D.D., Monnier R. // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. No. 6. P. 1447.
- Дударев Е.Ф. Корниенко А.Л., Бакач Г.П. // Изв. вузов. Физ. 1991. № 3. С. 35.
- 9. Коновалова Е.В. Влияние фундаментальных характеристик поликристаллов однофазных ГЦК сплавов на параметры зернограничного ансамбля. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Томский гос. ун-т, 2001. 314 с.
- Конева Н.А. Черкасова Т.В., Тришкина Л.И. и др. Дислокационная структура и дислокационные субструктуры. Электронно-микроскопические методы измерения их параметров. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. 136 с.
- 11. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 830; Koneva N.A., Trishkina L.I., Cherkasova T.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. Р. 756.
- Конева Н.А., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Козлов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 419; Koneva N.A., Trishkina L.I., Cherkasova T.V., Kozlov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 391.
- Koneva N.A., Trishkina L.I., Cherkasova T.V. // Lett. Mater. 2017. V. 7. No. 3. P. 282.
- Козлов Е.В., Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Конева Н.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 5. С. 830; Kozlov E.V., Trishkina L.I., Cherkasova T.V., Koneva N.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 5. P. 670.

1228

КОНЕВА и др.

Accumulation of defects in the polycrystalline copper—aluminum solid solutions and a role of the stacking fault energy

N. A. Koneva^a, L. I. Trishkina^a, T. V. Cherkasova^{a, b, *}, N. A. Popova^a, N. V. Cherkasov^a

^a Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634002 Russia ^bNational Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia *e-mail: cherkasova tv@mail.ru

Evolution of the dislocation structure during active plastic deformation was carried out in copper-aluminum alloys with Al content of 0-14 at % using transmission electron microscopy. Analysis of the types of the dislocation substructure as a function of the alloying element content was conducted. The parameters of the defect substructure were measured and the effect of stacking fault energy on accumulation of defects in the alloys was observed and evaluated.

УДК 538.911:669.26:539.26

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni₃Fe ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2021 г. Ю. В. Соловьева^{1, *}, С. В. Старенченко¹, В. А. Старенченко¹, В. П. Пилюгин², Т. П. Толмачев², А. И. Анчаров^{3, 4}, О. А. Куц¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,

Екатеринбург, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: j sol@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения исследованы монокристаллы сплава Ni_3 Fe упорядоченные по типу $L1_2$ Изучена структура материала, полученная при комнатной температуре в результате интенсивной деформации монокристаллов в наковальнях Бриджмена. После сжатия образцов и последующего скручивания на разные углы обнаружено изменение состояние атомного упорядочения, вплоть до полного исчезновения сверхструктуры $L1_2$, а также нарушение монокристалличности образца и возникновение ультрамелкозернистой структуры.

DOI: 10.31857/S0367676521090295

ВВЕДЕНИЕ

Металлические сплавы являются основой конструкционных материалов. Их эксплуатационные характеристики зависят от свойств компонентов, входящих в их состав, кристаллической структуры сплава, состояния дальнего атомного порядка, а также от термомеханической обработки. В связи с этим вопрос одновременного повышения прочности и пластичности сплавов является весьма актуальным и привлекает внимание многих исследователей к решению этой проблемы [1-5]. Одним из методов ее решения оказывается применение методов интенсивной пластической деформации [6-8] и получение ультрамелкозернистого структурного состояния материала [9]. Выявление особенностей формирования определенных структур в разных материалах при этих условиях дает возможность установить основные закономерности, реализующиеся при интенсивной пластической деформации. В связи с решением таких задач особый интерес привлекают атомно упорядоченные сплавы. Значительное количество работ посвящено изучению поведения интерметаллидов (упорядоченных сплавов, сохраняющих состояние дальнего атомного порядка до температуры плавления) под воздействием пластических деформаций [10–15]. В то же время большой научный интерес представляют упорядочивающиеся сплавы, температура перехода порядок-беспорядок у которых ниже температуры плавления. Ранее для них детально исследовались закономерности установления дальнего атомного порядка, а также влияние на него температуры и деформации [16–20].

В настоящей работе была поставлена задача получения ультрамелкозернистых структур в монокристалле упорядочивающегося сплава Ni₃Fe под воздействием интенсивной пластической деформации: кручением под высоким давлением в наковальнях Бриджмена. Методами рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения были изучены структуры, возникающие при таком воздействии на монокристалл Ni₃Fe. Исследование механических свойств проводилось методом измерения микротвердости деформированных кристаллов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав Ni₃Fe был выплавлен в печи сопротивления в атмосфере чистого аргона из Ni марки H-1 и Fe марки Ф-1. Из приготовленного сплава выращивались монокристаллы в печи ОКБ-8093 по методу Бриджмена. Из полученного монокристаллического слитка электроискровым методом вырезались образцы размерами 2.5 × 2.5 × 5.0 мм³. Ориентацию граней образцов определяли методом Лауэ и методами рентгеновской дифрактометрии. Образцы затем гомогенизировались при температуре 950°С в течение 50 ч с последующим охлаждением с печью. Для получения упорядоченного состояния сплав Ni₃Fe был подвергнут специальной термической обработке, включающей в себя многочасовой ступенчатый отжиг от 535 до 300°С со скоростью снижения температуры равной 5°С в сутки.

Качество полученных образцов проверялось рентгеноструктурными методами на дифрактометре ДРОН-3. Параметр дальнего порядка кристаллов равен $\eta = 1.00$.

На твердосплавных (BK-6, твердость HRC = 92) врашаемых наковальнях Брилжмена при температуре 293 К деформировали монокристаллические образцы Ni₃Fe в форме квадратных пластин 2.5 × 2.5 × 0.3 мм³. Деформация монокристаллов Ni₃Fe проводилась при комнатной температуре методом кручения (угол поворота 0°, 15°, 90°, 180°, 360°, 1080° (3 оборота), 1800° (5 оборотов)) под высоким квазигидростатическим давлением 8 ГПа в камере Бриджмена. Затем проводились структурно-фазовые исследования указанных серий образцов монокристаллов с применением синхротронного излучения (СИ) с энергией квантов 33.7 кэВ (длина волны 0.3685 Å) 4-го канала накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (г. Новосибирск). Использование двухкоординатного детектора позволяет регистрировать двумерную дифракционную картину.

Для определения механических характеристик деформированных образцов были выполнены измерения микротвердости кристаллов Ni_3Fe на микротвердомере ПМТ-3 методом Виккерса: вдавливанием четырехгранного алмазного наконечника с углом раскрытия 136°, с усилием 1.47 H и временем нагружения 10 с. Измерения проводили от центра к периферии образца через 0.2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В синхротронном излучении были получены двумерные дифракционные картины монокристаллов сплава Ni₃Fe от исходного (недеформированного) состояния (рис. 1*a*) до глубоко деформированных состояний после сжатия и последующего кручения образцов в наковальнях Бриджмена (рис. $1\delta-13$).

В исходном состоянии сплав Ni₃Fe является атомно упорядоченным совершенным монокристаллом, ориентированным влоль оси сжатия [011] (см. рис. 1а). Проведенная механическая обработка методом интенсивной пластической деформации оказывает существенное влияние на структурное состояние исследованного материала. Наблюдается сложное воздействие на различные характеристики монокристаллов Ni₃Fe. Прежде всего, обнаруживается нарушение монокристалличности образца. На рис. 16, хорошо видно, что дифракционная картина, полученная от образца, подвергнутого сжатию межлу твердыми пуансонами до величины давления равного 8 ГПа. становится дуговой. Это означает, что нарушается монокристаллическая структура материала, он фрагментируется. Появляются области с малоугловыми разориентациями, наряду с крупными кристаллическими фрагментами. Наличие на дифрактограмме слабых сверхструктурных рефлексов свидетельствует о частичном сохранении дальнего атомного порядка. Характерной особенностью, упорядочивающегося сплава Ni₃Fe, отличающего его от интерметаллида Ni₃Al [21] является наличие аморфизированной составляющей структуры, которая проявляет себя в виде аморфного гало на дифракционной картине. Интенсивность аморфного гало усиливается по мере увеличения степени деформации (рис. 1б-1з).

Увеличение степени деформации кручением наковален приводит к более выраженному изменению структурного состояния образца. Поворот наковален на 15° усиливает фрагментацию сплава Ni₃Fe: появляются большеугловые границы, о чем свидетельствует вид дифракционной картины (рис. 1в), которая становится кольцевой. В этом случае, наряду с крупнокристаллической составляющей (проявляет себя в виде сгущений на дифракционных кольцах), во всем исследованном объеме образца формируется микрокристаллическая структура. Вид дифракционной картины является типичным для поликристаллического образца. Наряду с нарушением монокристалличности исследуемого материала и появлением аморфной составляющей в деформируемом сплаве, происходят процессы разрушения атомного порядка. В расположении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки наблюдается полное исчезновение дальнего порядка. Сверхструктурные рефлексы, свидетельствую-



Рис. 1. Двумерные рентгенодифракционные картины от деформированных на разные степени деформации упорядоченных монокристаллов Ni₃Fe. Исходное (недеформированное) состояние (*a*). Сжатие до квазигидростатического давления 8 ГПа и скручивание на угол φ : 0° (δ); 15° (θ); 90° (ϵ); 180° (d); 360° (e); 1080° (3 оборота) (∞); 1800° (5 оборотов) (3).

щие об атомном упорядочении, на дифрактограмме отсутствуют.

Следует отметить, что при увеличении угла поворота происходит развитие деформационных процессов. При развороте на 90° фрагментированные области разориентированы равновероятно по всем направлениям (рис. 1*е*). Однако после вращения на угол 180° начинается текстурирование материала (рис. 1*д*). Дальнейшее закручивание на 1 оборот и 3 оборота приводит к усилению текстуры (рис. 1*е* и 1*ж*) и деформационной рекристаллизации сплава Ni₃Fe.

При фрагментации сплава Ni₃Fe происходит изменение ширины наблюдаемых дифракционных рефлексов, что свидетельствует об изменении размеров областей когерентного рассеяния, с одной стороны, и возникновении микронапряжений в деформируемом материале. Методами анализа ширины рентгеновских рефлексов, можно выделить вклады размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений кристаллической решетки [22]. Структурные характеристики сплава, такие как средние размеры кристаллитов, средние размеры антифазных доменов (АФД), микроискажения, сформировавшиеся в процессе интенсивной деформации, и их зависимость от степени деформации представлены в табл. 1.

Для выяснения механических свойств монокристаллов сплава Ni₃Fe проведены измерения микротвердости на образцах, предварительно обработанных кручением под высоким давлением в наковальнях Бриджмена на возрастающие степени деформации при комнатной температуре. Анализ измерений показал, что механические свойства и получение состояний с повышенными механическими характеристиками существенно зависят от

Структурная	Угол поворота							
характеристика сплава	Исх.	0°	15°	90°	180°	360°	1080°	1800°
$\Delta d/d$	0.0008	0.0007	0.0018	0.0021	0.0032	0.0035	0.0025	0.0027
$\langle d \rangle$, HM	54	27	33	31	59	44	33	36
$\langle D \rangle$, нм	10	2						

Таблица 1. Зависимость микроискажений $\Delta d/d$, средних размеров кристаллитов $\langle d \rangle$ и средних размеров антифазных доменов $\langle D \rangle$ при квазигидростатическом давлении 8.0 ГПа и различных углах поворота наковален Бриджмена

субструктурных превращений, протекающих в процессе деформации монокристаллов.

Величина микротвердости образцов в зависимости от числа оборотов наковален Бриджмена изменяется немонотонно (рис. 2). Наблюдается как ее увеличение, так и снижение в зависимости от структурной эволюции. Замечено, что резкое максимальное упрочнение сплава Ni₃Fe происходит на первых стадиях деформации, когда в монокристаллическом материале появляются в локальных областях разориентированные фрагменты. Подобная зависимость поведения микротвердости образцов от числа оборотов характерна и для монокристаллов сплава Ni₃Ge, сохраняющего состояние дальнего атомного порядка до температуры плавления. Однако высокая энергия упорядочения этого интерметаллида по сравнению с Ni₃Fe



Рис. 2. Зависимость величины микротвердости от деформации кручения под высоким давлением образцов Ni₃Ge и Ni₃Fe.

накладывает свои особенности проявления влияния степени деформации на состояние материала (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, необходимо отметить, что в ходе интенсивной пластической деформации монокристаллов Ni₃Fe методом кручения под высоким давлением, происходят структурные изменения на разных масштабных уровнях. Прежде всего это - нарушение монокристалличности исследуемого материала, появление аморфной составляющей, понижение упорядоченности вплоть до полного исчезновения дальнего атомного порядка, а также текстурирование материала и деформационная рекристаллизация сплава при увеличении степени деформации. Подобные процессы при интенсивной пластической деформации происходят и в сплаве Ni₃Al, обладающего более высокой энергией антифазной границы [21]. Проведенные нами исследования показывают более высокую устойчивость к деформационному воздействию сплавов с высокой энергией упорядочения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на проведение научных исследований по проекту № FEMN-2020-0004. Эксперименты по деформации монокристаллов в камере Бриджмена выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "Давление", № АААА-А18-118020190104-3). Рентгеновские синхротронные измерения выполнены на экспериментальной станции "Дифрактометрия в "жестком" рентгеновском диапазоне ЦКП "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения", ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWUS-202102024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- *Zhao Y., Bingert J.F., Liao X. et al.* // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2949.
- Jong Woo Won, Seong-Woo Choi, Jae-Keun Hong et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2020. V. 798. Art. No. 140328.

- 3. Zheng Z.J., Lin J.W., Gao Y. // Mater. Sci. Engin. A. 2016, V. 680, P. 426.
- 4. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А. и др. // Вестн. Оренбург. гос. ун-та. 2012. № 9(145). C. 123.
- 5. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Фот А.П. // Металловед. и терм. обр. металлов. 2010. № 8(662). C. 49.
- 6. Raab G.I. // Mater. Sci. Engin. A. 2005. V. 410-411. P. 230.
- 7. Варюхин В.Н., Спусканюк В.З., Матросов Н.И. и др. // Физ. и техн. выс. давления. 2001. Т. 11. № 1. С. 31.
- 8. Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N. et al // Acta Materialia. 1999. V. 47. No. 2. P. 579.
- 9. Glezer A.M., Kozlov E.V., Koneva N.A. et al. Plastic deformation of nanostructured materials. London, N.Y.: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017. 321 p.
- 10. Valiev R.Z., Song C., Mcfadden S.X. et al. // Phil. Mag. A. 2001. V. 81. No. 1. P. 25.
- 11. Тюменцев А.Н., Третьяк М.В., Пинжин Ю.П. и др. // ΦMM. 2000. T. 90. № 5. C. 44.
- 12. Korznikov A.V., Korznikova G.F., Idrisova S.R. et al. // Acta Materialia. 1999. V. 47. No. 11. C. 3301.
- 13. Соловьева Ю.В., Пилюгин В.П., Старенченко С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 340;

Solov'eva Yu.V., Pilyugin V.P., Starenchenko S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 311.

- 14. Соловьев А.Н., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. C. 856; Solov'ev A.N., Starenchenko S.V., Solov'eva Yu.V., Starenchenko V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018, V. 82, No. 7, P. 765.
- 15. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Старенченко В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1825; Solov'eva Yu.V., Starenchenko S.V., Starenchenko V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1582.
- 16. Starenchenko S.V., Kushnarenko V.M., Kozlov E.V. // ФММ. 1990. No. 10. С. 142.
- 17. Starenchenko S.V., Kozlov Ε.V. // ΦΜΜ. 1996. T. 82. No. 5. C. 137.
- 18. Козлов Э.В., Старенченко С.В. // ФММ. 1979. Т. 48. № 6. C. 1220.
- 19. Старенченко С.В., Замятина И.П., Старенченко В.А. // Изв. вузов. Физ. 2002. № 8. С. 12.
- 20. Соловьева Ю.В., Старенченко С.В., Старенченко В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 218; Solov'eva Yu.V., Starenchenko S.V., Starenchenko V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 2. P. 202.
- 21. Куц О.А., Старенченко С.В., Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Пилюгин В.П., Анчаров А.И. // Автометрия. 2019. Т. 55. № 2. С. 36.
- 22. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Met. 1953. V. 1. P. 22.

Structure and mechanical properties of Ni₃Fe single crystals after severe plastic deformation

Yu. V. Solov'eva^{*a*, *}, S. V. Starenchenko^{*a*}, V. A. Starenchenko^{*a*}, V. P. Pilyugin^{*b*}, T. P. Tolmachev^b, A. I. Ancharov^{c,d}, O. A. Kuts^a

^aTomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634002 Russia

^bMikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990 Russia

^cInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128 Russia

^dBudker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia *e-mail: j sol@mail.ru

We present the X-ray diffraction study of the atomic ordered Ni₃Fe single crystals with the L_{1_2} structure using synchrotron radiation. The structure of the material obtained at room temperature as a result of severe plastic deformation of single crystals in Bridgman anvils has been studied. After sample compression and subsequent rotation at different angles the state of atomic order changes up to the complete disappearance of the L_{12} structure. The violation of the single crystallinity occurs and the ultrafine-grained structure appears.

УДК 539.213.2:537.62:536.425

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ Fe-Cu-Nb-Si-B

© 2021 г. Н. В. Ильин^{1,} *, В. С. Комогорцев², Г. С. Крайнова¹, В. А. Иванов¹, И. А. Ткаченко³, В. В. Ткачев¹, В. С. Плотников¹, Р. С. Исхаков²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Дальневосточный федеральный университет", Владивосток, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук—

обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения

Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Красноярск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия *E-mail: ilin_nva@dvfu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы быстрозакаленные сплавы типа "Finemet" различного состава. На основе анализа низко- и высокотемпературной зависимостей намагниченности рассчитаны температура Кюри, постоянная Блоха, критический параметр и спонтанная намагниченность при 0 К. Установлена линейная корреляция постоянной спин-волновой жесткости и температуры Кюри.

DOI: 10.31857/S0367676521090143

введение

Большой интерес представляют сплавы на основе Fe–Si–B с небольшими добавками Cu и Nb, полученные методом быстрой закалки из жидкого состояния, и получившие название файнмет (Finemet). Такие сплавы, обладая аморфно-нанокристаллической структурой, по ряду служебных свойств могут превосходить как аморфные, так и нанокристаллические материалы [1, 2].

Широкое использование нанокристаллических и аморфных сплавов на основе Fe типа Finemet связано в первую очередь с их магнитными свойствами [1]. Знание магнитных характеристик таких материалов и их поведения при внешних воздействиях (приложении внешнего магнитного поля, повышении температуры) является актуальным при создании изделий магнитоэлектроники.

Температурная зависимость намагниченности является одной из фундаментальных характеристик ферромагнетика и определяет такие важные параметры их, как спонтанная намагниченность при 0 К $M_S(0)$, температура Кюри T_C , константа Блоха *B*.

Поведение намагниченности $M_S(T)$ в области низких температур рассматривается в терминах

спиновых волн и может быть описано с помощью закона Блоха [3–5]:

$$\frac{M_{S}(T)}{M_{S}(0)} = 1 - BT^{3/2} - CT^{5/2} - O(T^{7/2}).$$
(1)

При приближении к точке Кюри в соответствии с теорией критических

$$M_S(T) \sim (T_C - T)^{\beta}. \tag{2}$$

В данной работе в широком диапазоне температур было изучено поведение спонтанной намагниченности $M_S(T)$ быстрозакаленных сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B девяти различных композиций (табл. 1), полученных методом спиннингования, которые можно рассматривать в качестве прекурсоров для нанокристаллических магнитомягких сплавов [1].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование намагниченности было проведено в интервале температур от 4 до 975 К (до температур, превышающих температуру Кюри данных быстрозакаленных сплавов [6, 7]) с использованием SQUID магнитометра MPMS 7XL Quantum De-

Состав	B, $10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$	$\frac{C}{10^{-8} \text{ K}^{-5/2}}$	<i>T_C</i> , K	β	<i>M_S</i> (0), Γc	D , мэ $\mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^2$	$A, 10^{-7}$ эрг · см ⁻¹
Fe ₇₀ Cu ₁ Nb ₃ Si ₁₃ B ₁₃	1.55	2.64	657	0.380	725	187	5.59
Fe _{71.5} Cu ₁ Nb ₅ Si _{16.5} B ₆	2.65	8.68	562	0.389	1006	92	3.79
Fe ₇₃ Cu _{1.5} Nb ₃ Si _{16.5} B ₆	1.63	3.41	612	0.378	943	152	5.90
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	1.66	—	617	_	950	150	5.85
$Fe_{74}Cu_1Nb_3Si_{16}B_6$	1.33	2.87	628	0.364	1092	158	7.10
Fe _{74.3} Cu _{0.2} Nb ₃ Si _{16.5} B ₆	1.64	3.09	615	0.375	1034	143	6.07
$Fe_{77}Cu_1Nb_3Si_{13}B_6$	1.35	4.58	627	0.405	1087	168	7.51
Fe _{77.5} Cu _{0.5} Nb ₃ Si _{8.5} B _{10.5}	1.73	4.13	584	0.423	1159	128	6.09
Fe ₇₇ Cu ₁ Si ₁₆ Nb ₆	0.99	2.31	733	0.456	1034	200	8.50
3D Heisenberg [10]				0.365			

Таблица 1. Магнитные параметры сплавов Fe-Cu-Nb-Si-B

sign и вибрационного магнетометра. Структура торцов была изучена с применением растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra 55+.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость спонтанной намагниченности сплавов Fe-Cu-Nb-Si-В в диапазоне температур от 4 до 975 К представлена на рис. 1. Данная зависимость позволяет экспериментально определить температуру Кюри аморфного состояния исследованных сплавов, *T*^{ам} ~ 600 К. Появление спонтанной намагни-ченности при дальнейшем повышении температуры, например для образцов Fe₇₃Cu_{1.5}Nb₃Si_{16.5}B₆, Fe₇₄Cu₁Nb₃Si₁₆B₆ (рис. 1) связано с началом многоступенчатого перехода в нанокристаллическое состояние [7]. Для $Fe_{77}Cu_1Si_{16}B_6 T_C^{am}$ экспериментально не установлена, так как переход данного сплава в равновесное состояние происходит начиная с температур ниже критической температуры фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик.

Для аморфных сплавов выражение (1) может быть использовано до температур порядка ~0.5 T_C [8, 9]. Вследствие этого в диапазоне температур от 4 до 250–300 К по зависимости $M_S(T)/M_S(0) = f(T)$ (рис. 2*a*, 2*b*, 2*d*, 2*w*) в соответствии с (1) рассчитаны константы Блоха *B* (табл. 1).

При приближении к T_C зависимости $M_S(T)/M_S(0) = f(T)$ для исследованных спиннингованных лент на основе Fe (рис. 26, 2г, 2е, 23) позволяют определить в соответствии с уравнением (2) критические параметры β сплавов (табл. 1). Рассчитанные значения критического параметра близки к теоретическим ($\beta = 0.365$) [10], что дает возможность с магнитной точки зрения рассматривать быстрозакаленные сплавы Fe–Cu–Nb– Si–B в виде гомогенного трехмерного гейзенберговского ферромагнетика. Величину константы Блоха можно выразить через спин-волновую жесткость *D* ферромагнитных сплавов [3]:

$$B = \frac{g\mu_B}{M_S(0)} \left(\frac{k}{4\pi D}\right)^{3/2} \zeta(3/2),$$
(3)

где g = 2.1 – множитель Ланде для сплавов на основе железа, $M_S(0)$ – намагниченность насыщения при 0 К, $\zeta(3/2) = 2.612$ – дзета функция Римана.

Используя экспериментальные данные, полученные в работе [11] по исследованию быстрозакаленных сплавов Fe—Cu—Nb—Si—B методом ферромагнитного резонанса, были рассчитаны значения намагниченности насыщения при комнатной температуре, и в данной работе отнормированы до значения спонтанной намагниченности $M_S(0)$ (табл. 1).



Рис. 1. Температурная зависимость приведенной намагниченности сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021



Рис. 2. Аппроксимация экспериментальных данных законом Блоха (1) (*a*, *b*, *d*, *w*) и уравнением критических явлений (2) (*b*, *c*, *e*, *s*).



Рис. 3. Спин-волновая жесткость D в зависимости от температуры Кюри T_C сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B.

Спин-волновая жесткость *D* непосредственно связана с константой обменной жесткости *A* [3, 5] выражением:

$$A = \frac{DM_S(0)}{2g\mu_B}.$$
 (4)

Полученные значения параметров T_C , D и A для сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B различного состава представлены в табл. 1.

На рис. З показана корреляция спин-волновой жесткости и температуры Кюри для рассмотренных в работе быстрозакаленных сплавов на основе железа. Данная зависимость $D = f(T_c)$ аппроксимирована нами линейным уравнением:

$$D\left[\mathsf{M} \ni \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{2}\right] = 0.9T_{C}\left[K\right] - 406.$$
(5)

Следует обратить внимание на значения D и T_C для образца Fe₇₇Cu₁Si₁₆B₆, выпадающие из общего тренда, который демонстрирует наличие в аморфной матрице кристаллической фазы уже в исходном, не отожженном, состоянии (рис. 4), что позволяет считать данный сплав частично закристаллизованным.

Для классического ферромагнетика связь спинволновой жесткости и температуры Кюри в рамках теории локализованного магнетизма можно представить зависимостью [5]:

$$D \sim Ja^2 = \operatorname{Const} T_C,$$
 (6)

где J — обменный интеграл, a — постоянная решетки. Таким образом, константа спин-волновой жесткости должна обращаться в нуль при нулевой температуре Кюри. В представленном исследования аморфных ферримагнитных сплавов Fe—Cu—Nb—Si—B константа D демонстрирует необычную линейную корреляцию с температурой Кюри и предсказывающую нулевое значение D при ненулевом значении температуры Кюри $T_C = 451$ K.



Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения торцов сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B. Красным выделены области с характерным разрушением, соответствующим кристаллической структуре.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021

выводы

В результате исследования поведения намагниченности быстрозакаленных сплавов Fe—Cu—Nb— Si—В при изменении температуры установлена линейная зависимость спин-волновой жесткости от температуры Кюри, что позволяет предсказать значение константы обменной жесткости — параметра, необходимого для микромагнитного моделирования и микромагнитных расчетов.

Полученная линейная корреляция D и T_C , и выражение (5) предполагают нулевое значение спин-волновой жесткости при ненулевом конечном значении температуры Кюри. Такая зависимость $D = f(T_C)$ указывает на сложный характер ферромагнитного упорядочения в амфорных сплавах.

Полученное значение критического параметра β для большинства изученных быстрозакаленных сплавов Fe–Cu–Nb–Si–B близко к теоретически рассчитанному значению для трехмерного гомогенного гейзенберговского ферромагнетика, что указывает на возможность использования данной модели для исследованных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90182). Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0657-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Herzer G. // Acta Mater. 2013. V. 61. No. 3. P. 718.
- Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. 450 с.
- 3. *Keffer F.* Spin waves. V. 4/18/2. Berlin, Heidelberg: Springer, 1966. P. 1.
- 4. *Stöhr J., Siegmann H.C.* Magnetism. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. 821 p.
- 5. *Kittel C.* Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 2004. 704 p.
- Ильин Н.В., Ткачев В.В., Федорец А.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 951; Ilin N. V., Tkachev V.V., Fedorets A.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 860.
- Ильин Н.В., Цесарская А.К., Ткачев В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 415; Ilin N. V., Tcesarskiya A.K., Tkachev V.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. P. 387.
- Hüller K. // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 61. No. 3. P. 347.
- Luborsky F.E., Frischmann P.G., Johnson L.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1980. V. 15–18. P. 1351.
- Kaul S.N., Mohan C.V. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. No. 9. Art. No. 6157.
- Komogortsev S.V., Krainova G.S., Il'in N.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2020. V. 11. No. 1. P. 177.

Study of the temperature dependence of the magnetization of rapidly quenched Fe–Cu–Nb–Si–B alloys

N. V. Ilin^{*a*, *}, S. V. Komogortsev^{*b*}, G. S. Kraynova^{*a*}, V. A. Ivanov^{*a*}, I. A. Tkachenko^{*c*}, V. V. Tkachev^{*a*}, V. S. Plotnikov^{*a*}, R. S. Iskhakov^{*b*}

^aFar Eastern Federal University, Vladivostok, 690091 Russia

^bKirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^cInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia *e-mail: ilin nva@dvfu.ru

The research of rapidly quenched Finemet-type alloys of various compositions was carried out. The Curie temperature, Bloch constant, critical exponent, spontaneous magnetization at 0 K $M_S(0)$ were calculated using low- and high-temperature dependence of magnetization. A linear correlation between the spin-wave stiffness constant and the Curie temperature was established.

УДК 539.19:519.7

Посвящается памяти Р.А. Андриевского (1933—2016)

О ФАКТОРАХ СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ЯДРО–ОБОЛОЧКА

© 2021 г. В. М. Самсонов^{1, *}, Н. Ю. Сдобняков¹, А. Ю. Колосов¹, И. В. Талызин¹, А. Ю. Картошкин¹, С. А. Васильев¹, В. С. Мясниченко¹, Д. Н. Соколов¹, К. Г. Савина¹, А. Д. Веселов¹, С. С. Богданов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный университет", Тверь, Россия *E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

В соответствии с ранее выдвинутой гипотезой о взаимосвязи между спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц А–В и стабильностью/нестабильностью наноструктур типа "ядро-оболочка" (А@В и B@A, где первый компонент отвечает ядру, а второй – оболочке частицы), стабильной должна быть та из двух наноструктур, оболочка которой отвечает спонтанно сегрегирующему к поверхности компоненту бинарных наночастиц. Проверка данной гипотезы и выявление возможных отклонений от этой закономерности осуществлялись с использованием атомистического моделирования наноструктур Co@Au, Au@Co, Ni@Cu и Cu@Ni.

DOI: 10.31857/S0367676521090246

введение

Как отмечалось ранее в обзорах Р.А. Андриевского [1–3], а также в ряде других статей и монографий, наночастицы и наноматериалы в большинстве случаев нестабильны. Соответственно, усилия научных работников и технологов направлены на их стабилизацию или, по крайне мере, – прогнозирование стабильности/нестабильности. Несмотря на важность проблемы стабильности наноматериалов, к настоящему времени отсутствует даже классификация проявлений стабильности/нестабильности наночастиц и наносистем.

На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляется к биметаллическим наноструктурам, включая Янус-структуры и структуры ядро-оболочка, у которых центральная часть (ядро) представлено одним металлом, а оболочка — другим. В дальнейшем обозначение A@B будет отвечать биметаллическим наночастицам A-B с ядром из атомов сорта A и оболочке из атомов сорта B, а обозначение B@A ядру из атомов B и оболочке из атомов A.

Янус-структуры и структуры ядро-оболочка имеют перспективы применения в энергетике, медицине, катализе и других областях нанотехнологий. В частности, наночастицы Со(ядро)/Аu(оболочка) имеют перспективы применения в магнитно-резонансной томографии, и оболочка из атомов Au должна защищать организм от токсического действия магнитного компонента, т.е. Со. В экспериментальной работе [4] было установлено, что отжиг наноструктур Au@Co, состоящих из 30000 атомов, при 800 К в течение 1 ч приводит к разрушению структуры ядро-оболочка, тогда как наноструктуры Со@Au сохраняют свою стабильность.

В [5] нами была выдвинута и частично подтверждена гипотеза о взаимосвязи между степенью стабильности наноструктур А(ядро)@В(оболочка) и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в бинарных наночастицах А-В с первоначально равномерным распределением компонентов. В соответствии с этой гипотезой, стабильной или, по крайней мере, более стабильной будет та из двух возможных структур (А@В или В@А). оболочка которой соответствует компоненту, который спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц А-В. В частности, термодинамическое и атомистическое моделирование [5], показало, что в бинарных наночастицах Аи-Со должна наблюдаться поверхностная сегрегация Аи как низкоэнергетического по сравнению с Со компонента, характеризую-



Рис. 1. Экваториальные сечения наноструктур Co_{15000} @Au₁₅₀₀₀ (*a*) и Au₁₅₀₀₀ @Co₁₅₀₀₀ (*b*) после релаксации при температуре *T* = 800 K в течение 1 нс. Здесь и на последующих рисунках атомы Au изображены темными шарами.

щегося более низкими значениями энергии связи и поверхностного натяжения. Соответственно в [5] был сделан вывод о том, что наноструктуры Со@Аи должны быть более стабильными, чем Au@Co, и этот вывод, согласующийся с экспериментальной работой [4], был подтвержден молекулярно-динамическими результатами для наночастиц того же размера. Вместе с тем, наши результаты [6] атомистического моделирования наноструктур Co@Au и Au@Co меньшего размера (содержащих 3000 атомов) свидетельствуют о том, что возможны альтернативные сценарии проявлений нестабильности наноструктур ядрооболочка. В [5, 6] эти сценарии не были должным образом проанализированы. Соответственно, целью данной работы была более детальная верификация сформулированной выше гипотезы, включая выявление возможных отклонений от нее и поиск альтернативных сценариев проявления нестабильности структур ядро-оболочка.

МЕТОДЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В [5] при молекулярно-динамическом моделировании наноструктур Au@Co и Co@Au, содержащих 30000 атомов в соотношении 1 : 1, т.е. наноструктур Au₁₅₀₀₀@Co₁₅₀₀₀ и Co₁₅₀₀₀@Au₁₅₀₀₀, мы использовали программу LAMMPS и метод погруженного атома с параметризацией, предложенной в работе [7]. Та же программа и потенциалы, предложенные в работе [7], были использованы для МД моделирования стабильности/нестабильности наноструктур Ni₁₅₀₀₀@Cu₁₅₀₀₀ и Cu₁₅₀₀₀@Ni₁₅₀₀₀. Кроме того, в развитие работы [6], для моделирования наноструктур Au₂₅₀₀@Co₂₅₀₀ и Co₂₅₀₀@Au₂₅₀₀, т.е. наноструктур Au@Co и Co@Au меньшего размера (состоящих из 5000 атомов) мы воспользовались другой разработанной нами компьютерной

программой и альтернативным потенциалом – потенциалом сильной связи [8]. Был также использован альтернативный метод атомистического моделирования – методом Монте-Карло, апробация которого проводилась нами для биметаллических наночастиц Со–Аи и Си–Ni в [9–11]. К сожалению, в отличие от LAMMPS наша программа по молекулярно-динамическому моделированию не позволяет наблюдать эволюцию систем, содержащих 30000 атомов

Независимо от выбора метода атомистического моделирования и моделируемой системы, во всех случаях первоначально создавалась исходная структура ядро-оболочка, где половина атомов типа А или В находились в ядре частицы, а другая половина (В или А, соответственно) – в оболочке частицы. Затем наноструктуры А@В и B@A эволюционировали в условиях постепенного повышения температуры или при постоянной заданной температуре релаксации (отжига). Такого рода релаксация использовалась при МД моделировании наночастиц, состоящих из 30000 атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 сравниваются конфигурации наноструктур Co_{15000} @Au_{15000} и Au_{15000}@Co_{15000} после МД релаксации (отжига) в течение 1 нс. Этого малого времени релаксации оказалось достаточным, чтобы выявить различие в поведении указанных биметаллических структур, в которых первоначально ядро и оболочка были представлены атомами только одного из двух указанных металлов. Действительно, как видно из рис. 1*a*, атомы Со диффундируют в оболочку из атомов Au, но отсутствуют в наружном монослое, т.е. наноструктура Co_{15000} @Au_{15000} сохраняет свою стабильность. В свою очередь, для системы Au_{15000}@Co_{15000} xapak-



Рис. 2. Конфигурации наночастиц Co_{2500} @Au₂₅₀₀ (*a*) и Au₂₅₀₀(ядро) @Co₂₅₀₀ (*б*) после МД эволюции в течение времени порядка 1 нс до достижения температур 1000 и 1500 K, соответственно.

терны гораздо большие изменения: сечение демонстрирует признаки огранения, видны некие каналы, по которым атомы Аи проникают в оболочку из атомов Со, в том числе в наружный монослой. Иными словами, рис. 16 демонстрирует признаки разрушения биметаллической структуры Au@Co. Выбранные значения числа атомов в рассматриваемых биметаллических частицах (30000) и температуры (800 К) совпадают с условиями экспериментов [4], где, в отличие от наноструктур Со₁₅₀₀₀@Аи₁₅₀₀₀, отжиг в течение часа наночастиц Au_{15000} @Co₁₅₀₀₀ при T = 800 К привел к полному разрушению структуры ядро-оболочка. Разумеется, такое время отжига недоступно для МД экспериментов, и мы могли наблюдать лишь начальную стадию деградации наночастиц Au_{15 000}@Co₁₅₀₀₀.

Рис. 2 демонстрирует результаты МД моделирования наноструктур Co@Au и Au@Co, содержащих на порядок меньшее число атомов (5000). Как видно из рис. 2а, даже при достаточно высокой температуре 1000 К оболочка из атомов Аи свою стабильность, хотя отдельные атомы Со появляются в наружном монослое. При повышении температуры оболочка из атомов Аи постепенно истончается, и лишь при температурах, превышающих макроскопическую температуру плавления Au (1360 K), структура ядро-оболочка почти полностью переходит в бинарные наночастицы Аи-Со с однородным распределением компонентов. Постепенное уменьшение толщины оболочки из атомов Au коррелирует с заметным уменьшением поверхностной сегрегации Аи, которое предсказывает как атомистическое, так и термодинамическое моделирование [5, 12, 13]. Более сложным оказалось поведение системы Au₂₅₀₀(ядро)@Co₂₅₀₀ (рис. 2б): при температурах, превышающих температуру плавления Au, т.е. металла оболочки, атомы Аи начинают смещаться по поверхности

ядра в одном направлении, что приводит к формированию некоторой Янус-структуры с неполным разделением атомов Аи и Со между противоположными половинками такой биметаллической частицы. На первый взгляд, этот эффект может показаться артефактом. Однако в экспериментальной работе [4] отмечается, что отжиг наноструктур Au15000@Co15000 приводил к разделению атомов Au и Co между противоположными сторонами частиц и, соответственно, к формированию плоской границы раздела между ними. Таким образом, хотя в [4] термин "Янус-структура" не используется, фактически речь идет о переходе наноструктуры ядро-оболочка в Янус-структуру. Таким образом, результаты, представленные на рис. 2а, согласуются с данными [4], хотя в последней указанный переход наблюдался при гораздо более низкой температуре (800 вместо 1500 К). При дальнейшем повышении температуры в рассматриваемых МД экспериментах (выше 1500 К) наночастицы Аи-Со теряли целостность, т.е. распадались на кластеры меньшего размера. В МК экспериментах оба типа наночастиц Со₂₅₀₀@Au₂₅₀₀ (рис. 3*a*) и Au₂₅₀₀(ядро)@Со₂₅₀₀ (рис. 3*б*) сохраняли структуру ядро-оболочка вплоть до T = 1800 K. Более адекватными нам представляются МД результаты, демонстрирующие более высокую стабильность наноструктур Со@Аи по сравнению со структурами Au@Co.

Наноструктуры Cu@Ni и Ni@Cu так же, как и структуры Co@Au и Au@Co, отвечают случаю, когда компоненты бинарных металлических наночастиц заметно различаются по энергиям связи [14] и, соответственно, по поверхностным натяжениям как в жидком, так и в твердом состояниях [15]. Термодинамическая теория [5, 12, 13] предсказывает для таких наночастиц выраженную поверхностную сегрегацию компонента, характери-



Рис. 3. Конфигурации наночастиц Co₂₅₀₀@Au₂₅₀₀ (*a*) и Au₂₅₀₀(ядро)@Co₂₅₀₀ (*b*), полученные при моделировании по методу МК (T = 1800 K).



Рис. 4. Результаты МД эволюции биметаллических наноструктур Ni@Cu и Cu@Ni, состоящих из N = 30000 атомов (экваториальные сечения): Ni@Cu при T = 1280 K и времени релаксации – 10 нс (*a*), Cu@Ni при той же температуре и времени релаксации – 200 нс (*b*), Cu@Ni, при T = 1290 K и времени релаксации – 7.9 нс (*b*). Атомы Cu изображены белыми, а атомы Ni – черными шарами.

зующегося меньшим значением поверхностного натяжения, т.е. Аи в бинарных наночастицах Au-Co и Cu в наночастицах Cu-Ni. Для наноструктурированных поликристаллов Cu-Ni термодинамическое моделирование [16] также предсказывает сегрегацию Сик границам зерен, что согласуется с экспериментом [17]. Таким образом, в соответствии со сформулированной выше гипотезой, наноструктуры Ni@Cu должны быть более стабильными, чем наноструктуры Cu@Ni. Однако результаты МД моделирования, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что применительно к наносистемам Ni₁₅₀₀₀@Cu₁₅₀₀₀ и Cu₁₅₀₀₀@Ni₁₅₀₀₀ сформулированная выше гипотеза не выполняется. Как видно из этого рисунка, вплоть до определенной температуры оба типа наноструктур Cu@Ni и Ni@Cu сохраняют свою стабильность. Однако при достижении температуры T = 1280 K структура Ni₁₅₀₀₀@Cu₁₅₀₀₀ (рис. 4*a*) переходит в бинарную металлическую наночастицу Cu@Ni с однородным распределением компонентов, т.е. исходная структура ядро-оболочка теряет свою стабильность. Вместе с тем, при той же температуре структура Cu₁₅₀₀₀@Ni₁₅₀₀₀ сохраняет свою стабильность (рис. 46), и только при температуре T = 1290 K оболочка из атомов Ni почти полностью разрушается (рис. 4в). Примечательно также, что рис. 4в демонстрирует наружный монослой атомов, представленный в основном атомами Си, т.е. в рассматриваемой системе имеет место поверхностная сегрегация Си, которая проявляется лишь в наружном монослое частицы. Очевидно, такая сегрегация и связанная с ней диффузия атомов Си к поверхности наночастиц выступает в роли фактора нестабильности оболочки, но этот фактор проявляется при более высокой температуре, чем температура нестабильности наноструктур Ni₁₅₀₀₀@Cu₁₅₀₀₀. Очевидно, причина более высокой стабильности структур Cu@Ni по сравнению с Ni@Cu заключается в том, что Ni характеризуется гораздо более высокой температурой плавления $T_m^{\infty} = 1728$ K (для объемной фазы) по сравне-

ния $T_m = 1/28$ К (для объемной фазы) по сравнению с температурой плавления Cu (1358 K). Иными словами, оболочку из атомов Ni можно уподобить твердой корке, обеспечивающей более высокую стабильность структур Cu@Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты атомистического моделирования наноструктур Co@Au и Au@Co подтверждают гипотезу о взаимосвязи стабильности/нестабильности наноструктур А@В и В@А со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц А-В с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов. Действительно, ранее с использованием термодинамического и атомистического моделирования нами была предсказана поверхностная сегрегация Аи в бинарных наночастицах Аи–Со, и наноструктуры Co@Au оказались более стабильными, чем наноструктуры Au@Co. Вместе с тем, для наноструктур Cu@Ni и Ni@Cu сформулированная выше гипотеза не выполняется: более высокую стабильность продемонстрировали наноструктуры Cu@Ni, а не Ni@Cu, хотя экспериментальные и теоретические результаты предсказывают поверхностную сегрегацию Си. Мы объяснили более высокую стабильность Cu@Ni тем, что никель имеет более высокую температуру плавления $(T_m^{(\infty)} = 1728 \text{ K})$ чем медь (1358 K). Соответственно, при температурах $T \ll T_m^{(\infty)}$ оболочка из атомов Ni

при температурах $T \ll T_m$ оболочка из атомов N1 ведет себя как стабильная твердая корка. Однако остается не ясным, почему же Co@Au являются более стабильными, чем Au@Co, хотя Co также имеет более высокую температуру плавления (1768 K), чем Au (1337 K).

Представленные в работе результаты демонстрируют условность как понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур A@B или B@A, так и представлений о более и менее стабильных структурах. Действительно, до определенной температуры стабильными могут быть обе структуры, A@B и B@A. В данной работе мы предложили считать менее стабильной или просто нестабильной ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре. При этом возможны различные сценарии потери стабильности. В наших МД экспериментах наблюдались три такие сценария:

1) переход структуры ядро-оболочка в бинарную наночастицу с равномерным, в некотором приближении, распределении компонентов;

2) переход наноструктуры А@В в Янус-структуру;

3) распад наночастицы А@В на нанокластеры меньшего размера

Как правило, нестабильность наноструктур – крайне нежелательное явление, и основной задачей исследователей в этой области является выяснение температурных интервалов и других условий стабильности. Однако нестабильность наноструктур может быть также целенаправленно использована как метод получения других наноструктур на основе того же наносплава, например, получение структур ядро—оболочка с использованием спонтанной сегрегации и получения Янус-структур путем деградации структуры ядро—оболочка.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00132, № 20-37-70007, № 20-33-90192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Андриевский Р.А. // Усп. хим. 2002. Т. 71. №. 10. C. 967; Andrievskiy R.A. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. No. 10. P. 853.
- Андриевский Р.А. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 4. С. 365; Andrievskiy R.A. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. No. 4. P. 365.
- Andrievskiy R.A. // J. Mat. Sci. 2014. V. 49. № 4. P. 1449.
- 4. Sato K., Matsushima Y., Konno T.J. // AIP Advances. 2017. V. 7. No. 6. Art. No. 065309.
- Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. No. 1. P. 119.
- Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю. и др. // Физ.-хим. асп. изуч. класт. наностр. и наноматер. 2019. Т. 11. С. 520.
- Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. No. 14. Art. No. 144113.
- 8. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 1. P. 22.
- 9. Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V. et al. // Comput. Mat. Sci. 2020. V. 184. Art. No. 109936.
- Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L. et al. In: Recent advances in computational optimization. Studies in computational intelligence. V. 838. Cham: Springer, 2020. P. 133.
- 11. *Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R. et al.* In: Advances in high performance computing. HPC 2019. Studies in computational intelligence. V. 902. Cham: Springer, 2021. P. 61.

- 12. Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y. et al. // J. Therm. Analyt. Calorim. 2018. V. 133. No. 2. P. 1207.
- Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В. // Физ. мет. и металловед. 2019. Т. 120. № 6. С. 630; Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Samsonov M.V. // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. No. 6. P. 578.
- 14. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
- 15. Alchagirov A.B., Alchairov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Transact. JWRI. 2001. V. 30. P. 287.
- 16. Kaptay G. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. № 4. P. 1738.
- 17. *Pellicer E., Varea A., Sivaraman K.M. et al.* // ACS Appl. Mater. Inter. 2011. V. 3. No. 7. P. 2265.

On factors of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures

V. M. Samsonov^{*a*, *, N. Yu. Sdobnyakov^{*a*}, A. Yu. Kolosov^{*a*}, I. V. Talyzin^{*a*}, A. Yu. Kartoshkin^{*a*}, S. A. Vasilyev^{*a*}, V. S. Myasnichenko^{*a*}, D. N. Sokolov^{*a*}, K. G. Savina^{*a*}, A. D. Veselov^{*a*}, S. S. Bogdanov^{*a*}}

^aTver State University, Tver, 170100 Russia

*e-mail: samsonoff@inbox.ru

Earlier, we put forward a hypothesis on the relationship between the spontaneous surface segregation of one of the components of binary nanoparticles A–B and the stability/instability of the core–shell nanostructures A@B and B@A where the first component corresponds to the particle core and the second to its shell. In accordance with this hypothesis, that of the above nanostructures should be stable, the shell of which corresponds to the component spontaneously segregating to the surface of the A–B nanoparticle. The verification of this hypothesis and the finding of possible deviations from this regularity were carried out by using atomistic simulations of Co@Au, Au@Co, Ni@Cu and Cu@Ni nanostructures.

УЛК 537.622

ФРАКТАЛЬНАЯ ГЕОМЕТРИЯ НАНО- И МАГНИТНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА Sm-Co-Cu-Fe В ВЫСОКОКОЭРШИТИВНОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. Е. М. Семенова^{1, *}, Д. В. Иванов¹, М. Б. Ляхова¹, Ю. В. Кузнецова¹, Д. Ю. Карпенков², А. Ю. Карпенков¹, А. И. Иванова¹, А. С. Антонов^{1, 3}, Н. Ю. Сдобняков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный университет", Тверь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

 3 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Тверская государственная сельскохозяйственная академия", Тверь, Россия

*E-mail: semenova e m@mail.ru Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Представлены результаты анализа наноструктуры и магнитной доменной структуры высококоэрцитивного сплава Sm(CoCuFe), в рамках фрактальной геометрии. Определена фрактальная размерность наноструктуры D_f и доменной структуры на разных этапах термической обработки. Показано, что наноструктуре образцов с коэрцитивной силой 7 к \Im соответствует $D_f \sim 2.08$, а 32 к $\Im - D_f \sim 2.3$.

DOI: 10.31857/S0367676521090258

ВВЕДЕНИЕ

Механизм формирования высококоэрцитивного состояния в магнитных материалах является предметом изучения множества работ, направленных на развитие представлений о физических основах создания высокоэнергоемких постоянных магнитов [1-4]. Структурное состояние, соответствующее высокой коэрцитивной силе (H_{cl}) как правило характеризуются наличием регулярной микро- и (или) наноструктуры, которая образуется при синтезе, термообработках или при формировании дисперсных композиций. Оценивая параметры микро- или наноструктуры материала, обычно приводят их линейные размеры, плотность и объемные доли. Однако, не менее важна их геометрия. Границы фаз, зерен и ликвации служат центрами задержки смещения доменных границ при перемагничивании, поэтому конфигурация их распределения также должна учитываться.

Современным приемом описания объектов сложной формы является фрактальная геометрия. Варианты применения фрактального анализа к магнитным материалам представлены в [5-8], где показано, что существует корреляция между фрактальной размерностью микро- и наноструктуры

магнитных материалов и их структурно-зависимыми магнитными свойствами. Анализ фрактальной размерности магнитной ДС пленок и монокристаллов представлен в [9, 10], где показано, что, например, фрактальная размерность профиля доменной структуры (ДС) на базисной плоскости монокристалла Со составляет $D_L = 1.55$, а для Dy-NdFeB $- D_L = 1.65$ при толщине единичных магнитных кристаллов 400 и 600 мкм соответственно. Полученные значения говорят о достаточно выраженном фрактальном профиле ДС, при этом можно считать, что фрактальная размерность профиля и поверхности как для пространственной структуры, так и для ДС связана следующим соотношением $D_f = D_L + 1$.

Квазибинарные соединения Sm(Co,Cu,Fe)5 обладают гексагональной кристаллической структурой, магнитокристаллической анизотропией типа "ось легкого намагничивания" и в литом состоянии характеризуются коэрцитивной силой (*H_{cl}*) выше 30 кЭ, что связано с наличием регулярных неоднородностей по меди ликвационного типа [11-14]. Целью данной работы является анализ параметров наноструктуры и доменной структуры высококоэрцитивных сплавов Sm(Co,Cu,Fe)5 с использованием аппарата фрактальной геометрии.



Рис. 1. АСМ-изображения поверхности сплава $Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})_5$ после высокотемпературного отжига при 1100°С (*a*) и после низкотемпературной обработки при 400°С (*b*). Масштаб изображений: 3 × 3 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сплав Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})₅ был приготовлен методом дуговой плавки и подвернут следующим термическим обработкам (TO): 1) гомогенизация при температуре 1100°С в течение 6 ч (TO-1) и 2) последующая низкотемпературная обработка при 400°С в течении 55 ч (TO-2). Наноструктура и магнитная ДС шлифов после электрохимического травления исследовались на сканирующем зондовом микроскопе SolverNext (NT-MDT). Величина H_{cI} определена из петель гистерезиса измеренных на Physical Property Measurement System (PPMS-14) VSM (Quantum Design): образцы после TO-1 характеризуются значением $H_{cI} = 7$ кЭ, а после TO-2 — 32 кЭ.

Методами контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на поверхности шлифов сплава после каждого этапа ТО было выявлено наличие наноразмерной структуры (см. рис. 1). После ТО-1 на поверхности обнаруживаются неоднородности со средним размером порядка 50 нм, имеющие нерегулярный характер (см. рис. 1а). ТО-2 преобразует структуру сплава: на поверхности выявляются плотноупакованные области округлой формы, средний размер которых составляет 100–200 нм (см. рис. 16). Таким образом, после полного цикла ТО микроскопически гомогенный образец на наноразмерном уровне имеет признаки гетерогенности, связанные с периодическими концентрационными неоднородностями по меди.

На следующем этапе для определения оптимальных параметров формирования наиболее развитой поверхности магнитотвердого материала данного типа проводилось изучение профиля ACM-изображений на наличие фрактальных структур, а также расчет фрактальной размерности профиля и поверхности образцов. Оценка фрактальной размерности и обработка графических материалов производилась в программном комплексе Image Analysis (версия 3.5.30.19856) по методике, изложенной в [15]. Для анализа АСМи МСМ-изображений использовался диапазон масштабов от 1 × 1 мкм до 100 × 100 мкм. Анализ АСМ-изображений наноструктуры образцов с высоким значением *H*_{cl} после TO-2 предсказывает диапазон изменения фрактальной размерности поверхности $2.21 \le D_f \le 2.35$, что соответствует неразвитому фрактальному рельефу и значениям, полученным для магнитомягких материалов [8]. Средняя фрактальная размерность для масштабов до 5 × 5 мкм практически одинакова, что подтверждает адекватность предложенного в [16–19] метода определения фрактальной размерности на различных масштабах. Однако при анализе более крупных масштабов (в частности, 5 × 5 мкм) поверхностных агломератов наблюдались участки с фрактальной размерностью до 2.46. Эта величина соответствует умеренно развитому фрактальному рельефу. Возможно, эти фрактальные агломераты на поверхности образца не деградировали в процессе ТО. Для масштабов 10 × 10 мкм выше (т.е. на микроуровне) неразвитый или умеренно развитый фрактальный рельеф не обнаруживается. Фактически можно говорить о формировании 3D структуры.

На рис. 2 представлены усредненные значения (по масштабам) распределения вероятности Pобнаружения кластеров с определенной фрактальной размерностью поверхности в образцах сплава Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})₅ после TO-1 и TO-2. Анализ данных диаграммы на рис. 2 показывает, что высокотемпературный отжиг является менее эффективным инструментом для формирования



Рис. 2. Обобщенное распределение вероятности *Р* обнаружения на поверхности образцов Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})₅ кластеров с определенной фрактальной размерностью поверхности.

разнообразия фрактального рельефа поверхности по сравнению с низкотемпературным, при котором, несмотря на умеренную деградацию рельефа, наблюдается процесс формирования участков с более высокой фрактальной размерностью. Таким образом, для поверхности сплава Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})₅ не обнаруживается развитый фрактальный рельеф, т.е. рельеф отвечающий значениям $D_f > 2.35$. Для образцов после TO-1 с $H_{cI} = 7 \ \kappa \Im$ характерен рельеф со средним значением фрактальной размерности $D_f = 2.08$. Применение к этим образцам низкотемпературного отжига приводит к росту H_{cI} до 32 к \Im и значению $D_f = 2.3$. Таким образом, высококоэрцитивное состояние характерно для более развитого фрактального рельефа. В процессе длительного низкотемпературного отжига в объеме образца происходит твердофазная реакционная диффузия, приводящая образец к микроскопически гомогенному состоянию и как следствие естественной деградации рельефа. При этом на наноуровне остаются неоднородности по меди, образующие регулярную структуру центров задержки смещения доменных границ.

МСМ-изображения ДС базисной плоскости образцов в терморазмагниченном состоянии после ТО представлены на рис. 3. Полученные изображения сильно отличаются от равновесной ДС типичной для базисной плоскости одноосного магнетика [20] так как области, обогащенные медью, служат центрами закрепления доменных границ, и препятствуют формированию равновесной структуры поверхностных доменов. Наблюдаемая ДС отражает распределение неоднородностей и локальной коэрцтивности образцов сплава: на рис. За видны микрообласти с доменами различного масштаба близкой конфигурации, что соответствует гетерогенной нерегулярной микро- и наноструктуре. Фрактальная размерность такой сложной ДС составила порядка 2.13. При этом после ТО-2 (см. рис. 3б) в поле зрения 100 × 100 мкм наблюдается однотипная структура доменов одинаковой ширины, отражающая однородное распределение центров задержки смещения доменных границ. Фрактальная размерность такой ДС составила 2.06. Таким образом. фрактальная размерность соответствующая ДС сплава с более высокой коэрцитивной силой (32 кЭ) имеет меньшее значение, чем тот же параметр для ДС образцов с $H_{cI} = 7$ кЭ.

Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что впервые для сплава $Sm(Co,Cu,Fe)_5$ показано возможное соответствие между магнитными свойствами и значениями фрактальной размерности



Рис. 3. МСМ-изображения ДС образцов сплава $Sm(Co_{0.45}Cu_{0.4}Fe_{0.15})_5$ после высокотемпературного отжига при 1100°С (*a*) и после низкотемпературной обработки при 400°С (*b*). Масштаб изображений: 100 × 100 мкм.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021

поверхности и доменной структуры. Получены данные, которые показывают, что регулировка режимов термических обработок позволяет получать образцы с требуемым значением фрактальной размерности.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hirosawa S., Nishino M., Miyashita S. //* Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 8. Art. No. 013002.
- Zhao G.P., Zhao L., Shen L.C., et al. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. No. 7. Art. № 077505.
- 3. Skomski R. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. No. 8. P. 5627.
- Fähnle M., Oesterreicher H. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 38. P. 331.
- 5. *Li J.M., Li Lü, Lai Man On, Ralph B.* Image-based fractal description of microstructures. Springer-Verlag, 2003. 272 p.
- Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Фельк В.А. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 886; Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Fel'k V.A. // JETP. 2019. V. 128. No. 5. P. 754.
- 7. *Ролдугин В.И.* // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 10. С. 931; *Roldughin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. No. 10. P. 823.
- 8. *Кем А.Ю.* // Завод. лаб. Диагн. матер. 2017. Т. 83. № 12. Р. 29.

- Han B.-S., Li D., Zheng D.-J., Zhou Y. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. Art. No. 014433.
- Лисовский Ф.В., Лукашенко Л.И., Мансветова Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 7. С. 432; Lisovskii F.V., Lukashenko L.I., Mansvetova E.G. // JETP Lett. 2004. V. 79. No. 7. P. 352.
- Gabay A.M., Larson P., Mazin I.I., Hadjipanayis G.C. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1337.
- 12. Senno H., Tawara Y., Hirota E. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. P. 514.
- 13. *Кузнецова Ю.В., Супонев Н.П., Дегтева О.Б., Айриян Э.Л.* // Физ.-хим. асп. изуч. класт. наностр. и наноматер. 2012. № 4. С. 143.
- Дегтева О.Б., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Кузнецева Ю.В. // Физ.-хим. асп. класт. наностр. наноматер. 2017. № 9. С. 169.
- 15. *Image analysis P9.* Справочное руководство. М.: NT-MDT SI, 2019. 582 с.
- Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др. // Физ.-хим. асп. изуч. класт. наностр. и наноматер. 2019. № 11. С. 138.
- 17. Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е. // Поверхн. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл. 2009. № 5. С. 11.
- Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2019. 168 с.
- Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С. // Вестник ТвГУ. Сер. физ. 2009. № 41. № 6. С. 112.
- 20. *Hubert A., Schafer R.* Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 686 p.

Fractal geometry of the nano- and magnetic domain structure of the Sm–Co–Cu–Fe ferromagnetic alloy in a high coercivity state

E. M. Semenova^a, *, D. V. Ivanov^a, M. B. Lyakhova^a, Yu. V. Kuznetsova^a, D. Yu. Karpenkov^b, A. Yu. Karpenkov^a, A. I. Ivanova^a, A. S. Antonov^a, ^c, N. Yu. Sdobnyakov^a

^a Tver State University, Tver, 170100 Russia ^bNational University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119991 Russia ^c Tver State Agricultural Academy, Tver, 170904 Russia *e-mail: semenova e m@mail.ru

The results of the analysis of the nanostructure and magnetic domain structure of the highly coercive $Sm(CoCuFe)_5$ alloy within the framework of fractal geometry are presented. The fractal dimension D_f of the nanostructure and the domain structure at different stages of heat treatment have been determined. It is shown that the nanostructure of samples with a coercive force 7 kOe corresponds to $D_f \sim 2.08$, and 32 kOe corresponds to $D_f \sim 2.3$.

1248

УДК 536:539.2:548:549

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕМРИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ АМ₄X₈ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

© 2021 г. Д. Н. Борисенко^{1, *}, Н. Н. Колесников¹, И. М. Шмытько¹, Н. А. Тулина¹, А. В. Зотов², И. Ю. Борисенко², В. А. Тулин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,

Черноголовка, Россия *E-mail: bdn@issp.ac.ru Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы различные условия синтеза и роста совершенных кристаллов семейства "изоляторов Мотта" для создания мемристоров – элементов памяти нового поколения. Керамический метод синтеза соединения GaNb₄Se₈ был использован в сочетании с термолизом селенидов ниобия в неравновесных условиях, что позволило получить материал с высокой степенью химической однородности.

DOI: 10.31857/S0367676521090052

введение

Недавно мемристивные свойства были обнаружены у материалов семейства "изоляторов Мотта" — серии халькогенидов состава AM_4X_8 (A = Ga, Ge; M = V, Nb, Ta, Mo; X = S, Se, Te). Различные воздействия на материал в моттовском состоянии часто приводят к радикальному изменению его электрических свойств (при переходе Мотта металл-диэлектрик). Вблизи этого перехода электронная система материала может обладать уникальными управляемыми свойствами (высокотемпературные сверхпроводники, манганиты с колоссальным магнетосопротивлением и др.), которые могут использоваться в различных областях науки и техники, являясь базовым элементом междисциплинарных исследований. В основе применения этого класса соединений в качестве мемристора – элемента памяти – лежат эффекты резистивных переключений (РП) [1]. Несмотря на большой прогресс в разработке разнообразных мемристивных структур [2-6], применение их ограничено из-за отсутствия понимания механизма наблюдаемых явлений. Основная проблема связана, прежде всего, с тем, что получение большинства этих фаз в однородном состоянии, а тем более в виде совершенных монокристаллов сопряжено с большими технологическими трудностями. Например, шпинели состава AlV₄S₈ и GaV₄Se₈ в работе [7] синтезировали из элементарных веществ в вакуумированных и герметично запаянных ампулах из кварцевого стекла. На первом этапе получали интерметаллиды AlV₄ и GaV₄ с нагревом до высоких температур 650-950°С с последующим отжигом при температурах синтеза в течение 20-30 ч. Промежуточный продукт по данным EDX анализа чаще всего был очень неоднородным и требовал последующей механической гомогенизации состава. На втором этапе интерметаллиды AlV4 и GaV4 в стехиометрическом соотношении смешивали с халькогенидами: серой и селеном, соответственно, и нагревали до температур 700-800°С с последующим отжигом в течение 12-40 ч. По данным рентгенофазового анализа в продуктах реакции всегда обнаруживали до 5% халькогенидов ванадия, галлия и алюминия. Автор обращает внимание, что для получения наиболее однородного по составу продукта требуется несколько стадий отжига, причем длительность отжига (свыше 40 ч) приводит к почти полному разложению шпинели на бинарные халькогениды металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей работе первую серию экспериментов проводили по уравнению: $8Nb + 13Se + Ga_2Se_3 + I_2 = 2GaNb_4Se_8 + I_2$, используя метод химических транспортных реакций в вакуумированной и

1600 (400)1400 1200 Интенсивность 1000 800 422) 511) (310)600 331) 400 200 0 10 $\dot{20}$ 50 30 60 40 20, град

Рис. 1. Рентгеновский спектр образца GaNb₄Se₈ (примесный состав – Nb₂Se₃ – индексы, выделеные курсивом).

герметично запаянной кварцевой ампуле, которую помещали в горизонтальную трубчатую печь с температурой в зоне синтеза 800°С и с температурой в зоне осаждения 590°С. Процесс роста проводили в течение 300 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь двух соединений: NbSe₂ и GaNb₄Se₈ в количестве ~7% (об.).

Вторую серию экспериментов проводили согласно реакции: $Ga + 4NbSe_2 + I_2 = GaNb_4Se_8 + I_2$. Температура в зоне синтеза была равна 800°С, а температура в зоне осаждения составляла 590°С. Процесс роста проводили в течение 380 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь двух соединений: NbSe₂ и GaSe. Кристаллов GaNb₄Se₈ получить не удалось.

В третьей серии экспериментов по уравнению: $8Nb + 13Se + Ga_2Se_3 + I_2 = 2GaNb_4Se_8 + I_2$ температура в зоне синтеза была равна 930°С, а в зоне осаждения – 600°С. Процесс роста проводили в течение 300 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь трех соединений: NbSe₂, GaSe и GaNb₄Se₈ в количестве ~2% (об.).

Четвертую серию экспериментов по синтезу $GaNb_4Se_8$ проводили по уравнению: $Ga + 4NbSe_2 +$ $+ I_2 = GaNb_4Se_8$ из элементарного Ga (чистотой 6N) и соединения NbSe₂ (чистотой 5N), взятых в стехиометрическом соотношении и помещенных в вакуумированную и герметично запаянную кварцевую ампулу. Ампулу с исходной шихтой помещали в безградиентную зону горизонтальной трубчатой печи с температурой в зоне синтеза 700°С. Процесс синтеза длился в течение 300 ч с периодичным подъемом температуры до 1000°С. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения было получено соединение GaNb₄Se₈ в



Рис. 2. Вольтамперные характеристики гетероперехо-

да Si/Nb/GaNb₄Se₈/Ag с резистивными переключениями мемристивного характера (5 циклов). В левом

верхнем углу кристаллическая структура GaNb₄Se₈ [4]. В правом нижнем углу схема мемристивной структуры с микроконтактным верхним электродом.

НРС, ВРС – низкорезистивное и высокорезистивное

метастабильные состояния памяти мемристора.

0.5

1.0

В заключительной серии экспериментов синтез шпинели GaNb₄Se₈ проводили из элементарных веществ (Ga 99.9999%, Nb 99.99%, Se 99.999%) взятых в стехиометрическом соотношении и помещенных в вакуумированную и герметично запаянную кварцевую ампулу, которую загружали в горизонтальную трубчатую печь, разогретую до температур 400-700°С. Процесс проводили в течение 150—200 мин с циклической сменой температуры синтеза 400-700-400°С каждые 30-40 мин. При температуре вблизи 700°С наблюдался термолиз селенидов ниобия и галлия в неравновесных условиях, что приводило к пространственной гомогенизации состава вследствие возникновения газотранспортных реакций с участием селена. При снижении температуры до 400°С протекали твердофазные химические реакции с образованием бинарных и тройных соединений в системе Ga-Nb-Se с последовательным смещением химического равновесия в сторону образования конечного продукта в виде шпинели GaNb₄Se₈. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) после пяти циклов шпинель GaNb₄Se₈ в продуктах реакции обнаружена в количестве ~98% (об.).

На основе синтезированного материала были получены и исследованы мемристивные свойства гетеропереходов Si/Nb/GaNb₄Se₈/Ag на основе пленочных и поликристаллических структур из GaNb₄Se₈, вольт-амперные характеристики которых представлены на рис. 2. Для анализа полученных результатов рассмотрим, к какому типу



мемристивной памяти можно отнести наблюдаемые переходы.

В настоящее время мемристивные свойства наблюдаются в многочисленных металло-оксидных структурах с диэлектрическим слоем, состоящим как из простых оксидов, так и сложных соединений. Физические механизмы, управляющие свойствами мемристоров, многовекторные. Но, тем не менее, в работе [8] спектр рассмотренных явлений системно определены в три класса:

1. Фазовая память (PCM) основана на переходах от аморфного к кристаллическому состоянию, контролируется температурой.

2. ReRAM память элементов программируемой металлизации в твердых электролитах.

3. CeRAM память на основе переходов металлизолятор в сильно коррелированных электронных системах.

Первый тип. Фазовая память основана на переходе аморфное—кристаллическое состояние в материале (аморфные халькогенидные стекла, аморфные оксиды переходных металлов), связано с выделением энергии электрического поля на разогрев области перехода. ВАХ таких переходов униполярны. Проблема достаточно хорошо изучена, теоретически обоснована [9, 10] и применяется на практике [11].

Второй тип. РП эффекты связаны с электронным транспортом в твердом электролите. При этом несколько сценариев может развиваться. Образуется новая фаза под влиянием электрического поля в перколяционном канале (электрофоминг процесс). Либо в гетеропереходе около электродов создается "специфическая" область, например, барьер Шоттки. ВАХ таких переходов биполярны и имеют диодный характер [12].

Третий тип. В последних выпусках международной технологической дорожная карты для полупроводников (ITRS) говорится о новом классе памяти "Мотт Memory" с механизмом резистивных переключений на основе переходов металл изолятор моттовской природы [13]. Переход Мотта — чисто электронное явление, обусловленное электрон — электронными корреляциями, так что оно отличается от микроструктурного или резистивного переключения, связанного с дефектами. РП такого типа униполярны.

Исходя из такого анализа и биполярного характера РП мы предполагаем, что наши структуры Si/Nb/GaNb₄Se₈/Ag относятся ко второму типу мемристоров и РП определяются моделью критического поля (МКП), описанной в работах [14, 15]. На примере РП в ряде структур оксидных и халькогенидных соединений было показано, что в структурах планарного типа, к которым можно отнести исследованный гетеропереход Si/Nb/GaNb₄Se₈/Ag микроконтактного типа (вставка на рис. 2), в результате возникновения критических областей с максимальной напряженностью электрического поля формируется перколяционный путь "филаментарной " природы. Проявления Моттовской природы GaNb₄Se₈ в формировании мемристивных свойств изученных структур пока неясны, требуются дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамический метод синтеза соединения $GaNb_4Se_8$, который был использован в заключительной серии экспериментов, в сочетании с термолизом селенидов ниобия в неравновесных условиях, позволяет получать материал с высокой однородностью состава и является перспективным для синтеза шпинелей семейства "изоляторов Мотта" AM_4X_8 . Предполагается, что структуры Si/Nb/GaNb₄Se₈/Ag относятся ко второму типу мемристоров и РП определяются моделью критического поля. Роль Моттовских эффектов в формировании мемристивных свойств изученных структур пока неясна, требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН и при поддержке РФФИ (проект № 19-29-03011-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chua L. // Appl. Phys. A. 2011. V. 102. P. 765.
- Gao S., Chen C., Zhai Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 063504.
- Janod E., Tranchant J., Corraze B. et al. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 6287.
- 4. *Abd-Elmeguid M.M., Ni B., Khomskii D.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 12. Art. No. 126403.
- 5. *Diener P., Janod E., Corrazeet B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 016601.
- Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. No. 146403.
- Bichler D. Magnetismus und strukturelle phasenumwandlungen von verbindungen mit tetraedrischen metallclustern. Dissertation zur erlangung des doktorgrades, München: Ludwig-Maximilians-Universität, 2010.
- 8. Meijer G.I. // Science. 2008. V. 319. P. 1625.
- Nardone M., Simon M., Karpov I.V. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. Art. No. 071101.
- Богословский Н.А., Цэндин К.Д. // ФТП. 2012. Т. 4. № 5. С. 577.
- Burr G.W., Breitwisch M.J. et al. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2010. V. 28. P. 223.
- Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Борисенко И.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 836; Tulina N.A., Rossolenko A.N., Borisenko I.Y. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. P. 759.

- http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013Chapters/ 2013ERD.pdf.
- Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 297; Tulina N.A., Sirotkin V.V., Borisenko I.Yu., Iva-

nov A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 3. P. 265.

 Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 813; Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. Р. 740.

Synthesis of new memristive materials AM_4X_8 for application in electronics

D. N. Borisenko^{a, *}, N. N. Kolesnikov^a, I. M. Shmytko^a, N. A. Tulina^a, A. V. Zotov^b, I. Yu. Borisenko^b, V. A. Tulin^b

^aInstitute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia ^bInstitute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia *e-mail: bdn@issp.ac.ru

We studied various conditions for the synthesis and growth of perfect crystals of the family of "Mott insulators" for the creation of memristors—memory elements of a new generation. The ceramic method for the synthesis of the compound $GaNb_4Se_8$ was used in combination with the thermolysis of niobium selenides under nonequilibrium conditions, which made it possible to obtain a material with a high degree of chemical homogeneity.

1252
УДК 549.67:544.344:532.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГИДРОКАНКРИНИТА, СЖАТОГО В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. С. В. Горяйнов^{1, *}, А. С. Крылов², А. Ю. Лихачева¹, У. О. Бородина¹, А. Н. Втюрин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук,

Новосибирск, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук —

обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения

Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр

Сибирского отделения Российской академии наук", Красноярск, Россия

*E-mail: svg@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Методом КР спектроскопии in situ изучено поведение синтетического карбонато-алюмосиликата гидроканкринита $Na_6Ca_2[(OH,CO_3)_2 Al_6Si_6O_{24}]\cdot 2H_2O$, сжатого в водной среде до 1.6 ГПа при 500°С. Обнаружено, что гидроканкринит сохраняет кристаллическую структуру до 1.5 ГПа и 300°С, затем с ростом температуры аморфизуется, частично растворяется и разлагается на два основных продукта: нефелин и шеелито-подобное соединение.

DOI: 10.31857/S0367676521090118

введение

Гидроканкринит $Na_6Ca_2[(OH, CO_3)_2Al_6Si_6O_{24}]$ ·2H₂O является редким минералом — фельдшпатоидом сложного карбонатно-алюмосиликатного состава [1]. Канкринит (cancrinite — безводная форма минерала) был впервые найден на Южном Урале в 1839 г. Название минерала предложено геологом Гуством Розе в честь российского министра финансов графа Егора Францевича Канкрина (1774—1845). Канкринит — это каркасный минерал пересыщенных Na-щелочных и сильно недосыщенных по SiO₂ магматических пород (нефелиновых сиенитов). Синтетический канкринит рассматривается как перспективный пьезооптический материал [1].

Гидроканкринит возникает в природных процессах при относительно малом (умеренном) давлении или без участия высокого давления, т.е. при 1 бар. Его фазовые переходы и стабильность при высоких или умеренных *P-T* параметрах мало изучены, особенно с позиции влияния проникающих и непроникающих сред. Поведение гидроканкринита при этих условиях может стать моделью по вхождению карбонатных и гидроксильных комплексов в структуры силикатов при высоких давлениях. Изучение стабильности этого минерала при высоких(умеренных) *P-T* параметрах может прояснить вопрос о его участии в различных гидротермальных процессах в земной коре и на начальном этапе погружения океанических плит.

Используя метод КР спектроскопии при высоких P-T параметрах в аппарате с алмазными наковальнями, нами ранее исследовано поведение различных минералов: цеолитов (сколецита, натролита, томсонита, цеолита NaA), датолита, фенгита, лавсонита и других [2–11]. В ряде случаев наблюдались индуцированные давлением и нагревом фазовые переходы, сверхгидратация [9, 10] и аморфизация [10–12], а также растворение минералов в водном флюиде. В некоторых случаях происходил распад минерала на другие соединения, более устойчивые при высоких P-T параметрах.

In situ исследование канкринита при высоких *P-T* условиях ранее не проводилось. В связи с указанной геологической и прикладной значимостью минерала интересно изучить методом KP спектроскопии поведение синтетического гидроканкринита в водной среде в области *P-T* стабильности, проверить наличие полиморфных переходов, сверхгидратации и аморфизации и его возможное превращение в другие минералы.

МЕТОДИКА

В данной работе методом КР спектроскопии in situ изучено поведение синтетического гидрокан-



Рис. 1. *In situ* КР спектры гидроканкринита Na₆Ca₂[(OH,CO₃)₂ Al₆Si₆O₂₄]·2H₂O, сжатого в водной среде при различных *P-T* параметрах (2–10): 2–10⁵ Па, 23°C; 3–0.11 ГПа, 23°C; 4–0.85 ГПа, 23°C; 5–0.82 ГПа, 95°C; 6–0.91 ГПа, 150°C; 7–1.19 ГПа, 200°C; 8–1.36 ГПа, 250°C; 9–1.58 ГПа, 300°C; 10–1.59 ГПа, 500°C и *ex situ* спектр (1) продуктов его разложения, записанный на воздухе при 10⁵ Па, 23°C.

кринита Na₆Ca₂[(OH,CO₃)₂Al₆Si₆O₂₄]·2H₂O, сжатого в водной среде при высоких *P-T* параметрах (до 1.6 ГПа, 500°С), используя аппарат с алмазными наковальнями (DAC) µScope (EasyLab, UK) с вольфрамовой металлической прокладкой (диаметр отверстия 200 микрон) [2–9]. КР спектры были записаны на спектрометрах Horiba Jobin Yvon T64000 (в ИФ СО РАН) и LabRam HR800 (в ИГМ СО РАН). Монокристаллы гидроканкринита были выращены гидротермальным автоклавным методом, используя карбонатно-алюмосиликатный гель [1]. Температура измерялась термопарой, имеющей контакт с верхней алмазной наковальней [4, 11]. Давление определялось по люминесценции рубина, используя длину волны линии R1 [4, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обнаружено, что в водной среде гидроканкринит сохраняет кристаллическую структуру до 1.5 Гпа и 300°С (рис. 1). Начиная с температуры 250°С, наблюдалось ослабление основных КР полос и появление широких горбов, что ассоциируется с началом аморфизации гидроканкринита. Этот процесс приводит к возникновению заметных широких горбов при 400-550 и 1050-1100 см⁻¹ в спектре КР на рис. 2 (верхний спектр). Кроме того, при увеличении Т до 500°С наблюдалось появление нового спектра КР, который согласно нашей интерпретации, состоит из спектров двух фаз 1 и 2, соотношение интенсивности которых менялось в различных участках образца. Эти две образованные фазы оставалась стабильными в течение эксперимента (5 ч) при высоких Р-Т параметрах и при их снижении: Т – до комнатной и Р – до 1 атм. КР полосы обеих фаз оказались узкими (в 2 раза уже, чем в исходном минерале) при T = $= 23^{\circ}$ С и P = 1 атм (рис. 1). Фаза 1, отнесенная к (Na,Ca)-нефелину (Na,Ca)AlSiO₄, имеет самую сильную КР полосу при 448 см $^{-1}$, что близко к полосе 466 см⁻¹ Na-нефелина NaAlSiO₄.

Фаза 2 с основными КР полосами при 331 и 927 см⁻¹ отнесена к структуре типа шеелита. Основные КР полосы шеелита CaWO₄ расположены при 333 и 912 см⁻¹, где последняя самая интенсивная. Гидратированный натриевый вольфрамат

Учитывая расход (Na,Ca)-катионов на рост кристаллов (Na,Ca)-вольфрамата, возникает избыток алюмосиликатной составляющей, который может образовать аморфное или кристаллическое соединение типа кианита Al_2SiO_5 , спектр которого приведен на рис. 26. Отметим, что кианит – типичный продукт распада многих гидратированных алюмосиликатных минералов. Кристаллический кианит не был обнаружен в продуктах нашего эксперимента, что не исключает возможное возникновение его аморфной формы. С другой стороны, хотя КР спектр фазы 2 похож на спектр граната, он не является гранатом, т. к. образование последнего возможно только при больших Р-Т параметрах. В продуктах распада гидроканкринита методом КР микрозондирования не были найдены кристаллические карбонатные фазы, что не исключает их на-

личие в аморфной форме.

Na₂WO₄·2H₂O демонстрирует сильные полосы

при 336 и 931 см⁻¹, связанные с внутренними колебаниями тетраэдра WO₄, а также широкую сильную полосу валентных OH-колебаний при

Na₂WO₄·2H₂O, мы полагаем, что при разложении гидроканкринита за счет участия W—прокладки об-

разуется подобный вольфрамат (Na,Ca)₂WO₄·nH₂O близкого состава, где $n \sim 2$, или его полиморфная

3303 см⁻¹ [13].

фаза.

Гидроканкринит сохраняет исходную кристаллическую фазу до $P = 1.5 \ \Gamma \Pi a$ и $T = 300^{\circ} C$, а при дальнейшем увеличении температуры (Т > > 300°С) минерал аморфизуется, частично растворяется и разлагается на два основных продукта: нефелин и соединение типа шеелита. Нефелин является типичным продуктом совместного роста или распада безводного канкринита в условиях его роста из расплава, тогда как распад гидратированного минерала ранее не был изучен. Оказалось, что дополнительный продукт типа шеелита (CaWO₄) возникает при участии металлической W-прокладки, частичное растворение которой приводит к росту вольфрамата в виде тонких кристаллитов, образующихся сначала на внутренней цилиндрической поверхности прокладки. Затем количество вольфраматных кристаллов увеличивается и начинает покрывать почти весь рабочий объем аппарата, образуя поверхностный слой, который затрудняет КР микрозондирование внутренних участков образца. Подобное образование вольфрамата также наблюдалось нами в других сикак возможными продуктами разложения гидроканкринита: (3) содалита, (4) нефелина, (5) граната и (6) кианита.

Рис. 2. КР спектры гидроканкринита, (1) исходной

фазы и (2) полученной после HP-HT обработки фазы, сравниваемой со спектрами некоторых минералов

стемах минерал-вода в случае использования W-прокладки в аппарате DAC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидроканкринит, сжатый в водной среде, сохраняет исходную фазу в области *P*-*T* параметров до 1.5 ГПа и 300°С, а при последующем увеличении температуры (до 1.6 ГПа и 500°С) минерал аморфизуется, частично растворяется и разлагается на несколько продуктов, два из которых были зарегистрированы методом КР: нефелин (Na,Ca)AlSiO₄ и соединение типа шеелита предполагаемого состава (Na,Ca)₂WO₄·*n*H₂O. Последнее соединение появилось в результате взаимодействия гидроканкринита с W–прокладкой, которая частично растворялась в активном водном флюиде при высоких *P*-*T* параметрах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и ИФ СО РАН и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-00966а).

В наших КР спектрах на рис. 2 (нижний спектр) имеются сильные полосы при 331 и 927 см⁻¹, тогда как область ОН-колебаний оказалась покрыта сильной люминесценцией, нарастающей с увеличением волнового числа. В связи со схожестью КР спектра фазы 2 со спектром вольфрамата



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 185 с.
- Лихачева А.Ю., Горяйнов С.В., Мадюков И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1236; Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Madyukov I.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 8. P. 1143.
- Goryainov S.V. // J. Raman. Spectrosc. 2016. V. 47. P. 984.
- Krylov A.S., Gudim I.A., Nemtsev I. et al. // J. Raman. Spectrosc. 2017. V. 48. P. 1406.
- Горяйнов С.В., Лихачева А.Ю., Шацкий А.Ф. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1317; Goryainov S.V., Likhacheva A.Yu., Shatskiy A.F. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1123.
- Горяйнов С.В., Крылов А.С., Лихачева А.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 895; Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Yu. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 7. P. 804.

- 7. Горяйнов С.В., Крылов А.С., Полянский О.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 637; Goryainov S.V., Krylov A.S., Polyansky O.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 5. P. 590.
- Лихачева А.Ю., Горяйнов С.В., Ращенко С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 750; Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Rashchenko S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 680.
- 9. Горяйнов С.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 347; Goryainov S.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 3. Р. 313.
- Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 171. P. 125.
- 11. Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Rashchenko S.V. et al. // Mineral. Petrol. 2021. V. 115. P. 213.
- 12. Goryainov S.V., Pan Y., Smirnov M.B. et al. // Spectrochim. Acta A. 2017. V. 173. P. 46.
- Wang J., You J., Wang M. et al. // J. Raman. Spectrosc. 2018. V. 18. P. 1693.

Raman study of hydro-cancrinite compressed in a water medium at high pressure and temperature

S. V. Goryainov^{a, *}, A. S. Krylov^b, A. Yu. Likhacheva^a, U. O. Borodina^a, A. N. Vtyurin^b

^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

^bKirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: svg@igm.nsc.ru

Using in situ Raman spectroscopy, the behavior of synthetic carbonate-aluminosilicate hydro-cancrinite $Na_6Ca_2[(OH,CO_3)_2 Al_6Si_6O_{24}]$ ·2H₂O, compressed in water medium up to 1.6 GPa at 500°C. It was found that hydro-cancrinite retains its crystal structure up to 1.5 GPa, 300°C, then amorphizes with an increasing temperature, partially dissolves and decomposes into two main products: nepheline and scheelite-like compound.

УДК 537.622.3:577.323.23

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ДНК ИЗ КЛЕТОК КРОВИ

© 2021 г. А. В. Тюменцева^{1, 2, *}, А. С. Горбенко^{1, 2}, Р. Н. Ярославцев^{1, 3}, С. В. Столяр^{1, 3, 4}, Ю. В. Герасимова^{3, 4}, С. В. Комогорцев³, О. А. Баюков³, Ю. В. Князев³, М. Н. Волочаев³, И. А. Ольховский^{1, 2}, Р. С. Исхаков³

¹Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Красноярск, Россия

²Красноярский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения

"Гематологический научный центр" Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, Красноярск, Россия

³Институт физики имени. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Красноярск, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский федеральный университет", Красноярск, Россия

> **E-mail: komivlann@yandex.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Получены магнитные наночастицы с силикатным покрытием, изучены их физико-химические свойства. Экспериментально подтверждена возможность использования полученных нанокомпозитов для выделения ДНК из лейкоцитов для генетических исследований.

DOI: 10.31857/S0367676521090180

введение

Магнитные наночастицы представляют большой интерес для биологии и медицины, как для фундаментальных исследований, так и для применения в различных областях [1-6]. Использование магнитных наночастиц для сепарации биологических молекул получило большое распространение благодаря простоте применения, относительной безопасности в сочетании с возможностью получить чистый продукт, возможности автоматизации процесса. Однако, несмотря на преимущества, данная технология создает ряд трудностей, среди которых высокая реакционная способность оксидов металлов, их воздействие на молекулы нуклеиновых кислот с возможным повреждением последних [7]. По этой причине биосовместимость магнитной наноконструкции является очень важной характеристикой, обусловливающей применимость разработанных частиц в биомедицине [8]. Степень воздействия частиц на мишеневую молекулу может зависеть от их химического состава, размера, концентрации и других показателей [9].

Наночастицы оксидов железа являются одними из наименее агрессивных соединений для биологических объектов [10]. Наиболее часто используемыми формами оксида железа в биомедицине являются магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (у-Fe₂O₃). Согласно результатам работы [11] частицы со средним размером более 60 нм демонстрируют физические свойства и кристаллическую структуру массивного магнетита с параметром решетки a = 0.8383 нм. Наночастицы оксида железа достаточно малых размеров являются нестехиометрическим соединением магнетитмаггемитового ряда. Такое соединение может быть описано кристаллохимической формулой $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3n}Fe^{3+}_{1+2n}\phi_n]O_4$, где ϕ – обозначение вакансий, *n* – их формульный коэффициент [11]. При размерах менее 10 нм частицы по составу и структуре близки к маггемиту.

Модификация поверхности таких частиц веществами, обладающими более высокой сорбционной емкостью и химической стойкостью, позволяет получить конструкции с высокой функциональли 20 нм

Рис. 1. Изображения наночастиц, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения, и дифракционные картины. Частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2:1(a); частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7:1(b).

ной активностью и минимальным побочным действием на целевые молекулы [12]. При этом наиболее простое покрытие для выделения нуклеиновых кислот – силикатное (SiO₂). Выделение ДНК является одним из первых и очень важным этапом клинической лабораторной диагностики при молекулярно-генетических исследованиях и ряде тестов на наличие инфекционных заболеваний. Наиболее часто используемым материалом при этом является кровь. Поэтому разработка и оптимизация методов выделения ДНК из клеток крови не теряет актуальности.

Целью работы была разработка наномагнитных конструкций на основе наночастиц оксидов железа для сепарации молекул ДНК из клеток крови.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Магнитные частицы были получены методом соосаждения из раствора солей FeCl₃ и FeCl₂ в молярном соотношении 2.7:1 и 2:1 при комнатной температуре. Навески растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании вводили в раствор NH₄OH (25%) до достижения pH 10. Продолжали перемешивание в течение 4 ч (для 2.7:1) и 30 мин (для 2:1). По окончании реакции магнитные наночастицы в обоих случаях собирали при помощи магнита и отмывали несколько раз в дистиллированной воде до установления рН 7.0. Поверхность частиц модифицировали оксидом кремния с использованием тетраэтоксисилана (TEOS) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES). Полученные наночастицы были исследованы методами электронной просвечивающей микроскопии, ИК-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии. магнитометрии. Исследования выполнялись на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения (рис. 1) показывают, что наночастицы, синтезированные из раствора с отношением солей 2 : 1, имеют сферическую форму ($d \sim 10$ нм), а частицы, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7 : 1, имеют форму пластин со средним размером 11 нм и толщиной 2.5 нм. На вставках к рис. 1 приведены дифракционные картины, на которых регистрируются все характерные для наночастиц магнетит-маггемитового ряда отражения.

На рис. 26 приведен спектр мессбауэровской спектроскопии наночастиц, синтезированных из раствора с отношением солей 2.7 : 1. Компоненты спектров представлены цветными линиями. Состояния атомов в суперпарамагнитном состоянии характеризуются в данном спектре синглетом. Состояния атомов в заблокированном состоянии характеризуются секстетами. В табл. 1 приведены параметры обнаруженных неэквивалентных позиций катионов Fe³⁺ и их принадлежности. Используя заселенности позиций и соотношение $(A_5 + A_4 + A_3) = V_s/V$, где V – общий объем наночастицы, V_s – объем ее поверхностной области, A_3 , A_4 и A_5 – заселенность поверхностных и приповерхностных позиций согласно табл. 1, оценили толщину поверхностного слоя, которая составила 5.6 Å [13].

Модельный спектр наночастиц, синтезированных из раствора с отношением солей 2 : 1 (спектр *a*) аппроксимирован суммой одного сек-

a

б



Рис. 2. Мессбауэровские спектры. Частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2:1(a); частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7:1(b).

V, мм/с

2

6 8 10 12

стета и одного дублета. Результат подгонки сведен в табл. 1. Судя по величинам химических сдвигов, все железо в образцах находится в трехвалентном высокоспиновом состоянии. По сравнению с образцом (δ) секстеты показывают очень широкие линии поглощения со значительным уширением внешних линий. Флуктуации сверхтонких полей по позициям образца могут составлять от 180 до 440 кЭ.

Поглощение

Поглощение

-12 - 10 - 8

6 - 4 - 2 0

Основная часть железа (~90%), находится в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре (секстет). Парамагнитный дублет составляет ~10% от общей площади спектра. Уменьшение сверхтонкого поля на атомах железа магнитной фазы относительно образца (δ) может означать уменьшение эффективности или числа межатомных взаимодействий (разупорядочение решетки) или же уменьшение размеров нанокристаллитов. Уширение резонансных линий, а так-

же величины сверхтонкого поля в данном образце обусловлено релаксационными эффектами, т.е. данные частицы при комнатной температуре находятся вблизи перехода от суперпарамагнитного к ферромагнитному порядку. Температура перехода в суперпарамагнитное состояние (температура блокировки $T_B \sim KV/k_B$, где k_B – константа Больцмана) определяется объемом частицы V и магнитной анизотропией К. Линейные размеры двух видов обсуждаемых частиц близки (см. рис. 1), однако за счет того, что частицы (б) имеют форму пластин, добавляется вклад анизотропии формы и температура блокировки увеличивается. Заблокированные частицы, вследствие диполь-дипольного взаимодействия, склонны к образованию агломератов, вследствие чего уменьшается удельная площадь поверхности. Суперпарамагнитные частицы сложнее собирать с помощью магнитного поля. Таким образом, для маг-

	IS	Н	QS	W ₃₄₋₁₆	А	Позиция		
(a)	0.34	472	0.01	0.53-0.53	0.11	Fe ³⁺ – тетраэдрическое окружение		
	0.35	449	0	0.50-0.50	0.09	Fe ³⁺ – октаэдрическое окружение		
	0.34	421	0	0.71-0.87	0.19	Fe ³⁺ – тетраэдрические приповерхностные		
	0.38	374	0	0.70-1.40	0.19	Fe ³⁺ – октаэдрические приповерхностные		
	0.45	303	-0.23	1.40-3.74	0.37	Fe ³⁺ – поверхность		
	0.31	_	_	2.26	0.05	Fe ³⁺ – суперпарамагнитные частицы		
(б)	0.39	311	0	2.0-8.3	0.90	Fe ³⁺ – ферромагнитные частицы		
	0.31	_	0.61	0.75	0.10	Fe ³⁺ – суперпарамагнитные частицы		

Таблица 1. Мессбауэровские параметры

IS — изомерный химический сдвиг. QS — квадрупольное расщепление, ±0.02 мм/с. W — ширина линии поглощения на полувысоте, ±0.02 мм/с. А – долевая заселенность позиции, ±0.03. Н – сверхтонкое поле, кЭ.

нитной сепарации, по-видимому, наиболее пригодными являются частицы, находящиеся в ферромагнитном состоянии с T_B вблизи комнатной.



Рис. 3. ИК-Фурье спектры. Частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2:1(a); частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7:1(b).

На рис. 3 представлены ИК-Фурье спектры магнитных наночастиц (a – частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2 : 1; δ – частицы оксида железа, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7 : 1).

Анализ ИК-спектров показал наличие связей Fe–O (a - 580, $\delta - 590$ см⁻¹) у всех образцов. В спектрах наночастиц пики сильных валентных колебаний силоксановых групп Si–O (a - 1091 и $\delta - 1087$ см⁻¹) и силанольных групп Si–OH (~800 и ~960 см⁻¹) доказывают образование оболочки оксида кремния на поверхности наночастицы. Валентное колебание v-OH образует интенсивную полосу в области 3200–3600 см⁻¹ в исследуемых образцах.

В полученных спектрах происходит смещение пика Si-O от 1091 до 1087 см⁻¹ и уменьшение его интенсивности. Изменения происходят и с деформационными колебаниями (~463 см⁻¹) связи Si-O, наиболее интенсивными они являются в спектре (*a*) (см. рис. 3). Такие отличия спектра (*a*) со спектром (δ), могут быть связаны с тем, что в образце (б) содержится высокая концентрация ОН-групп. Установлено, что силоксановые группы принимают участие в процессах связи между магнитными частицами и слоем кремнезема, а силанольные группы наиболее активны на поверхности и являются химически активными для образования ковалентной связи. Наличие ОН-групп на поверхности частиц кремнезема может тормозить процессы гибридизации молекул ДНК.

Произведено выделение ДНК из клеток крови при помощи разработанных магнитных частиц с использованием растворов коммерческого набо-



Рис. 4. Результат анализа ДНК, выделенной при помощи МНЧ: электрофорез ДНК в 1% агарозном геле. К — контроль выделения (силикатный сорбент), 1 частицы, синтезированные из раствора с отношением солей 2.7: 1; 2 — частицы, синтезированные из раствора с отношением солей 2: 1; 50 kb — маркер молекулярного веса ДНК 50 kb.

ра реагентов ДНК-сорб-В (AmpliSens, Москва, Россия). В качестве контроля выделения был использован полный набор ДНК-сорб-В, включающий силикатный сорбент для ДНК. Количество и качество ДНК, полученное в результате использования магнитных наночастиц, синтезированных из раствора солей железа в соотношении 2:1, было сопоставимо с количеством, выделенным при помощи силикатного сорбента. Электрофорез полученной ДНК в агарозном геле (рис. 4) продемонстрировал единую четкую полосу очищенных молекул, что указывает на их целостность, отсутствие фрагментации. Это делает пробы применимыми для последующих генетических исследований. Интенсивность свечения полос ДНК пропорциональна ее количеству и позволяет утверждать, что магнитные наночастицы способны выделять из смеси молекулы нуклеиновых кислот в количестве, сопоставимом с использованием стандартного силикатного сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы наночастицы оксида железа покрытые силикатной оболочкой при различных условиях получения. Изучение ИК-спектров показало, что наночастицы полученные из раствора солей железа в соотношении 2.7 : 1 имеют на своей поверхности повышенную концентрацию ОНгрупп. Данные образцы также имеют высокую температуру блокировки относительно образца, полученного из раствора солей железа в соотношении 2 : 1. Выделение ДНК из клеток крови показало, что образец "2:1" по количеству и качеству выделенного ДНК не уступает силикатному сорбенту. В то время как образец "2.7:1" оказался недостаточно эффективен для выделения.

Таким образом, для магнитной сепарации ДНК более пригодными оказались частицы, синтезированные из раствора солей железа в соотношении 2:1. Это обусловлено тем, что данные частицы находятся в ферромагнитном состоянии с T_B вблизи комнатной, а на поверхности отсутствуют ОНгруппы, ингибирующие связывание молекул ДНК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 20-42-242902). Работа поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект № МК-1263.2020.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mornet S., Vasseur S., Grasset F. et al. // Progr. Sol. St. Chem. 2006. V. 34. Nos. 2–4. P. 237.
- Neuberger T., Schöpfa B., Hofmann H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 293. No. 1. P. 483.
- 3. Stolyar S. V., Balaev D. A., Ladygina V. P. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. No. 8. P. 2297.
- Berry C.C., Curtis A.S.G. // J. Phys. D. 2003. V. 36. No. 13. Art. No. R198.
- Chilom C.G., Sandua N., Bălăşoiu M. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 164. P. 3559.
- 6. *Chilom C.G., Zorilăb B., Bacalum M. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2020. V. 226. Art. No. 104851.
- Gaharwar U.S., Meena R., Rajamani P. // J. Appl. Toxicol. 2017. V. 37. No. 10. P. 1232.
- 8. *Никифоров В.Н.* // Наука. Технол. Пром. 2011. № 1. С. 90.
- Комина А.В., Ярославцев Р.Н., Герасимова Ю.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1597; Komina A.V., Yaroslavtsev R.N., Gerasimova Y.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1362.
- Dadfar S.M., Roemhildab K., Drude N.I. et al. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2019. V. 138. P. 302.
- Салихов С.В., Савченко А.Г., Гребенников И.С., Юртов Е.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1251; Salikhov S.V., Savchenko A.G., Grebennikov I.S., Yurtov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 9. P. 1106.
- Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V. et al. // J. Analyt. Chem. 2016. V. 71. No. 4. P. 321.
- Zakharova I.N., Shipilin M.A., Alekseev V.P. et al. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. No. 1. P. 55.

Iron oxide nanoparticles for DNA isolation from blood cells

A. V. Tyumentseva^{a, b, *}, A. S. Gorbenko^{a, b}, R. N. Yaroslavtsev^{a, c}, S. V. Stolyar^{a, c, d}, Yu. V. Gerasimova^{c, d}, S. V. Komogortsev^c, O. A. Bayukov^c, Yu. V. Knyazev^c, M. N. Volochaev^c, I. A. Olkhovskiy^{a, b}, R. S. Iskhakov^c

^aFederal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Krasnoyarsk, 660036 Russia

^bKrasnoyarsk Branch of the Hematological Scientific Center of the Ministry of Health and Social Development of the Russian Federation, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^cKirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^dSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

*e-mail: komivlann@yandex.ru

We developed a technology of iron oxide magnetic nanoparticles synthesis for DNA separation from blood cells. As a result, magnetic nanoparticles with a silicate coating have been obtained, and their physical and chemical properties studied. The possibility of using the obtained nanocomposites for the DNA isolation from leukocytes for hematological studies has been experimentally confirmed.

УДК 621.38

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. А. Г. Кузамишев¹, М. А. Шебзухова^{1, *}, А. А. Шебзухов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия

> **E-mail: sh-madina@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Получено уравнение размерной зависимости температуры плавления наночастицы сферической формы с учетом влияния размера на поверхностное натяжение. При больших размерах дисперсной частицы оно переходит в уравнение Гиббса—Томсона. Численные расчеты приведены для наночастиц олова. Результаты расчетов достаточно хорошо совпадают с наиболее надежными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0367676521090210

Исследованию зависимости температуры плавления от размера посвящено достаточно большое число работ, в которых установлен ряд соотношений, отличающихся исходными положениями и общностью выводов, к которым они приводят (см., например, [1–10]). Среди полученных соотношений наиболее известно уравнение Гиббса–Томсона [11], которое приводит к заключению о линейном характере изменения температуры плавления с кривизной поверхности, что расходится с экспериментальными данными при малых размерах частицы.

В настоящей работе предпринята попытка рассмотрения зависимости температуры плавления наночастиц от их размера на основе классического (гиббсовского) подхода с использованием представлений о разделяющих поверхностях [11].

Рассмотрим равновесие дисперсной частицы сферической формы (фаза α) и дисперсионной среды (матрицы) макроскопического размера (фаза β) в однокомпонентной системе. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения. В пределах переходного слоя между фазами проведем еще одну разделяющую поверхность, совпадающую с эквимолекулярной разделяющей поверхностью, и введем в рассмотрение параметр Толмена δ , определив его в виде $\delta = r_e - r$, где r_e и r – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности натяжения соответственно.

Из условий равновесия в рассматриваемой системе можно получить следующие соотношения

$$dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0, \qquad (1)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) dT - v^{(\beta)} dP^{(\beta)} + v^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} = 0, \qquad (2)$$

$$\omega d\sigma + \left(s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}\right) dT - (\upsilon^{(\alpha)} - \overline{\alpha}\upsilon^{(\sigma)}) dP^{(\alpha)} - \overline{\beta}\upsilon^{(\sigma)} dP^{(\beta)} = 0,$$
(3)

где σ – поверхностное натяжение, T – температура, P – давление.

В этих соотношениях *s*, υ и ω – молярные значения энтропии, объема и поверхности, индекс " σ " указывает на принадлежность величины к поверхностному слою, $\overline{\alpha} = \upsilon_{\alpha}^{(\sigma)} / \upsilon^{(\sigma)}$, $\overline{\beta} = \upsilon_{\beta}^{(\sigma)} / \upsilon^{(\sigma)}$, $\upsilon_{\alpha}^{(\sigma)} + \upsilon_{\beta}^{(\sigma)} = \upsilon^{(\sigma)}$, $\upsilon^{(\sigma)}$ – молярный объем поверхностного слоя, $\upsilon_{\alpha}^{(\sigma)}$ и $\upsilon_{\beta}^{(\sigma)}$ – доли объема поверхностного слоя, расположенные со стороны α и β от поверхности натяжения соответственно.

Искомое соотношение между *T* и *r* будет зависеть от физических условий протекания процесса. Рассмотрим случай, когда фиксируется давление в макроскопической фазе ($P^{(\beta)} = P^{(matr)} = \text{const}$). В таком случае из (1)–(3) имеем

$$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{p^{(\beta)}} = \frac{2\sigma\upsilon^{(\alpha)}}{\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)r^{2}} \times \left\{1 + \frac{2\delta}{r}\left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3}\frac{\delta^{2}}{r^{2}} + \frac{\upsilon^{(\alpha)}}{\omega\delta}(\rho_{\upsilon} - \rho_{s})\right]\right\}^{-1},$$
(4)

где $\rho_{\upsilon} = \left(\upsilon^{(\sigma)} - \upsilon^{(\alpha)}\right) / \left(\upsilon^{(\beta)} - \upsilon^{(\alpha)}\right), \rho_s = (s^{(\sigma)} - v^{(\alpha)})$ $(s^{(\alpha)})/(s^{(\beta)}-s^{(\alpha)})$.Для зависимости поверхностного натяжения σ от размера, входящего в (4), из системы уравнений (1)–(3) можно получить

$$\sigma = A\sigma_{\infty}x \frac{\exp\left[A_0 \operatorname{arctg}\left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}}\right)\right]}{\left(x+a\right)^m \left(x^3 + 2dx^2 + 2fx + \frac{2}{3}\right)^n},$$
 (5)

$$\sigma = \frac{\sigma_{\infty} x}{\left| (x+a)^{m} \right| \left| (x^{2}+bx+c) \right|^{n}} \left| \left(\frac{2x+b-\sqrt{4c-b^{2}}}{2x+b+\sqrt{4c-b^{2}}} \right)^{B} \right| (6)$$

соответственно при условиях $4c > b^2$ и $b^2 > 4c$. В этих соотношениях $x = r/\delta$, $A_0 = \frac{2ac + bc - ab^2}{(a^2 - ab + c)\sqrt{4c - b^2}}$, $A = \exp[-A_0 \arctan(\infty)], \ B = \frac{1}{2} \frac{2ac + bc - ab^2}{(a^2 - ab + c)\sqrt{b^2 - 4c}},$ $n = (c - ab) / [2(a^2 - ab + c)], n_0 = a^2 / (a^2 - ab + c),$ $m = n_0 + 2n$. Величины a, b и c находятся c использованием уравнений a + b = 2d, ab + c = 2f, ac = 2/3, где $d = 1 + \Delta\delta/\delta$, $f = 1 - \frac{a_v^{(\alpha)}}{3} \frac{\Delta\delta}{\delta^2}$, $\Delta\delta =$ $= \frac{\upsilon_{\scriptscriptstyle \infty}^{(\alpha)} T_{\scriptscriptstyle \infty}}{\Delta H_{\scriptscriptstyle \Omega^{\scriptscriptstyle \beta_{\scriptscriptstyle \infty}}}} \frac{d\sigma_{\scriptscriptstyle \infty}}{dT}, \, a_{\scriptscriptstyle \upsilon}^{(\alpha)} = \alpha_{\scriptscriptstyle V_{\scriptscriptstyle \infty}}^{(\alpha)} T_{\scriptscriptstyle \infty} \left(\upsilon_{\scriptscriptstyle \infty}^{(\alpha)}\right)^{1/3} / N_0^{1/3}, \, \alpha_V - \text{rep-}$

мический коэффициент объемного расширения, N_0 – число Авогадро, нижний индекс " ∞ " соответствует случаю $r = \infty$. При получении (5) и (6) использовались условия $\delta = \lim (r_e - r)$ (предельное значение δ, которое соответствует параметру Толмена на плоской поверхности) и $\frac{\upsilon^{(\alpha)} - \upsilon^{(\alpha)}}{\upsilon^{(\beta)} - \upsilon^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\alpha)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{\upsilon^{(\alpha)}_{\infty} - \upsilon^{(\alpha)}_{\infty}}{\upsilon^{(\beta)}_{\infty} - \upsilon^{(\alpha)}_{\infty}} - \frac{S^{(\alpha)}_{\infty} - S^{(\alpha)}_{\infty}}{S^{(\beta)}_{\infty} - S^{(\alpha)}_{\infty}}.$ Соотноше-

ния для размерной зависимости температуры плавления от размера в окончательном виде можно получить интегрированием (4) с использованием (5) или (6).

Получаемое таким образом соотношение, относящееся к равновесию твердое тело - жидкость, однако, трудно использовать на практике для конкретных расчетов в связи с отсутствием надежных данных для параметра Толмена на межфазной границе кристалл-жидкость, а также температурного коэффициента межфазного натяжения на линии плавления $(d\sigma_{\infty}/dT)$. В связи с этим, целесообразно рассмотреть равновесие в системах твердая частица сферической формы с радиусом r — насыщенный пар макроскопического размера и жидкая капля сферической формы с таким же радиусом на границе с паром. Величины

$$σ^{(\alpha\gamma)}, σ^{(\beta\gamma)} u\left(\frac{d\sigma^{(\alpha\gamma)}}{dr}\right)_{p^{(\gamma)}}, \left(\frac{d\sigma^{(\beta\gamma)}}{dr}\right)_{p^{(\gamma)}} B$$
 зависимости от

размера можно находить с использованием соотношений (4) и (5) или (6), где все величины относятся к соответствующим фазам на границе с паром (γ). Искомую зависимость *T* от *r* можно найти как точку пересечения линий сублимаций и испарения. В таком случае будем иметь

$$T(r) = T_{\infty} \left\{ 1 - \frac{2\upsilon_{\infty}^{(\alpha)}}{\Delta H_{\alpha\beta\omega} r} \left[\sigma^{(\alpha)}(r) - \frac{\upsilon_{\infty}^{(\beta)}}{\upsilon_{\infty}^{(\alpha)}} \sigma^{(\beta)}(r) \right] \right\}, \quad (7)$$

где $\sigma^{(\alpha)} \equiv \sigma^{(\alpha\gamma)}, \sigma^{(\beta)} \equiv \sigma^{(\beta\gamma)}, \Delta H_{\alpha\beta\infty} \equiv \Delta H_{\alpha\gamma\infty} - \Delta H_{\beta\gamma\infty}.$ Для предельного значения параметра Толмена можно использовать выражение $\delta^{(v)} = \xi \left(\vartheta_{\infty}^{\xi} \right)^{1/3}$, где величина ξ равна $0.64 \cdot 10^{-10}$; $0.70 \cdot 10^{-9}$ и $1.02 \cdot 10^{-9}$ соответственно для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур предплавления [12]. Численные значения поверхностного натяжения на плоской границе с паром и его температурного коэффициента можно найти из соответствующих источников.

В табл. 1 приведены входные данные для расчета зависимости T от r для олова (опытные или рассчитанные с использованием приведенных соотношений в таблице). Обращает на себя внимание большое значение по абсолютной величине температурного коэффициента поверхностного натяжения олова в твердом состоянии, что имеет принципиальное значение для рассматриваемой нами задачи. Обоснование нелинейной зависимости σ_{∞} от T в предплавильной области

$$(T/T_{\infty} \approx 0.85 - 0.9)$$
 и численные значения $\frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$ для

ряда металлов приведены в работе [13].

Расчетная формула значительно упрощается для случая достаточно больших радиусов и может быть записана в виде

$$T(r) = T_{\infty} \left[1 - \frac{2\upsilon_{\infty}^{(\alpha)} \sigma_{\infty}^{(\alpha)}}{\Delta H_{\alpha\beta\infty}} \left(\frac{1}{r + 2\delta_{p}^{(\alpha)}} - \frac{\upsilon_{\infty}^{(\beta)}}{\upsilon_{\infty}^{(\alpha)}} \frac{\sigma_{\infty}^{(\beta)}}{\sigma_{\infty}^{(\alpha)}} \frac{1}{r + 2\delta_{p}^{(\beta)}} \right) \right], (8)$$

где $\delta_{p}^{(\xi)} = \delta^{(\xi)} + \frac{\upsilon_{\infty}^{(\xi)} T_{\kappa\mu\pi}}{\Delta H} \frac{d\sigma_{\infty}^{(\xi)}}{dT}, \ \xi = \alpha, \beta, \ T_{\kappa\mu\pi} - \text{темпе-}$

 $\Delta H_{\xi\gamma\infty}$ as ратура кипения. Этот случай соответствует приближению Толмена (формула Толмена получена при T = const), где $\delta_p^{(\xi)}$ является аналогом параметра Толмена при условии $P^{(\beta)} = P^{(matr)} = \text{const.}$ Этот результат, по нашему мнению, представляет интерес и может быть использован для обоснования знака и численного значения параметра Толмена на плоской границе жидкость-пар или твердое тело-пар. Величина $\delta_p^{(\xi)}$ может иметь отрицательное значение даже при $\delta^{(\xi)} > 0$ и большое

N⁰	твердое тело (фаза α)	жидкость (фаза β)					
1	$\sigma_{\infty}^{(\alpha)} = \frac{\Delta H_{\alpha\gamma\infty}}{\Delta H_{\beta\gamma\infty}} \left(\frac{\upsilon_{\infty}^{(\beta)}}{\upsilon_{\infty}^{(\alpha)}}\right)^{2/3}$ $\sigma_{\infty} = 620 \text{ spr/cm}^2$	$σ_{\infty} = 590$ эрг/см ²					
2	$\frac{d\sigma_{\infty}}{dT} = -2.0 \frac{\Im \mathrm{pr}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{K}}$	$\frac{d\sigma_{\infty}}{dT} = -0.16 \frac{\Im \mathrm{pr}}{\mathrm{cM}^2 \cdot \mathrm{K}}$					
3	$\Delta H_{lpha\gamma \circ} = 237125.52 \cdot 10^7$ эрг/моль	$\Delta H_{\beta\gamma\infty} = 230125.52 \cdot 10^7$					
4	$\delta = \xi (v_{\infty})^{1/3}, \xi = 0,64 \cdot 10^{-9}$ (ОЦК структура)						
5	$\delta=0.016\cdot 10^{-7}~\text{cm}$	$\delta = 0.017 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$					
6	$\delta_p = \delta + \Delta \delta, \Delta \delta = \frac{\upsilon_{\infty} T}{\Delta H}$	$\int_{V_{\infty}}^{T} \frac{d\sigma_{\infty}}{dT}$, ν = α,β; γ-παρ					
7	$\Delta \delta = -0.359 \cdot 10^{-7}$ см	$\Delta\delta = -0.03 \cdot 10^{-7}$ см					
8	$\delta_p = -0.342 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$	$\delta_p = -0.013 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$					
9	$T_{\text{плав}} = 505 \text{ K} T_{\text{кип}} = 2543 \text{ K}, \Delta H_{\alpha\beta\infty} = 7000 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль}$						

Таблица 1. Входные данные для расчета зависимости температуры плавления сферических наночастиц олова от размера (радиуса поверхности натяжения)

Таблица 2. Размерная зависимость температуры плавления наносферических частиц олова

	Т, К						
<i>r</i> , HM		Эксперимент [14]					
	по уравнению (8)	по формуле Гиббса-Томсона					
20	500.9	497.8	496				
15	498.3	495.3	491				
10	491.3	490.5	486				
5	453.0	476.1	450				
3.3	380.8	461.1	386				
2.5	273.9	447.1	_				
1.813	1.3	425.2	_				

по абсолютной величине отрицательное значение при $\delta^{(\xi)} < 0$. Отрицательные значения $\delta_p^{(\alpha)}$ и $\delta_p^{(\beta)}$ для олова приводят к возрастанию поверхностного натяжения с уменьшением размера дисперсной частицы до определенного максимального значения (при малых *r*) и последующему уменьшению до нулевого значения.

Результаты расчетов с использованием соотношения (8) приведены в табл. 2 и при указанных размерах частицы, мало отличаются от более точных значений, рассчитанных на основе соотношения (7).

Нетрудно видеть, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, несмотря на использование приближенного соотношения (8). Хорошо согласуются с опытными данными также результаты расчетов с использованием выражения, приведенного в работе [14]. Отметим при этом, что оно содержит два параметра, характеризующие несферичность формы маленького кристалла (равные для олова a = 1.3; b = 3), а также дополнительный параметр ($\delta = 0.45$ нм), определяемый энергетическим барьером плавления частицы, имеющей несферическую форму, который во многих работах (см., например, [15]) трактуется как толщина тонкой жидкой оболочки, находящейся на поверхности маленького кристалла (т.е. используются два размера: радиус частицы *R* и радиус кристаллического ядра r_* , при этом $R = r_* + \delta_*$). Для случая сферической равновесной формы частицы соотношение из [14] дает результаты, значительно отличающиеся от опытных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hanszen K.-J. // Z. Phys. 1960. V. 157. P. 523.
- 2. Wautelet M. // Phys. Lett. 1998. V. 341. Art. No. 246.
- Jiang Q., Shi H.X., Zhao M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. Art. No. 2176.
- Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 863; Shebzukhova М.А., Shebzukhov А.А. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 7. P. 773.
- 5. Самсонов В.М., Дронов В.В., Мальков О.А. // ЖФХ. 1994. Т. 78. № 7. С. 1203.
- *Таова Т.М., Хоконов М.Х. //* Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. С. 1451; *Таоvа Т.М., Кhokonov М.Н. //* Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 7. P. 1374.

- Qi W.H., Wang M.P., Zhou M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 851.
- Lu H.M., Li P.Y., Cao Z.H., Meng X.K. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 18. Art. No. 7598.
- Safaei A., Shandiz M.A. // Physica. 2009. V. E41. P. 359.
- 10. Guisbiers G. // J. Nanosci. Lett. 2012. No. 2. P. 8.
- 11. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 729; Shebzukhova М.А., Shebzukhov Z.A., Shebzukhov А.А. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 5. P. 697.
- Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц. Харьков: ХНУ, 2015. 212 с.
- Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- Wronski C.R.W. // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. No. 12. P. 1731.

Influence of nanoparticle size on their melting point

A. G. Kuzamishev^a, M. A. Shebzukhova^{a, *}, A. A. Shebzukhov^a

^aBerbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia *e-mail: sh-madina@mail.ru

The equation is obtained for the size dependence of the melting temperature of a spherical nanoparticle taking into consideration the effect of size on the surface tension. It transforms into the Gibbs—Thomson equation when there are large sizes of dispersed particles. Numerical calculations are given for tin nanoparticles. The calculation results correspond quite well with the most reliable experimental data. УДК 622.7:621.373

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ИЛЬМЕНИТА

© 2021 г. И. Ж. Бунин^{1,} *, В. А. Чантурия¹, Н. Е. Анашкина¹, Е. В. Копорулина¹, Г. К. Хачатрян²

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук,

Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение

"Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов",

Москва, Россия

**E-mail: bunin_i@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

С использованием методов инфракрасной фурье-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, микротвердометрии, определения краевого угла смачивания поверхности и потенциала течения (протекания) изучен механизм воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов и диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в воздухе на морфологию, структурное состояние поверхности и физико-химические свойства (микротвердость, краевой угол смачивания, электрокинетический потенциал) ильменита. Показаны преимущества применения кратковременных энергетических воздействий ($t_{oбp} = 10-30$ с) для структурно-химического модифицирования поверхности и физико-химических свойств ильменита с целью повышения эффективности процессов переработки комплексных титановых руд.

DOI: 10.31857/S0367676521090064

введение

Ильменит и рутил являются основными минералами для производства титана и диоксида титана (TiO_2): в рутилах содержание диоксида титана составляет более 91%. в ильменитах – 42–62% [1-3]. В ильменитовом сырье более чем на 82% сосредоточены мировые запасы титана, необходимого для производства синтетического рутила (TiO₂ – 95–98%) и титанового шлака (70–85%) с последующим получением из них пигментного диоксида титана, собственно Ті, и другой продукции [1–3]. Из современных россыпей и коренных руд получают ильменитовые концентраты с содержанием ~55% и 44-49% TiO₂ соответственно [3]. Коренные ильменит-титаномагнетитовые руды обогащают по гравитационно-магнитной схеме с выделением двух концентратов: высококачественного ильменитового с содержанием TiO₂ 45-52% и титаномагнетитового ванадийсодержащего концентрата (8-15% TiO₂, железо 45-63%, пентоксид ванадия 0.6-1.2% V₂O₅) [3]. Использование флотационного процесса при обогащении труднообогатимых комплексных титановых руд позволяет снизить потери тонковкрапленного ильменита и повысить качество ильменитовых концентратов [4].

Ильменит (титанистый железняк FeTiO₃; 42-62% TiO₂), рутил (92–98% TiO₂); анатаз (полиморфная модификация рутила) и лейкоксен (FeTiO₃·Fe₂O₃·*n*TiO₂; 63–90% TiO₂) – главные промышленные минералы титана. Ильменит (минеральный вид переменного состава) относится к наиболее распространенным в земной коре минералам и является сложным (двойным) оксидом типа *AB*X, где *A* – Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺; *B* – Ti⁴⁺ [4, 5]. Кристаллическая структура ильменита (АВО₃; гексагональная пространственная группа $R\overline{3}c$, параметры элементарной ячейки a = b == 5.0875 Å, c = 14.0827 Å), основывается на гексагональной плотноупакованной кислородной решетке с атомами металлов, занимающими две трети имеющихся октаэдрических позиций; одна

Таблица 1. Химический состав ильменита из шлиховой пробы (Джуина, Бразилия), мас. %

TiO ₂	FeO	MnO	MgO	V_2O_3	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
56.18	37.22	1.14	0.06	0.28	0.04	0.04	0.03	н/о

треть позиций вакантна [5-7]. Ильменит включает два различных слоя октаэдров: А – с катионами Fe^{2+} и B- с катионами Ti^{4+} , полностью упорядоченными вдоль оси с. Каждый октаэдр FeO₆ и TiO₆ связан тремя ребрами с октаэдрами внутри слоя, гранью с октаэдром второго типа атомов соседнего слоя, а противоположной гранью – с вакантной октаэдрической позицией [5]. Ильменит обладает полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны $E_g = 2.5 - 2.9$ эВ [6, 8]), чистый FeTiO₃ характеризуется высоким удельным сопротивлением [8], электропроводность природного ильменита варьируется в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-4} (Ом · см)⁻¹ [9], магнитная восприимчивость — от 68 до 960 эл. магн. ед. · г⁻¹, плотность -4.6-5.2 г \cdot см⁻³, твердость по Моосу 5-6 [4]. Собственно ильменит FeTiO₃ является парамагнетиком [10]; при температурах ниже 60 К минерал ($Fe^{2+}Ti^{4+}(O^{2-})_3$) обладает антиферромагнитным упорядочением, так что чередующиеся слои атомов железа намагничены вдоль оси с в противоположных направлениях и разделены немагнитными слоями атомов титана [11].

В России при переработке ильменитовых концентратов используется процесс их восстановительной плавки [1–3]. В качестве подготовительных операций предлагается применение предварительной механоактивации для интенсификации последующего солянокислого разложения титансодержащих концентратов [2], а также СВЧ-обработки руд и продуктов обогащения для повышения эффективности флотации ильменита [12].

Целью настоящей работы является изучение и сравнительный анализ механизмов воздействия неравновесных электрических разрядов двух видов: высоковольтного импульсно-периодического наносекундного (МЭМИ [13]) и диэлектрического барьерного [14, 15] разрядов в воздухе при атмосферном давлении на морфологию, структурное состояние, микротвердость, электрические и физико-химические свойства поверхности ильменита из пород района Джуина (Бразилия).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили с использованием методик [15–20] на образцах ильменита (Fe,Mg)TiO₃ в виде отдельных зерен из шлиховой пробы (Джуина, Бразилия) и специально приготовленных полированных пластин (аншлифов) толщиной ~4.5 мм.

Зерна ильменита непрозрачные, черного цвета с металлическим блеском, среднеокатанные, имели неправильную форму, раковистый излом; размер зерен 1—4 мм. Поверхность зерен ожелезненная, покрыта пленками оксидов и гидроксидов железа, что обусловлено длительным пребыванием минерала в экзогенных условиях [21].

Химический (элементный) состав и содержание основных примесей в пробах ильменита (табл. 1) определяли с использованием методов электронно-зондового микроанализа (микроанализатор Сатеса SX 100, данные предоставлены к. г.-м. н. Посуховой Т.В., МГУ), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ–РСМА). По данным РЭМ–РСМА (полуколичественный анализ, рентгеновские спектры от локального участка поверхности) элементный состав ильменита (мас. %): C - 4.04, Mg - 3.15, AI - 0.20, Ti - 25.94, Cr - 1.06, Mn - 0.32, Fe - 26.71, O - 38.58.

Условия обработки образцов ильменита в vсловиях возлействия наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) и излучения низкотемпературной неравновесной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при стандартных условиях, электрофизические параметры генераторов импульсов высокого напряжения подробно приведены в [15-20]; продолжительность обработки образцов изменяли в диапазоне $t_{obp} = 10-150$ с. В случае воздействия МЭМИ длительность высоковольтных наносекунлных импульсов нахолилась в прелелах 4-10 нс; *U* ~ 25-30 кВ – амплитуда импульса, *E* ~ $\sim 10^7 \, {
m B} \cdot {
m m}^{-1}$ – напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке длиной 5 мм, $f = 100 \ \Gamma \mu - частота повторения наносекундных$ импульсов. Напряжение на электродах в ячейке генератора барьерного разряда (ДБР) – 20 кВ, длительность импульса – 8 мкс, длительность переднего фронта импульса ~300 нс, частота повторения импульсов – 16 кГц; длина межэлектродного промежутка ~5 мм [15, 17-19].

ИК-спектры (ИКФС) ильменита регистрировали в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ (спектральное разрешение 4–6 см⁻¹) с использованием спектрометра Nicolet-380 (USA) и специальной приставки диффузного отражения Smart Diffuse Reflectance. При проведении полуколичественного анализа интенсивности линий поглощения ИК-спектров, оптические плотности соответствующих линий (D) в каждом из спектров нор-



Рис. 1. ИК-спектры ильменита в исходном состоянии ($t_{obp} = 0$ с) и после воздействия МЭМИ (*a*) и ДБР (*б*) ($t_{obp} = 10$, 50 и 150 с).

мировали на оптическую плотность максимума поглощения при 490 см⁻¹.

Изменение структурного состояния (морфологии) поверхности ильменита в результате электромагнитных импульсных воздействий анализировали на минеральных аншлифах методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ–РСМА). Микротвердость минерала определяли по методу Виккерса (НУ, МПа; ГОСТ-2999-75) с использованием методики [16]: микротвердомер ПМТ-3М; нагрузка на индентор составляла 100 г, время нагружения — 10—15 с. Для определения потенциала течения ("протекания", ζ-потенциал, мВ) минеральных частиц (размером ≤50 мкм) использовали анализатор Microtrac ZETA-Check Zeta Potential Analyzer. Краевой угол смачивания (Θ°) поверхности аншлифов до и после энергетических воздействий измеряли методом лежащей ("покоящейся" на плоскости) капли дистиллированной воды диаметром ~2-3 мм с использованием методики [15, 17, 18], цифрового оптического микроскопа и программу для анализа изображений ImageJ со специальными плагинами DropSnake и LB-ADSA [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИКФ-спектр ильменита в исходном состоянии (рис. 1) соответствовал известным данным о колебательных спектрах и характеристических полосах поглощения, обусловленных колебаниями структурных группировок в кристаллической решетке минерала [4, 23, 24]. Полоса в спектре с максимумом при 490 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям (v) связей Ti–O–Ti; полоса при 583 см⁻¹ – валентным колебаниям связи Ti – O в TiO₆-октаэдрах; полоса при 648 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям связи Fe–O; полоса при 712 см⁻¹ – валентным колебаниям связи Ti–O; полоса при 1098 см⁻¹ – деформационным колебаниям (δ) связи Fe–OH. Также в спектре ильменита отмечены слабые максимумы поглощения около 3135 и 1686 см⁻¹, связанные с валентными и деформационными колебаниями OH в составе адсорбированной воды.

В результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов в ИКФ-спектрах ильменита (рис. 1*a*) появились дополнительные линии 917–968 см⁻¹, связанные с колебаниями –О–О– пероксо-групп. Интенсивность линий поглощения при 648 и 1098 см⁻¹ варьировалась, а линии при 580 см⁻¹ (область колебаний связи Ті–О в ТіО₆-октаэдрах) – возрастала. Анализ зависимости интенсивности (относительных интенсивностей, $I_{\text{отн}}$) спектральных линий ильменита от продолжительности электромагнитной импульсной обработки ($t_{\text{обр}} = 10-150$ с) показал, что с увеличением $t_{\text{обр}}$ до 50 с наблюдалось снижение содержания Fe–OH-групп, т.е. происходило дегидроксилирование поверхности минерала, а при $t_{\text{обр}} \ge 50$ с,



Рис. 2. Поверхность ильменита после воздействия высоковольтных наносекундных импульсов (*a*), (δ) и диэлектрического барьерного разряда (*b*) ($t_{obp} = 50$ с). РЭМ; масштабные линейки: (*a*) 30, (δ) 60, (*b*) 90 мкм.

наоборот, — гидроксилирование поверхности. Похожая тенденция сохранялась и для изменения содержания ОН-групп в составе адсорбированной на поверхности ильменита молекул воды. Следует отметить, что при $t_{ofp} = 30$ с относительная интенсивность линии около 650 см⁻¹, отвечающих колебаниям связи Fe–O, также достигала своего минимума.

Одним из возможных механизмов влияния нетеплового [25] воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов, вызывающего изменение структурного состояния и физико-химических свойств поверхности ильменита, является трансформация (деструкция) кристаллической структуры минерала, представленной чередующимися вдоль оси с слоями октаэдров двух типов – Fe²⁺O₆ и Ti⁴⁺O₆. По всей видимости, в условиях импульсного периодического воздействия электрического поля высокой напряженности [26], превышающей электрическую прочность минеральных зерен (≥10⁷ В · м⁻¹), происходило нарушение связей Fe–O в октаэдрах первого типа, в то время как связи Ті-О в октаэдрах второго типа не претерпевали существенных деструктивных изменений. Другим возможным механизмом, вызывающим изменения в ИК-спектрах ильменита, является процесс электрического разрушения и удаления тонких пленок оксидов (гидроксидов) железа с поверхности ильменита при $t_{obp} \le 30-50$ с и последующее гидроксилирование и/или окисление (ионов железа Fe²⁺ до Fe³⁺) поверхности при $t_{oбp} \ge 30-50$ с вследствие действия продуктов плазмы искровых микроразрядов.

Результаты ИКФС в целом отвечают данным о нелинейном характере изменения краевого угла смачивания и электрокинетического потенциала ильменита с увеличением времени воздействия МЭМИ ($t_{obp} = 10-150$ с). При кратковременной ($t_{obp} = 10-30$ с) электроимпульсной обработке аншлифов наблюдалось увеличение краевого угла смачивания минеральной поверхности (Θ) с 103.5° до 106.2° за счет снижения концентрации гидроксидных соединений железа, что свидетельствует о повышении гидрофобных свойств поверхности минерала; при $t_{ofp} = 50-150$ с происходило последовательное уменьшение Θ с 89.8° до ~72° вследствие повышения концентрации ОН-групп.

Отрицательный знак электрокинетического потенциала ильменита в нейтральной среде определяется особенностями кристаллохимического строения минерала [9], так что несущие отрицательный заряд ионы кислорода, располагаясь ближе к поверхности (плоскости раскалывания), частично перекрывают положительно заряженные катионы железа и титана [4, 27], а также свойствами двойного электрического слоя минеральных частиц в водной суспензии. В результате кратковременной ($t_{\rm obp} = 10$ с) электромагнитной импульсной обработки минеральных проб происходило повышение электрокинетического потенциала ильменита в области отрицательных значений с -69.5 мВ в исходном состоянии до -73.7 мВ, а с увеличением продолжительности обработки ($t_{oбp} = 50 - 150 \text{ c}$) – снижение до первоначальных отрицательных значений -70.1...-69.5 мВ.

Установленные изменения структурного состояния поверхностного слоя ильменита обусловливали особенности морфологии и снижение микротвердости (разупрочнение) поверхности минерала: в результате кратковременной (*t*_{обр} = 10-30 с) электроимпульсной обработки на поверхности аншлифов происходило образование протяженных фрагментированных следов стримерных разрядов со сложной внутренней дискретной структурой (рис. 2а). При увеличении продолжительности электроимпульсной обработки до $t_{obp} = 50$ с происходило образование каналов электрического пробоя и кристаллографически ориентированных микротрещин, что вызывало разрушение локальных областей минеральной поверхности (рис. 26). С увеличением времени электроимпульсной обработки происходило монотонное снижение микротвердости ильменита с ~671.4 МПа в исходном состоянии до ~518.8 МПа ($t_{oбp} = 150$ с); относительное снижение микротвердости – $\Delta HV_{max} \sim 22.7\%$.

В условиях воздействия диэлектрического барьерного разряда происходили следующие изменения в ИК-спектрах ильменита (рис. 1б): увеличение относительных интенсивностей линий, отвечающих колебаниям связей Ti-O в TiO₆-октаэдрах, а также линий –О–О– пероксо-групп, что, по всей видимости, обусловлено окислением поверхности минерала при воздействии продуктов (O₃, H₂O₂, NO, N₂O и др.) низкотемпературной плазмы ДБР; также с увеличением времени обработки (*t*обр) возрастала интенсивность линий, связанных с адсорбированными на поверхности молекул воды. В результате кратковременного ($t_{obp} = 10$ с) воздействия ДБР относительная интенсивность линии при 1098 см⁻¹, отвечающей деформацион-ным колебаниям (δ) связи Fe–OH, оказалась существенно большей ($I_{\text{отн}} \sim 0.28$) по сравнению с интенсивностями линий образцов в исходном $(I_{\text{отн}} \sim 0.2)$ и измененном МЭМИ $(I_{\text{отн}} = 0.05 - 0.15)$ состояниях. В целом зависимость относительной интенсивности линии (Fe-OH) от времени воздействия ДБР имела нелинейный характер. Минимальные концентрации на поверхности ильменита анионов O^{2-} , OH^- и адсорбированной H_2O достигались при $t_{obp} = 30$ с. Также следует отметить, что в ИК-спектрах образцов ильменита, подвергнутых воздействию ДБР, отсутствовали линии около 648 см⁻¹ (Fe–O, v) и 712 см⁻¹ (Ti–O, v). Морфологические изменения поверхности минерала связаны с образованием эрозионных микрократеров и дорожек (рис. 2в), внешне напоминающих микроструктурные особенности отпечатков (автографов) токовых каналов высоковольтного искрового разряда микросекундной длительности на поверхности металлической пластины [28].

Изменение микроструктуры и морфологии поверхности ильменита, вызванные воздействием ДБР ($t_{obp} = 10-150$ с), вызывало монотонное снижение краевого угла смачивания поверхности с 103.5° в исходном состоянии до ~70° при $t_{\rm ofp} = 150$ с. Величина электрокинетического потенциала ильменита от времени воздействия излучения барьерного разряда изменялась нелинейно: в результате плазменной обработки минеральных частиц в течение $t_{obp} = 10$ с происходило увеличение ζ-потенциала в области отрицательных значений с -69.5 мВ в исходном состоянии до -76 мВ; в диапазоне $t_{obp} = 30-150$ с происходило последовательное снижение ζ -потенциала до -16.5 мВ. Увеличение времени НТП-обработки минеральных частиц до $t_{obp} = 300$ с вызывало повышение электрокинетического потенциала ильменита до первоначальных отрицательных значений -67.6 мВ.

С увеличением времени обработки минеральных аншлифов ($t_{oбp} = 10-150$ с) в условиях действия таких факторов излучения ДБР, как сильное электрическое поле, повышенная температура диэлектрического барьера, концентрация электрического заряда на поверхности образца [15, 29], происходило монотонное снижение микротвердости ильменита с 671.4 МПа в исходном состоянии до 587 МПа при $t_{oбp} = 150$ с; относительное снижение микротвердости $\Delta HV_{max} \sim 13\%$, что значительно ниже по сравнению с установленным эффектом разупрочнения при воздействии МЭМИ.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности и перспективах применения сравнительно непродолжительных (кратковременных – $t_{ofp} = 10-30$ с) электромагнитных импульсных воздействий (МЭМИ, ДБР) на воздухе при стандартных условиях для структурно-химического модифицирования поверхности и физико-химических свойств ильменита с целью повышения эффективности процессов переработки комплексных титановых руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В.* Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. 267 с.
- 2. Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2014. № 2. С. 169.
- Обзор рынка титанового сырья в СНГ. М.: Изд-во ООО "ИГ "Инфомайн", 2018. 20 с.
- Найфонов Т.Б., Белобородов В.И., Захарова И.Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1994. 155 с.
- Базуев Г.В, Королев А.В., Головкин Б.Г. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 7. С. 1289; Bazuev G.V., Korolev A.V., Golovkin B.G. // Phys. Sol. St. 2016. V. 58. No. 7. P. 1332.
- *Ribeiro R.A.P., Lazaro S.R.* // RSC Advances. 2014. No. 4. Art. No. 59839.
- 7. Базуев Г.В, Королев А.В., Николаенко И.В. и др. // ДАН. 2015. Т. 462. № 5. С. 546.
- Raghavender A.T., Hong N.H., Lee K.J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 331. No. 4. P. 129.
- 9. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра, 1977. 191 с.
- Белоконева Е.Л., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. и др. // ДАН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 330.
- 11. Шуй Р.Т. Полупроводниковые рудные минералы. Л.: Недра, 1979. 288 с.
- Nuri O.S., Irannajad M., Mehdilo A. // JMPEE. 2017. V. 51. No. 2. P. 93.
- Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д. и др. // ДАН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.

- Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2011. 193 p.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1355; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. № 9. Р. 1161.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Анашкина Н.Е. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2015. № 4. С. 130.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 738; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 668.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 789; Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 716.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1341; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1161.

- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископ. 2021. № 1. С. 107.
- 21. *Каминский Ф.В., Белоусова Е.А.* // Геолог. и геофиз. 2009. Т. 50. № 12. С. 1560.
- 22. Stalder A.F., Melchior T., Müller M. et al. // Colloid. Surf. A. 2010. V. 364. Nos. 1–3. P. 72.
- 23. *Накамото К.* ИК-спектры и КР-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 24. *Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. N.-Y.: Springer Sci., 2014. 1726 p.
- 25. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 633; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 5. P. 561.
- 27. *Брагина В.И., Коннова Н.И., Пехова Л.П.* // Горн. информ.-аналит. бюлл. (науч.-тех. журн.). 2011. № 5. С. 123.
- 28. Карелин В.И., Тренькин А.А., Шибитов Ю.М. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 10. С. 54.
- Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 2. С. 18.

Effect of high-voltage nanosecond pulses and dielectric barrier discharge on the structural state and physicochemical properties of the ilmenite surface

I. Zh. Bunin^a, *, V. A. Chanturiya^a, N. E. Anashkina^a, E. V. Koporulina^a, G. K. Khachatryan^b

^aMel'nikov Institute of the Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Science, Moscow, 111020 Russia

^bCentral Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals, Mineral Processing Department, Moscow, 117545 Russia

*e-mail: bunin_i@mail.ru

We studied the mechanism of action of high-voltage nanosecond pulses and dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure on the morphology, structural state of the surface, and physicochemical properties (microhardness, contact angle, electrokinetic potential) of ilmenite using analytical scanning electronic microscopy (SEM – EDX) and confocal laser scanning microscopy (CLSM), microhardness testing, contact angle of surface wetting and streaming potential testing. The advantages of a short-term energy impacts ($t_{treat} = 10-30$ s) application for structural and chemical modification of the surface and physicochemical properties of ilmenite in order to increase the efficiency of processing of complex titanium ores are shown.

УЛК 536.21:592:621

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДА МЫШЬЯКА РАЗНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

© 2021 г. С. Н. Эмиров^{1, 2}, А. А. Аливердиев^{1, 3, *}, В. Д. Бейбалаев^{1, 3}, Э. Н. Рамазанова², Р. М. Алиев^{1, 2}, А. А. Амирова⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиал Объединенного Института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия 2 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Дагестанский государственный технический университет", Махачкала, Россия ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Дагестанский государственный университет", Махачкала, Россия

 4 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени X. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия

**E*-mail: aliverdi@mail.ru Поступила в релакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Анализируются результаты экспериментальных измерений температурной зависимости эффективной теплопроводности аморфного и поликристаллического халькогенида мышьяка, полученные абсолютным стационарным методом в температурном и барическом диапазонах 273-423 К и 0.1-330 МПа соответственно. Подтвержден степенной характер температурной зависимости эффективной теплопроводности измеренных образцов. Проанализировано влияние давления на характер температурной зависимости, как для аморфных, так и поликристаллических образцов.

DOI: 10.31857/S036767652109009X

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей изменения эффективной теплопроводности композитных материалов в условиях высоких давлений и температур важно, как теоретикам для комплексного рассмотрения существующих теоретических и эмпирических моделей, описывающих процессы распространения и рассеяния фононов в сложных неупорядоченных и блочных твердых телах, так для широкого круга прикладных инженерных задач, в том числе геофизических.

Как это показано в ряде наших недавних работ (см., например, [1-3], и ссылки там), температурная зависимость эффективной теплопроводности λ большинства композитных материалов при фиксированном давлении достаточно хорошо описывается степенным законом:

$$\lambda(T) \propto (T)^n \,. \tag{1}$$

Волновой характер теплопереноса в кристаллах приводит к температурной зависимости (1) с коэффициентом $n \cong 1$ [4, 5]. При активационном

механизме теплопереноса в аморфных телах мы также приходим к (1), но с коэффициентом $n \approx 0.5$. В неупорядоченном кристаллическом состоянии порядок расположения атомов не соблюдается, в результате чего массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу. Кроме того, границы блоков и дефекты кристаллической решетки также оказывают значительное влияние. Тем не менее, как правило, степенная зависимость (1) сохраняется.

На основании уравнения Лейбфрида-Шеймана [6] давление (Р) должно приводить к линейному росту величины решеточной теплопроводности диэлектриков и полупроводников за счет увеличения максимальной частоты колебания атомов. С другой стороны, давление, особенно в ее начальной стадии, создает энергетические условия для увеличения максимальной частоты колебания дефектов, которые доходя до границ блоков, приводят эти границы в возбужденное неравновесное состояние [3]. В результате, как показывают многочисленные эксперименты [1–3], наблюдается выраженная нелинейность роста (особенно в начальной стадии), а в температурной зависимости при сохранении степенного характера показатель *n* изменяется.

Вычислив $\lambda(T, P)$ согласно уравнению (1) для переменной (*T*) и фиксированной (*T*₀) температур, получим [1]:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0) \cdot \left(1 + \delta_{T_0}(P)\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - v(P))}.$$
 (2)

Такое представление позволяет выделить всего две опорные величины $n_0 = n(0)$ и $\lambda(T_0, 0)$, и две безразмерные барические функции v(P) и $\delta_{T_0}(P)$. Зависимость v(P) (как и значение n_0) является объективным параметром, зависящим от давления и не зависящим от выбора температуры T_0 , в то время как $\delta_{T_0}(P)$ параметрически от нее зависит. Как показывают многочисленные эксперименты [1], зависимости v(P) и $\delta_{T_0}(P)$ часто достаточно сильно коррелированны между собой, и более того, это позволяет выбрать некоторую характерную для материала величину T_0 , при которой обе зависимости могут быть с достаточно хорошей точностью описаны одним эмпирическим выражением. В этом случае из уравнения (2) получаем:

$$\lambda(T,P) = \lambda(T_0,0) \cdot \left(1 + \delta_{T_0}(P)\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - \delta_{T_0}(P))}.$$
 (3)

где фиксированная температура T_0 уже не является произвольной.

Нами поставлена цель экспериментально проверить описания (2)–(3) для неидеально упорядоченных образцов (с сильным влиянием внутренних граничных эффектов) одинакового состава, но имеющих различное упорядочение. В настоящей работе были выбраны халькогениды мышьяка As_2Se_3 поликристаллической и аморфной структуры [7].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы As₂Se₃ были получены по методике, описанной в [8]. Первоначально ампулу в печи нагревали со скоростью $3-7^{\circ}$ C в минуту до температуры $350-400^{\circ}$ C, характеризующей начало процессов плавления селена и его взаимодействие с мышьяком. При этой температуре ампулу выдерживали в печи в течение 4-5 ч с применением вибрационного перемешивания. После этого нагрев продолжали со скоростью $3-4^{\circ}$ в минуту до максимальной температуры T_{max} , превышающей температуру плавления на $50-100^{\circ}$ C. Стеклообразные образцы получали закалкой на воздухе. Кристаллизация стеклообразного соединения проводилась путем отжига при 230° C в течение 910 сут. Фазовый состав контролировался рентгеноструктурным анализом.

Измерения теплопроводности проводились абсолютным стационарным методом. Установка позволяла производить измерения при гидростатическом давлении до 400 МПа в диапазоне температур 273–523 К. Средой, передающей давление, служил аргон. Суммарная погрешность измерений составляла не более 2–3%. Подробное описание установки приведено в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены экспериментальные температурные зависимости теплопроводности аморфного и поликристаллического образцов. Как видим, данные для поликристаллического образца достаточно хорошо соотносится с данными других авторов [9, 10]. В свою очередь рис. 2 демонстрирует n(P) для обоих исследуемых образцов.

Значения $\delta_{T_0}(P)$ для двух опорных температур T_0 (273 и 423 К) представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, для аморфного образца значение $\delta_{T_0}(P)$ может быть аппроксимирована линейной зависимостью и практически не зависит от T_0 (на рис. 3*a* и 3*b* она аппроксимирована одной зависимостью):

$$\delta^{a}(P) = \left(P/P_{0}^{*}\right) = \left(P(M\Pi a)/2500\right), \qquad (4)$$

на которую экспериментальные точки укладываются с большой точностью), в то время как для поликристаллического образца зависимость носит ярко выраженный нелинейный характер.

Малая зависимость $\delta_{T_0}(P)$ легко объясняется. Действительно, из исходной формулы (2) несложно оценить, что при выборе разных опорных температур, максимальные отклонения между $\delta_{273K}^{a}(P)$ и $\delta_{423K}^{a}(P)$ не превышают 2–3%, т.е. лежат в пределах экспериментальной погрешности.

В общем случае существует несколько форм построения достаточно точной аппроксимации нелинейной зависимости $\delta_{T_0}(P)$. Одним из наиболее удобных эмпирических представлений является:

$$\delta(P) = \left(P \middle/ P_0^* \right)^{\alpha}.$$
 (5)

Приведенные на рис. 3 оценочные кривые для поликристаллического образца вычислялись как:

$$\delta_{273K}^{p}(P) = (P(M\Pi a)/5700)^{0.75}, \delta_{423K}^{p}(P) = (P(M\Pi a)/2500)^{0.75}.$$
(5)



Рис. 1. Температурные зависимости эффективной теплопроводности халькогенида мышьяка для ряда давлений: аморфный (*a*), поликристаллический (δ). Символами приведены экспериментальные точки, пунктирными линиями – кривые, полученные согласно уравнению (3), используя эмпирические $\delta_{423K}(P)$.



Рис. 2. Зависимость *n*(*P*) для образцов: поликристаллический (*1*) и аморфный (*2*). Символами приведены точки, вычисленные из соответствующих экспериментальных температурных зависимостей, пунктирными линиями согласно (8).

Рисунок 36 также содержит вычисленные из экспериментальных данных точки v(P). Как видно из рисунка, они хорошо аппроксимируются

той же кривой, что и экспериментальные точки для $\delta^{\rho}_{423K}(P)$, что позволяет на выбрать температуру 423 К в качестве характеристической, и в

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021



Рис. 3. Зависимости $\delta_{T_0}(P)$ для образцов: поликристаллический (1) и аморфный (2), для $T_0 = 273$ (а) и 423 К (6). Символами приведены точки, вычисленные из соответствующих экспериментальных температурных зависимостей, пунктирными линиями согласно (4) и (6). Символами \Box приведены полученные из экспериментальных температурных зависимостей для соответствующих давлений данные v(*P*) для поликристаллического образца.

дальнейших расчетах перейти от уравнения (2) к уравнению (3).

Следует отметить, что хотя входящие в уравнение (5) параметры ввиду его сильной нелинейности. малого количества экспериментальных точек и их относительно большого разброса, носят оценочный характер. Тем не менее, пунктирные кривые на рис. 16, полученные по уравнениям (3) и (6) без дополнительных подгоночных параметров свидетельствует о достаточно хорошем соответствии уравнения (3) эксперименту. Характеристическая температура для аморфного образца менее ясна, и лучшую аппроксимацию для него дает использование уравнения (2) в предположении $v(P) \equiv 0$ (рис. 1*a*, тонкие сплошные линии). Тем не менее, непосредственно применение формулы (3) при выборе той же характеристической температуры (423 К), что и для поликристаллического образца (рис. 1*a*, пунктирные линии), не приводит к сушественным отклонениям. Относительное отклонение между приведенными на рис. 1а линиями и экспериментальными точками не превышает 2%, что меньше экспериментальной погрешности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экспериментальные температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности аморфного и поликристаллического халькогенида мышьяка As₂Se₃. Установлено существенное изменение степенного показателя температурной зависимости от давления для поликристаллического образца. Показано достаточно хорошее соответствие температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности предлагаемому малопараметрическому описанию, которое в дальнейшем может быть применено в задачах, связанных с расчетом и мониторингом температурных полей, к широкому классу естественных и искусственных композиционных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00059а и 20-08-00319а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1338; Emirov S.N., Aliverdiev А.А., Beybalaev V.D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1144.
- Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // Rock Mech. Rock Engin. 2021. https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3
- 3. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э., Ибрагимов А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 826; *Emirov S.N., Ramazanova A.E., Ibragimov A.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 752.
- Eucken A. // Annalen der Physik. 1911. V. 339. No. 2. P. 185.
- Debye P. // Annalen der Physik. 1912. V. 344. No. 14. P. 789.
- Huges D.S., Savin F. // Phys. Rev. 1967. V. 143. No. 2. P. 861.

- 7. *Блинов Л.Н., Семеча А.В.* Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. 280 с.
- 8. *Борисова З.У.* Химия стеклообразных полупроводников. Ленинград: ИЛУ, 1972. 245 с.
- González-Romero R.L., Antonelli A., Chaves A.S., Meléndez J.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 1809.
- 10. *McKinney R., Gorai P., Toberer E.S.*, Stevanović V. // Chem. Mater. 2019. V. 31. No. 6. P. 2048.

On the effect of pressure on the temperature dependence of the thermal conductivity of arsenic chalcogenide of different ordering

S. N. Emirov^{*a*, *b*}, A. A. Aliverdiev^{*a*, *c*}, *, V. D. Beybalaev^{*a*, *c*}, E. N. Ramazanova^{*b*}, R. M. Aliev^{*a*, *b*}, A. A. Amirova^{*d*}

^aInstitute for Geothermal Research and Renewable Energy, Joint Institute for High Temperatures

of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367030 Russia

^bDagestan State Technical University, Makhachkala, 367030 Russia

^cDagestan State University, Makhachkala, 367025 Russia

^dInstitute of Physics, Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367003 Russia

*e-mail: aliverdi@mail.ru

The results of experimental measurements of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of amorphous and polycrystalline arsenic chalcogenide, obtained by the absolute stationary method in the temperature and baric ranges of 273-423 K and 0.1-330 MPa, are analyzed. The power-law character of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of the measured samples was confirmed. The effect of pressure on the character of the temperature dependence is analyzed for both amorphous and polycrystalline samples. УДК 536.21:592:621

О ВЛИЯНИИ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В МИНЕРАЛАХ И СПЛАВАХ

© 2021 г. С. Н. Эмиров^{1, 2}, А. А. Аливердиев^{1, 3, *}, Р. М. Алиев^{1, 2}, Э. Н. Рамазанова², Ю. П. Заричняк⁴, Б. А. Григорьев⁵

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики —

филиал Объединенного Института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия

 $^2 \Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

"Дагестанский государственный технический университет", Махачкала, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Дагестанский государственный университет", Махачкала, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский "Университет информационных технологий, механики и оптики", Санкт-Петербург, Россия

⁵Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИ ГАЗ", Москва, Россия

> **E-mail: aliverdi@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Измерена эффективная теплопроводность образцов горной породы песчаника в области температур 273—523 К при давлении 0.1—400 МПа. На основании анализа литературных данных и результатов экспериментальных измерений показано, что температурная зависимость неупорядоченных сред не подчиняется законам Эйкена и Дебая. Предложена математическая модель, описывающая степенной характер зависимости эффективной теплопроводности неупорядоченных сред от температуры. Выявлена связь показателя этой зависимости со структурной разупорядоченностью.

DOI: 10.31857/S0367676521090106

ВВЕДЕНИЕ

Мониторинг и прогноз температурного поля в земной коре имеет большое значение во многих приложениях, связанных с изучением и освоением земных недр [1, 2]. Это, в свою очередь, требует глубокого понимания тепловых свойств горных пород в целом и их эффективной теплопроводности в частности. С другой стороны, описание температурно-барического поведения теплофизических свойств комплексных соединений, построение обобщающих моделей, позволяющих проводить прогнозирование и расчет эффективной теплопроводности в зависимости от структурной упорядоченности, имеет фундаментальное значение для физики конденсированного состояния.

В упорядоченных минералах и сплавах с кристаллической структурой, где между атомами существуют дальние трансляционные связи, рост температуры приводит к достаточно сильному рассеянию тепловых волн (трехфононные процессы рассеяния фононов) и коэффициент эффективной теплопроводности ($\lambda_{э\phi}$), может быть описан равенством Лейфрида–Шлеймана [3]:

$$\lambda_{9\Phi} = \text{const} \frac{Ma\Theta^3}{\gamma^2 T},\tag{1}$$

где γ – постоянная Грюнайзена, M – молекулярный вес, a – среднее межатомное расстояние, $\Theta = h v_{max} / k$ – температура Дебая, v_{max} – максимальна (акустическая) частота колебаний атомов.

В общем случае равенство (1) показывает, что температурная зависимость эффективной теплопроводности упорядоченных минералов и сплавов обратно пропорциональна температуре, т.е.

$$\lambda_{\mathrm{s}\Phi}(T) \approx CT^{-1}.$$

Нарушение упорядоченности структуры минералов и сплавов, наличие границ блоков, дефектов и дислокаций приводит к значительному

<i>Т</i> , К	<i>Р</i> , МПа									
	0.1	50	100	150	200	250	300	350	400	
273	2.01	2.07	2.1	2.13	2.14	2.15	2.16	2.16	2.16	
323	1.93	1.97	2.0	2.03	2.04	2.05	2.06	2.06	2.06	
373	1.88	1.92	1.95	1.96	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99	
423	1.82	1.86	1.88	1.900	1.91	1.92	1.92	1.93	1.92	
473	1.76	1.79	1.82	1.84	1.85	1.86	1.86	1.865	1.87	
523	1.70	1.73	1.76	1.77	1.78	1.79	1.79	1.80	1.80	
п	-0.26	-0.27	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28	-0.28	

Таблица 1. Теплопроводность (Вт/мК) песчаника в зависимости от давления и температуры (месторождение Акташ Республики Дагестан, глубина залегания – 2970 м, плотность – $2.7 \cdot 10^3 \,\mathrm{kr} \cdot \mathrm{m}^{-3}$, открытая пористость k = 5%)

ослаблению процессов рассеяния тепловых волн. Теоретически ослабление температурной зависи-

мости и отклонение от закона $\lambda_{igh}(T) \approx CT^{-1}$ были рассмотрены в работах [4, 5] и показано, что в неупорядоченных минералах и сплавах коэффициент эффективной теплопроводности (λ_{igh}), может быть описан как

$$\lambda_{\mathrm{s}\phi}(T) \sim T^{-0.5} \varepsilon^{0.5},\tag{2}$$

где є — степень структурной разупорядоченности.

В аморфных и стеклообразных минералах и сплавах, где между атомами нет дальних трансляционных связей, эффективная теплопроводность слабо зависит от температуры. Обзор литературных данных [6–11] показывает, что для температурной зависимости эффективной теплопроводности минералов и сплавов для широкого круга горных пород и искусственных композитных материалов возможно следующее представление:

$$\lambda_{\mathrm{s}\mathrm{\phi}}(T) \approx C \left(T / T_0 \right)^n,\tag{3}$$

где $C = \lambda_{3\phi}(T_0)$, n — безразмерная величина, обычно лежащая в пределах от -0.5 до +0.5.

Выявлению связи показателя степени *n* с другими характеристиками композитного соединения был посвящен ряд наших недавних работ [8–10]. В данной работе приведены результаты экспериментальных измерений эффективной теплопроводности образцов песчаника (месторождение Акташ Республики Дагестан, глубина залегания 2970 м, плотность 2.7 \cdot 10³ кг · м⁻³, открытая пористость k = 5%) в области температур (273–523 K) при значениях гидростатического давления 0.1–400 Мпа абсолютным стационарным методом плоских пластин [10]. Зависимость между величиной и знаком *n* и степенью структурной разупорядоченности є строится на основании как собственных, так и литературных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты наших измерений, представленные в табл. 1, и анализ литературных данных [11-16], показывают, что под давлением эффективная теплопроводность горных породы и сплавов, имеющих сложную, блочную и неупорядоченную (аморфную и кристаллическую) структуинтенсивно увеличивается до давления pv 100 МПа, а далее наблюдается слабый рост. Согласно данным табл. 1 и литературным данным [12, 17] давление влияет и на характер температурной зависимости эффективной теплопроводности и показатель степени n в равенстве (3). Так для песчаника при P = 0.1 МПа величина n = -0.26, а при $P = 400 \text{ M}\Pi a n = -0.28$, что указывает на то, что под давлением меняется процесс переноса тепла [3, 4].

Многочисленные наши [8–10] и литературные [12–21] данные показывают, что n = -1 для упорядоченных минералов и сплавов, n = -0.5 - для частично упорядоченных минералов и сплавов, n = 0 - для случая, когда степень разупорядоченности минералов и сплавов ($\varepsilon = 36.4\%$) [18], n = 0.5 - для случая, когда структура минералов и горных пород аморфная (отсутствуют дальние трансляционные связи между атомами). Итак, температурная зависимость эффективной теплопроводности минералов и горных пород находится в основном в узкой области от $\lambda \sim T^{-0.5}$ до $\lambda \sim T^{+0.5}$ и может давать оценку их степени разупорядоченности ε .



Рис. 1. Зависимость между степенью структурной разупорядоченности (ε) и показателем степени (n) в равенстве (4).

Оцененная таким образом зависимость ε от *n*, построенная на основе литературных данных [12–14, 19–21] представлена на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы экспериментальные температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности образцов песчаника (месторождение Акташ Республики Дагестан). На основании как этих, так и опубликованных ранее исследований температурно-барического поведения эффективной теплопроводности горных пород и композитных материалов предложена зависимость между степенью структурной разупорядоченности и показателем степени в температурной зависимости эффективной теплопроводности.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00059а и 20-08-00319а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sun Q., Zhang W., Zhu Y., Huang Z. // Rock Mech. Rock Engin. 2019. V. 52. P. 2691.
- Kämmlein M., Stollhofen H. // Geotherm. Energy. 2019. V. 7. Art. No. 13.
- Leibfried G., Schloeman E. // Nach. Acad. Wiss. Gottingen. 1954. V. 11a. No. 4. P. 71.
- Klemens P.G. // High Temp. High Press. 1983. V. 15. P. 249.
- Roufosse M., Klemens P.G. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. Art. No. 5379.
- Займан Дж. Электроны и фононы. М.: И.Л., 1962. 1124 с.

- Петров А.А., Цыпкина Н.С., Логачев Ю.А. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 1. С. 65.
- Emirov S.N., Beybalaev V.D., Amirova A.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1172. Art. No. 012006.
- Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. Р. 1338; Emirov S.N., Aliverdiev А.А., Beybalaev V.D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. Р. 1144.
- Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // Rock Mech. Rock Engin. 2021. https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3
- 11. Norden B., Förster A., Förste H.-J., Fuchs S. // Geotherm. Energy 2020. V. 8. No. 1. P. 1.
- Horai K., Susaki G. // Phys. Earth Planet Inter. 1989.
 V. 55. P. 292.
- 13. Hughes D.S., Savin F. // Phys. Rev. 1967. V. 61. No. 3. Art. № 861.
- 14. Лебедев Т.С., Корчин В.А., Савенко Б.Я. и др. Петрофизические исследования при высоких РТ-параметрах и их геофизические приложения. Киев: Наукова думка, 1988. С. 248.
- 15. Абдулагатов И.М., Эмиров С.Н., Цомаева Т.А. и др. // Теплофиз. высок. темпер. 1998. Т. 36. № 3. С. 401.
- Fu H., Zhang B., Ge J. et al. // Amer. Mineral. 2019.
 V. 104. No. 11. P. 1533.
- Hofmaister A.M. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. No. 103532.
- 18. Садовский М.А. // Вестн. АН СССР. 1968. № 1. С. 59.
- Albert Francis Birch A.F., Clark H. // Amer. J. Sci. 1940. V. 238. No. 8. P. 529.
- Aurangzeb L.A., Khan A., Maqsood J. // J. Phys. D. 2007. V. 40. Art. No. 4953.
- 21. Merriman J.D., Hofmeister A.M., Derrick D.J., Whittington A.G. // Geosphere. 2018. V. 14. No. 4. P. 1961.

On the effect of structure ordering, temperature, and pressure on heat transfer processes in minerals and alloys

S. N. Emirov^{*a*, *b*}, A. A. Aliverdiev^{*a*, *c*, *</sub>, R. M. Aliev^{*a*, *b*}, E. N. Ramazanova^{*b*}, Yu. P. Zarichnyak^{*d*}, B. A. Grigoriev^{*e*}}

^aInstitute for Geothermal Research and Renewable Energy, Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367030 Russia ^bDagestan State Technical University, Makhachkala, 367030 Russia ^cDagestan State University, Makhachkala, 367025 Russia ^dNational Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, 197101 Russia ^eGazprom VNII GAZ LLC, Moscow, Russia *e-mail: aliverdi@mail.ru

We present the results of experimental measurements of the effective thermal conductivity of sandstone rock samples for the temperature range of 273-523 K under pressure conditions of 0.1-400 MPa. Based on the analysis of literature data and the results of experimental measurements, we have shown that the temperature dependence of disordered media does not obey the laws of Eucken and Debye. A mathematical model is proposed that describes the power-law nature of the dependence of the thermal conductivity of disordered media on temperature. The relationship between the exponent of this dependence and the structural disorder is revealed.

УДК 539.4:622.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОДЕФЕКТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2021 г. А. Н. Кочанов^{1, *}, И. Ж. Бунин¹, О. Н. Малинникова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр имени академика Н.В. Мельникова Российской академии наук,

> Москва, Россия *E-mail: kochanov@mail.ru Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г.

> Принята к публикации 28.05.2021 г.

Представлены новые результаты экспериментальных исследований влияния нетеплового воздействия мощных наносекундных электромагнитных импульсов на процесс развития микродефектов в образцах горных пород. Для оценки изменений микроструктуры образцов использован метод растровой электронной микроскопии, а для угля дополнительно — компьютерной рентгеновской микротомографии. Измерена величина раскрытия микротрещин и проанализированы их структурные особенности, а также обсуждается возможный механизм образования микродефектов.

DOI: 10.31857/S0367676521090179

введение

Разрушение геоматериалов (минералов, горных пород и руд) является научной проблемой, имеющей как прикладную, так и фундаментальную направленность, связанную с установлением закономерностей развития трещин на разных масштабных уровнях [1–6]. Процесс разрушения твердых тел, наряду с условиями нагружения (внешних воздействий) и другими факторами, во многом обусловливается структурно-химическими свойствами материала (химический и фазовый состав, размер зерен, естественная пористость), а также наличием микродефектов на различных структурных уровнях, что определяет физические свойства материалов, в том числе прочностные, а для газонасыщенных материалов еще и их способность к газоотдаче [7]. Микротрещины, как нарушения сплошности твердых тел, между берегами которых разорваны молекулярные связи, являются важным элементом структуры (субмикроструктуры) геоматериалов и представлены в виде дефектов от атомного до субзеренного масштаба [3, 4, 7, 8]. Микротрещины могут изначально присутствовать в твердом теле или образовываться в результате внешних воздействий. Вопросам образования и развития микротрещин в материалах, в том числе горных породах, минералах и рудах, в результате механических, физико-химических, электрохимических, тепловых, электроимпульсных и других энергетических воздействий в последнее время уделяется много внимания, например, в [6, 9–14]. Для изучения свойств и механизмов образования микротрещин в горных породах применяются методы оптической, электронной и сканирующей зондовой микроскопии, рентгеновской компьютерной микротомографии, акустической эмиссии и другие экспериментальные методы [6, 7], а также аналитические методы с использованием численного моделирования [6, 15].

В рамках указанной проблематики мы впервые представляем результаты экспериментальных исследований по влиянию нетеплового [14–16] воздействия периодически следующих мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [6, 14–17]) на процесс образования, структурные и морфологические особенности микротрещин в образцах горных пород (угля, песчаника и гранита).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на образцах горных пород неправильной формы со свежесколотой поверхностью и специально приготовленных полированных аншлифах размером ~(10–15) × (10–15) × × 5 мм. Электромагнитную импульсную обработку



Рис. 1. Морфология микротрещин на поверхности образца угля после воздействия МЭМИ. РЭМ, масштабные линейки: 5 (*a*) и 10 мкм (*б*).

образцов проводили при стандартных условиях; продолжительность энергетического воздействия (время обработки $t_{oбp}$) изменяли в диапазоне от 60 до 300 с; выходные электрофизические параметры генератора наносекундных импульсов (длительность импульса — ~10 нс, амплитуда импульса — ~30 кВ, напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке порядка $E ~ 10^7 \text{ B} \cdot \text{m}^{-1}$; частота повторения импульсов — ~100 Гц) подробно приведены в [18–20].

Морфологические особенности поверхности образцов до и после воздействия МЭМИ изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Использовали электронный микроскоп JEOL JSM-6610 LV с низковакуумным режимом работы (LV), что позволяло исследовать образцы горных пород без предварительного напыления на их поверхность токопроводящих слоев или применения специального скотча. При обработке и анализе цифровых РЭМ-изображений поверхности образцов основное внимание уделяли развитию микротрещиноватости. Для угля проведены исследования изменений внутренней структуры образцов с использованием рентгеновской компьютерной микротомографии (РКМТ, настольный рентгеновский микротомограф высокого разрешения SkyScan 1172).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты растровой электронной микроскопии поверхности образцов горных пород свидетельствовали в целом об отсутствии микродефектов типа трещин и пор в исследуемых геоматериалах в исходном (до воздействия МЭМИ) состоянии. Исключения составляли небольшая часть образцов угля, в которых наблюдали немногочисленные микротрещины с раскрытием 0.2–0.3 мкм. По данным РЭМ в результате воздействия МЭМИ в течение $t_{oбp} = 300$ с на поверхности образцов угля происходило формирование системы микротрещин, распространяющихся, как правило, по строго прямолинейным траекториям (рис. 1*a*). Величина раскрытия отдельных трещин составляла 0.2–0.5 мкм и ~2.5 мкм. На характер формирования микротрещин и их распространение оказывало влияние наличие включений в угле (рис. 1*б*). Структурные изменения после электроимпульсной обработки в большей степени характерны для образцов, отобранных из выбросоопасных угольных пластов, которые отличаются хрупкостью.

Методом рентгеновской компьютерной микротомографии произведено сканирование и получены изображения (срезы) внутренней структуры образца угля по трем взаимно-перпендикулярным направлениям до и после электромагнитной импульсной обработки. В отдельных образцах угля при сканировании внутреннего объема выявлена система микротрещин. В качестве примера на рис. 2 представлена система протяженных микротрещин длиной до 6.0 мм и с величиной раскрытия до 30-40 мкм в одной из проекций сканирования образца. В то же время необходимо отметить, что после электроимпульсной обработки в тех образцах угля, на поверхности которых по данным РЭМ наблюдались многочисленные новообразования в виде микротрещин, при исследованиях методом РКТМ новых микротрещин в объеме материала обнаружить не удалось. Объяснение этому экспериментальному факту может быть следующее.

Одним из возможных механизмов дезинтеграции углей при воздействии МЭМИ является скин—эффект, связанный с концентрированием



Рис. 2. Образование микротрещин в объеме образца угля при воздействии МЭМИ. РКМТ, масштабная линейка – 1.5 мм.

полного тока преимущественно вблизи поверхности проводника с повышением частоты переменного электромагнитного поля [21], в результате чего диссипация энергии поля происходит не равномерно по сечению образца, а в поверхностном слое. Следует отметить, что вопрос об электрофизических свойствах углей неоднозначен: в угольном веществе кристаллоподобная графитизированная фаза близка по своим свойствам к металлам, а аморфизированная фаза — к диэлектрикам [22].

Для образцов песчаника в результате воздействия МЭМИ наблюдалось образование и распространение микротрещин преимущественно по границам зерен (интеркристаллитное разрушение) (рис. 3), однако, анализ РЭМ-изображений свидетельствует о немногочисленности дефектов такого вида. На поверхности образцов гранита вновь образованных микротрещин и других четко выраженных микроструктурных изменений не наблюдали.

Определенный научный интерес представляет сравнение результатов исследований по влиянию различных видов энергетических воздействий на процесс образования и параметры микродефектов в геоматериалах с различными структурнохимическими, электрофизическими и физикохимическими свойствами [6, 23]. При сопоставлении полученных в данной работе результатов с экспериментальными данными [12] по формированию системы микротрещин в горных породах при взрывном воздействии установлено, что минимальная величина раскрытия микротрещин в горных породах после взрывного и электромагнитного импульсного (МЭМИ) воздействий составляет ~0.2-0.3 мкм, а наиболее характерная ширина раскрытия – 2–3 мкм. Также по данным РЭМ, большинство микротрещин, возникающих в горных породах в результате действия высокого импульсного давления, создаваемого взрывом, и влияния воздействия наносекундных импульсов высокого напряжения, имеют характер трещин нормального отрыва; сдвиговый характер формирования дефектов в целом не наблюдался.

При взрывном воздействии вновь образующиеся трещины распространялись в пределах границ зерен горных пород, т.е. характер разрушения преимущественно транскристаллитный [7, 8, 12], однако, также наблюдались микротрещины по границам раздела зерен, связанные или полностью совпадающие с границей их раздела [12]. При воздействии коротких высоковольтных импульсов для песчаника и гранита наблюдалось образование и распространение микротрещин преимущественно по границам зерен (интеркристаллитное разруше-



Рис. 3. Вид микродефектов в песчанике до (а) и после (б) воздействия МЭМИ. РЭМ, масштабные линейки – 100 мкм.

ние, определяющее селективную дезинтеграцию руд при воздействии МЭМИ [6, 15, 23, 24]), а для образцов угля на характер траектории распространения микротрещин существенное влияние оказывает наличие микровключений. Следует отметить, что в данной работе рассмотрен процесс образования новых (вновь образованных) микротрещин, а не развитие ранее существующих микродефектов. Структура микротрещин в угле существенно отличалась от субструктуры микродефектов в других горных породах, так что микротрещины в угле могут иметь значительную длину и распространяться до границ образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие мощных электромагнитных импульсов наносекундной длительности вызывает образование в горных породах (угле, песчанике и граните) отдельных межкристаллитных микротрещин с минимальной и максимальной величиной раскрытия 0.2 мкм и 2–3 мкм соответственно. Эффективность влияния нетеплового воздействия МЭМИ на процесс образования микротрещин в изученных горных породах в наибольшей степени проявилась для образцов угля. Для песчаника и гранита (горных пород – природных диэлектриков) эффект образования микротрещин в результате воздействия МЭМИ имеет менее выраженный характер. Морфология и субструктура микротрещин в угле, песчанике и граните существенно различалась, так что для песчаника и гранита образование и распространение микротрещин происходило преимущественно по границам зерен; для образцов угля, по всей видимости, характерен смешанный механизм разрушения. В целом большинство микротрещин, образующихся в рассмотренных горных породах в результате воздействия МЭМИ, имели характер трещин нормального отрыва. Полученные в работе экспериментальные результаты имеют актуальность и научную новизну для понимания механизмов образования микротрещин в геоматериалах и изменения структурно-чувствительных свойств горных пород при различных внешних энергетических воздействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 374 с.
- Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 5. С. 801.
- Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
- 4. *Ботвина Л.Р.* Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. М.: Наука, 2008. 334 с.

- Веттегрень В.И., Лазарев С.О., Петров В.А. Физические основы кинетики разрушения материалов. Л.: ФТИ, 1989. 247 с.
- 6. Чантурия В.А., Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Бунин И.Ж. Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов. М.: ИПКОН РАН, 2006. 216 с.
- 7. *Кочанов А.Н.* // Фунд. и прикл. вопр. горн. наук. 2019. Т. 6. № 1. С. 139.
- 8. *Кочанов А.Н.* // Горн. информ.-аналит. бюлл. (науч.тех. журн.). 2015. № 7. С. 221.
- 9. Дамаскинская Е.Е., Пантелев И.А., Корост Д.В., Дамаскинский К.А. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 1. С. 103.
- 10. Веттегрень В.И., Пономарев А.В., Мамалимов Р.И. и др. // Физ. Земли. 2019. № 6. С. 76.
- 11. Costin L.S. // J. Geophys. Res. 1983. No. 88. Art. № 9485.
- Викторов С.Д., Кочанов А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 820; Viktorov S.D., Kochanov A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. P. 743.
- 13. Griffiths L., Heap M.J., Baud P., Schmittbuhl J. // Int. J. Rock Mech. Mining Sci. 2017. No. 11. P. 138.
- Бунин И.Ж., Бунина Н.С., Вдовин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 12. С. 1788; Bunin I.Zh., Bunina N.S., Vdovin V.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2001. V. 65. No. 12. Р. 1959.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 5. С. 629; Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Kovalev А.Т. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2004. V. 68. No. 5. P. 629.
- 16. Черепенин В.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1124.
- 17. Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д. и др. // ДАН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Анашкина Н.Е. и др. // Физ.-тех. пробл. разраб. полезн. ископ. 2015. № 4. С. 130.
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 738; Bunin I.Zh., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 668.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 789; Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 716.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред, 2016. 656 с.
- 22. Панченко Е.М. Электретное состояние в оксидах. М.: Физматлит, 2009. 248 с.
- 23. Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л. и др. // Горн. журн. 2017. № 11. С. 77.
- 24. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 7. С. 1057; Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Kovalev А.Т. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2005. V. 69. No. 7. P. 1186.

КОЧАНОВ и др.

Experimental study of the mechanism of formation of microdefects in rocks under the influence of high-voltage nanosecond pulses

A. N. Kochanov^{*a*, *}, I. Zh. Bunin^{*a*}, O. N. Malinnikova^{*a*}

^aInstitute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 111020 Russia *e-mail: kochanov@mail.ru

Experimental studies were conducted to study the development of microdefects in rock samples under the influence of high-power (high-voltage) nanosecond pulses. Scanning electron microscopy was used to assess changes in the microstructure of the samples, and computer X-ray microtomography was used in addition to coal. The size of the opening of microcracks is determined, their structural features are analyzed, and the possible mechanism of their formation is discussed. УДК 538.91:538.95

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

© 2021 г. Н. Н. Мельник^{1, *}, И. А. Шерстнев¹, В. В. Трегулов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина", Рязань, Россия

**E-mail: melnik@sci.lebedev.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние морфологии пленок, состоящих из наночастиц серебра, осажденных химическим способом на кремниевых монокристаллических пластинах с текстурированной поверхностью, а также на пленках пористого кремния, на условия наблюдения плазмонного резонанса. Показано, что исследуемые полупроводниковые структуры могут быть использованы в качестве датчиков сложных органических молекул, а также биологических объектов микронного и субмикронного размера, реализующих эффект SERS.

DOI: 10.31857/S0367676521090222

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений использования металлических наночастиц является реализация эффекта SERS – комбинационного рассеяния света, усиленного поверхностью (Surface Enhanced Raman Scattering). Указанный эффект заключается в значительном возрастании (в 10⁵-10⁶ раз) эффективного сечения комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности наночастиц серебра, золота, меди [1, 2]. В первую очередь, эффект SERS может быть использован для повышения чувствительности современных методов молекулярного анализа [1, 2]. Эффект SERS тесно связан с явлением плазмонного резонанса, которое может наблюдаться в ансамблях металлических наночастиц, осажденных на твердотельной подложке [3]. Как известно, эффект SERS обусловлен усилением электромагнитного поля на поверхности наноразмерных металлических частиц в результате резонансного возбуждения коллективных поверхностных плазмонных колебаний [3, 4]. Условия проявления плазмонного резонанса существенно зависят от размеров и особенностей строения металлических наночастип. а также от морфологии поверхности подложки, на которой они осаждаются [3, 4]. Таким образом, актуальной является задача исследования влияния особенностей микроструктуры поверхности, содержащей металлические наночастицы, на характер проявления эффекта плазмонного резонанса.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей структуры частиц Ад, сформированных химическим способом на поверхности монокристаллического (образец № 1) и пористого кремния (образец № 2). Химический способ осаждения металлических частиц не требует применения дорогостоящего технологического оборудования, и является наиболее простым. Интерес к пористому кремнию в качестве подложки для осаждения наночастиц Ад вызван более развитой поверхностью по сравнению с монокристаллическим кремнием. В то же время, технологии, используемые для выращивания пленок пористого кремния, позволяют гибко управлять свойствами формируемых наноразмерных кремниевых кристаллитов, причем, при этом не происходит серьезных ухудшений исходных электронных состояний, локализованных в монокристаллической кремниевой подложке [5].

При изготовлении образца № 1 была использована кремниевая монокристаллическая пластина р-типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом · см и ориентацией поверхности (100). Поверхность пластины имела текстурированный рельеф за счет предварительного травления в водном растворе КОН. Для изготовления образца № 2 использовалась аналогичная крем-



Рис. 1. Изображения поверхности образца 1 при разных длительностях процесса химического осаждения частиц Ag: 20 (*a*), 60 с (*b*).

ниевая пластина с пленкой пористого кремния, который был сформирован методом металл-стимулированного травления по технологии, подробно описанной в нашей работе [6].

Частицы Ад осаждались на поверхность монокристаллической текстурированной пластины (образец № 1) и пленку пористого кремния (образец № 2) из раствора следующего состава: 0.01 М Ag₂SO₄; 4.8 М HF; 92% C₂H₅OH (соотношение компонентов 1 : 0.1 : 0.3). Капля раствора наносилась на поверхность подложки и выдерживалась в течение 20 с для обоих образцов. Аналогичная технология применялась в работе [6].

Химическая реакция, в результате которой на поверхности кремния формируются частицы Ag, обусловлена окислительно-восстановительными процессами и может быть представлена обобщенным уравнением [7]:

$$Ag_2SO_4 + 6HF + 2Si + 2O_2 \rightarrow$$

→ 2Ag + H₂SiF₆ + 2H₂O + SiO₂ + SO₄²⁻.

Процесс формирования частиц Ag на поверхности кремния можно рассматривать как электрохимическое катодное осаждение с внутренним источником ЭДС. Под действием электрического поля молекулы Ag_2SO_4 диссоциируют. Возникающие при этом ионы Ag^+ восстанавливаются до Ag на поверхности кремния. Одновременно происходит окисление атомов кремния под формирующейся частицей Ag.

Исследование структуры поверхности образцов № № 1 и 2, содержащих частицы Ag, проводилось с помощью электронного растрового микроскопа JEOL JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором, позволяющим проводить элементный анализ исследуемой пространственной области.

Изображения поверхности образцов $\mathbb{N}\mathbb{N}$ 1 и 2 показаны на рис. 1*а* и 2*a*, соответственно. На пред-

ставленных изображениях видно, что поверхность обоих образцов покрыта отдельными обособленными частицами Ag.

При электрохимическом осаждении важным фактором, определяющим характер образования и роста кристаллических зародышей, является скорость пассивации катода [8, 9]. В нашем случае пассиватором является пленка окиси кремния. Разряд Ад-ионов возобновляется только после удаления окиси кремния раствором HF [8, 9]. Ионы Ад восстанавливаются на катоде (поверхности кремния) при очень малой катодной поляризации, которая обусловлена концентрационным перенапряжением (уменьшением концентрации ионов в прикатодном слое) и кристаллизационным перенапряжением [8]. Эти перенапряжения для Ад невелики, следовательно, пленка Ад растет в виде отдельных изолированных частиц, ориентированных по линиям поступления ионов [8].

Благодаря сложному рельефу поверхности текстурированной кремниевой пластины, образованному четырехгранными пирамидами, (образец № 2, рис. 1*a*) условия формирования частиц Ад в разных точках поверхности существенно различаются. При этом на остриях пирамид формируются наиболее крупные частицы Ag (рис. 1*a*). Наблюдаемая ситуация может объясняться высокой напряженностью электрического поля на остриях пирамид, что способствует повышению интенсивности процесса электрохимического осаждения Аg. Увеличение длительности процесса осаждения Ад до 60 с (рис. 1б) приводит к разрастанию и слиянию отдельных частии. В результате этого образуются протяженные кристаллы Ад в виде дендритов (рис. 16). Дендриты имеют протяженную структуру и отростки субмикронной толщины, что должно способствовать улучшению адсорбции органических молекул и биологических объектов микронного и субмикронного размера при реализации эффекта SERS.


Рис. 2. Изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) образца № 2.

Изображение поверхности образца № 2 показано на рис. 2*a*. Частицы Ад имеют субмикронные размеры, и сосредоточены на поверхности кремниевых кристаллитов, образующих пористый слой. Механизмы процессов формирования наночастиц Ад на поверхности кристаллитов пористого кремния (образец № 2) и текстурированной кремниевой подложки (образец № 1) аналогичны.

На изображении поперечного скола образца № 2 (рис. 26) видно, что кремниевые кристаллиты, образующие пористую пленку, представляют собой вертикально ориентированные нитеобразные структуры. Такая структура пленок пористого кремния характерна для метода металл-стимулированного травления [9]. Толщина пленки пористого кремния составляет 10 мкм. Исследование элементного состава с помощью энергодисперсионного анализатора показало, что частицы Ад сосредоточены на расстоянии не более 3-4 мкм от внешней поверхности пленки пористого кремния. На границе между пористым слоем и монокристаллической подложкой частицы Ag отсутствуют. Преимущественное осаждение частиц Ад на остриях кремниевых кристаллитов может быть обусловлено более высокой напряженностью электрического поля. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе [6].

С целью наблюдения плазмонного резонанса для образцов № № 1 и 2 были измерены спектры поглощения света в приповерхностной области. Для этого измерялся спектр "на отражение" участка образца, содержащего частицы Аg и нормировался на спектр, полученный от участка, не содержащего частицы Аg. Полученные таким образом спектры представлены на рис. 3 в виде зависимости интенсивности отраженного излучения в относительных единицах от длины волны. Для образца № 1, содержащего частицы Аg на текстурированной поверхности кремниевой пластины, спектр поглощения имел четко выраженный минимум при длине волны 386 нм (рис. 3). Указанная особенность характерна для явления плазмонного резонанса в ансамбле металлических наноразмерных частиц [3, 4]. В то же время, для образца № 2 наблюдается снижение интенсивности отраженного излучения в коротковолновую сторону спектра (рис. 3). По-видимому, минимум отражения имеет место в ультрафиолетовой области спектра, недоступной для используемого экспериментального оборудования.

Таким образом, используя кремниевые подложки с различной морфологией поверхности, можно управлять структурой осаждаемых частиц Ag. В свою очередь, данное обстоятельство позволяет управлять характером проявления эффекта плазмонного резонанса, что подтверждается видом спектра поглощения исследуемых образцов, представленного на рис. 3. С практической точки зрения, представленные результаты могут быть



Рис. 3. Спектр поглощения света в приповерхностной области образцов № 1 (□) и № 2 (■).

полезны для создания полупроводниковых структур с наночастицами Ag, применяемых в качестве датчиков сложных органических молекул, а также биологических объектов микронного и субмикронного размера, реализующих эффект SERS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Емельянов. В.И., Коротеев Н.И. // УФН. 1981. Т. 135. С. 345.
- 2. Bandarenka H.V., Girel K.V., Bondarenko V.P. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 1.
- 3. *Кукушкин В.И., Гришина Я.В., Егоров С.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 8. С. 572.

- 4. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- 5. *Мельник Н.Н., Бурбаев Т.М., Заварицкая Т.Н. и др. //* Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 2. С. 281.
- 6. *Мельник Н.Н., Трегулов В.В., Рыбин Н.Б. и др.* // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2021. Т. 48. № 1. С. 3.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: КолосС, 2006. 480 с.
- 8. *Кудрявцев Н.Т.* Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979, 352 с.
- Lévy-Clément C. Porous silicon formation by metal nanoparticle-assisted etching. Handbook of porous silicon. Springer International Publishing Switzerland, 2014. 593 p.

Research of the silver nanoparticles, deposited on the surface of a single crystal and porous silicon by the chemical method

N. N. Melnik^{*a*, *}, I. A. Sherstnev^{*a*}, V. V. Tregulov^{*b*}

^aLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia ^bRyazan State University, Ryazan, 390000 Russia *e-mail: melnik@sci.lebedev.ru

The effect of the morphology of films consisting of silver nanoparticles chemically deposited on silicon monocrystalline wafers with a textured surface, as well as on porous silicon films, on the conditions for observing plasmon resonance has been studied. It is shown that the investigated semiconductor structures can be used as sensors for complex organic molecules, as well as biological objects of micron and submicron size, realizing the SERS effect.

УДК 54-185:54.055:620.181.4

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФАЗ В МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ (Fe,Mn,Ni)₇₅C₂₅

© 2021 г. А. А. Чулкина^{1,} *, А. И. Ульянов¹, В. А. Волков¹, А. Л. Ульянов¹, В. Е. Порсев¹, А. В. Загайнов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Удмуртский федеральный исследовательский центр" Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия *E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

С помощью рентгеновских, мёссбауэровских и магнитных измерений изучено формирование фаз в механосинтезированных сплавах ($Fe_{0.90-x}Mn_{0.10}Ni_x$)₇₅C₂₅, где x = 0.05; 0.10. Показано, что в процессе механосинтеза исходных порошков в шаровой планетарной мельнице происходит образование легированного преимущественно марганцем цементита, феррита и обогащенной, в основном никелем, аморфной фазы. Отжиг при температуре 500°С и выше приводит к формированию композита, состоящего из цементита и легированного, в основном никелем, аустенита. В процессе охлаждения после высокотемпературного (700°С) отжига в сплавах образуются области цементита с двумя различными значениями температуры Кюри, т.е. с различным легированием его марганцем.

DOI: 10.31857/S0367676521090076

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в металловедении повышенное внимание уделяется вопросам формирования в массивных материалах, в том числе в легированных композитах на основе Fe и C, наноразмерных структур, которые существенно повышают их прочностные характеристики [1]. Важными структурными составляющими таких материалов являются цементит, феррит, аустенит, наноразмерное состояние которых сравнительно легко можно получить с помощью технологии механосинтеза исходных порошков в шаровой планетарной мельнице [2, 3]. Композиты, представляющие собой ферритную или аустенитную матрицу, в которой находятся наноразмерные включения цементита, могут быть реализованы на механосинтезированных сплавах, содержащих одновременно карбидообразующие и некарбидообразующие легирующие элементы [4]. Стабильность формирующихся при этом фаз определяется выбором легирующих элементов. Так в работах [5, 6] были исследованы легированные никелем сплавы состава цементита, в которых цементит имел низкую термическую стабильность. Однако, с другой стороны, легирование никелем способствует формированию в процессе высокотемпературных отжигов аустенита, как высокопрочной связующей фазы композитов [7]. Введение в состав сплавов хрома повышает

устойчивость цементита. В частности, после отжига при 800° С в механосинтезированном сплаве (Fe_{0.85}Cr_{0.05}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ сохранялось около 30, а в сплаве (Fe_{0.80}Cr_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ – уже 66 об. % цементита [8]. Представляет интерес изучение формирования фазового состава композитов, в которых в качестве карбидообразующего элемента используется марганец.

Марганец, в отличие от хрома, является одновременно и аустенитообразующим элементом, что в процессе отжигов может привести к формированию легированного марганцем аустенита. Марганцевый аустенит, в отличие от никелевого аустенита, в процессе эксплуатации испытывает деформационное упрочнение [9], что важно для связующей фазы композитов, работающих в условиях сильных и ударных нагрузок. В данной работе исследовано формирование фаз в состоянии после механосинтеза и последующего отжига сплавов состава легированного марганцем и никелем цементита (Fe, Mn, Ni)₇₅C₂₅.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В шаровой планетарной мельнице "Pulverisette-7" в защитной атмосфере аргона методом механосинтеза (MC) порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, нике-



Рис. 1. Зависимость фазового состава от температуры отжига сплавов: $(Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})_{75}C_{25}$ (*a*) и $(Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})_{75}C_{25}$ (*b*). Фазы: *1* – цементит; *2* – аморфная фаза; *3* – α -Fe; *4* – аустенит.

ля и марганца чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99% были получены сплавы составов (Fe_{0.90 – x}Mn_{0.10}Ni_x)₇₅C₂₅, где x = 0.05; 0.10. Соотношение массы загружаемой смеси исходных порошков к массе мелющих тел – 1 : 7. Время механосинтеза порошковых образцов составило 16.5 ч.

Отжиг образцов проводили в атмосфере аргона в течение 1 ч на установке по измерению относительной магнитной восприимчивости. На зависимостях $\chi/\chi_{20}(T)$, приведенных в работе, текущие значения магнитной восприимчивости при изменении температуры отнесены к значениям восприимчивости при 20°C.

Рентгеновские дифракционные исследования выполняли на дифрактометре Miniflex-600 в Co K_{α} излучении. Мёссбауэровские спектры снимали при комнатной температуре, а также при температурах –196 и 150°C на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного γ -излучения ⁵⁷Co(Rh). Магнитные свойства измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 кА/см при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фазовый состав механосинтезированных нанокомпозитов ($Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05}$)₇₅ C_{25} Интенсивность, отн. ед.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава состава ($Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})_{75}C_{25}$ в состоянии после: механического синтеза (*a*) и последующего отжига при температуре: 500 (δ); 700°С (*a*).

и (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ как непосредственно после МС, так и после отжигов при температурах до 700°С. На рис. 2 изображены рентгеновские дифрактограммы образцов состава (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ в состоянии после МС, а также последующего отжига при 500 и 700°С. Из рисунков видно, что после МС образцы состоят, в основном, из двух фаз – аморфной фазы и цементита. Также имеется 2-3 об. % непрореагировавшего α-Fe. При температурах отжигов выше 300°С основная часть аморфной фазы кристаллизуется с образованием цементита. Для сплава (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅ аморфная фаза может быть обнаружена в отожженных вплоть до температуры 500°С образцах по наличию перегиба в области температуры 200°С на кривых охлаждения зависимостей относительной магнитной восприимчивости $\chi/\chi_{20}(T)$ (рис. 3а, кривые 2–4). Положение максимума или перегиба на температурной кривой восприимчи-



Рис. 3. Относительная магнитная восприимчивость χ/χ_{20} сплавов: (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅ (*a*) и (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ (*b*) в зависимости от температуры нагрева (кривая *I*) и охлаждения тех же образцов после выдержки в течение 1 ч при температуре: 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500; 5 – 600; 6 – 700°C.

вости позволяет оценить, согласно эффекту Гопкинсона, температуру Кюри фаз в ферромагнитном образце. В сплаве (Fe_{0 80}Mn_{0 10}Ni_{0 10})₇₅C₂₅ аморфная фаза термически менее устойчива. Слабый перегиб на кривой охлаждения зависимости $\chi/\chi_{20}(T)$ удалось зафиксировать после нагрева образца до 400°С. Но уже после выдержки при такой температуре этот перегиб исчезает (кривая 3 на рис. 36). Устойчивость к температурным воздействиям аморфной фазы исследуемых сплавов зависит от содержания в ней легирующих элементов. При МС образуется цементит с малым содержанием никеля. Основная доля атомов Ni находится в аморфной фазе. Атомы марганца распределены между цементитом и аморфной фазой. При кристаллизации аморфной фазы в результате отжигов сплавов до температур $T_{\text{отж}} \leq 400^{\circ}$ С выделяется цементит, который слабо отличается от механосинтезированного по концентрации легирующих элементов. Об этом можно судить по положению максимумов кривых 2 и 3 (рис. 3) зависимостей $\chi/\chi_{20}(T)$ в области температур 90 и 100°С, соответственно, для сплавов ($Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05}$)₇₅C₂₅ и (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅. При повышении температуры отжига до 500°С подвижность атомов увеличивается. Появляется возможность перераспределения легирующих элементов. Цементит при этом обогащается марганцем и обедняется никелем. Обогащение цементита марганцем может происходить за счет растворения его очень мелких непрореагировавших частиц. При таких температурах никель активно уходит из нелегированного и слабо легированного марганцем цементита, так как распределение легирующих элементов в фазах после МС и среднетемпературных

отжигов может быть неоднородным. В результате перераспределения легирующих элементов температура Кюри T_C цементита понижается (рис. 3, кривые 4).

При температурах отжига свыше 400°С из остатков аморфной фазы формируется аустенит, легированный никелем и марганцем. Концентрация марганца в аустените значительно ниже. чем в цементите. Излишки углерода выделяются в виде графита. Формирование аустенита в сплаве (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ начинается при меньших температурах нагрева, чем в сплаве (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅. Как видно из рис. Зб (кривая 4) температура Кюри аустенита в высоконикелевом сплаве, отожженном при 500°C, составляет 360°С. Отжиг при 600°С увеличивает количество аустенита в сплаве. Однако, из-за уменьшения концентрации никеля, температура Кюри аустенита понижается до $\approx 275^{\circ}$ С (рис. 36, кривые 4, 5). Меньшее количество никеля в аморфной фазе сплава (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅ препятствует выделению из нее аустенита при невысоких температурах нагрева. Поэтому остатки аморфной фазы этого сплава после выделения из него цементита более устойчивы к температурным воздействиям.

На рис. 4*а* представлены результаты мёссбауэровской спектроскопии сплава ($Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05}$)₇₅C₂₅ после отжига при 500°С. Спектр измерен при комнатной температуре. В результате обработки данных спектра получена функция *P*(*H*), отражающая распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов Fe. Она позволяет не только определить фазы, в которых находятся эти атомы, но и узнать магнитное состояние этих фаз. Широ-



Рис. 4. Спектры Мёссбауэра (слева) и функции P(H) (справа) сплава (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅ в состоянии после отжига при температуре $T_{\text{отж}}$: 500 (a, δ); 700°C (a, c). Температура измерения спектров: комнатная (a, a); –196°C (δ , c). Компоненты дискретного разложения: I – парамагнитный аустенит, 2 – парамагнитный цементит, 3 – ферромагнитный цементит.

ким распределением функции в интервале полей $40-225 \ \kappa \Im$ описывается ферромагнитный легированный преимущественно марганцем цементит и остатки аморфной фазы. В обсуждаемом образце при комнатной температуре имеется также парамагнитный аустенит (максимум функции P(H) в поле $H = 0 \ \kappa \Im$), в котором находится до 3% атомов Fe, содержащихся в сплаве. При понижении температуры аустенит претерпевает мартенситное превращение, что наглядно демонстрирует функция P(H), восстановленная из спектра, снятого при температуре жидкого азота (-196° C) (рис. 46). Видно, что парамагнитного аустенита в образце уже нет, но появился новый максимум на распре-

делении со средним полем $H \approx 320$ кЭ, который можно трактовать как легированный мартенсит.

При дальнейшем повышении температуры отжига происходит растворение части цементита в аустените. В первую очередь растворяется нелегированный и слаболегированный цементит. Это приводит к повышению концентрации Mn в нерастворенной части цементита, что понижает его температуру Кюри. В процессе охлаждения сплава из аустенита выделяется новый цементит с температурой Кюри уже выше, чем Т_С нерастворенной части цементита. В результате обогашения марганцем цементит из нерастворенной части может стать парамагнитным при комнатной температуре. Это подтверждается мёссбауэровскими данными. На рис. 4в для сплава (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅, отожженного при 700°С приведен спектр, снятый при комнатной температуре. Согласно дискретной обработке этого спектра соответственно ≈66 и 24% от всех атомов Fe находятся в парамагнитных цементите и аустените. Около 10% атомов Fe содержится в магниторасщепленной компоненте спектра (рис. 46, компонента 3). Согласно расчетам, полученным из сравнения данных мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре (рис. 4в) и температуре $T = 150^{\circ}$ С, которая выше T_{C} легированного цементита (в статье спектр не приводится), эту фазу можно трактовать как слабомагнитный цементит (рис. 3а, кривая 6). Таким образом, ферромагнитный цементит – это цементит, выделившийся из аустенита при охлаждении сплавов после высокотемпературных отжигов. Из мёссбауэровского спектра этого образца, снятого при температуре жидкого азота (рис. 4г), следует, что аустенит сплава остается парамагнитным (максимум функции P(H) в поле H = 0 кЭ), а весь цементит переходит в ферромагнитное состояние (распределение сверхтонких полей при H > 60 кЭ).

Магнитное состояние каждой из имеющихся в сплавах фаз вносит свой вклад в формирование магнитных свойств образцов. На рис. 5а и 56 приведены зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s и коэрцитивной силы H_c , соответственно, от температуры отжига исследуемых сплавов, измеренные при комнатной температуре. Из рисунка видно, что кривые σ_s отожженных образцов сплавов слабо различаются вплоть до $T_{\text{отж}} = 500^{\circ}$ С, плавно снижаясь по мере дальнейшего повышения температуры отжига. После отжигов при 600-700°C высоконикелевый сплав имеет меньшую намагниченность насыщения, что может указывать как на меньший объем ферромагнитного цементита, выделившегося в процессе охлаждения образцов из аустенита, так и на магнитное состояние этого цементита. Как следует из рис. 3 (кривые 6), температура Кюри такого цементита у высоконикелевого сплава близка к



Рис. 5. Зависимости от температуры отжига: *a* – удельной намагниченности насыщения σ_s ; δ – коэрцитивной силы H_c сплавов: (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅ – кривые *1*, *3*; (Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})₇₅C₂₅ – кривая *2*. Температура измерения $T_{\text{комн}}$ – кривые *1*, *2*; (–196°С) – кривая *3*.

комнатной температуре, что приводит к низким значениям его намагниченности насыщения и, следовательно, σ_s сплава. Несколько большее значение Т_с наблюдается у ферромагнитного цементита сплава (Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})₇₅C₂₅. Соответственно, становится выше и его удельная намагниченность насыщения. Зависимость $H_c(T_{\text{отж}})$ исследуемых сплавов имеет стандартный вид, характерный для механосинтезированных сплавов состава Fe₇₅C₂₅ [10, 11]. После механосинтеза Н_с сплавов определяется в основном коэрцитивностью цементита и аморфной фазы. Аморфная фаза является магнитомягкой фазой. Коэрцитивная сила цементита определяется двумя факторами, понижающими его Н_с. Во-первых, это легирование цементита Mn, которое может перевести его T_C даже в область отрицательных температур. Во-вторых, это наведенные в процессе МС искажения решетки цементита, понижающие константу магнитокристаллической анизотропии и, следовательно, Н_с цементита [12]. В результате *Н*, образцов после MC составляет ~30 А/см. По мере увеличения T_{отж} до 500°C происходят процессы кристаллизации аморфной фазы с образованием цементита, а также снятие искажений решетки цементита, что вызывает восстановление его константы магнитокристаллической анизотропии и ведёт к повышению Н_с сплавов. Отжиги при более высоких температурах снижают плотность дефектов кристаллического строения цементита, а также вызывают его частичный распад, что приводит к понижению коэрцитивной силы сплавов (рис. 56, кривые 1, 2).

Характер зависимости $H_c(T_{\text{отж}})$, измеренной при температуре жидкого азота (-196°С) остается прежним, но значения H_c возрастают в несколько раз (рис. 5 δ , кривая 3). Это означает, что зависимость $H_c(T_{\text{отж}})$, формируется в основном ферромагнитным цементитом, константа магнитной кристаллической анизотропии которого при температуре жидкого азота в несколько раз выше,

чем при комнатной температуре измерений, что неоднократно наблюдалось в работах [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе механосинтеза порошков состава ($Fe_{0.90 - x}Mn_{0.10}Ni_x$)₇₅C₂₅, где x = 0.05 и 0.10 в образцах формируются цементит и аморфная фаза. Цементит после механосинтеза легирован преимущественно марганцем и незначительно — никелем. Аморфная фаза обогащена никелем выше среднего по сплаву. В результате отжига сплавов при $T_{otx} > 400-500$ °C происходит формирование композита, состоящего из связующей фазы — аустенита и упрочняющей фазы — цементита. После отжига, приводящего к растворению части цементита в аустените, в композите содержится цементит с двумя разными температурами Кюри, т.е. с разным содержанием легирующих элементов, преимущественно марганца.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки РФ (проект № ББ_2021_121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы (уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотохнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
- Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Фомин В.М. и др. // ФММ. 2002. Т. 94. № 4. С. 43; Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M. et al. // Phys. Met. Metallography. 2002. V. 94. No. 4. Р. 356.
- 3. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Ульянов А.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 10. С. 1465; Dorofeev G.A., Elsukov E.P., Ulianov A.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2005. V. 69. No. 10. Р. 1642.
- 4. Ande C.K., Sluiter M.H.F. // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 6276.

- Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А. и др. // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 725; Ul'yanov A.I., Chulkina A.A., Volkov V.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. No. 7. P. 691.
- Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K. et al. // Scr. Materialia. 2001. V. 45. P. 391.
- Ульянов А.Л., Ульянов А.И., Чулкина А.А. et al. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 778; Ulyanov A.L., Ulyanov A.I., Chulkina A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 705.
- Ульянов А.И., Чулкина А.А., Ульянов А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 922; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Ulyanov A.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 830.
- 9. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: МИСиС, 1999. 408 с.

- Chaira D., Mishra B.K., Sangal S. // J. Alloys Compounds. 2009. V. 474. P. 396.
- 11. Yelsukov E.P., Ulyanov A.I., Zagainov A.V. et al. // JMMM. 2003. V. 258–259. P. 513.
- 12. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Demmangeat C. // J. Phys. Cond. Matter. 2007. V. 19. P. 196.
- Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А. и др. // ФММ. 2012. Т. 113. № 12. С. 1201; Ul'yanov A.I., Chulkina A.A., Volkov V.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. No. 12. Р. 1134.
- 14. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Ulyanov А.L. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 21; Ul'yanov A.I., Chulkina A.A., Ulyanov A.L. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. No. 1. P. 19.

Thermo-induced phase transformations in mechanically synthesized nanocomposites based on (Fe,Mn,Ni)₇₅C₂₅

A. A. Chulkina^{a, *}, A. I. Ulyanov^a, V. A. Volkov^a, A. L. Ulyanov^a, V. E. Porsev^a, A. V. Zagainov^a

^aUdmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia *e-mail: chulkina@udman.ru

The formation of phases in mechanically synthesized $(Fe_{0.90 - x}Mn_{0.10}Ni_x)_{75}C_{25}$ alloys, where x = 0.05; 0.10, has been studied using X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and magnetic measurements. It has been shown that over the course of mechanic synthesis of initial powders in a planetary ball mill the following products are formed: predominantly manganese-doped cementite, ferrite, and an amorphous phase doped mainly with nickel. Annealing process at 500°C and higher temperatures leads to the formation of a composite consisting of cementite and austenite doped mainly with nickel. During the cooling process of the alloys after high-temperature (700°C) annealing, cementite regions with two different Curie temperatures are formed, which is associated with different manganese doping of the cementite in these regions.

УДК 539.3

СИММЕТРИЯ НЕПРИВОДИМОЙ ЭНЕРГИИ *N*-АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА

© 2021 г. Ю. М. Гуфан^{1, *}, Е. Н. Климова², Р. А. Кутуев³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Донской государственный технический университет", Ростов-на-Дону, Россия ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Чеченский государственный университет", Грозный, Россия

> **E-mail: marina.gufan@gmail.com* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

На сегодняшний день не создана общепринятая теория построения микроскопических моделей межатомного взаимодействия даже в простых кристаллах, состоящих из одного элемента Периодической системы, которая бы позволяла с хорошей точностью вычислять модули упругости второго и более высоких порядков. Нами рассмотрены основные этапы построения теории модулей упругости высокого порядка. Первый этап заключается в развитии метода выявления зависимости неприводимых энергий взаимодействия атомов в каждом из кластеров, второй этап состоит в нахождении такого метода суммирования неприводимых потенциальных энергий всех кластеров, чтобы полученная сумма была равной полной потенциальной энергии кристалла, вне зависимости от того, что некоторые из кластеров содержат одни и те же атомы.

DOI: 10.31857/S036767652109012X

введение

В современной литературе рассматривается большое количество разнообразных квантовохимических моделей, потенциально позволяющих вычислять механические параметры различных кристаллов. Практически все эти модели, однако, обладают принципиальными недостатками, делающими их использование в таком качестве малопродуктивным. В настоящей работе рассмотрен иной подход к построению теории механических свойств кристаллов – подход, основанный на непосредственном учете потенциальных энергий взаимодействия атомов кристалла в двух- и более атомных кластерах для вычисления потенциальной энергии взаимодействия атомов для всего кристалла. Этот подход может быть использован как непосредственно, для модели на базе микроскопических соображений, так и для выработки формы представления суммарной энергии взаимодействия атомов, вычисленной на базе какой-либо квантово-химической модели или "из первых принципов". Такая форма представления энергии позволяет предъявить к ее аналитическому выражению требования, основанные исключительно на соображениях симметрии и потому обязательные независимо от того, какая модель лежит в основе вычислений.

Модули упругости, характеризующие способность кристаллических модификаций веществ упруго деформироваться при различных механических воздействиях, напрямую определяются силами межатомных взаимодействий и, следовательно, могут быть вычислены с использованием микроскопических моделей взаимодействия между атомами плотного вещества. В настоящее время создано большое количество моделей квантовой химии, позволяющих вычислять механические свойства кристаллов, в частности модули упругости второго и более высоких порядков. К таким моделям относятся различные варианты метода псевдопотенциала (РРТ), расчетов из первых принципов (ab initio calculations), моделей, основанных на методе функционала электронной плотности (DFT), метода погруженного атома (ЕАМ) и т.п. Однако до сих пор не создано общепринятой теории построения микроскопических моделей межатомного взаимодействия даже в простых кристаллах, состоящих из одного элемента Периодической Си-

	c ₁₁	c ₁₂	c ₄₄		
(А1) Эксперимент [1]	2.25 ± 0.25, (относительная погрешность 11%)	1.6 ± 0.2, (относительная погрешность 12.5%)	0.92 ± 0.15 (относительная погрешность 16.3%)		
(А1) Эксперимент [2]	2.23 ± 0.13, (относительная погрешность 5.8%)	1.86 ± 0.15 (относительная погрешность 8%)	1.1 ± 0.04 (относительная погрешность 4%)		
(А1) Эксперимент [3]	2.38 (относительное отли- чие от других: 5.8, 6.5%)	1.58 (относительное отли- чие от других: 0.1, 16.5%)	1.28 (относительное отли- чие от других: 45.5, 14.8%)		
(<i>A</i> 1) DFT-моделирование [4]	3.25 (относительное отли- чие от эксперимента: 36, 37, 31%)	1.89 (относительное отли- чие от эксперимента: 16.6, 3.2, 18%)	1.56 (относительное отли- чие от эксперимента: 64, 33.7, 19.7%)		
(A2) Эксперимент [5] ("толстая" пленка, h = 357 Å)	1.93 погрешность не указана)	1.7 (погрешность не указана)	0.48 (погрешность не указана)		
(<i>A</i> 2) DFT-моделирование [4]	1.93 (Принято "экспери- ментально установленное значение")	2.41 (относительное отли- чие от эксперимента 34.5%)	1.31 (относительное отли- чие от эксперимента 123.8%)		

Таблица 1. Иллюстрация различий в значениях модулей упругости второго порядка кристаллов Со со структурой *A*1 и *A*2, полученных экспериментально, и вычисленных в приближении DFT

стемы, которая бы позволяла с хорошей точностью вычислять модули упругости второго и более высоких порядков. Это очевидно из того факта, что существует множество попыток построить теорию модулей упругости наиболее изученных экспериментально кристаллов элементов таблицы Менделеева. Результаты этих попыток обычно плохо согласуются между собой и отличаются от результатов прямых измерений. Приведем в качестве иллюстрации результаты сравнения модулей упругости второго порядка кристаллов Со со структурой A1 и A2, полученных экспериментально, и вычисленных в приближении DFT (табл. 1).

Существуют сложности и неоднозначности в математическом аппарате теории. Во-первых, это сложности связанные с обоснованием применимости моделей квантовой химии. Дело в том, что все модельные расчеты проводятся в приближении самосогласованного поля. В этом приближении все многочастичные (многоатомные) взаимодействия заменяются эффективным полем. Таким образом, задача взаимодействия многих тел заменяется задачей вычисления спектра одной частицы в эффективном поле, зависимость которого от модельных характеристик частицы составляет суть всех моделей. Так, в приближении локальных взаимодействий большую роль играет характер их экранирования, который является функцией f(q) волнового числа q, которая должна удовлетворять некоторым общим условиям в пределе больших и малых импульсов. В литературе было предложено несколько вариантов [6-10] зависимости f(q) для модели популярного

до сих пор локального PPT Heine-Abarenkov [11]. В табл. 2 собраны результаты вычисления модулей упругости второго и третьего порядка кристаллов Na. Приведенные в табл. 2 данные взяты из работ [12–15]. Существенным для результатов теории, основанной на моделях PPT оказывается и выбор радиуса (R) энергетической "ямы" псевдопотенциала [14].

Существенным недостатком существующих микроскопических расчетов модулей упругости является большое число подгоночных параметров теории. При модельных расчетах модули упругости металлов вычисляются, как производные соответствующего порядка от полной потенциальной энергии кристалла по компонентам тензора деформаций. В изменении полной потенциальной энергии металлов под влиянием деформаций необходимо учитывать вклад энергии свободных электронов, возможное изменение зонной структуры, энергию изменения перекрытия электронных оболочек локализованных электронов, изменения энергии взаимодействия электронов и ядер, ядер и ядер. В последних двух вкладах в энергию возникает уже затронутый выше вопрос о влиянии вида функции экранирования. В основополагающей для приближения DFT работе [16], очевидно используется семь подгоночных параметров, таких как параметры электронной поляризуемости разных порядков электронного газа в твердом теле. В [13] для определения потенциала погружения в приближении ЕАМ, необходимы 13 подгоночных параметров. Для вычисления подгоночных параметров использованы экспериментальные данные, боль-

Na	c_{11}	<i>c</i> ₁₂	c_{44}	$-c_{111}$	$-c_{112}$	$-c_{123}$	$-c_{144}$	$-c_{166}$	$-c_{456}$
[12]	8.21	6.83	5.77	93.5	14.4	23.0	29.8	17.2	24.8
[13]	7.59	6.33	4.3	93.5	11.4	23.0	29.8	17.2	24.8
[14] $R = 1.79 \text{ Å}$	8.08	6.68	6.24	80.6	16.6	26.6	27.8	16.8	23.4
[15] (<i>f_H</i>)	13.6	11.8	6.5	110.7	18.8	20.8	33.0	20.5	24.8
[15] (<i>f</i> _S)	9.8	8.0	6.6	90.5	13.7	23.5	29.3	16.6	24.8

Таблица 2. Иллюстрация влияния вида функции экранирования псевдопотенциала Heine—Acarenkov на получаемые в результате расчетов значения модулей упругости кристаллов Na

шинство из которых известны с погрешностью ~(20–30). Значения подгоночных параметров, приводимые в [13], содержат 9 значащих цифр, что свидетельствует о структурной неустойчивости гамильтониана, используемого в теории. В [12] для получения результатов в приближении EAM, используется 22 подгоночных параметра. В [17], при расчетах в рамках модели нелокального псевдопотенциала методом Монте Карло используется 32 подгоночных параметра (табл. 2).

Наряду с широко распространенными моделями квантовой химии не менее широко используются, так называемые, "полуэмпирические" [18] или "молекулярные" [19] модели, в которых парные и многоатомные энергии взаимодействия постулируются, без привязки к квантовому состоянию изолированных атомов [20]. В этих, "классических" (не квантовых) моделях предполагается, что полную потенциальную энергию многоатомной системы можно представить в виде бесконечной суммы неприводимых потенциальных энергий взаимодействия атомов в кластерах, состоящих из всех пар, троек, четверок и т.д. атомов, которые можно мысленно выделить в структуре вещества. Существует большое число моделей, описывающих зависимость энергии неприводимых¹ парных взаимодействий между частицами от расстояния между их центрами [21]. Различия между этими моделями в предсказании уравнений состояния проявляются уже при изучении плотных газов [20]. Выбор адекватной модели парных потенциалов взаимодействия достаточно сложная задача, не имеющая прямого теоретического решения. Метод выбора парного потенциала на основе сравнения предсказаний теории с результатами эксперимента также не может рассматриваться как достоверный. Последнее обусловлено большим числом логически равноправных видов потенциала парных взаимодействий и сильной зависимостью значений параметров, определяющих аналитический вид потенциала парных взаимодействий от аналитического вида и значений параметров, например, трехатомных потенциалов взаимодействия.

Подчеркнем, что эти же гипотезы, о виде зависимости потенциалов парных взаимодействий от расстояний между центрами атомов, приходится принимать и в моделях квантовой химии. На этом, необходимом первом шаге теории, квантовые и молекулярные модели энергий парных взаимодействий совпадают. Отличие в том, что модели квантовой химии для своего определения требуют большего числа феноменологических параметров [12, 13, 17]. При включении в теорию неприводимых энергий взаимодействия троек, четверок и т.д. атомов, молекулярные модели обладают рядом преимуществ перед приближенными вычислениями в рамках моделей квантовой химии. Одно из преимуществ состоит в более полном учете структуры кристалла. В моделях квантовой химии энергию многоатомных взаимодействий (Е) заменяют функционалом электронной плотности (р), зависящим фактически от объема (v), прихо-

дящегося на один атом: $\rho(r) \sim v^{-1}$. При расчетах электронной плотности структура кристалла учитывается только путем рассмотрения структуры, образуемой ближайшими соседями, и пренебрегается значительной частью энергии анизотропии. В теориях, основанных на рассмотрении молекулярных моделей взаимодействия полную потенциальную энергию кристалла в адиабатическом приближении представляют в виде сумм неприводимых потенциальных энергий взаимодействия атомов во всех мысленно выделяемых кластерах, которые состоят из ограниченного выбранным

¹ Неприводимой энергией взаимодействия двух атомов называется та часть полной энергии их взаимодействия, которая зависит только от расстояния между центрами двух атомов, предполагаемых сферическими. Анизотропная часть энергии взаимодействия двух атомов, зависящая от их формы, например, энергия взаимодействия диполь-заряд, диполь-диполь и т.д. входит в неприводимую энергию взаимодействия пары атомов, зависящая от их окружения, так же может быть представлена, как сумма неприводимых энергий взаимодействия трех и/или большего числа атомов, в том числе атомов пары и атомов, расположенных на соседних узлах кристаллической решетки.

приближением числа $N \le N_0$ атомов, расположенных на узлах кристаллической решетки [29]. Таким образом, наиболее простое представление полной потенциальной энергии взаимодействия атомов в кристалле в виде сумм энергий неприводимых взаимодействий в кластерах в адиабатическом приближении имеет вид [22, 23]:

$$E\left(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}, \dots, \vec{r}_{n}, \dots\right) = \sum_{i} E_{1}\left(\vec{r}_{i}\right) + \sum_{i < j} E_{2}\left(\vec{r}_{ij}\right) + \\ + \sum_{i < j < k} E_{3}\left(\vec{r}_{ji}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{ki}\right) + \sum_{i < j < k < l} E_{4}\left(\vec{r}_{ii}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{il}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{jl}, \vec{r}_{kl}\right) + \\ + \dots + \sum_{i < j < \dots < N_{0}} E_{N_{0}}\left(\vec{r}_{ij}, \dots\right) + \dots$$

$$(1)$$

В (1) первое слагаемое $\sum_{i} E_{1}(\vec{r}_{i})$ представляет собой сумму потенциальных энергий отдельных атомов в самосогласованном поле всех остальных. Слагаемое, содержащее суммы, зависящие от координат двух атомов $\sum_{i < j} E_{2}(\vec{r}_{ij})$, имеет смысл полной неприводимой энергии взаимодействия всех пар атомов с номерами *i* и *j*. Слагаемое $\sum_{i < j < k} E_{3}(\vec{r}_{ji}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{ki})$ учитывает полную неприводимую потенциальную энергию взаимодействия² в кластерах, содержащих все тройки атомов с номерами *i*, *j* и *k*. Аналогично, слагаемое $\sum_{i < j < k < l} E_{4}(\vec{r}_{ii}, \vec{r}_{ik}, \vec{r}_{jl}, \vec{r}_{kl})$ представляет собой полную неприводимую потенциальную энергию взаимодействия в кластерах, содержащих четверки атомов с номерами *i*, *j*, *k* и *l*... и т.д [27, 29].

Явный вид функций $E_N(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{N-1,N})$ при N == 2, 3, 4, и т.д. неизвестен. Однако, в адиабатическом приближении, используя методы теории симметрии, можно установить вид зависимости слагаемых энергии от межатомных расстояний в кластерах, содержащих конечное число атомов. Для этого достаточно учесть, что энергия неприводимых взаимодействий атомов в кластере, состояшем из *N* атомов, инвариантна относительно любых перестановок одинаковых атомов, и не зависит от расположения кластера относительно всех остальных атомов кристаллической решетки, поскольку такая зависимость описывается слагаемыми, учитывающими неприводимые энергии взаимодействия в кластерах, содержащих N + 1, N + 2, и т.д. число атомов. Другими словами, неприводимая потенциальная энергия

кластера E_N , состоящего из N одинаковых атомов, является функцией $\varphi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$, зависящей от (N(N + 1)/2) векторов \vec{r}_{ik} , соединяющих центры положения атомов, входящих в данный кластер: $E_N = \kappa(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$. Нижние индексы у векторов \vec{r}_{ik} обозначают номера атомов в кластере или задающие их координаты [27, 28].

Известно, что для наиболее полного учета влияния внешней симметрии на свойства функций необходимо, чтобы функция могла быть представлена в виде целых рациональных функций своих аргументов, то есть функции полиномов. Любые полиномиальные функции \vec{r}_{ik} , определенные на атомах, входящих в данный кластер можно записать в виде полиномиальной функции базисных инвариантов, образующих целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) представления группы $G_N = O(3) \times P_N$, построенного на компонентах векторов, входящих в полный набор векторов \vec{r}_{ik} . Как ясно из предыдущего, ЦРБИ, который будет отражать влияние внешней симметрии на вид зависимости $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$, должен вычисляться на базисных векторах представления группы $G_N = O(3) \times P_N$. Здесь O(3)-группа трехмерных вращений в евклидовом пространстве, *P_N*-представление группы перестановок N одинаковых атомов в кластере. Релевантное представление G_N должно быть реализовано на полном наборе компонент векторов \vec{r}_{ik} , как на базисных функциях [27, 29].

Если функция $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$ содержит в качестве слагаемого и/или сомножителя полином, то эта часть $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$ может быть непосредственно выражена через полиномы, входящие в ЦРБИ.

Если функция $\varphi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$ может быть разложена в бесконечный, сходящийся ряд, то возможность использования ЦРБИ для учета ее симметрии также очевидна.

Пусть $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$ содержит сингулярность, например, в энергию включены слагаемые, описывающие кулоновские взаимодействия или взаимодействия Ван-дер-Ваальса [21, 24]. В этом случае для использования ЦРБИ необходимо ввести в рассмотрение минимальное расстояние, до которого могут сближаться атомы под действием внешнего давления [25]. Гипотеза, о минимально возможном расстоянии между атомами, исключает из потенциальной энергии сингулярную часть, сводя задачу о возможности исследования симметрийных характеристик $\phi(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13}, \vec{r}_{23}, ..., \vec{r}_{mn}...)$, основываясь на ЦРБИ, к одной из двух, уже описанных выше. Заметим, что гипотеза, о минимально возможном расстоянии между атомами, может быть интер-

² Неприводимой энергией взаимодействия *n* атомов E_n называют ту часть полной потенциальной энергии системы *n* атомов $E(\vec{n}, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n)$, которая не может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия пар, троек... и/или *n* – 1 атомов. Например, полная потенциальная энергия кластера, состоящего из трех атомов с номерами 1, 2 и 3 имеет вид: $E(\vec{n}, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = E_2(\vec{n}, \vec{r}_2) + E_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + E_2(\vec{r}_3, \vec{n}_1) + E_3(\vec{n}, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. Последнее слагаемое и есть неприводимая энергия взаимодействия томов.

претирована, как ограничение на давление, используемое в эксперименте по определению модулей жесткости высокого порядка.

Неприводимая энергия двухатомного кластера (ε_2) зависит от ЦРБИ группы $G_2 = O(3) \times P_2 = D_{\infty h}$. Базис инвариантов группы G_2 , составленных из компонент вектора $\vec{r_{12}}$, состоит всего из одного инвариантного полинома, представляющего собой функцию компонент \vec{r}_{12} : r_{12}^x , r_{12}^y , r_{12}^z , а именно: $(r_{12}^x)^2 + (r_{12}^y)^2 + (r_{12}^z)^2 = \vec{r}_{12}^2$. Очевидно, что количество разных по величине слагаемых, во втором слагаемом полной потенциальной энергии (1) кристалла, в адиабатическом приближении, равно числу не эквивалентных пар атомов [26, 29].

Рассмотрим кластер, состоящий из трех одинаковых атомов с номерами *i*, *k* и *l*. ЦРБИ группы $O(3) \otimes P_3$, построенный на векторах \vec{r}_{ij} , \vec{r}_{jk} и \vec{r}_{ki} , состоит из трех полиномов [22, 23, 29], которые могут быть записаны в виде:

$$I_{1} = \vec{r}_{ij}^{2} + \vec{r}_{jk}^{2} + \vec{r}_{ki}^{2}, \quad I_{2} = \vec{r}_{ij}^{2}\vec{r}_{jk}^{2} + \vec{r}_{jk}^{2}\vec{r}_{ki}^{2} + \vec{r}_{ki}^{2}\vec{r}_{ij}^{2}, \quad I_{3} = \vec{r}_{ij}^{2}\vec{r}_{jk}^{2}\vec{r}_{ki}^{2}.$$
(2)

ЦРБИ группы $G_4 = O(3) \times P_4$, построенный из компонент векторов \vec{r}_{ij} , \vec{r}_{ik} , \vec{r}_{il} , \vec{r}_{jk} , \vec{r}_{jl} и \vec{r}_{kl} , соединяющих атомы в кластере, состоящем из четырех атомов с номерами i, j, k и l, состоит из девяти полиномов, которые могут быть представлены в виде:

$$\begin{split} Y_{1} &= \vec{r}_{ij}^{2} + \vec{r}_{ik}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} + \vec{r}_{jk}^{2} + \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{kl}^{2}, \\ Y_{2} &= \vec{r}_{ij}^{2} \vec{r}_{ik}^{2} + \vec{r}_{ij}^{2} \vec{r}_{il}^{2} + \vec{r}_{ij}^{2} \vec{r}_{jk}^{2} + \vec{r}_{ij}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{ik}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{ik}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{ik}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{ik}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{kl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{jk}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{jl}^{2} \vec{r}_{kl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{kl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{kl}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{il}^{2} + \vec{r}_{il}^{2} \vec{r}_{i$$

Инварианты (2–3) описывают все допустимые симметрией виды зависимости энергий неприводимых взаимодействий в кластерах, состоящих из троек и четверок одинаковых атомов. Любая модель потенциальной энергии кристалла, учитывающая взаимодействия только в парах, тройках и четверках атомов, может быть представлена в виде сложной, возможно трансцендентной иррациональной и/или дробной функцией полиномов (2–3) [24, 29].

Группа симметрии G_N неприводимой потенциальной энергии кластера, содержащего N частиц $E_N(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{23}, ... \vec{r}_{N-1,N})$, равна прямому произведению группы вращений трехмерного пространства (O(3)) на группу перестановок (P_N) номеров N одинаковых атомов кластера: $G_N \equiv O(3) \otimes P_N$ [27, 28].

Если два кластера частично перекрываются, то есть включают в себя несколько совпадающих атомов, то прямое однозначное разделение потенциальных энергий этих кластеров невозможно. Поэтому первая задача теории предложить и развить метод выявления зависимости неприводимых энергий взаимодействия атомов в каждом из кластеров, солержащих мысленно фиксированный атом, от взаимного расположения всех атомов, составляющих кластер. Метод должен приводить к такому виду результатов расчета, который позволит сделать следующий шаг в построении микроскопической (молекулярной) теории макроскопических характеристик кристаллов. Второй шаг построения микроскопической теории состоит в том. чтобы найти такой метод суммирования неприводимых потенциальных энергий всех кластеров, чтобы полученная сумма была равна полной потенциальной энергии кристалла, вне зависимости от того, что некоторые из кластеров содержат одни и те же атомы [27, 28].

В работе были получены все полиномиальные по радиус-векторам атомов выражения, зависимость функции потенциальной энергии взаимодействия атомов кристалла от которых, позволяет утверждать, что в этой функции адекватно (с учетом соображений симметрии) учтены взаимодействия в кластерах размером до четырех атомов включительно. Также приведены соображения относительно того, как при дальнейшем построении теории механических параметров кристалла может быть учтено пересечение многоатомных кластеров, по которым производится суммирование при вычислении потенциальной энергии взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gump. J., Xia H., Chirita M. et al. // J. Appl. Phys. 1999.
 V. 86. № 11. Art. No. 6005.
- Strauss B., Frey F., Perry W. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. Art. No. 7852.
- Bennett B.W., Shannette G.W. // Acoust. Lett. 1980. V. 4. P. 99.
- Guo G.Y., Wang H.H. // Chin. J. Phys. 2000. V. 38. No. 5. P. 948.

- 5. Subramanian S., Sooryakumar R., Prinz G.A. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. No. 24. Art. No. 17319.
- Pennington G., Goldsman N. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. Art. No. 045104.
- Nogueira F., Fiolhais C., Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. Art. No. 2570.
- Dalgiç S., Dalgiç S., Dereli G., Tomak M. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. Art. No. 113.
- 9. Ghorai A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. Art. No. 5229.
- 10. Singh N., Singh S.P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. Art. No. 1652.
- 11. Heine V., Abarenkov I. // Phil. Mag. 1964. V. 9. P. 451.
- Chantasiriwan S., Milstein F. // Phys. Rev. B. 1998.
 V. 58. No. 10. Art. No. 5996.
- Chantasiriwan S., Milstein F. // Phys. Rev. B. 1996.
 V. 53. No. 21. Art. No. 14080.
- Tetsuro S., Granato A.V., Tomas J.F. // Phys. Rev. 1963.
 V. 175. No. 3. Art. No. 766.
- Srinivasan K.S., Gerirajan J. // Phys. Chem. Sol. 1973.
 V. 34. P. 611.
- 16. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. 136. Art. No. B864.
- Ouma C.N.M., Mapelu M.Z., Makau N.W., Amolo G.O., Maezono R. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 10. Art. No. 104115.
- Park H., Fellinger M.R., Lenosky T.J. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 214121.

- 19. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 448 с.
- Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд. ИЛ, 1961. 915 с.
- 21. Erkoc S.S. // Phys. Rep. 1997. V. 278. P. 81.
- 22. Абаренков И.В., Антонова И.М. // Зап. научн. семин. ПОМИ. 2000. Т. 269. С. 21.
- 23. Бровман Е.Г., Каган Ю.М. // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 369.
- 24. Бараш Ю.С., Гинзбург В.Л. // УФН. 1984. Т. 143. № 3. С. 345.
- 25. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.: Наука, 1989. 247 с.
- 26. Гуфан А.Ю., Кукин О.В., Гуфан Ю.М., Смолин А.Ю. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 4. С. 770.
- 27. Осипенко И.А., Гуфан А.Ю., Кукин О.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 7. С. 1017; Osipenko I.A., Kukin O.V., Gufan A.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 7. Р. 913.
- Кукин О.В., Гуфан Ю.М., Фомин Г.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 6. С. 777; Kukin O.V., Gufan Yu.M., Fomin G.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 6. Р. 707.
- Гуфан А.Ю., Гуфан Ю.М., Кукин О.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 4. С. 476; Gufan A.Yu., Gufan Yu.M., Kukin O.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 4. P. 311.

Symmetry of the non-atomic interactions of *N*-atomic energy and the atomistic theory of high-order elastic modules

Yu. M. Gufan^{a, *}, E. N. Klimova^b, R. A. Kutuev^c

^aKabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia ^bDon State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia ^cChechen State University, Grozny, 364000 Russia *e-mail: marina.gufan@gmail.com

To date, no generally accepted theory has been created for constructing microscopic models of interatomic interaction, even in simple crystals consisting of one element of the Periodic Table, which would allow calculating the elastic moduli of the second and higher orders with good accuracy. We have considered the main stages of constructing the theory of high-order elastic moduli. The first stage consists in the development of a method for revealing the dependence of the irreducible energies of interaction of atoms in each of the clusters, the second stage consists in finding such a method for summing the irreducible potential energies of all clusters so that the resulting sum is equal to the total potential energy of the crystal, regardless of the fact that some of the clusters contain the same atoms.

УДК 536.7:539.2:548:549

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК ТИПА ЗАМЕЩЕНИЯ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ

© 2021 г. М. А. Гуфан^{1,} *, Ю. М. Гуфан¹, О. В. Наскалова^{2, 3}, Е. М. Кузнецова⁴

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия ²Частное образовательное учреждение высшего образования

"Академия управления и производства", Москва, Россия

³Государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение Ростовской области "Ростовский-на-Дону колледж связи и информатики", Ростов-на-Дону, Россия

 $^4 \Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

Южный федеральный университет, Институт математики, механики и компьютерных наук имени И.И. Воровича, Ростов-на-Дону, Россия

> **E-mail: marina.gufan@gmail.com* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Рассмотрены уравнения состояния, соответствующие модели статических волн концентрации, описывающие фазовый переход порядок—беспорядок типа замещения в бинарных сплавах. Обсуждается фазовая диаграмма, связанная с трехмерным параметром порядка, описывающим упорядочение в сплавах Си—Au. Установлено, что уравнения состояния теории концентрационных волн допускают дополнительные решения, которые не учитывались в существующих теориях упорядочения на основе гипотез о преобладающей роли парных взаимодействий. Эти решения соответствуют состояниям, которые частично упорядочены и устойчивы в широкой области фазовой диаграммы.

DOI: 10.31857/S0367676521090131

Теория статических концентрационных волн (СКВ) [1] явилась исторически первой модельной теорией, которая позволяла описывать всю T-c диаграмму сплавов типа $Cu_{x}Au_{1-x}$. Однако, как показано в [2, 3], при решении задачи о возможном упорядочении в модели СКВ был не учтен целый класс решений уравнения состояния. Если бы модель СКВ затем применили к описанию фазовой Т-с диаграммы, то отсутствие пропущенных в [1, 4] решений проявилось бы в том, что большие области диаграммы при низких температурах оказались бы пустыми. Для аналитического решения трансцендентных уравнений состояния моделей СКВ ниже получено универсальное уравнение, которое обладает следующим свойством: все решения, описывающие упорядоченное состояние любой модели приближения СКВ, могут быть только различными комбинациями решения этого универсального уравнения. Само универсальное уравнение имеет аналитическое решение (т.е. определяет спецфункцию). Знание этой функции и позволяет вычислить равновесную свободную энергию сплава, а затем построить всю Т-с диаграмму сплава. По ходу вычислений проводится критика существующих решений уравнений состояния моделей в рамках приближения СКВ.

В неупорядоченном состоянии сплав Си, Аи1- г имеет гранецентрированную кубическую плотноупакованную структуру А1, симметрия которой O_h^5 с одним атомом в примитивной ячейке кристалла. Упорядочение, характерное, например, для стехиометрического состава CuAu, описывается звездой вектора $\vec{k}_{10} = \frac{1}{2} (\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ [5]. Звезда этого вектора содержит три луча. Все они равноправны вне упорядоченной фазы. Поэтому зануление энергии парного взаимодействия в точке $\vec{k}_{10}^{(1)} = \frac{1}{2} (\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ непременно приведет к ее занулению и в точках $\vec{k}_{10}^{(2)} = \frac{1}{2} (\vec{b}_2 + \vec{b}_2), \vec{k}_{10}^{(3)} = \frac{1}{2} (\vec{b}_1 + \vec{b}_3).$ В сплаве СиАи это приводит к разным доменам одного типа упорядочения. Следовательно, при варьировании внешних условий (стехиометрии сплава, давления и т.д.), возможно возникновение других упорядоченных структур, близких по энергии (это основной результат приложения соображений симметрии к модельным теориям).

Поэтому, несмотря на то, что в самом стехиометрическом сплаве СuAu идет удвоение объема примитивной ячейки при упорядочении, нужно учитывать возможность учетверения объема ячейки (V/V=4) или участия всех трех векторов \vec{k} в формировании упорядоченной сверхструктуры. Следовательно, в модели СКВ для изучаемого перехода нужно рассматривать четыре подрешетки. В приближении конфигурационной энтропии и парных взаимодействий (это основные предположения, отличающие модель СКВ от теории Ландау), неравновесный потенциал F_{α} , описывающий упорядочение, имеет вид:

$$F_{\alpha} - F_{0}(c) = W \left(\eta_{1}^{2} + \eta_{2}^{2} + \eta_{3}^{2}\right) + T \sum_{m=1}^{4} (P_{m} \ln P_{m} + (1 - P_{m}) \ln(1 - P_{m})),$$
(1)

где W — энергия упорядочения, T — температура, $F_0(c)$ — не особая часть, зависящая только от концентрации c(A) компонента A в сплаве.

Соотношения между P_m и вероятностями заполнения подрешеток с номером m = 1, 2, 3, 4, концентрацией $c(A) = 2\chi(A)$ и η_1, η_2, η_3 – компонентами ПП определяются следующими двумя общепринятыми записями:

$$P_{1} = \frac{1}{2}(\chi + \eta_{1} + \eta_{2} + \eta_{3}) = c + \eta(\gamma_{1} + \gamma_{2} + \gamma_{3}),$$

$$P_{2} = \frac{1}{2}(\chi - \eta_{1} - \eta_{2} + \eta_{3}) = c + \eta(-\gamma_{1} - \gamma_{2} + \gamma_{3}),$$

$$P_{3} = \frac{1}{2}(\chi - \eta_{1} + \eta_{2} - \eta_{3}) = c + \eta(-\gamma_{1} + \gamma_{2} - \gamma_{3}),$$

$$P_{4} = \frac{1}{2}(\chi + \eta_{1} - \eta_{2} - \eta_{3}) = c + \eta(\gamma_{1} - \gamma_{2} - \gamma_{3}).$$

В (2) введены как η_i – компоненты ПП феноменологической теории (теории Ландау), так и стандартные [1] варьируемые параметры модели СКВ η и γ_i . Связь между ними очевидна из (2), она требует ввести принятую в [1] нормировку $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$.

Обе формы записи приведены для удобства сравнения с существующими результатами. Уравнения состояния в теории СКВ можно получить из (1, 2) стандартным путем [1, 4], если учесть, что трансцендентные функции $f_i(P_i) \equiv \ln \frac{P_i}{1 - P_i}$ имеют ту же симметрию, что и P_i , и записать их в виде, аналогичном (2):

$$f_{1}(P_{1}) \equiv \tilde{c} + \xi(\Gamma_{1} + \Gamma_{2} + \Gamma_{3}),$$

$$f_{2}(P_{2}) \equiv \tilde{c} + \xi(-\Gamma_{1} - \Gamma_{2} + \Gamma_{3}),$$

$$f_{3}(P_{3}) \equiv \tilde{c} + \xi(-\Gamma_{1} + \Gamma_{2} - \Gamma_{3}),$$

$$f_{4}(P_{4}) \equiv \tilde{c} + \xi(\Gamma_{1} - \Gamma_{2} - \Gamma_{3}),$$
(3)

где Γ_i как и γ_i в (2) связаны условием нормировки $\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2 + \Gamma_3^2 = 1$. Согласно [1, 4], первые вариации неравновесного потенциала (1) приводят к двум

независимым уравнениям, определяющим симметрию и структуру упорядоченных фаз:

$$\Gamma_2 \gamma_1 = \gamma_2 \Gamma_1; \ \gamma_2 \Gamma_3 = \gamma_3 \Gamma_2. \tag{4}$$

Уравнения (4) во всех предыдущих работах [1, 5-7] решались без учета возможной связи между γ_i и η . При этом терялся целый класс решений уравнений состояния, соответствующих частично упорядоченным фазам. То, что это так, легко увидеть, если записать (4) в явном виде, предполагая малую величину η . Ограничиваясь слагаемыми, пропорциональными η^2 , из (4) получаем

$$\begin{pmatrix} \gamma_{1}^{2} - \gamma_{2}^{2} \end{pmatrix} \left[\left(\Psi_{2} + \Psi_{4} \eta^{2} \right) \gamma_{3} + \frac{2}{3} \Psi_{3} \eta \gamma_{1} \gamma_{2} \right] = 0,$$

$$\begin{pmatrix} \gamma_{2}^{2} - \gamma_{3}^{2} \end{pmatrix} \left[\left(\Psi_{2} + \Psi_{4} \eta^{2} \right) \gamma_{1} + \frac{2}{3} \Psi_{3} \eta \gamma_{2} \gamma_{3} \right] = 0,$$

$$\text{где } \Psi_{m}(C) \equiv \left(\frac{(-1)^{m-1}}{C^{m}} + \frac{1}{(1-C)^{m}} \right).$$

$$(5)$$

Очевидно, что уравнения (5) кроме решений $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = \gamma_3^2 = 1/3; \ \gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 0; \ \gamma_3^2 = 1$, которые обычно рассматривались [1, 5–7], имеют еще, по крайней мере, одно решение: $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 \neq 0; \ \gamma_3 = -3/2(\Psi_2 + \eta^2 \Psi_4)(\eta \Psi_3)^{-1}$.

При этом в упорядоченной фазе есть (согласно (2)) три неэквивалентных позиции для атома, и химическую формулу состояния, соответствующего такому порядку, следует записать в виде AB_2C . Возможность такого по симметрии упорядочения в структуре A1, если мультипликация объема примитивной ячейки определяется вектором \vec{k}_{10} , в общем случае следует из феноменологической теории [8, 9]. Однако в рамках феноменологической теории нельзя решить вопрос, можно ли описать упорядочение по типу AB_2C в приближении парных взаимодействий и конфигурационной энтропии.

Приближенная запись (5) уравнения состояния (4) хотя и проясняет, где в рассуждениях [5–7] допущена ошибка, не отвечает на сформулированный вопрос, так как не ясно, не исчезнет ли такое "низкосимметричное" решение при учете следующих членов разложения Γ_i по степеням η . Более того, рассматривая разложение системы уравнений (4) в ряд по степеням η , трудно установить, не существует ли еще более низкосимметричного решения вида: $\gamma_1 \neq \gamma_2 \neq \gamma_3$. Такое решение описывало бы расслоение правильной системы точек $\alpha(I)$ неупорядоченной фазы с симметрией O_h^5 на четыре подрешетки орторомбической упорядочения тоже следует из феноменологической теории [9]. Для аналитического реше-

ния этих и аналогичных вопросов уравнения состояния, определяющие компоненты ПП η_i по (1), можно представить в векторном виде.

Действительно, трансцендентные уравнения состояния, следующие из модели (1), имеют вид

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_1} = -\frac{2W}{T} \eta_1 + \frac{1}{2} (f_1 - f_2 - f_3 + f_4) = 0,$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_2} = -\frac{2W}{T} \eta_2 + \frac{1}{2} (f_1 - f_2 + f_3 - f_4) = 0,$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x \partial \eta_3} = -\frac{2W}{T} \eta_3 + \frac{1}{2} (f_1 + f_2 - f_3 - f_4) = 0,$$

где $\Psi \equiv \frac{F_{\alpha} - F_0(c)}{T}.$

Эта система трех уравнений эквивалентна вырожденной системе четырех уравнений:

$$\hat{B}\left(\vec{f} - \frac{2W}{T}\vec{P}\right) = 0, \tag{6}$$

где \vec{f} и \vec{P} – четырехкомпонентные векторы $\vec{f}(f_1, f_2, f_3, f_4); \vec{P}(P_1, P_2, P_3, P_4), a \hat{B}$ – вырожденный оператор

$$\hat{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

ядро которого в этом четырехмерном пространстве есть вектор произвольной длины с равными компонентами \vec{a} (a_1 , a_2 , a_3 , a_4). Из (6), учитывая $\hat{B}\vec{a} = 0$, получаем, что решение трех уравнений состояния $\partial F_{\alpha}/\partial \eta_i$ (i = 1, 2, 3) эквивалентно нахождению решений четырех уравнений состояния одинакового вида: $\ln \frac{P_m}{1-P_m} = \frac{2W}{T}(P_m - d)$, где

d = Ta/2, m = 1, 2, 3, 4.

Уравнение вида:

$$\ln \frac{x}{1-x} = \frac{2}{U}(x-d)$$
 (7)

и есть универсальное уравнение состояния модели с парным взаимодействием. Любое решение системы трех уравнений $\partial F_{\alpha}/\partial \eta_i = 0$ с учетом (2) может быть представлено в виде набора значений P_m , которые могут быть только различной комбинацией наборов решений (7) при U = T/W, причем значение концентрации элемента A, соответствующие некоторому набору решений (P_1 , P_2 , P_3 , P_4), определяется соотношением $C = 1/4(P_1 + P_2 + P_3 + P_4)$.

Уравнение (7), как легко видеть из графического изображения левой и правой части этого уравнения на рис. 1, имеет не более трех решений.



Рис. 1. Графическое исследование решений действительных решений универсального уравнения (7).

Ряд последовательных приближений для уравнения (7) сходится экспоненциально быстро и, следовательно, (7) допускает аналитическое решение. Вне области плоскости (u, d), ограниченной неравенствами:

$$K_2 - \frac{U}{2} \ln \frac{K_2}{K_1} \le d \le K_1 - \ln \frac{K_1}{K_2},$$
(8)

где $K_{1,2} = \frac{1 + \sqrt{1 - 2U}}{2}$, уравнение (7) имеет единственное решение. В области значений *d* и *u*, соответствующей однозначному решению (7), равному x_0 , все P_i совпадают: $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = x_0$. Следовательно, в этой области значений *d* и *u* решение (7) описывает разупорядоченную фазу.

Внутри области, ограниченной неравенствами (8), уравнение (7) имеет три решения и, следовательно, возможно не более трех различных значений P_i (см. рис. 1). Из этого однозначно следует, что самая низкосимметричная упорядоченная фаза, предсказываемая феноменологической теорией, которая соответствует: $P_1 \neq P_2 \neq P_3 \neq P_4$, не может быть описана в рамках теории, учитывающей только парные взаимодействия и только конфигурационную энтропию.

Решение уравнений состояния $\partial F_{\alpha}/\partial \eta_i = 0$, соответствующее трем неравным P_i , например $P_1 \neq P_2 = P_3 \neq P_4$, вообще говоря, существует. По сим-



Рис. 2. Фазовая диаграмма модели статических концентрационных волн упорядочения бинарного твердого раствора по четырем подрешеткам: 0 – неупорядоченная фаза; I – фаза состава AB; II – фаза состава B₃; III – частично упорядоченная фаза состава $A(A_xB_{1-x})B_2$.

метрии именно оно соответствует: $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 \neq \gamma_3^2$. Однако необходимо определить область стабильности этого решении относительно малых флуктуаций на T-c диаграмме. Это легко сделать, воспользовавшись решением (7). Результат такого расчета областей устойчивости всех трех возможных упорядоченных фаз и неупорядоченной фазы представлен на рис. 2 сплошными линиями.

Поскольку фазовая диаграмма в приближении парных взаимодействий симметрична относительно замены $c \rightarrow (1 - c)$, то на рис. 2 приведена только половина Т-с диаграммы. Упорядоченная фаза I соответствует упорядочению по типу CuAu $(P_1 = P_2 \neq P_3 = P_4)$, фаза II описывается упорядочением типа AB₃ ($P_1 = P_2 = P_3 \neq P_4$), фаза III соответствует упорядочению по типу AB₂C ($P_1 = P_2 \neq$ $\neq P_3 \neq P_4$). Как видно из рис. 2, область стабильности частично упорядоченной фазы, химическую формулу которой для бинарного сплава правильно записывать в виде $A(A_xA_{1-x})B_2$, занимает примерно половину площади Т-с диаграммы при низких температурах. Заметим также, что линии устойчивости фаз I и III относительно малых флуктуаций точно совпадают. Если не учитывать диффузию компонент на макроскопические расстоя-



Рис. 3. Зависимость равновесной энергии фаз от концентрации: 1 – неупорядоченная фаза; 2 – фаза состава AB₃; 3 – частично упорядоченная фаза A(A_xB_{1-x})B₂; 4 – фаза состава AB.

ния, то это означает, что модель (I) предсказывает переход второго рода между фазами I и III. Однако фазовые диаграммы, используемые в материаловедении, требуют учета возможной взаимной диффузии компонент и устойчивости фаз относительно неоднородных состояний вещества. С физической точки зрения этот вопрос тоже очень важен, так как полученная фазовая диаграмма, вообще говоря, не удовлетворяет теореме Нернста. Для любой последовательной модели в рамках термодинамики по теореме Нернста, при $\tilde{T}=0$ не может быть устойчивым состояние, в котором есть отличная от нуля конфигурационная энтропия, связанная с разупорядочением атомов на одной из подрешеток упорядоченной фазы. Это имеет место, как в фазе состава $A(A_xA_{1-x})B_2$, так и в нестехиометрических точках линии T = 0 на фазовой диаграмме.

Механизм выполнения теоремы Нернста при заданном ПП следует искать в неустойчивости частично упорядоченного состояния относительно глобальных флуктуаций, связанных с диффузией атомов на макроскопические расстояния. Глобальная устойчивость частично упорядоченной фазы и упорядоченных фаз нестехиометрического состава определяется сравнением их равновесных свободных энергий со свободной энергией смеси упорядоченных фаз, относительное количество которых определяется заданной концентрацией сплава. Проще всего это сделать методом проведения конод. На рис. 3 представлена ти-



Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма бинарного твердого раствора, упорядочивающегося по четырем подрешеткам: 1 – границы областей устойчивости фаз; 2 – границы областей существования смеси фаз (геометрические места точек окончания и начала конод).

пичная зависимость равновесной свободной энергии от концентрации при заданном значении температуры для всех фаз в области их устойчивости относительно малых гетерофазных флуктуаций. Из этой зависимости видно, что факт возможной диффузии компонент сплава придает фазовой диаграмме принципиально иной вид, чем тот, который следует из теории, учитывающей только стабильность по отношению к малым флуктуациям. Для наглядности, на рис. 4 пунктиром изображены линии конца и начала конод на Т-с диаграмме. В частности видно, что, исходя из теории, учитывающей только парные взаимодействия, вообще нельзя описать стабильной части упорядоченной фазы стехиометрии AB₂C. При низких температурах основную площадь *T*-*c* диаграммы, согласно теории, учитывающей только парные взаимодействия и только конфигурационную энтропию, за исключением экспоненциально узких по концентрации участков, где могут стабильно существовать полностью упорядоченные фазы, занимают области смеси макроскопических количеств чистого элемента А(В) и фазы А₃В(АВ₃) и смеси полностью упорядоченных фаз ABCAB₃ и A₃B.

Таким образом, нами рассчитана в приближении парных взаимодействий и конфигурационной энтропии равновесная фазовая диаграмма бинарных сплавов, упорядочивающихся по четырем подрешеткам, например, по типу $Cu_{x}Au_{1-x}$. Показано, что теория, учитывающая только парные взаимодействия, предсказывает, что в сплавах, упорядочивающихся по типу $Cu_{x}Au_{1-x}$, но с затрудненной диффузией компонент, должна наблюдаться частично упорядоченная фаза (одна из подрешеток полностью разупорядочена). При низких температурах частично упорядоченная фаза занимает примерно половину площади Т-с диаграммы. Показано, что в рамках принятого приближения механизмом, обеспечивающим выполнение теоремы Нернста в области устойчивости частично упорядоченной фазы и фаз нестехиометрического состава является образование двухфазного (промежуточного) состояния за счет потери устойчивости относительно перемещения атомов на макроскопические расстояния (расслоение на фазы стехиометрического состава). При учете только парных взаимодействий и конфигурационной энтропии нельзя описать фазу с четырьмя различными подрешетками, которую для сплавов, упорядочивающихся по типу Си_хАи_{1-х} предсказывает феноменологическая теория.

Интересной (но не соответствующей экспериментальным результатам) особенностью T-c диаграмм в теории с парным взаимодействием является критическая точка, в которой сходятся области существования всех описываемых теорией фаз. Происхождение этого факта пока не выявлено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- 2. Гуфан Ю.М., Урушадзе Г.Г., Широков В.Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1442.
- Гуфан Ю.М., Наскалова О.В., Гранкина А.И., Ховяков С. П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 626; Gufan Yu.M., Naskalova O.V., Grankina A.I., Hovyakov S.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 5. P. 554.
- 4. Хачатурян А.Г. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 4. С. 1421.
- Иродова А.В. Исследование структурных и фазовых превращений гидридов некоторых интерметаллидов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1981. 301 с.
- Полищук И.Я. Некоторые вопросы теории структурных и фазовых переходов: дис. ... канд. физ.мат. наук. М., 1982. 298 с.
- 7. *Коварский В.Л.* Метод неравновесной матрицы плотности и фазовые переходы в моделях, допускающих инварианты нечетных степеней: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Донецк, 1986. 312 с.
- 8. Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. № 2–3. С. 255.
- 9. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1985. 304 с.

Equations of state describing the phase transition order—disorder of substitution type in binary alloys

M. A. Gufan^a, *, Yu. M. Gufan^a, O. V. Naskalova^{b, c}, E. M. Kuznetsova^d

^aSouthern Federal University, Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090 Russia ^bAcademy of Management and Production, Moscow, 123007 Russia

^cRostov-on-Don College of Communications and Informatics, Rostov-on-Don, 344082 Russia

^dSouthern Federal University, Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Rostov-on-Don, 344090 Russia *e-mail: marina.gufan@gmail.com

The equations of state corresponding to the model of static concentration waves, describing the order—disorder phase transition of the substitution type in binary alloys, are considered. As an example, we discuss a phase diagram associated with a three-dimensional order parameter describing ordering in Cu—Au alloys. The purpose of this work is to clarify the difficulties and achievements of ordering theory based on hypotheses about the predominant role of pair interactions. We found out that the equations of state of the theory of concentration waves admit additional solutions that were not taken into account in the previous approaches. These solutions correspond to states that are partially ordered and stable over a wide region of the phase diagram. УДК 532.64:546.311

ИЗОТЕРМЫ ПЛОТНОСТИ, ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИИ Na В РАСПЛАВАХ Pb–Na

© 2021 г. Б. С. Карамурзов¹, Р. А. Кутуев², М. Х. Понежев¹, В. А. Созаев^{3, *}, А. Х. Шерметов¹, А. А. Шокаров¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Чеченский государственный университет", Грозный, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)", Владикавказ, Россия

**E-mail: sozaeff@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Изучение влияния малых добавок натрия на поверхностное натяжение (ПН) бинарных расплавов Pb—Na показало резкое уменьшение ПН в области 0.2-0.25 ат. % Na. Расчет изотермы адсорбции натрия показывает в этой же области состава наличие максимума. Предложено объяснение такому ходу изотермы адсорбции натрия. Показано, что состав расплава, при котором наблюдается максимум адсорбции натрия, определяется произведением коэффициента вытеснения γ и параметра обмена поверхностного слоя расплава с его объемом *F*. Оказалось, что увеличение температуры расплава приводит к частичному распаду квазимолекулярных образований с участием натрия, заполняющих поверхность расплава и к перемещению положения максимума адсорбции в сторону увеличения натрия.

DOI: 10.31857/S0367676521090155

введение

При использовании жидкого металла как теплоносителя в случае плохого смачивания стенок теплообменника наступает пленочный режим кипения, что резко снижает теплоотвод. Поэтому изучение степени смачиваемости жидкими металлами поверхности теплообменников в атомных реакторах является практически важной задачей. С другой стороны, изучение степени смачиваемости позволяет определить энергетический параметр взаимодействия между данной конкретной парой веществ – работу адгезии.

Учитывая, что по сравнению с чистым натрием теплоноситель на основе бинарного сплава натрия со свинцом обладает более низкой замедляющей способностью и меньшим сечением захвата нейтронов, становится еще более понятным важность исследований поверхностных и межфазных характеристик систем с участием натрия и свинца [1—8]. Изучение поверхностных свойств важно и в связи с необходимостью оптимизации многих практически важных технологий: литья, лужения и пайки, металлизации, разработки жидкометаллических теплоносителей высокоэнергетических установок, получения новых сплавов и композиционных материалов. К их числу можно отнести сплавы на основе свинца. При решении многих практических и теоретических задач важно также знание величины адсорбции компонента [9]. Поэтому актуальной задачей является всестороннее изучение поверхностных свойств данной системы.

Цель работы состоит в построении концентрационной зависимости адсорбции расплавов Pb— Na на основании экспериментальных данных поверхностного натяжения данных расплавов. Для этого на основе экспериментальных данных изотерм поверхностного натяжения расплавов Pb—Na была исследована концентрационная зависимость адсорбции натрия и проанализированы полученные на ней максимумы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по изучению зависимости поверхностного натяжения (ПН) от состава (содер-



Рис. 1. Изотермы плотности расплавов Pb-Na при температурах 623, 773 и 923 К.

жания натрия в системе Pb—Na) были проведены с использованием высокотемпературной вакуумной установки с водоохлаждаемым корпусом из нержавеющей стали. В вакууме (10⁻² Па) в атмосфере чистого гелия марки А методом большой капли измеряли поверхностное натяжение (ПН) расплавов. Фотографии профиля исследуемой капли были получены с помощью цифрового фотоаппарата. Фотографии обрабатывались с помощью программного комплекса SigmaC [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотермы плотности и ПН бинарных систем Pb–Na, построенные нами при температурах 623,



Рис. 2. Изотерма ПН расплавов Pb–Na при температурах 623, 773 и 923 К.

773 и 923 К, представлены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что значения ПН и плотности убывают с увеличением концентрации натрия.

На рис. 2 показаны все три изотермы ПН, построенные на одной координатной системе. Здесь мы видим относительные смещения изотерм ПН в зависимости от температуры. Чтобы ярче выделить этот эффект, нами были вычислены адсорбции натрия для каждой изотермы ПН при температурах 623, 773 и 923 К, а на рис. 2 показаны все три изотермы на одной координатной сетке. Адсорбцию вычисляли по формуле Гиббса в *N*-варианте [5]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x}\right)_{x_k}.$$
 (1)

Из рис. 3 видно, что все три изотермы адсорбций натрия имеют сложный вид с максимумами. Адсорбция натрия сначала быстро растет, а затем, приняв максимальное значение, медленно убывает. При этом максимумы адсорбции при температурах 623 и 773 К расположены в области 0.21 ат. % Na, тогда как максимум адсорбции натрия при температуре 923 К наблюдается в области 0.24 ат. % Na (рис. 3). Другими словами, с увеличением содержания натрия в объеме, положение максимума адсорбции натрия смещается в область более богатых натрием.

В [9] выполнен расчет адсорбции компонентов бинарных металлических систем при образовании устойчивых химических соединений типа $A_m B_n$. Отмечается, что адсорбция комплексов, которые образуются при химических реакциях в бинарных системах, влияет на ход изотерм ПН и адсорбции компонентов в расплаве, что хорошо согласуется с результатами нашего исследования.



Рис. 3. Концентрационная зависимость адсорбции расплавов Pb–Na с малым содержанием Na при различных температурах.

ОБЪЯСНЕНИЕ ВИДА ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ НАТРИЯ

Для объяснения такого вида концентрационной зависимости адсорбции сначала надо убедиться в том, что на кривой изотермы адсорбции может быть максимальная точка. Для этого запишем адсорбцию в *N*-варианте Гугенгейма— Адама [6]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x^{\sigma} - x}{\omega(x)},\tag{2}$$

где x^{σ} и x – поверхностная и объемная концентрации компонента B в бинарной системе A-B, $\omega(x)$ – молярная площадь расплава состава x.

Молярную площадь расплава состава *x* определим в виде

$$\omega(x) = \omega_A (1 - x) + \omega_B (x), \qquad (3)$$

где ω_A и ω_B — молярные площади чистых компонентов *A* и *B*.

Избыточную концентрацию компонента *В* запишем в виде (4):

$$x^{\sigma} - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x},$$
(4)

Здесь F — параметр постоянный для данной системы A-B. Его часто называют параметром обмена частицами поверхностного слоя расплава с его объемом при переходе свежеобразованной поверхности в равновесное состояние. Подставляя (3) и (4) в (2), получим

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{1}{\omega_A(1-x) + \omega_B x} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}.$$
 (5)

Необходимым условием существования экстремума на кривой адсорбции (5) является равенство нулю производной, то есть, условия

$$\frac{d\Gamma_B^N(x)}{dx} = 0,$$
(6)

Из (5) и (6) получим квадратное уравнение

$$\left(\frac{\omega_B}{\omega_A}F - 1\right)x^2 + 2x - 1 = 0, \tag{7}$$

решениями которого являются

$$x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A}F}}{\frac{\omega_B}{\omega_A}F - 1},$$
(8)

Характер изменения поверхностного натяжения нашей системы Pb—Na показывает, что $F \ge 1$ и $\omega_B > \omega_A$.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021



Рис. 4. Схема диссоциации квазимолекулярных образований (КМО).

В этом случае

$$\frac{\omega_B}{\omega_A} F \ge 1,\tag{9}$$

поэтому корень x_1 не подходит по условию $0 \le x \le 1$. Корень

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A}F + 1}} \tag{10}$$

подходит по условию $0 \le x \le 1$ нашей задачи. Можно показать для конкретной системы в обла-

сти
$$x = \frac{1}{\sqrt{\frac{\Theta_B}{\Omega}F} + 1}$$
 на кривой изотермы адсорбции

Разобьем область $0 \le x \le 1$ на две области (рис. 4): І область $0 \le x \le \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A}F} + 1}$; II область

 $\frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A}F}+1} \le x \le 1$. Рассмотрим эти области. При

добавлении к растворителю А поверхностно активного (ПА) компонента В, последний выходит

на поверхность, увеличивая $(x^{\sigma} - x)$ и обогащая поверхность ПА компонентом (І область). Разни-

ца $(x^{\sigma} - x)$ растет довольно быстро до тех пор, пока поверхность расплава не заполнится ПА ком-

понентом. В области
$$x = \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A}F + 1}}$$
 мы имеем

максимум $\Gamma_B^N(x)$. При дальнейшем добавлении ПА компонента в расплав (II область) увеличение x^{σ} замедляется, а *x* (объемное содержание ПА компо-

нента) растет, что приводит к уменьшению адсорбции ПА компонента.

Если сравнить скорости увеличения и $(x^{\sigma} - x)$ в первой области со скоростью уменьшения $(x^{\sigma} - x)$ во второй области, то первая превалирует над второй. Поэтому адсорбция Na в конце второй области больше адсорбции Na в начале первой области. Таким образом, на изотермах адсорбции ПA компонента могут быть экстремумы — максимумы, которые соответствуют максимальному заполнению поверхности расплава квазимолекулярным образованием (KMO) типа $A_m B_n$. Какое KMO образуется — это сложный вопрос, зависящий от вакуума в камере. При $p = 10^{-2}$ Па образуются KMO одного вида, а при $p = 10^{-8}$ Па образуются KMO другого вида.

Положение максимума соответствует составу $x_B \approx 0.2$. Т.е. $x_B = 0.2$, $x_A = 1 - 0.2 = 0.8$ или $\frac{m}{m+n} = 0.8$; 0.8m + 0.8n = m; $0.8n = 0.2m \rightarrow \frac{m}{n} = 4$; $\frac{n}{m+n} = 0.2$; 0.2m + 0.2n = n; 0.2m = 0.8n; $0.2(4n) = m + n = 0.8n \rightarrow n = 1$, т.е. n = 1, m = 4. В КМО 4 атома свинца и 1 атом натрия. Такие КМО заполняют поверхность расплава полностью. При этом адсорбция КМО максимальная при T = 623 К и 773 К. Когда T = 923 К КМО начинает диссоциироваться по схеме, показанной на рис. 4.

Новое КМО содержит 3 атома свинца и 1 атом натрия. Максимуму адсорбции теперь будет соответствовать состав Pb + 0.25 ат. % Na. При этом будет наблюдаться частичный распад Pb₄Na и, в это же время, будут образовываться КМО типа Pb₃Na₁. Они будут адсорбироваться на поверхности расплава. Таким образом, расплавляющиеся Pb₄Na, адсорбируясь на поверхности одновременно, являются причиной образования широкого максимума.

Подобное изменение адсорбции Na в системе Bi–Na было описано в [3]. Указанное объяснение подходит и в случае системы Pb–Na. Это хорошо заметно на концентрационной зависимости адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены концентрационные зависимости ПН бинарных растворов системы Pb—Na с малым содержанием натрия при температурах 623, 773 и 923 К. В области 0.2—0.25 ат. % Na обнаружено резкое падение ПН расплава. Расчет адсорбции натрия показывает, что в области 0.2—0.25 ат. % Na наблюдается максимальная адсорбция — максимум на изотерме адсорбции, которая смещается с увеличением температуры в область составов, богатых натрием. Анализ наличия экстремума адсорбции натрия в начальной области системе Pb-Na показывает, что возрастание адсорбции натрия до максимума и уменьшение адсорбции натрия после максимума связаны с разными механизмами изменения адсорбции в системе. Показано, что положение максимума адсорбции х_т зависит от коэффициента вытеснения (ω_B/ω_A) и параметра *F* обмена компонентами поверхностного слоя расплава с его объемом. Чем больше (ω_R/ω_A) и *F*, тем меньше величина *x*_m. Смещение максимума адсорбции с увеличением температуры в область растворов, богатых натрием, зависит от нескольких факторов. Одним из них может быть частичный распад квазимолекулярных образований (КМО) на поверхности расплава на составляющие. В зависимости от ПА фрагментов КМО пик адсорбции смешается в правую или в левую сторону по оси составов.

Авторы выражают благодарность д. ф.-м. н., профессору Калажокову Хамидби Хажисмеловичу (КБГУ им. Х.М. Бербекова) за плодотворное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуггенгейм Э., Пру Дж. Физико-химические расчеты. М.: Изд. ИЛ, 1958. 489 с.
- 2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
- Алчагиров, Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических расплавов. Нальчик: КБГУ, 2004. 58 с.
- Директор Л.Б., Кашежев А.З., Майков И.Л. и др. Тезисы. докл. семин. "Теплофизика-2009". (Обнинск, 2009). С. 46.
- Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понежев М.Х. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 845; Karamurzov B.S., Kutuev R.A., Ponezhev М.Н. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. Р. 771.
- 6. Камболов Д.А. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Нальчик: Сев.-Кав. горн.-мет. ун-т, 2014. 27 с.
- Хасанов А.И. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т им. Х.М. Бербекова, 2017. 23 с.
- Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ: Теория и методы. Л., 1981. 184 с.
- Шериева Э.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 680; Sherieva E.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Zaur Kh. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 771.

Isotherms of density, surface tension and Na adsorption in Pb-Na melts

B. S. Karamurzov^{*a*}, R. A. Kutuev^{*b*}, M. Kh. Ponezhev^{*a*}, V. A. Sozaev^{*c*}, *, A. H. Shermetov^{*a*}, A. A. Shokarov^{*a*}

^aKabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia ^bChechen State University, Grozny, 364907 Russia ^cNorth Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz, 362021 Russia *e-mail: sozaeff@mail.ru

A study of the effect of small sodium additions on the surface tension (ST) of Pb–Na binary melts showed a sharp decrease in ST in the range 0.2-0.25 at % Na. Calculation of the sodium adsorption isotherm shows the presence of a maximum in the same region of the composition. An explanation is proposed for this effect. It is shown that the composition of the melt at which the maximum sodium adsorption is observed is determined by the product of the displacement coefficient γ and the exchange parameter of the surface layer of the melt with its volume *F*. It turned out that an increase in the temperature of the melt leads to a partial decomposition of quasi-molecular formations with the participation of sodium, filling the surface of the melt and to a shift in the position of the adsorption maximum towards an increase in the sodium content.

УДК 537.622.4:537.635

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Fe_xNi_{100 - x}

© 2021 г. С. А. Вызулин^{1,} *, Н. Е. Сырьев², Г. В. Скоморохов³

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования "Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко" Министерства обороны Российской Федерации, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия

³Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Красноярск, Россия

> **E-mail: vyzulin@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы магниторезонансные характеристики нанотолщинных пленочных систем $Fe_x Ni_{100-x}$. Экспериментально показано, что в тонких однослойных пленочных структурах $Fe_x Ni_{100-x}$ теория Киттеля для однородного ферромагнитного резонанса может не выполняться.

DOI: 10.31857/S0367676521090325

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к пленочным структурам с тонкими магнитными слоями обусловлен возможностью изменять физические свойства структуры за счет вариации толщины слоев. На основе одних и тех же веществ, но с различными величинами размерных параметров, можно получить объекты либо с высокими значениями туннельного магнитосопротивления [1], либо со сверхмягкими характеристиками [2], либо с высокими значениями магнитооптического отклика [3]. Разнообразие свойств пленочных структур обусловлено изменением условий взаимодействия наночастиц в пленочной структуре и требует комплексных исследований с помощью различных методов.

Эффективным способом исследования магнитных свойств образцов пленочных структур, в том числе и нанометровой толщины, является метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Чувствительность метода ФМР обеспечивает для образцов пленочных наноструктур высокую точность измерений параметров резонанса: напряженность резонансного поля, ширину и интенсивность линии поглощения [4]. Он позволяет без специальной подготовки образца установить взаимосвязи между данными наблюдения ферромагнитного резонанса и микроскопическими материальными параметрами нанопленочных систем [5]. Известна теория однородного ФМР, развитая Киттелем [6] для массивных, намагниченных до насыщения ферромагнитных тел эллипсоидальной формы. Предельными случаями образцов эллипсоидальной формы являются тонкие пластины — пленки. В рамках теории Киттелля зависимость резонансного поля от ориентации поля намагничивания по отношению к плоскости пленки непрерывна. Традиционно принято считать, что теория ФМР Киттелля применима и для тонких, в том числе нанотолщинных, пленок [7]. Цель работы состояла в изучении особенностей проявления ФМР в нанотолщинных пленках пермаллоя.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованы однослойные пленочные структуры из Fe_xNi_{100-x} , синтезированные в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН [8]. Структуры изготавливались двумя способами: методом магнетронного распыления при постоянном токе и методом термического испарения.

Распыляемая (испаряемая) мишень была выполнена из материала $Fe_x Ni_{100-x}$, где x = 63-80. С целью создания наведенной одноосной магнитной анизотропии в плоскости структуры напыление осуществлялось в однородном планарном магнитном поле 200 Э. Направление в плоскости структуры, совпадающее с направлением поля намагничивания, будем далее по тексту обозна-

чать вектором \vec{i} . Подложка структуры размером 12 × 12 мм² выполнялась из ситалла с напыленным слоем SiO толщиной около 0.5 мкм. Температура подложки при напылении была равна 80°С. Базовое давление в камере перед напылением равнялось 2 · 10⁻⁶ мбар. Давление во время напыления было 2 · 10⁻³ мбар. Скорость подачи аргона при напылении составляла 100 см³/мин. При магнетронном распылении ток плазменного разряда был равен 0.5 А. а напряжение плазменного разряда – 445 В. При термическом испарении ток эмиссии был равен 0.1 А, а напряжение между катодом и анодом – 5.0 кВ. Время напыления контролировалось. Исходя из скорости и времени напыления, оценивалась толщина магнитного слоя. Толщины магнитных слоев в исследованных образцах были от 25 до 150 нм, что соответствовало продолжительности напыления от 60 до 420 с. Из синтезированных структур были изготовлены образцы размером 3×3 мм².

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования выполнялись с помощью спектрометра "JEOL JES FA-300". Измерения проводились при комнатной температуре на частоте 9.15 ГГц резонаторным способом с применением обычной модуляционной техники [9]. В спектрометре используется цилиндрический объемный резонатор с модой TE_{011} . В резонатор вставляется держатель, так что его ось вращения совпадала с ориентацией переменного магнитного поля \vec{h} и была ортогональна ориентации постоянного поля исследуемый образец.

При исследовании спектров ФМР в плоских структурах, образец обычно наклеивают на держатель так, что ось вращения держателя параллельна плоскости пленки. Возможен другой способ размещения образца на держателе и, соответственно, в резонаторе. Образец наклеивается на торец держателя так, что нормаль к поверхности образца \vec{n} параллельна оси вращения держателя. В работе исследованы спектры ФМР при размещении пленки этими двумя способами. В первом случае переменное магнитное поле \vec{h} лежит по нормали к поверхности пленки ($\vec{h} \| \vec{n}$), а во втором случае — в плоскости образца ($\vec{h} \perp \vec{n}$).

При размещении пленки первым способом измерения выполняются для различных ориентаций магнитного поля \vec{H} относительно оси \vec{i} . Ориентация поля \vec{H} в плоскости образца характеризуется углом φ , отсчитываемым от оси \vec{i} . Интервал изменений φ от 0° до 360°. Первый способ размещения образца используется редко, т. к. чувствительности



Рис. 1. Угловая зависимость резонансного поля при касательном намагничивании образца.

спектрометра обычно не хватает для уверенной регистрации магнитных спектров.

Регистрация спектров при креплении образца вторым способом осуществляется для различных значений угла α между внешним магнитным полем \vec{H} и нормалью к поверхности образца \vec{n} . Угол α можно изменять от 0° до 360°. По спектрам определяли резонансное поле H_r , ширине линии поглощения ΔH и интенсивность первой производной сигнала поглощения J.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для всех исследованных образцов в спектре при размещении образца первым способом для любых ориентаций \vec{H} наблюдается одна линия поглощения. Характерный вид зависимостей $H_r(\phi)$ продемонстрирован на рис. 1. Здесь и ниже, кроме специально оговоренных ситуаций, экспериментальные зависимости приводятся для образца, синтезированного методом магнетронного распыления с x = 80 и толщиной магнитного слоя порядка 25 нм (образец 1). Из рисунка видно, что в результате синтеза структуры в магнитном поле в плоскости образца наблюдается одноосная магнитная анизотропия. Анизотропия H_r в плоскости пленки имеет величину примерно 10–15 Э.

Характерный вид зависимостей $H_r(\alpha)$, $\Delta H(\alpha)$ и $J(\alpha)$ продемонстрирован на рис. 2. Дискретность вариации угла α была не более 6°. Из представленных диаграмм видно, что существуют такие α_i -ориентации поля намагничивания \vec{H} относительно нормали к плоскости пленки \vec{n} , при кото-



Рис. 2. Угловые зависимости $H_r(\alpha)$, $\Delta H(\alpha)$ и $J(\alpha)$.



Рис. 3. Вид спектров ФМР.

рых линии поглощения более чем в 10 раз шире, чем при касательном намагничивании ($\alpha = 90^{\circ}$). Интенсивность первой производной сигнала поглощения *J* различается при α_i и $\alpha = 90^\circ$ почти на два порядка. Для ситуации, представленной на рис. 2, величина $\alpha_i \approx 8^\circ$, 172°, 188° и 352°. Аналогичный характер изменений $\Delta H(\alpha)$ и $J(\alpha)$ наблюдается и для массивных образцов [5]. Однако динамический диапазон изменений ΔH и J от α для тонких пленок Fe_xNi_{100 - x} существенно (не менее чем на порядок) больше. Это обстоятельство и послужило причиной для более тщательного исследования спектров тонких пленок Fe_xNi_{100 - x} в окрестности α_i. Под более тщательным исследованием понимается запись спектров с шагом по углу α меньше, чем 6°.

Уникальностью используемого измерительного комплекса "JEOL JES FA-300" является наличие автоматически перестраиваемого гониометра. Минимальный шаг изменения угла α можно установить равным 0.6°. Для образца 1 в окрестности α_i. наблюдается уширение линии ФМР с неоднородностями (рис. 3*a*), которые нельзя трактовать как резонансы. Для образца 2 с ориентировочной толщиной магнитного слоя 50 нм, полученного методом термического испарения мишени Ni₆₃Fe₃₇, в окрестности α, наблюдаются два резонанса (рис. 36). Один резонанс имеет продолжение в области близкой к нормальному намагничиванию (помечен на рис. 2 и 36 цифрой I), а другой резонанс имеет продолжение в области близкой к касательному намагничиванию (помечен на рис. 2 и 3*б* цифрой 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее считалось, что зависимость резонансного поля от ориентации поля намагничивания относительно поверхности плоской, в том числе и пленочной структуры, является непрерывной. Резонанс, наблюдаемый при касательном намагничивании, непрерывно переходит (при изменении ориентации магнитного поля) в резонанс, наблюдаемый при нормальном намагничивании.

Представленные экспериментальные результаты указывают на то, что в тонких однослойных пленочных структурах $Fe_xNi_{100 - x}$ угловая зависимость резонансного поля имеет разрыв, т.е. теория Киттеля для однородного ФМР в пленочных структурах с магнитными слоями $Fe_xNi_{100 - x}$ нанометровой толщины может не выполняться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kakazei G.N., Pogorelov Yu.G., Lopes A.M.L. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. No. 8. P. 4044.
- Bedanta S., Eimüller T., Kleemann W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. No. 176601.

- 3. Ганьшина Е.А., Перов Н.С., Пхонгхирун С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1455; Gan'shina E.A., Perov N.S., Phonghirun S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 10. P. 1379.
- Вызулин С.А., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1048; Vyzulin S.A., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 943.
- Вызулин С.А., Сырьев Н.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 6. С. 755; Vyzulin S.A., Syr'ev N.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 6. P. 685.
- 6. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 593 с.
- Вызулин С.А., Лебедева Е.В., Лысак Д.А., Сырьев Н.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 12. С. 1757; Vyzulin S.A., Lebeleva E.V., Lysak L.A., Syr'ev N.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 12. Р. 1687.
- Беляев Б.А., Боев Н.М., Изотов А.В. и др. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 1(745). С. 17.
- 9. Вызулин С.А., Горобинский А.В., Искандаров Х.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 125; Vyzulin S.A., Gorobinskii A.V., Iskandarov Kh.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 1. P. 113.

Ferromagnetic resonance in a thin Fe_xNi_{100-x} films

S. A. Vyzulin^{a, *}, N. E. Syr'ev^b, G. V. Skomorokhov^c

^aKrasnodar Higher Military School, Krasnodar, 350035 Russia ^bMoscow State University, Moscow, 119991 Russia ^cKirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Federal Research Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia *e-mail: vyzulin@mail.ru

We measured ferromagnetic resonance characteristics of nanometer $Fe_x Ni_{100-x}$ films. It has been shown experimentally that, in thin single $Fe_x Ni_{100-x}$ films, Kittel's theory for uniform ferromagnetic resonance may not be valid.

УДК 544.4(075.8)

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ИОНОВ КОМПОНЕНТОВ И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ

© 2021 г. А. А. Ахкубеков¹, С. Н. Ахкубекова², А. Р. Манукянц³, В. А. Созаев^{3, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет", Нальчик, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)",

Владикавказ, Россия

**E-mail: sozaeff@mail.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Установлен вид зависимости скоростей ионов компонентов в бинарных металлических растворах для основного и примесного компонентов. Показано, что результирующая скорость переноса ионов компонентов в процессе контактного плавления при наличии электропереноса возрастает не только с увеличением отношений их размеров, но и с ростом отношения коэффициентов диффузии компонентов.

DOI: 10.31857/S0367676521090039

введение

Процесс контактного плавления (КП) при наличии электропереноса обусловлен взаимной диффузией за счет потока градиента концентрации и электропереноса. При взаимной диффузии встречные потоки не равны друг другу, что приводит к образованию в диффузионной зоне гидродинамического потока.

Исследование влияния электрического тока на процесс контактного плавления (КП) между разнородными металлами способствует выявлению определенных закономерностей в кинетике и механизме образования и роста жидкой фазы между контактируемыми компонентами [1–4].

В [1, 2] показано, что сплавы, находящиеся в жидко-твердом состоянии и образующиеся при КП в трехкомпонентных системах, содержат раздельно существующие твердые фазы. Установлено, что пропускание постоянного электрического тока в процессе КП способствует его интенсификации и регулированию морфологии включений: формы, размеров и направления их переноса. Микротвердость контактных прослоек Sn-Bi + + 50 вес. % Рb бестокового образца больше по сравнению с токовыми образцами. Уменьшение значения микротвердости, видимо, связано с обогащением этой области оловом.

В [4] теоретически обосновано влияние электропереноса на скорость макроскопического течения в расплаве, которое определяется не только неравенством коэффициентов диффузии D_1 и D_2 , а зависит также от величины изменения скорости течения в расплаве.

Изучение влияния электропереноса на процессы КП имеет как теоретическое, так и практическое значение. Теоретический подход позволит установить подвижности ионов при электропереносе с микроскопическими параметрами системы. Практическое значение заключается в том, что открываются пути конструирования новых композиционных материалов методом КП, например, в системе Cu–Al [5].

При построении теории процессов в КП важно установить связь характеристик доминирующего процесса электропереноса с кинетическими параметрами КП. Применение для этого активационной модели жидкого состояния не вполне обосновано.

Некоторые исследователи электропереноса при КП исходной моделью переноса предполагают гидродинамическую [6, 7]. Для дальнейших рассуждений можно пользоваться этой моделью и представлениями, развитыми в работах [8–12].

Целью работы было установление связи результирующей скорости переноса иона в процессах электропереноса при КП от размеров ионов компонент и их коэффициентов диффузии.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Применяется гидродинамическая модель переноса. Также используется диффузионная теория Эйнштейна, в модели "блуждающего атома" связывающая коэффициент диффузии и подвижность. Подобный подход позволяет установить взаимосвязи между кинетикой КП при электропереносе с размерами ионов компонент КП и отношением их коэффициентов диффузии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пусть жидкий металлический расплав состоит из *n* различных ионов металлов. Найдем силу, действующую на каждый отдельный ион. Такая сила будет результирующей силы поля

$$F_i = eEZ_i,\tag{1}$$

где e – заряд электрона, E – напряженность электрического поля, Z_i – заряд иона i-го сорта, и силы "электронного ветра" [13]

$$F_{iB} = -qeE\sigma_i = -eEn_e l_i\sigma, \qquad (2)$$

где q —коэффициент пропорциональности, σ_i эффективное сечение рассеяния электронов на ионах, характеризующее передачу потока импульса от электронов к ионам *i*-го сорта, σ — среднее сечение рассеяния электронов проводимости, l_i — длина свободного пробега ионов *i*-го сорта, n_e — концентрация электронов.

При равновесии образца, находящемся в постоянном электрическом поле, можно в соответствии с [13] записать:

$$\sum_{i} (F_{iB} + F_i) N_i = 0, (3)$$

где N_i — число ионов *i*-го сорта в расплаве.

Если процесс равновесный, закон сохранения массы дает суммарный поток ионов в выделенном объеме $\sum j_i = 0$. Аналогично для потока нейтральных частиц $\sum j_{ik} = 0$. Тогда полный поток:

$$\sum_{i} j_{i} + \sum_{i} j_{ik} = 0.$$
 (4)

С учетом эффекта Киркендалла в жидкометаллической среде [6, 7] на ионы действует сила вытеснения, зависящая от давления:

$$f = -n\nabla P, \tag{5}$$

где *P* – давление, *n* – объем ионов.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 85 № 9 2021

Результирующая сила электрической природы, действующая на единицу объема образца равна:

$$F = \sum_{i} c_i F_i, \tag{6}$$

где *c_i* — концентрация ионов *i*-го сорта, а результирующая сила вытеснения, действующая на единицу объема образца:

$$f = \sum_{i} c_i f_i.$$
(7)

Для ионов одного и того же *i*-го сорта электрические силы и силы вытеснения, действующие на ион в среднем равны, тогда:

$$\sum_{i} c_i \overline{F_i} = \sum_{i} c_i \overline{f_i} .$$
(8)

Причем полная средняя сила вытеснения в объеме с количеством ионов *N_i* равна:

$$\overline{f_i} = \frac{f_i}{N_i} = \frac{F_i}{N_i}.$$
(9)

Далее можем написать, что

$$\sum_{i} c_{i} \overline{f_{i}} = \sum_{i} c_{i} \frac{F_{i}}{N_{i}} = F_{i} \sum_{i} \frac{c_{i}}{N_{i}} = F_{i},$$

$$\text{так как } \sum_{i} \frac{c_{i}}{N_{i}} = 1.$$
(10)

Из (8) и (10) получим:

$$f_i = \sum_i c_i \frac{F_i}{N_i}.$$
 (11)

Следовательно, полная равнодействующая сила, действующая на ион с учетом силы F_i (1) и f_i (11) равна

$$F_{ni} = F_i - f_i =$$

$$= eEz_i - \frac{\sum_i c_i F_i}{N_i} = eE\left(z_i - \frac{\sum_i c_i z_i}{N_i}\right).$$
(12)

В случае двухкомпонентной системы потоки ионов через выделенную неподвижную плос-кость в объеме равны соответственно:

$$j_{1} = -N_{1}\tilde{D}\frac{\partial c}{\partial x} + c_{1}u_{1}F_{n1},$$

$$j_{2} = -N_{2}\tilde{D}\frac{\partial c}{\partial x} + c_{2}u_{2}F_{n2},$$
(13)

где u_1 и u_2 – подвижности ионов 1-го и 2-го сорта.

Полные потоки через выделенную плоскость $j_1 = j_2 = 0$. Тогда

$$N_1 \tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} = c_1 u_1 F_{n1}, \quad N_2 \tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} = c_2 u_2 F_{n2}.$$
 (14)

Из уравнений (14) имеем

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{c_1 u_1 \left(z_1 - \frac{c_1 z_1 + c_2 z_2}{N_1} \right)}{c_2 u_2 \left(z_2 - \frac{c_1 z_1 + c_2 z_2}{N_2} \right)}$$
(15)

и далее

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\frac{u_1}{u_2}c_1N_2 - \frac{u_1}{u_2}c_1c_2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_2^2}{\frac{u_1}{u_2}c_1^2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_2 + \frac{N_1^2}{N_2^2}c_1c_2}$$
(16)

Пусть *a и b* есть парциальные объемы компонент 1 и 2. Тогда с учетом того, что $c_1 = N_1 \frac{a}{a+b} = N_1$ (при $b \ll a$), $c_2 = N_2 \frac{b}{a+b} = 0$ при $b \ll a$ из (16) получим:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\frac{u_1}{u_2} N_1 N_2}{\frac{u_1}{u_2} N_1^2} = \frac{N_2}{N_1}.$$
(17)

Учитывая, что $\frac{N_2}{N_1} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$, где Ω_1 и Ω_2 – размеры ионов компонент, получим:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}.$$
 (18)

Из уравнения (18) следует, что эффективные заряды отдельных компонент 1 и 2 по модулю пропорциональны размерам ионов.

Из уравнения (10) следует, что если $F_i > 0$, то $f_i < 0$, т.е. сила вытеснения направлена противоположно силе электрической природы F_i . Тогда очевидно, что эффективный заряд иона при доминирующей силе вытеснения будет отрицательным, то есть $z_1, z_2 < 0$, а по модулю пропорциональный величинам Ω_1 и Ω_2 . В работе [14] сведены значения эффективных зарядов z_i ионов различных компонентов с вычисленными значениями Ω_i . Отмечено, что в пределах погрешностей найденных зарядов z_i , их модули пропорциональны значениям Ω_i . Используя равенство (18) можно оценить скорость электропереноса в зависимости от различного размера иона.

Можно определить скорость электропереноса иона с эффективным зарядом *z* как величину

$$v = zeuE, \tag{19}$$

где u — подвижность иона; E — напряженность внешнего электрического поля.

Из уравнения (19) и соотношения Эйнштейна D = kTu, связывающего коэффициент диффузии

D и подвижность *u*, где *k* – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура, получим:

$$z = \frac{vkT}{eED}.$$
(20)

Из уравнения (20) при E = const, T = const получим отношение эффективных зарядов двух ионов:

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{v_1}{v_2} \frac{D_2}{D_1}.$$
 (21)

Или из уравнений (18), (21):

$$\frac{\mathbf{v}_1}{\mathbf{v}_2} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \frac{D_1}{D_2},\tag{22}$$

то есть вклад в скорость электропереноса вносит еще и коэффициент диффузии иона примеси, который, по данным [14], зависит от массы иона. Но здесь величина D пропорциональна массе иона и, следовательно, размеру иона, а результирующая скорость переноса возрастет не только с увеличением отношения Ω_1/Ω_2 , но и с возрастанием отношения D_1/D_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлена связь результирующей скорости переноса иона в процессах КП при наличии электропереноса от отношения размеров ионов и коэффициентов диффузии компонент. Результирующая скорость переноса иона возрастает как с увеличением отношения размеров ионов компонент, так и с ростом отношения их коэффициентов диффузии. Выявленные закономерности могут найти применение в технологиях контактно-реактивной пайки, машиностроении и ядерной энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Афашоков В.З., Ахкубеков А.А.* // Поверхн. Рентген., нейтрон. и синхротрон. исслед. 2014. № 1. С. 99.
- Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос при контактном плавлении. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 2001. 312 с.
- Гегуева М.М., Гринюк В.Н., Касумов Ю.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 814; Gegueva М.М., Grinyuk V.N., Kasumov Y.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. Р. 737.
- Ахкубеков А. А., Багов А.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 961; Akhkubekov А.А., Bagov А.М. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 7. P. 950.
- Атаев Я.Ф., Дедеекаева Л.М., Манукянц А.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 11. С. 1577; Ataev I.F., Dedegkaeva L.M., Manukyants A.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 11. P. 1380.
- 6. *Савинцев П.А., Рогов В.И. //* Изв. вузов СССР. Физ. 1967. Т. 8. С. 151.
- Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. // ФММ. 1974. Т. 37. № 3. С. 638.

- Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Зубхаджиев М.-А.В. и др. Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики. Владикавказ: СКГМИ, 2016. 208 с.
- 9. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
- 10. Белащенко Д.К. Исследования расплавов методом электропереноса. М.: Атомиздат, 1974. С. 88.
- 11. Шморгун В.Г., Кулевич В.П., Савченко В.В. // Изв. ВолГТУ. 2016. С. 21.
- 12. *Манукянц А.Р., Созаев В.А.* Поверхностные свойства металлических систем. Владикавказ: Изд-во Терек, 2017. 220 с.
- 13. Фикс Б.В. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1. С. 16.
- 14. Гринюк В. Н., Елекоева К.М. // Труды Сев.-Кав. ГМИ. 2008. № 15. С. 156.

Influence of the ion size ratio of components and electrical transfer on transfer phenomena during contact melting

A. A. Akhkubekov^a, S. N. Akhkubekova^b, A. R. Manukyants^c, V. A. Sozaev^c, *

^aKabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia ^bKabardino-Balkarian State Agricultural University, Nalchik, 360030 Russia ^cNorth Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz, 362021 Russia *e-mail: sozaeff@mail.ru

A dependence of the ion velocities of the main and impurity components in binary metallic solutions has been studied. It is shown that the resulting speed ion transport of components in the process of contact melting in the presence of electrical transfer increases not only with an increase in the ratio of their sizes, but also with an increase in the ratio of the diffusion coefficients of the components.

УДК 537.868.3:537.874.72

РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

© 2021 г. С. А. Вызулин¹, В. Ю. Бузько², Д. А. Каликинцева^{1, *}, А. И. Горячко², Е. Л. Мирошниченко¹, А. В. Винокуров¹

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования "Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко" Министерства обороны Российской Федерации, Краснодар, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет", Краснодар, Россия

> **E-mail: delson*17@ymail.com Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы радиопоглощающие характеристики композитов на основе микродисперсного углеродного волокна и полимерной матрицы. Получены зависимости удельной электропроводимости и диэлектрической проницаемости от концентрации углеродного волокна. Определены концентрации углеродного волокна, при которых радиопоглощающие свойства исследуемого материала максимальны.

DOI: 10.31857/S0367676521090337

введение

На основе композитных радиопоглощающих материалов (КРМ) возможно создание электромагнитных экранов, которые могут заменить массивные металлические экранирующие конструкции [1]. Применение КРМ для экранирования технических средств позволяет снизить утечки электромагнитного излучения через технологические отверстия в конструкциях корпуса устройства. На способность поглощать энергию радиоволн влияет состав наполнителя. Ралиопоглошающие материалы на основе магнетиков проявляют радиопоглощающие свойства в СВЧ диапазоне [2]. Однако добавление в состав КРМ электропроводящего компонента позволяет обеспечить как радиопоглощающие, так и радиоэкранирующие свойства материала [3]. Цель работы – изучить влияние концентрации электропроводящего наполнителя на РПХ композита на основе углеродного волокна.

ОБРАЗЦЫ

Исследованы образцы материалов, состоящие из углеродного волокна (УВ), равномерно распределенного в полимерной матрице. УВ имело вид порошка. Оно было получено из промышленно выпускаемого материала путем перемалывания в керамической ступке. Для повышения дисперсности полученный порошок просеивался через сито из нержавеющей стали с размером ячеек 50 мкм. Характерный вид микрофотографии порошка, полученной с помощью микроскопа "JEOL JSM – 7500F", представлен на рис. 1*а*. По микрофотографии определены средние значения длины и диаметра УВ, которые составляли около 20 и 4 мкм, соответственно. Аспектное соотношение – отношение средних длин углеродных волокон к их средним диаметрам – для использованного УВ имело величину порядка 5.

В качестве матрицы в композитах использован парафин, который нагревался до $T = 90^{\circ}$ С и перешивался с УВ до получения однородного состава.



Рис. 1. Микрофотография микродисперсного УВ.



Рис. 2. Концентрационные зависимости логарифма удельной электрической проводимости $\lg \sigma(a)$, коэффициента отражения в короткозамкнутой линии $K_{\text{отр}}$ и частоты согласования $f_m(\delta)$.

Низкое аспектное соотношение способствует равномерному распределению частиц УВ в композите.

Концентрация УВ (*C*) по массе в композитах контролировалась и менялась от 5 до 70% с шагом 5%. Изготавливались образцы двух типов — в виде цилиндров (диаметр $\emptyset = 5$ мм и высота 10 мм) и в виде шайб (внутренний $\emptyset = 7$ мм, внешний $\emptyset = 16$ мм, толщина — 10 мм). Образцы первого типа использовались при исследовании свойств синтезированных материалов по постоянному току, а второго — по переменному току (в СВЧ диапазоне).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытной оценки радиопоглощающих свойств исследованы свойства композитных материалов по постоянному и переменному току. В первом случае измерялась удельная электропроводность. Во втором — параметры рассеяния электромагнитной волны (ЭМВ) в линии передачи с образцом. Проводимость композитов по постоянному току (σ) измерялась двухзондовым методом измерителем сопротивлений "UT-601" (схема 1). Параметры рассеяния ЭМВ в линии передачи с композитным материалом исследовались с помощью векторного анализатора цепей "Deepace KC901V" на частотах 0.03—7 ГГц. Измерения производились для двух режимов:

1) определение комплексного коэффициента отражения (S_{11}) в короткозамкнутой линии (схема 2). Установлено, что спектр отраженного сигнала представляет собой кривую с явно выраженным минимумом. В точке экстремума определяются значение частоты согласования (f_m), и значение коэффициента отражения (K_{orp}). Величина параметра K_{orp} характеризует радиопоглощающие свойства вставки. Действительно, для использованной схемы эксперимента K_{orp} определяется в основном

энергией отраженных волн (энергия падающей ЭМВ поддерживалась постоянной). Затухание ЭМВ в образце приводит к уменьшению энергии волны, отраженной от границы вставка—металл короткозамыкателя. Минимум K_{orp} соответствует максимальному поглощению энергии;

2) измерение *S*-параметров в согласовано-нагруженной линии (схема 3). По алгоритму Николсона—Росса—Вейра [4], используя экспериментально измеренные параметры матрицы рассеяния (модуля и фазы S_{11} и S_{21}), рассчитывали $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, где ε' и ε'' — реальная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ε . При расчете учитывалось, что для композитов на основе углеродного волокна $\mu = 1$ [5].

Радиопоглощающие свойства изотропных материалов можно характеризовать величиной улельного поглощения. Измерить непосредственно удельный коэффициент затухания не представляется возможным, т.к. на практике мы, как правило, имеем дело с радиопоглощающими покрытиями (образцами конечных размеров). В этом случае коэффициент поглощения зависит (см. например [6]), как от электрических параметров (ε и μ), так и от размеров образца. В силу этого обстоятельства для каждой из схем эксперимента радиопоглощающие свойства композита будем характеризовать своим параметром. Способность КРМ поглощать энергию ЭМВ для схемы 1 будем характеризовать величиной σ; для схемы 2 – параметром Котр; для схемы 3 – тангенсом угла диэлектрических потерь $tg\delta = \varepsilon''/\epsilon'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимость $\sigma(C)$ представлена на рис. 2*a*. На графике наблюдается две точки перегиба: при $C \approx 40$ и 55%. Увеличение концентрации УВ в ком-

Рис. 3. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости на частотах 1 (*1*), 2 (*2*) и 3 (*3*) ГГц, и тангенса угла диэлектрических потерь на частотах 1 (*4*), 2 (*5*) и 3 (*6*) ГГц.

позите от 5 до 40% приводит к увеличению электрической проводимости композита по постоянному току в 10 раз, от 40 до 55% — в 10⁴ раз, а от 55 до 70% – в 30 раз. Качественное подобие наблюдаемых зависимостей $\sigma(C)$ и концентрационной зависимости электропроводности для смеси углеродных нанотрубок в воде [7] указывает на сходство механизма проводимости в двухфазных системах с электропроводящими наполнителями. Можно предположить, что в композите УВ/парафин при $C \approx 40-55\%$ происходит переход от системы распределенных частиц к системе связанных частиц. Под системой распределенных частиц понимается двухфазная система, в которой частицы наполнителя не соприкасаются между собой, а в системе связанных частиц - соприкасаются. Ранее авторами была обнаружена подобная концентрационная зависимость электропроводимости композита на основе магнитного материала ЭКОМ-П и графита [3].

На рис. 26 представлены зависимости K_{orp} от концентрации УВ на частоте согласования. Зависимость не монотонная: сначала наблюдается рост величины $|K_{orp}|$, а затем уменьшение. Полученные результаты согласуются с результатами работ [8–11]. Максимальное значение $|K_{orp}| \approx 17$ дБ наблюдалось для композитов с $C \approx 50\%$. Для композитов с 40 < C < 55% величина $|K_{orp}| \ge 10$ дБ. Диапазон C, при которых величина $|K_{orp}|$ максимальна совпадает с диапазоном, в котором наблюдается скачок σ (переход от системы распределенных частиц к системе связанных частиц). Наблюдаемая корреляция может служить обоснованием упрощенной оценки радиопоглощающих свойств композитных материалов по электропроводности. Уменьшение $|K_{orp}|$ при C > 50% обусловлено увели-

чением $K_{\text{отр}}$ от границы воздух — образец. В силу этого обстоятельства $|K_{\text{отр}}|$ может характеризовать радиопоглощающие свойства только при не очень высоких *C* проводящего наполнителя.

На рис. 2*в* представлены концентрационные зависимости частоты согласования f_m . Видно, что увеличение концентрации УВ в композите приводит к снижению частоты согласования от 3.55 при C = 5% до 0.88 ГГц при C = 70%.

Зависимости модуля комплексного числа є и tgδ от концентрации УВ в композите на частотах 1, 2 и 3 ГГц представлены на рис. 3. Рост концентрации УВ приводит к увеличению не только є, но и tgδ. При C = 40-55% величина є є [12, 18], а tgδ є [0.15, 0.3]. Увеличение C с 5 до 70% приводит к увеличению є с 2.6 до 49.5 и увеличению tgδ с 0.005 до 1.5. Известно [6], что частота согласования для линии передачи с диэлектрической вставкой определяется выражением: $f_m = c^2/(4d\sqrt{\epsilon\mu})$. С учетом этого соотношения, зависимость частота согласования может быть объяснена увеличением диэлектрической проницаемости композита с ростом концентрации УВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы радиопоглощающие характеристики (РПХ) композитов из микродисперного углеродного волокна с аспектным соотношением около 5. Результаты, полученные разными способами, согласуются между собой – увеличение концентрации УВ приводит к увеличению электрической проводимости, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и снижению частоты согласования. Установлено, что максимальные радиопоглощающие свойства образцов композитных материалов на основе УВ/парафин на частотах 1–3 ГГц проявляются при C = 40-55%. В указанном диапазоне частот образцы характеризуются максимальными значениями |К_{отр}|, а также наблюдается быстрое увеличение электропроводимости композитов. Образцы на основе электропроводящего наполнителя с максимальными радиопоглощающими свойствами могут быть определены с использованием концентрационных зависимостей электропроводности композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Olyslager F., Laermans E., Zutter D. et al. // IEEE Trans. Electromagn. Compat. 1999. V. 41. No. 3. P. 202.
- 2. Каликинцева Д.А., Бузько В.Ю., Вызулин С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 1. С. 112.
- Каликинцева Д.А., Бузько В.Ю., Вызулин С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1304; Kalikintseva D.A., Buz'ko V.Y., Vyzulin S.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1110.


1325

- 4. *Chen L.F., Ong C.K., Neo C.P. et al.* Microwave electronics measurement and materials characterization. John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- Zhao N., Zou T., Shi C. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2006. No. 127. P. 207.
- 6. *Duan Y., Guan H.* Microwave absorbing materials. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2017.
- Вызулин Е.С., Вызулина В.И. // Матер. XII Всеросс. НПК "Мат. методы и инф.-тех. средства". Краснодар: ун-т МВД России, 2016. С. 58.
- Jian X., Chen X., Zhou Z. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. No. 17. P. 3024.
- Yu H., Wang T., Wen B. et al. // J. Mater. Chem. 2012. No. 22. Art. No. 21679.
- Liu Z., Bai G., Huang Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. No. 111. Art. No. 13696.
- 11. *Liu L., Zhou K., He P., Chen T. //* Mater. Lett. 2013. No. 110. P. 76.

Microwave absorbing characteristics of carbon fiber powder-based composites

S. A. Vyzulin^{*a*}, V. Y. Buz'ko^{*b*}, D. A. Kalikintseva^{*a*}, *, A. I. Goryachko^{*b*}, E. L. Miroshnichenko^{*a*}, A. V. Vinokurov^{*a*}

> ^aKrasnodar Higher Military School, Krasnodar, 350035 Russia ^bKuban State University, Krasnodar, 350040 Russia *e-mail: delson 17@ymail.com

The microwave absorbing characteristics of carbon fiber (CF) and polymer matrix-based composites were investigated. The concentration dependences of the electrical conductivity and permittivity of the CF/paraffin composite were studied. The concentration of CF at which the microwave absorbing properties of the composite reach a maximum value is determined.

УДК 539.22.669.24:669.234.001.5

ВЛИЯНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО АНСАМБЛЯ В СПЛАВАХ СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ *L*1₂

© 2021 г. Е. В. Коновалова^{1, *}, О. Б. Перевалова²

¹Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа — Югры "Сургутский государственный университет", Сургут, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

> **E-mail: konovalova_ev@surgu.ru* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Микродеформация кристаллической решетки в упорядочивающихся сплавах со сверхструктурой $L1_2$ (Pd₃Fe и Ni₃Mn) исследована методами рентгеноструктурного анализа, спектры специальных границ в зернограничных ансамблях и углы отклонения специальных границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов — методами сканирующей электронной микроскопии с применением дифракции обратно рассеянных электронов. При уменьшении степени дальнего атомного порядка в исследуемых сплавах возрастает микродеформация кристаллической решетки, что сопровождается увеличением доли специальных границ зерен в зернограничном ансамбле и увеличением углов отклонения этих границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов.

DOI: 10.31857/S0367676521090209

ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход из неупорядоченной фазы A1 в сверхструктуру $L1_2$ в упорядочивающихся сплавах сопровождается преобразованием их зернограничных ансамблей [1-3]. При этом обнаружено уменьшение среднего размера зерен, связанное с образованием новых границ зерен общего и специального типов. Причиной этого является возникновение внутренних микронапряжений. обусловленное различием параметров кристаллических решеток фаз A1 и $L1_2$ [2]. Анализ распределений границ зерен специального типа в зависимости от обратной плотности совпалающих узлов Σ в сплавах Ni₃Mn и Pd₃Fe в состоянии с ближним и дальним атомным порядком выявил различие в изменении спектра специальных границ при упорядочении и увеличении степени дальнего атомного порядка. В [3] было показано, что в сплаве Ni₃Mn при упорядочении атомов разного сорта и росте степени дальнего атомного порядка происходит уменьшение доли двойниковых границ $\Sigma 3$, а в сплаве Pd₃Fe – увеличение. При упорядочении атомов возможно образование комплексного дефекта упаковки, когда на дефект упаковки накладывается антифазная граница [4]. Это приводит к увеличению энергии дефекта упаковки в сплаве со сверхструктурой L12. В чистых металлах [6] и неупорядоченных твердых растворах [2, 3] увеличение энергии дефекта упаковки приводит к уменьшению доли низкоэнергетических двойниковых границ Σ3 в спектре границ специального типа. При увеличении энергии дефекта упаковки в упорядоченных твердых растворах можно было бы ожидать уменьшения доли низкоэнергетических специальных границ. Однако в сплаве Pd₃Fe в отличие от сплава Ni₃Mn при атомном упорядочении наблюдается увеличение доли двойниковых границ Σ3 в спектре специальных границ. Этот факт дает основание полагать, что в сплавах с дальним атомным порядком не только величина энергии дефекта упаковки влияет на долю специальных границ и на долю двойниковых границ в спектре специальных границ.

Целью настоящей работы является выявление факторов, влияющих на параметры зернограничного ансамбля, а именно, на долю специальных границ в зернограничном ансамбле и на долю двойниковых низкоэнергетических границ в спектре специальных границ в сплавах со сверхструк-

Сплав	T _K , K	Условия отжига	Время отжига	$\langle d angle$, мкм	$\eta \pm 0.02$ [3]
Pd ₃ Fe	910	Ступенчатый отжиг в интервале 923–773 К со скоростью 5° в сутки, далее охлаждение с печью	2 мес.	29	0.91
		Изотермический отжиг при 873 К	175 ч	20	0.87
		Изотермический отжиг при 873 К	350 ч	12	0.70
Ni + 25 at. % Mn	793	Ступенчатый отжиг в интервале 798–573 К	2 мес.	43	0.89
Ni + 30 at. % Mn		со скоростью 5° в сут, далее охлаждение с печью		22	0.79
Ni + 27 ат. % Mn				20	0.76

Таблица 1. Температура превращения порядок-беспорядок (*T*_K), условия (температура) и время отжига, средние размеры зерен, степень дальнего атомного порядка (η)

турой $L1_2$ с разным значением степени дальнего атомного порядка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые в работе сплавы Pd_3Fe и Ni_3Mn характеризуются упорядочением через двухфазную область $A1 + L1_2$. Вариация значения степени дальнего атомного порядка в сплавах достигалась разными способами: отклонением от стехиометрического состава в сплаве Ni_3Mn и изменением режима отжига на упорядочение атомов в сплаве Pd_3Fe . В табл. 1 приведены химические составы исследуемых сплавов и режимы их термообработки.

Методами рентгеноструктурного анализа определялась микродеформация кристаллической решетки (напряжения второго рода $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}, d$ – пара-метр кристаллической решетки) [7]. Микродеформация определялась методом аппроксимации по увеличению полуширины рентгеновских пиков относительно сплава с максимальным значением степени дальнего атомного порядка [7]. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ART X'TRA в излучении Cu K_{α} . Методами сканирующей электронной микроскопии на приборе Quanta 200 3D была исследована зеренная структура сплавов. С использованием методики дифракции обратно рассеянных электронов были определены параметры границ зерен. Применив критерий Брэндона [8], были определены типы границ зерен, проведена оценка доли специальных границ в зернограничном ансамбле, исследован спектр специальных границ и найдены средние значения экспериментальных углов отклонения параметров границ специального типа от их теоретических значений в модели решетки совпадающих узлов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о степени дальнего атомного порядка после упорядочивающих отжигов в сплавах Pd_3Fe и Ni_3Mn приведены в табл. 1. Показано, что в сплаве Pd_3Fe параметр дальнего порядка имеет наибольшее значение после ступенчатого отжига. В сплаве Ni_3Mn стехиометрического состава (Ni + 25 ат. % Mn) значение степени дальнего атомного порядка является наибольшим. Уменьшение степени дальнего атомного порядка наблюдается при росте отклонения от стехиометрического состава.

В исследуемых сплавах независимо от состояния атомного порядка картина зеренной структуры поликристаллов подобна, а именно: границы общего типа образуют замкнутый контур, окаймляя материнское зерно [2]. Внутри материнских зерен расположены границы специального типа.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полуширина рентгеновских пиков на дифрактограммах в исследуемых сплавах имеет минимальное значение при степени дальнего атомного порядка близкой к единице и растет с уменьшением степени дальнего атомного порядка. Из рис. 1 видно, что микродеформация кристаллической решетки в сплавах Pd₃Fe и Ni₃Mn возрастает при уменьшении степени дальнего атомного порядка. С увеличением микродеформации кристаллической решетки происходит увеличение доли специальных границ в зернограничном ансамбле сплавов со сверхструктурой $L1_2$ как в сплаве Ni₃Mn (рис. 2*a*), так и в сплаве Pd₃Fe (рис. 26). Подобный результат для твердых растворов с ближним атомным порядком в сплавах Cu–Al был получен ранее в работе [3]. Таким образом, в поликристаллах независимо от состояния атомного порядка образование границ специального типа является аккомодационным процессом, снижающим уровень внутренних напряжений. Также имеет место уменьшение свободной энергии поликристалла за счет увеличения его эн-



Рис. 1. Зависимость микродеформации кристаллической решетки от степени дальнего атомного порядка.

тропии при формировании в зернограничном ансамбле границ специального типа. В двухфазных A1 + $L1_2$ сплавах со степенью дальнего порядка, меньшей единицы, микродеформация кристаллической решетки или внутренние напряжения второго рода обусловлены разностью параметров решетки фаз A1 и $L1_2$ и радиусов атомов элементов сплавов [2].

Если зависимости доли специальных границ от микродеформации решетки в сплавах Ni₃Mn и Pd₃Fe одинаковы (рис. 2), то зависимости доли двойниковых границ Σ 3 в спектре специальных границ от микродеформации в исследуемых сплавах различаются. В сплаве Ni₃Mn доля границ Σ 3 с ростом микродеформации увеличивается (рис. 3*a*), тогда как в сплаве Pd₃Fe (рис. 3*b*) – уменьшается. Зависимость $\delta_{\Sigma 3}$ - ϵ , наблюдаемая в сплаве Ni₃Mn, является типичной и для твердых растворов с ближним атомным порядком, например, для твердых растворов Cu-Al, в которых с увеличением концентрации алюминия происходит увеличение микродеформации кристаллической решетки [3, 10]. Возникает вопрос, почему в сплаве Pd₃Fe при увеличении микродеформации решетки є или уменьшении степени дальнего атомного порядка наблюдается другая зависимость $\delta_{\Sigma_3} - \epsilon$, чем в упорядочивающемся сплаве Ni₃Mn и в сплавах с ближним атомным порядком? Одной из причин может быть тот факт, что энергия дефекта упаковки и энергия антифазных границ в сплаве Pd₃Fe меньше, чем в сплаве Ni₃Mn [5]. В [4] было показано, что чем меньше энергия дефекта упаковки и энергия антифазных границ в упорядоченном сплаве, тем больше вероятность образования низкоэнергетических специальных границ Σ 3, а именно на границах Σ3 при упорядочении не образуются зернограничные антифазные границы. Вследствие этого энергия двойниковых границ Σ3 при степени дальнего порядка, близкой к единице ($\epsilon = 0$), не увеличивается, и в спектре специальных границ доля низкоэнергетических границ остается преобладающей. Тогда как в сплаве Ni₃Mn при упорядочении происходит увеличение энергии двойниковых границ Σ3 на величину энергии зернограничной антифазной границы, и доля низкоэнергетических границ Σ3 в спектре специальных границ при степени дальнего порядка, близком к единице ($\epsilon = 0$), уменьшается. Другим фактором, влияющим на долю низкоэнергетических границ Σ3 в спектре специальных границ, могут быть среднеквадратичные смещения атомов или напряжения третьего рода. В сплаве Pd₃Fe при уменьшении степени дальнего атомного порядка (увеличении микродеформации кристаллической решетки) происходит уменьшение среднеквадратичных смещений атомов вдоль направления 111 [11], тогда как в сплаве Ni₃Mn – увеличение. Как отмечалось выше, образование низкоэнергетических двойниковых границ



Рис. 2. Зависимости доли границ специального типа от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой L1₂.



Рис. 3. Зависимости доли двойниковых границ Σ3 от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$.



Рис. 4. Зависимости углов отклонения границ специального типа (1) и двойниковых границ Σ3 (2) от параметров специальных границ модели решетки совпадающих узлов от величины микродеформации в сплавах со сверхструктурой L1₂.

Σ3 является аккомодационным процессом, уменьшающим внутренние напряжения. Тогда увеличение доли двойниковых границ Σ3 ($\delta_{\Sigma 3}$) с увеличением микродеформации ε в сплаве Ni₃Mn на рис. З*а* и уменьшение доли двойниковых границ Σ3 ($\delta_{\Sigma 3}$) с увеличением микродеформации ε в сплаве Pd₃Fe на рис. З*б* свидетельствует о взаимосвязи между долей двойниковых границ Σ3 и именно напряжениями третьего рода.

На рис. 4 приведены зависимости средних углов отклонений экспериментальных границ специального типа и двойниковых границ Σ3 от параметров специальных границ в модели совпадающих узлов от микродеформации. Видно, что с увеличением микродеформации кристаллической решетки происходит увеличение отклонения экспериментальных границ от параметров в модели. Другими словами, атомная структура специальных границ становится неидеальной. Брендон полагал [8], что отклонение углов разориентации и оси поворота от параметров границ в модели решетки совпадающих узлов создается дислокационными малоугловыми границами, налагающимися на бездефектную идеальную границу зерна. Микродеформация кристаллической решетки наряду с другими факторами возникает при увеличении

скалярной плотности дислокаций [7]. Поглощение и испускание дислокаций границами зерен с образованием дефектов в границах зерен — зернограничных линий наблюдалось разными авторами [12–15]. Представленные на рис. 4 зависимости $\Delta \theta$ — ϵ для исследуемых сплавов подтверждают тот факт, что отклонение параметров экспериментальных границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов обусловлено образованием зернограничных дефектов при испускании и поглощении границами зерен решеточных дислокаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При уменьшении степени дальнего атомного порядка в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ Ni₃Mn и Pd₃Fe возрастает микродеформация кристаллической решетки или напряжения второго рода. Это приводит к увеличению доли границ, близких к специальным, в зернограничных ансамблях исследуемых сплавов и увеличению углов отклонения параметров этих границ от параметров специальных границ в модели решетки совпадающих узлов. Доля низкоэнергетических двойниковых границ Σ 3 в сплавах Ni₃Mn и Pd₃Fe зависит от напряжений третьего рода: чем больше напряжения третьего рода, тем больше доля двойниковых границ Σ 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Vidoz A.E., Lazarevic D.P., Cahn R.W. // Acta Met. 1963. V. 11. P.17.
- 2. Перевалова О., Конева Н., Козлов Э. Зернограничные ансамбли ГЦК твердых растворов на основе Ni, Cu и Pd. Saarbruchen: LAP Lambert Academic Publishing GmbH Co.KG, 2011.
- Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние атомного упорядочения на зернограничные ансамбли ГЦК-твердых растворов. Томск: НТЛ, 2014.
- 4. Попов Л.Е., Конева Н.А., Терешко И.В. Деформационное упрочнение упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1979.
- Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. // ФММ. 1999. Т. 88. № 6. С. 68.
- 6. *Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К.* Границы зерен в чистых металлах. М.: Наука, 1987.

- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСиС, 1994.
- 8. Brandon D.G. // Acta Met. 1966. V.14. P. 1479.
- 9. *Bollmann W*. Crystal defects and crystalline interfaces. Berlin–Heidelberg–N.Y.: Springer, 1970. 254 p.
- Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 425; Konovalova E.V., Perevalova O.B., Koneva N.A., Kozlov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 3. Р. 397.
- Коновалова Е. В., Перевалова О.Б., Конева Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 792; Konovalova E.V., Perevalova O.B., Koneva N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. P. 715.
- 12. Орлов Л.Г. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 8. С. 2345.
- 13. Валиев Р.З., Герцман В.Ю., Кайбышев О.А., Сергеев В.И. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 2. С. 94.
- Перевалова О.Б., Конева Н.А. // ФММ. 2003. Т. 95. № 4. С.106.
- Коновалова Е.В., Перевалова О.Б., Конева Н.А., Козлов Э.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 6. С. 315.

Effect of the microdistortions of the crystal lattice on parameters of the grain-boundary ensemble alloys with superstructure $L1_2$

E. V. Konovalova^{*a*, *}, O. B. Perevalova^{*b*}

^aSurgut State University, Surgut, 628400 Russia

^bInstitute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634021 Russia *e-mail: konovalova ev@surgu.ru

The grain structure and parameters of the solid solution in Pd_3Fe and Ni_3Mn with the superstructure $L1_2$ have been investigated by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy using electron back-scatter diffraction. It is found that an increase microdistorsions of crystal lattices leads to an increase in the proportion of boundaries of a special type in the grain boundary ensemble and increases their deviations from theoretical parameters of coincidence site lattice model.

УДК 536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТРОЙНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ РbTe-PbSe-PbS

© 2021 г. Ю. П. Заричняк^{1, *}, В. А. Иванов², Н. В. Пилипенко¹, А. Э. Рамазанова³, С. Н. Эмиров³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики", Санкт-Петербург, Россия

 $^2\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Федеральный исследовательский центр "Якутский научный центр Сибирского отделения

Российской академии наук", Институт физико-технических проблем Севера имени В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия

Сибирского отбеления 1 оссийской икибемий ниук, Акутск, 1 оссия

³Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиал Объединенного института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия

> **E-mail: zarich4@gmail.com* Поступила в редакцию 19.04.2021 г. После доработки 12.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Предложены модель структуры и метод расчета теплопроводности тройных сплавов. Исходными данными для расчета теплопроводности любых концентраций компонентов (в пределах треугольника Гиббса) являются справочные данные по теплопроводности компонентов и их бинарных твердых растворов эквиатомной или эквимолекулярной концентрации. Среднеквадратичное расхождение с экспериментом менее 10%.

DOI: 10.31857/S0367676521090362

Широкое применение в полупроводниковом приборостроении имеют кристаллы халькогенидов свинца PbS, PbSe, PbTe. Халькогениды свинца и их твердые растворы широко используются в инфракрасной оптоэлектронике для изготовления лазеров и светодиодов, фотоприемников в диапазоне 8—14 мкм и термоэлектрических генераторов, работающих в области температур 600—900 К [1]. Разработка перечисленных устройств требует знания теплопроводности твердых растворов полупроводниковых соединений.

Все возможные значения концентрации компонентов *A*, *B*, *C* тройной системы представляются на плоскости концентрационным треугольником Гиббса *ABC*, изображенном на рис 1. Характер поверхности теплопроводность — состав в неупорядоченных непрерывных твердых растворах не монотонный с наличием локальных экстремумов — минимальных значений теплопроводности на боковых гранях. В зависимости от специализации исследователей и доступной компьютерной техники для расчета теплопроводности тройных сплавов используется широкий спектр строгих [2, 3] и приближенных методов [4, 5]. Использование этих методов для тройных систем требует знания многих постоянных эмпирических коэффициентов, хотя и обеспечивает приемлемую во многих случаях погрешность расчета (от 12 до 17% [4]), сопоставимую с неопределенностью используемых справочных данных о теплопроводности компонентов сплава, их концентрации и погрешностью измерений. Для отработки метода расчета теплопроводности тройных непрерывных твердых растворов более сложных сплавов, компонентами которых являются не только элементы периодической таблицы, но и химические соединения с различными типами проводимости (фононной, электронной и смешанной), рассмотрим некоторые сечения на диаграмме свойство - состав. Рассечем треугольник концентраций на рис. 1 плоскостями постоянного состава 4-5-6-7 и 1-10-11-2 компонента *В*. Плоскости, проходящие через точки 5-6 и 10-11 концентреугольника, соответствуют трационного постоянной атомной (мольной) концентрации Х_в компонента В. Плоскости $X_B = \text{const}$ перпендикулярны плоскости АВС концентрационного треугольника Гиббса.

Различие параметров атомов/молекул примесей *A*, *C* от свойств исходного компонента *B* при-



Рис. 1. Развертка диаграммы состав-теплопроводность тройного сплава с неограниченной растворимостью компонентов на 3 угловых зоны 1-B-2, 2-C-3, 3-A-1 и центральную зону 1-2-3 треугольника концентраций Гиббса.

водит к усилению рассеяния носителей тепловой энергии. Перемещение фигуративной точки N по линии 4-7 из точки 4 в сторону точки 7 соответствует замене примеси компонента А компонентом С.Если характеризовать каждый из атомов примеси А и С некими эффективными сечениями рассеяния (учитывающими все процессы рассеяния в реальном материале) носителей S_{AB} и S_{CB} (рис. 3), то можно полагать, что эффективное сечение рассеяния в точке N углового треугольника 1-В-2 имеет некоторое промежуточное значение между сечениями рассеяния $S_{ABC} < S_{CB}$. Монотонное изменение величины эффективного сечения рассеяния будет сопровождаться монотонным изменением эффективной теплопроводности тройного раствора λ_{ABC} линия 5–6.

РАСЧЕТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРОЙНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА КВАЗИБИНАРНЫХ РАЗРЕЗАХ В УГЛОВЫХ ЗОНАХ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА ГИББСА

Для описания концентрационной зависимости теплопроводности тройного твердого раствора на сечениях X_i = const попользуем континуальные представления о структуре раствора и свойствах его компонентов в сочетании с методом последовательного сведения структуры трехкомпонентной неоднородной системы к структуре двухкомпонентной системы [6], способ определения теплопроводности которой нам известен. Объем, занятый кристаллической решеткой основного компонента *B* (точка *N* на рис. 1), мысленно разделим на две части между компонентами *A* и *C* пропорционально концентрации компонентов *A* и *C*. Отвлекаясь от образа дискретной кристаллической решетки, можно считать с феноменологической точки зрения, что доля объема тройного твердого раствора, мысленно отделенная с компонентом *C*, есть не что иное, как двойной твердый раствор *BA*, т.е. континуум с теплопроводностью λ_{BA} .

Доля объема V_{BC} тройной системы *ABC*, заполненная сплошной средой с теплопроводностью λ_{BC} , определяется соотношением концентрации компонентов *A* и *C*, т.е.

$$V_{BC} \approx x_C / (x_A + x_C), \quad V_{AB} \approx x_C / (x_A + x_C),$$

$$V_{BC} = 1 - V_{AB}.$$
(1)

Оставшаяся доля объема V_{AB} считается заполненной континуумом с теплопроводностью, равной теплопроводности бинарного раствора BA в точке 4.

Хаотическое распределение примесей A и C в кристаллической решетке компонента B предопределяет хаотическое смешение двух квазибинарных двойных твердых растворов BA и BC в общем объеме тройного твердого раствора ABC.

Если изложенные выше соображения не содержат принципиальных противоречий, то по заданным (или вычисленным любым известным способом) значениям теплопроводности двойных твердых растворов в точках 5 и 6 и их объемной концентрации $V_{BA,BC}$ можно рассчитать теплопроводность такой смеси континуумов. Последнее равносильно представлению структуры трехкомпонентного твердого раствора в виде микронеоднородной смеси двух бинарных твердых растворов *BA* и *BC*.

Эффективная теплопроводность такой квазибинарной системы может быть определена с помощью модели хаотической структуры по приближенной формуле [6]:

$$\lambda_{ABC} = \lambda_{AB} (1 - V_{BC})^2 + + 4V_{AB} V_{BC} \frac{\lambda_{AB} \lambda_{BC}}{\lambda_{AB} + \lambda_{BC}} + \lambda_B V_{CB}^2.$$
(2)

Концентрационная зависимость теплопроводности тройного раствора λ_{ABC} на любом сечении X_{Bi} = const треугольника *IB2*, вычисленная по формуле (4), действительно имеет монотонный характер, показанный линиями 5–6, 10–11 на рис. 1.

Поверхность теплопроводности тройных твердых растворов в области концентраций, ограниченных треугольником 1-B-2, представляет собой поверхность двойной кривизны с минимумом теплопроводности на боковой грани *BA* в точке 1, соответствующим минимальной теплопроводности двойного твердого раствора *AB* с равной атомной/молярной концентрацией компонентов.

Теплопроводность тройных твердых растворов в области концентраций, ограниченные треугольниками 2-C-3 и 3-A-1, вычисляется аналогичным образом, что и в треугольнике 1-B-2 соответствующей заменой индексов компонентов.

Перечислим исходную информацию, необходимую для расчета теплопроводности тройных твердых растворов, по изложенной выше методике. Если фигуративная точка N, соответствующая составу тройного раствора, находится, например, в области концентраций, ограниченных треугольником 1*B*2 (рис. 1), то для расчета теплопроводности всех точек, принадлежащих поверхности теплопроводности над этой областью достаточно знать: теплопроводность компонента *B*, теплопроводность двух твердых растворов B-A и B-C [6] и состав сплава.

Аналогичным образом проводится расчет теплопроводности в остальных угловых зонах 2-C-3, 3-A-1 с соответствующей заменой индексов компонентов.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Как отмечалось ранее, ожидаемое расхождение расчетных и экспериментальных значений, обусловленное погрешностью измерений, погрешностью задания состава, погрешностью исходной



Рис. 2. Теплопроводность тройных непрерывных твердых растворов полупроводниковых соединений. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом [2].

(справочной) информации по свойствам компонентов, может составлять 8-15%. Естественно, ожидать и некоторой дополнительной погрешности, вызванной приближенным характером метода расчета теплопроводности тройных твердых растворов. Величина погрешности метода расчета обусловлена степенью грубости используемых приближений. На рис. 2 результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными [1]. Наблюдаемые расхождения экспериментальных данных по сравнению с расчетной поверхностью не имеют систематического характера, заниженные значения компенсируется аналогичными положительными отклонениями того же масштаба. что, вероятно, объясняется случайными погрешностями расчетов и измерений.

Форма гистограммы расхождений расчетных и экспериментальных значений теплопроводности тройных непрерывных неупорядоченных твердых растворов близка к закону нормального распределения. Систематических отклонений не обнаружено. Среднеквадратичное расхождение результатов расчета с опытом составляет менее 10%, что сопоставимо, как с погрешностью самих измерений, так и с ожидаемой величиной расхождений.

Итак, используя результаты [6] или любой известный в литературе метод расчета теплопроводности двойных непрерывных твердых растворов в сочетании с предлагаемой методикой, можно рекомендовать ее для приближенной оценки (прогнозирования) теплопроводности тройных непрерывных твердых растворов. А также для обобщения, интерполяции, экстраполяции и контроля результатов измерений еще на этапе разработки инновационных сплавов для сокращения затрат времени и средств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00059а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева Г.Т. Теплопроводность халькогенидов свинца и твердых растворов на основе РbTe. Авто-

реф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ленинград: ФТИ АН СССР, 1984.

- Lin Qiua Ning ZhuaYanhui Feng et al. // Phys. Rep. 2020. V. 843. P. 1.
- 3. *Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. et al.* // CALPHAD J. 2002. V. 26. No. 2. P. 229.
- 4. Mei S., Knezevic I. // arXiv: 1710.08851v1. 2017.
- 5. Bungardt W., Kallenbach R. // Metals. 1950. V. 4. No. 5. P. 317.
- Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1328; Zarichnyak Yu.P., Ramozanova A.E., Emirov S.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2020. V. 84. No. 9. Р. 1134.

Thermal conductivity of ternary continuous disordered solid solutions of semiconductor compounds PbTe-PbSe-PbS

Yu. P. Zarichnyak^{*a*, *}, V. A. Ivanov^{*b*}, N. V. Pilipenko^{*a*}, A. E. Ramazanova^{*c*}, S. N. Emirov^{*c*}

^aNational Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, 197101 Russia ^bInstitute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, 677980 Russia

^cInstitute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Branch of the Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Makachkala, 367030 Russia *e-mail: zarich4@gmail.com

A structure model and a method for calculating the thermal conductivity of ternary alloys are proposed. The initial data for calculating the thermal conductivity of any component concentrations (within the Gibbs triangle) are reference data on the thermal conductivity of the components and their binary solid solutions of equiatomic or equimolecular concentration. The standard deviation from the experiment is less than 10%.

Физика космических лучей

Редакторы тематического выпуска докт. физ.-мат. наук **А. Д. Панов** докт. физ.-мат. наук **М. И. Панасюк** УДК 551.590.2

ЭФФЕКТЫ СОЛНЕЧНЫХ ПРОТОННЫХ СОБЫТИЙ ЯНВАРЯ 2005 ГОДА В ВАРИАЦИЯХ ИНТЕНСИВНОСТИ СТРАТОСФЕРНОГО ПОЛЯРНОГО ВИХРЯ

© 2021 г. С. В. Веретененко*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: s.veretenenko@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы изменения циркуляции высокоширотной стратосферы в связи с солнечными протонными событиями января 2005 г. В ходе событий обнаружено резкое увеличение интенсивности стратосферного полярного вихря. Возможным фактором интенсификации вихря являются изменения скорости ионизации, вызывающие изменения химического состава и, соответственно, температурного режима полярной стратосферы.

DOI: 10.31857/S0367676521090313

введение

Стратосферный полярный вихрь представляет собой циклоническую циркуляцию, формирующуюся в полярных широтах выше уровня 500 гПа. Состояние вихря оказывает существенное влияние на развитие динамических процессов в тропосфере (например, [1]), что делает его важным связующим звеном между циркуляцией нижней атмосферы и солнечной активностью [2]. В области формирования вихря наблюдаются высокие скорости ионизации за счет космических лучей [3], создающие благоприятные условия для работы ряда физических механизмов солнечно-атмосферных связей, включающих изменения химического состава и температурного режима полярной атмосферы [4], а также электрических характеристик и облачности [5]. Нами исследованы изменения состояния вихря во время мошных солнечных протонных событий января 2005 г.

ВАРИАЦИИ СКОРОСТИ ВЕТРА И СТРАТОСФЕРНОЙ ИОНИЗАЦИИ В ЯНВАРЕ 2005 ГОДА

В январе 2005 г. произошла серия мощных солнечных протонных событий (СПС), обусловленная ростом вспышечной активности на Солнце [6]. В ходе событий 15, 16 и 17 января регистрировались потоки частиц с энергиями 165–500 МэВ [7], достигающих высот стратосферы. Наиболее мощное событие с энергиями частиц выше 500 МэВ произошло 20 января и сопровождалось возрастанием скорости счета нейтронных мониторов (GLE) [6]. Исследуемые события привели к значительному увеличению скорости ионизации в верхней стратосфере высоких широт [8].

Поскольку полярный вихрь характеризуется резким усилением западного ветра в широтном поясе ~50°-80°, для оценки его интенсивности использовались среднесуточные значения U-компоненты (направленной с запада на восток) скорости ветра в стратосфере по данным реанализа NCEP/NCAR [9]. На рис. 1а приведены максимальные значения скорости западного ветра U_{max} , наблюдаемые в области формирования вихря, в зимние месяцы 2004/2005 гг. Видно, что на всех уровнях стратосферы в период 15-23 января наблюдалось значительное усиление западного ветра. Отклонения U_{max} от трендовых значений составляло ~20-30 м \cdot c^{-1} в верхней стратосфере (30-10 гПа) и ~15 м · с⁻¹ в нижней (100-50 гПа). В то же время на всех уровнях стратосферы резко увеличивались площади областей, охваченных ветрами с высокими значениями скорости. На рис. 1 δ приведены площади S_{high} (в долях от общей площади земной поверхности) областей в верхней стратосфере, где скорость ветра превышала заданное значение. Видно, что в ходе СПС эти площади существенно возрастали. Кроме того, было обнаружено появление областей с экстремально высокими скоростями ветра, не наблюдавшимися до начала события (напр., на уровнях 50 и 100 гПа возникли области S_{extr} со скоростями



Рис. 1. Максимальные значения скорости западного ветра U_{max} в декабре—феврале 2004/2005 гг. на разных уровнях стратосферы: I - 10, 2 - 20, 3 - 30, 4 - 50, 5 - 70, 6 - 100 гПа (*a*). Вариации (отклонения от линейного тренда) площади областей с высокими значениями скорости ветра S_{high} в верхней стратосфере: I - 10 гПа ($U \ge 65$ м · c⁻¹), 2 - 20 гПа ($U \ge 55$ м · c⁻¹), 3 - 30 гПа ($U \ge 45$ м · c⁻¹) (*b*). Вариации площади областей S_{extr} с экстремально высокими скоростями ветра $U \ge 105$ м · c⁻¹ на уровне 10 гПа (I) и $U \ge 60$ м · c⁻¹ на уровне 50 гПа (2) (*в*).

 $U \ge 60 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1} \text{ и } U \ge 105 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1}$, соответственно (рис. 1*в*)). Приведенные данные свидетельствуют о значительном усилении стратосферного полярного вихря во время исследуемых СПС.

На рис. 2а показаны вертикальные профили среднесуточных значений скорости ионизации q в области геомагнитных широт $60^{\circ}-90^{\circ}$ для 15, 16, 17 и 20 января 2005 г. по данным международной рабочей группы SOLARIS-HEPPA [10]. Там же приведены вариации (отклонения от среднего уровня 1–14 января) максимальных значений скорости западного ветра, осредненных за период СПС (15-20 января). Видно, что в верхней стратосфере возрастание скорости ионизации, обусловленное всплесками солнечных протонов, составляло от ~10 до нескольких сотен см⁻³ · с⁻¹. Вариации скорости западного ветра ΔU_{max} возрастали с высотой, как и скорости ионизации. На рис. 26 приведена зависимость максимальных значений скорости ветра U_{max} в верхней стратосфере (10 гПа) от скорости ионизации q на тех же высотах в январе 2005 г. по данным SOLARIS-HEPPA [10].

Видно, что при небольших значениях скорости ионизации ($q \sim 0.4 \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$) U_{max} варьируется в широком диапазоне (от ~80 до ~110 м · c⁻¹), однако при больших значениях q скорость ветра возрастает с увеличением скорости ионизации до ~120 м · c⁻¹.

На рис. 2*в* вариации скорости ветра ΔU_{max} в январе 2005 г. сопоставлены с рассчитанными аналогичным образом вариациями скорости ветра (отклонениями средних значений U_{max} в области формирования вихря за 15-20 января от средних значений за предыдущий период 1-14 января) для трех лет (2003, 2006 и 2007 гг.), когда в январе протонных событий не наблюдалось [6]. Как видно из рисунка, при отсутствии СПС скорость ветра может как возрастать, так и ослабевать по сравнению с предыдущим периодом, при этом отклонения ΔU_{max} лежат в пределах примерно ± 5 м \cdot с⁻¹, а также по-разному изменяются с увеличением высоты. Для профиля ΔU_{max} в январе 2005 г., наоборот, характерен устойчивый рост вариаций скорости ветра с высотой и их амплитуда достаточно высока



Рис. 2. Среднесуточные значения скорости ионизации *q* в области геомагнитных широт $60^{\circ}-90^{\circ}$ [10]: *1* – 15 января, *2* – 16 января, *3* – 17 января и *4* – 20 января 2005 г. Сплошная линия с черными квадратами (*5*) показывает вариации максимальных значений скорости западного ветра ΔU_{max} (*a*). Зависимость U_{max} на уровне 10 гПа от среднесуточных значений скорости ионизации в верхней стратосфере (35 км) [10] в январе 2005 г. (*б*). Вариации максимальных значений скорости западного ветра ΔU_{max} в январе в ходе СПС 2005 г. (*1*) и при отсутствии СПС: *2* – 2003 г., *3* – 2006 г., *4* – 2007 г. (*в*).

(от ~8–13 м · c⁻¹ в нижней стратосфере до ~20 м · c⁻¹ в верхней). Таким образом, данные, приведенные на рис. 2, позволяют предположить, что рост интенсивности стратосферного полярного вихря в январе 2005 г. действительно был связан с увеличением скорости ионизации в средней атмосфере в результате вторжения солнечных протонов.

О ВОЗМОЖНОМ ФИЗИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ЭФФЕКТОВ СПС

Увеличение скорости ветра в вихре свидетельствует об увеличении температурных контрастов между полярными и умеренными широтами. Возможной причиной такого увеличения являются изменения ралиационно-теплового баланса полярной атмосферы вследствие изменения химического состава. Рост скорости ионизации в средней атмосфере способствует более интенсивному образованию окислов азота и водорода, участвующих в каталитических циклах разрушения озона. В период СПС января 2005 г. наблюдалось уменьшение содержания озона на 20-60% в мезосфере на высотах 60-70 км и на 10% в верхней стратосфере на высотах ~40 км [8]. Озон в условиях полярной ночи действует как парниковый газ, поскольку имеет ряд колебательно-вращательных полос поглощения в инфракрасной области [11]. Таким образом, уменьшение содержания озона способствует выхолаживанию полярной стратосферы и мезосферы, что может привести к увеличению меридиональных градиентов температуры и, соответственно, увеличению скорости западного ветра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено резкое увеличение скорости западного ветра в стратосфере высоких широт, свидетельствующее об интенсификации стратосферного полярного вихря, во время серии протонных событий января 2005 г. Возможным фактором интенсификации вихря является значительный рост скорости ионизации, вызывающий изменения химического состава и температурного режима полярной атмосферы. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии мощных солнечных протонных событий на циркуляцию средней атмосферы.

Автор выражает благодарность Базилевской Г.А. (ФИАН) и анонимному рецензенту за полезные рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Walter K., Graf H.-F. // Atm. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 239.
- Veretenenko S., Ogurtsov M. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. P. 104.

- 3. Stozhkov Yu.I., Svirzhevsky N.S., Bazilevskaya G.A. et al. // Adv. Space Res. 2009. V. 44. P. 1124.
- Криволуцкий А.А., Репнев А.И. Воздействие космических факторов на озоносферу Земли. М.: ГЕОС, 2009. 384 с.
- 5. *Tinsley B.A.* // Rep. Progr. Phys. 2008. V. 71. Art. No. 66801.
- 6. Logachev Yu.I., Bazilevskaya G.A., Vashenyuk E.V. et al. Catalogue of solar proton events in the 23-rd cycle of solar activity (1996–2008). M., 2016.
- 7. http://spidr.ngdc.noaa.gov.
- 8. Jackman C.H., Marsh D.R., Vitt F.M. et al. // Atm. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 6153.
- 9. *Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R. et al.* // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 1996. V. 77. P. 437.
- 10. https://solarisheppa.geomar.de/solarprotonfluxes.
- 11. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 287 с.

Effects of solar proton events of January 2005 on intensity of the stratospheric polar vortex

S. V. Veretenenko*

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia *e-mail: s.veretenenko@mail.ioffe.ru

Circulation changes of the high-latitudinal stratosphere associated with solar proton events of January 2005 were investigated. A sharp increase of intensity of the stratospheric polar vortex was found in the course of the studied events. A possible factor of the vortex intensification may be ionization changes resulting in changes of chemical composition and, then, temperature regime of the polar stratosphere.

УДК 523.62-726

СПЕКТР ЮПИТЕРИАНСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МИНИМУМЕ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ 2007–2008 гг.

© 2021 г. Е. И. Дайбог^{1, *}, Ю. И. Логачев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова",

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия *E-mail: daibog@srd.sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Спектры электронов МэВ-ных энергий по данным SOHO/EPHIN в период минимума солнечной активности 2007–2008 гг. представлены комбинацией двух степенных законов с $\gamma \approx 1.5-1.6$ при энергиях выше 0.7 МэВ, что говорит об их юпитерианском происхождении, и $\gamma \ge 3.5$ при меньших энергиях, что вместе с короткими (2–3 дня) всплесками электронов (ACE/EPAM) и протонов (SOHO/LION) с энергиями порядка сотен кэВ говорит об ускорении низко-энергичных частиц в межпланетной среде.

DOI: 10.31857/S0367676521090088

введение

Проблема происхождения заряженных частиц в межпланетном пространстве не сходит с повестки дня в течение многих лет. Если источником высоко энергичных (>10 МэВ) частиц, по всеобщему мнению, являются солнечные вспышки и инициированные ими корональные выбросы вещества, сопровождаемые ударными волнами, то проблема ускорения частиц меньших энергий (десятки-сотни кэВ – единицы МэВ) вызывает гораздо большее количество вопросов. В целом ряде случаев речь идет о "чисто" межпланетном процессе ускорения, который не инициируется солнечной активностью и, по-видимому, не включает дополнительного ускорения частиц, первоначально ускоренных в результате солнечных событий. Скорее их источником могут являться сверхтепловые частицы солнечного ветра. Такому ускорению подвержены не только протоны и ионы, но и электроны низких энергий, исследуемые в данной статье.

Электроны МэВ-ных энергий во внутренней гелиосфере в спокойные периоды солнечной активности в основном имеют юпитерианское происхождение. Пролеты космических зондов Pioneer-10 и Pioneer-11 вблизи Юпитера показали, что Юпитер является их постоянным источником. юпитерианские электроны (ю-электроны) регистрировались и другими космическими аппаратами: IMP-8, Ulysses, SOHO, [3–5]. Дифференциальный спектр ю-электронов в степенном представлении характеризуется показателем спектра у ≈ 1.5–1.6. [1, 2]. На рис. 1*а* представлены 27-дневные вариации ю-электронов по данным SOHO, наблюдавшиеся в минимуме CA 2007-2009 гг. В это же время аппарат АСЕ регистрировал частицы с энергией меньшей сотни кэВ (рис. 2в). Мягкий спектр и отсутствие активных процессов на Солнце исключают их юпитерианский и солнечный источники. Исследование спектров электронов в 27-дневных вариациях, показало, что ю-электронами являются только электроны с энергией >0.7 МэВ (ү ≈ 1.5-1.6), а электроны меньших энергий ($\gamma > 3$) в этих же вариациях имеют другой источник. Определение возможных источников второй группы частиц является целью статьи.

СУБРЕЛЯТИВИСТСКИЕ И РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭЛЕКТРОНЫ В МИНИМУМАХ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

Определяющим моментом при идентификации происхождения электронов МэВ-ных энергий является их энергетический спектр. Отличительной особенностью ю-электронов, по сравнению с электронами солнечного и магнитосферного происхождения, является их более жесткий энергетический спектр, который начиная с их первых наблюдений на Pioneer 10, характеризуется показателем спектра $\gamma \approx 1.5-1.6$. Такой спектр электронов на 1 а. е. на трех последовательных солнечных оборотах был зарегистрирован во время минимума



Рис. 1. Временные профили потоков электронов по данным SOHO/EPHIN в энергетических каналах (*a*): 0.25–0.7 (*1*), 0.67–3 (*2*), 2.64–10.4 МэВ (*3*). Показатели энергетического спектра γ (*b*): *1* – низкоэнергичная часть спектра – 0.25–3 МэВ, *2* – высокоэнергичная часть спектра – 0.67–10.4 МэВ. Стрелка на оси абсцисс – граница между 2007 и 2008 гг.

22—23 цикла солнечной активности в 1996 г. [6]. Были получены указания на то, что спектр электронов несколько смягчается в максимальной фазе 27-дневной вариации.

Гораздо больший интерес представляет следующий глубокий минимум 23-24 цикла солнечной активности, охватывавший целый синодический цикл Земля-Юпитер (сентябрь 2007 г.-октябрь 2008 г.), в течение которого были зарегистрированы 14 последовательных 27-дневных возрастаний потоков ю-электронов. Анализ спектров электронов для этого периода проводился по данным SOHO/EPHIN) [7], по потокам электронов в энергетических интервалах: $e_1(0.25-0.7), e_2(0.67-3)$ и $e_3(2.64-10.4 \text{ M} \ni \text{B})$. В предположении степенной зависимости $Je = aE^{-\gamma}$ во всем рассматриваемом энергетическом интервале можно оценить значения показателей γ в интервалах энергий 0.25-3 и 0.67-10.4 МэВ, которые определялись по максимальным значениям потоков электронов в соответствующих интервалах е_i. Для интервалов энергий 0.25-3 (ү₁) и 0.67-10.4 МэВ (ү₂) значения величин ү определялись из соотношений ү₁ = $= \lg(J_1/J_2)/\lg(E_1/E_2)$ и $\gamma_2 = \lg(J_2/J_3)/\lg(E_2/E_3)$, для значений Е_i принимались энергии начала рассматриваемого энергетического интервала; J_1, J_2 и J_3 — значения потоков соответственно для E_1 , E_2 и Ез.

Потоки ю-электронов на орбите Земли очень малы *Je* (1 МэВ) $\approx 10^{-2}$ см⁻² · c⁻¹ · ср⁻¹ · МэВ⁻¹, и

для их выделения актуален вопрос об учете фоновых значений потоков (электроны ГКЛ, приборный фон). Фоновыми значениями считались минимальные потоки непосредственно перед началом очередного 27-дневного возрастания. На рис. 16 приведен временной профиль показателя степени γ для всех 14 оборотов Солнца. Для интервала энергий 0.67–10.4 МэВ спектры в максимумах потоков в 27-дневных вариациях имеют показатели $\gamma_2 = 1.6 \pm 0.2$, что свидетельствует об их юпитерианском происхождении.

Для электронов с энергией 0.25-3 МэВ спектр гораздо мягче, значения $\gamma_1 \ge 3.5$, что говорит о другой, не-юпитерианской природе этих электронов. Поскольку временной профиль потоков электронов в канале 0.25-0.7 МэВ повторяет временные профили высоко-энергичных ю-электронов (рис. 1*a*), очевидно, что и те и другие "привязаны" к одним и тем же структурам магнитного поля, т.е. электроны малых энергий ускоряются и продолжают свою жизнь, в основном, там же, где и ю-электроны. Отметим ужестчение спектра между максимумами потока, аналогичное наблюдавшемуся в [6], что наводит на мысль о дополнительном ускорении электронов до МэВ-ных энергий в соответствующие моменты времени.

Качественно аналогичный эффект двух степенных законов, мягкого ниже ($\gamma \approx 3.6-4.2$) и более жесткого выше 0.5 МэВ ($\gamma \approx 0.9-1.1$), в предположении о разных условиях распространения ю-электронов от Юпитера до Земли отмечался в



Рис. 2. Радиоизлучение – 10.7 см (*a*). Рентгеновское излучение – 1–8 Å (*б*). Временные профили потоков частиц (*в*): *1* – протоны 300–750 кэВ по данным SOHO/LION, *2* – электроны 103–175 кэВ по данным ACE/EPAM, *3* – юпитерианские электроны 0.67–3 МэВ по данным SOHO/EPHIN. Стрелка на оси абсцисс обозначает границу между 2007 и 2008 гг.

[8]. На наш взгляд, это обстоятельство свидетельствует об ускорении электронов в межпланетном пространстве до энергий порядка сотен кэВ. Турбулентность магнитного поля в замкнутых структурах и областях взаимодействия разноскоростных потоков солнечного ветра может рассматриваться как механизм такого ускорения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Двухстепенной спектр электронов в 27-дневных вариациях их потоков в минимуме СА говорит о разных источниках этих компонент. Электроны с $\gamma \approx 1.5-1.6$ генерированы магнитосферой Юпитера, а электроны малых энергий (<1 МэВ) с $\gamma \ge 3.5$, которые наблюдаются вместе с ю-электронами, дополнительно ускоряются в процессе распространения, что и приводит к смягчению их спектра.

Это предположение подтверждается тем, что в это же время отмечены кратковременные (2-3 дня) возрастания потоков протонов с энергией 0.1–1 МэВ аппаратами АСЕ/ЕРАМ [9] и SOHO/LION [10] на многих оборотах Солнца. Эти низко энергичные электроны и протоны были не вспышечного характера: Солнце было очень спокойным в течение всего периода измерений и не было всплесков ни в радиоизлучении 10.7 см, ни в мягком рентгеновском излучении (рис. 2). Несолнечное происхожление частиц низкой энергии и их связь со структурами магнитного поля Солнца, подтверждались также измерениями на аппаратах STEREO-A и В [11]. Всплески наблюдались в порядке, соответствующем гелиодолготам местоположений STEREO-B, АСЕ и SOHO, STEREO-А. Мы объясняем эти наблюдения существованием замкнутых структур магнитного поля Солнца, образующих магнитные ловушки заряженных частиц [12, 13], в которых при определенных условиях возмущенности магнитного поля происходит ускорение частиц до небольших (<1 МэВ) энергий. Замкнутые структуры магнитного поля постоянно возникают при взаимодействии разноскоростных потоков солнечного ветра и, при спокойном Солнце, существуют длительное время, иногда до десятка оборотов Солнца и более.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электроны, зарегистрированные во время минимума солнечной активности 2007–2008 гг., имеют две составляющие: 1) периодические 27-дневные возрастания юпитерианского происхождения с показателем спектра $\gamma \approx 1.5-1.6$ и 2) электроны с E < 1 МэВ с более мягким спектром ($\gamma \ge 3.5$), обусловленные ускорением частиц в межпланетном пространстве, аналогичном ускорению частиц в рекуррентных потоках. Наблюдавшиеся потоки протонов с энергиями <1 МэВ несолнечной природы, генерируются, по-видимому, тем же механизмом, что и электроны с мягким спектром в 27-дневных вариациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Teegarten B.J., McDonald F.B., Trainor J.H et al. // J. Geophys. Res. 1974. V. 79. P. 3615.
- Hamilton D.C., Simpson J.A. // Astrophys. J. 1979. V. 228. Art. No. L. 123.
- 3. Moses D. // Astrophys. J. 1987. V. 313. P. 471.
- 4. *Heber B., Potgieter M.S., Ferreira S.E.S. et al.* // Planet Space Sci. 2007. V. 55. Nos. 1–2. P. 1.
- 5. *Müller-Mellin R., Bothmer V., Kunow H. et al.* // Proc. 25-th ICRC. 1997. V. 1. P. 301.
- 6. del Peral L., Gomez-Herrero R., Rodriguez-Frias M.D. et al. // Astropart. Phys. 2003. V. 20. P. 235.
- 7. http://www2.physik.uni-kiel.de/SOHO/phpeph/ EPHIN.htm.
- 8. Kuhl P., Dresing N., Dunzlaff P. et al. // Proc. 33-th ICRC. 2013. P. 3480.
- http://www.srl.caltech.edu/ACE/ASC/level2/lvl2-DATA_EPAM.html.
- 10. http://www.ieap.uni-kiel.de/et/ag-heber/costep.
- 11. http://www.srl.caltech.edu/STEREO/DATA/HET/Ahead.
- Дайбог Е.И., Кечкемети К., Лазутин Л.Л. и др. // Астрон. журн. 2017. Т. 94. № 12. С. 1062; Daibog E.I., Kecskemety K., Lazutin L.L. et al. // Astron. Rep. 2017. V. 61. No. 12. Р. 1073.
- Дайбог Е.И., Кечкемети К., Лазутин Л.Л., Логачев Ю.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 2. С. 161; Daibog E.I., Kecskemety K., Lazutin L.L., Logachev Yu I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 2. P. 136.

Spectrum of Jovian electrons at the minimum of Solar activity 2007–2008

E. I. Daibog^{*a*, *}, Yu. I. Logachev^{*a*}

^aSkobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia *E-mail: qamilldaibog@srd.sinp.msu.ru

Spectra of 27-day increases in electrons of MeV energies during the period of minimum solar activity in 2007–2008 can be represented by a combination of two power laws with $\gamma \approx 1.5-1.6$ at energies above 0.7 MeV, which indicates their Jovian origin, and $\gamma \ge 3.5$ at lower energies, which, together with short (2–3 days) bursts of the intensity of electrons and protons with energies of the order of hundreds of keV indicates the possibility of accelerating low-energy particles in closed structures of the interplanetary magnetic field.

УДК 52:524.1

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ ВЫШЕ 50 МэВ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА ПАМЕЛА

© 2021 г. В. В. Михайлов^{1, *}, С. А. Воронов¹ от имени коллаборации РАМЕLА

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

**E-mail: vvmikhajlov@mephi.ru* Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Магнитный спектрометр ПАМЕЛА был запущен на борту спутника Ресурс-ДК1 на околоземную квазиполярную эллиптическую орбиту с высотой 350–600 км и наклонением 70° для изучения потоков частиц и античастиц первичного космического излучения в широком диапазоне энергий от ~50 МэВ до сотен ГэВ. В настоящей работе представлены результаты измерений дифференциальных энергетических спектров электронов и позитронов в 2006–2016 гг.

DOI: 10.31857/S0367676521090234

введение

Несмотря на то, что электроны и позитроны высоких энергий составляют малую, около 1%, долю от ядерной составляющей космических лучей, их изучение дает важную информацию об источниках космического излучения в Галактике и о процессах его распространения в межзвездном пространстве и гелиосфере. Эксперимент ПАМЕЛА [1], главной целью которого являлось изучение энергетических спектров античастиц в первичных космических лучах, проводился на борту российского спутника "Ресурс ДК1", выведенного на околоземную орбиту 15 июня 2006 г. Первоначально спутник был запущен на эллиптическую орбиту (высота 350-610 км, наклонение 70.4°), а в 2010 г. орбита была изменена на круговую с высотой около 570 км. Измерения проводились с использованием магнитного спектрометра на основе постоянного магнита, окруженного детекторами антисовпадений, позиционно-чувствительного калориметра толщиной 16 радиационных длин, времяпролетной и триггерной системы, состоящей из трех сцинтилляционных детекторов, нижнего сцинтилляционного ливневого счетчика и нейтронного детектора [1]. Непрерывные измерения на орбите продолжались с июня 2006 по январь 2016 г. Предварительные результаты по измерению дифференциальных энергетических спектров электронов и спектров позитронов, полученные на разных этапах эксперимента, были представлены в [2–6].

При энергиях ниже ~10 ГэВ отношение потока позитронов к потоку электронов существенно изменяется в ходе цикла солнечной активности. Интерпретация поведения этого отношения должна рассматриваться через призму динамики гелиосферных процессов. Когда частицы космического излучения распространяются от границы гелиосферы к Земле, они подвергаются воздействию солнечного ветра и межпланетного магнитного поля (ММП), испытывая адиабатические потери энергии, участвуя в процессах конвекции, диффузии, дрейфа в неоднородном ММП [5].

Эффект модуляции потоков электронов и позитронов и их отношения зависит в значительной степени от направления ММП, так как направление дрейфа частиц, определяется знаком их заряда. В частности, в периоды так называемой отрицательной полярности ММП A < 0 электроны дрейфуют к Земле через полярные области, тогда как позитроны дрейфуют в противоположном направлении через экваториальную область, испытывая при этом значительное влияние солнечного ветра и спирального магнитного поля. В периоды положительной полярности картина распространения электронов и позитронов меняется на противоположную. В эксперименте ПАМЕЛА при измерениях, проведенных в 2006-2015 гг., были обнаружены вариации отношения потоков позитронов и электронов в интервале энергий 0.5-2.2 ГэВ [8, 9]. Интенсивность позитронов выросла в конце 2009 г., в минимуме солнечной активности, почти в полтора раза по сравнению с 2006 г. и этот рост сопровождался увеличением отношения потоков позитронов и электронов, которое, тем не менее, оставалось на более низком уровне,



Рис. 1. Дифференциальные спектры, умноженные на E^3 , электронов (серые точки) и позитронов (черные точки) в окрестности Земли по данным спектрометра "ПАМЕЛА" за 2006–2015 гг. в зависимости от кинетической энергии *E*.

чем в предыдущих экспериментах, проведенных в эпоху положительной полярности ММП. С начала 2010 г. отношение потоков позитронов и электронов уменьшалось, и затем с 2011 по 2013 г. во время фазы роста солнечной активности оставалось практически постоянным вплоть до смены полярности ММП в 2013–2014 гг., за которой последовало увеличение отношения их потоков [5, 8, 9]. Начиная с мая 2011 г. измерения спектров электронов и позитронов при энергиях более 1 ГэВ были также проведены с высокой точностью в эксперименте АМС [10].

В данной работе приведены предварительные результаты измерения спектров электронов и позитронов с энергией ниже 10 ГэВ за все 10 лет работы эксперимента ПАМЕЛА на околоземной орбите с июня 2006 г. по январь 2016 г.

АНАЛИЗ ДАННЫХ

Для поучения энергетических спектров использовались данные измерений, проведенных с июля 2006 г. по январь 2016 г. Для анализа были отобраны события, имеющие одиночный трек в магнитном спектрометре, время пролета, соответствующее движению в "прямом" направлении, и энерговыделения в детекторах, соответствующие электронам и позитронам. Всего было выделено ~ 10^6 электронов и позитронов первичного космического излучения [5, 9]. При низких энергиях E < 1 ГэВ в данной работе рассматривались только события, зарегистрированные в полярных областях с вертикальной жесткостью об-

Интенсивность, $(M^2 \cdot c \cdot cp \cdot \Gamma \ni B)^{-1}$



Рис. 2. Дифференциальные спектры электронов с 2009 г. по 2015 г. в период роста солнечной активности. Закрытые кружки – 2009 г, квадраты – 2010 г., треугольники 2011 г., серые треугольники – 2012 г., открытые кружки 2013, открытые квадраты – 2014 г., открытые треугольники 2015 г. Серые квадраты, соединенные линией, – данные АМС за 06.2011, а открытые квадраты – за 06.2015 [10].

резания $R_0 < 150$ MB для того, чтобы исключить влияние магнитного поля Земли на результаты измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифференциальные энергетические спектры электронов и позитронов галактических космических лучей при энергиях *E* ниже 10 ГэВ, умноженные на E^3 , показаны на рис. 1. Спектры построены по измерениям только в полярных областях и усреднены за все время работы эксперимента. Уменьшение наклона спектров при энергиях *E* ниже ~3–5 ГэВ обусловлено, по-видимому, как процессами модуляции, так и изменениями в межзвездном спектре [11].

При низких энергиях на рис. 2 показаны усредненные по годам с 2009 г. по 2015 г. энергетические спектры электронов в интервале энергий E = 0.85 - 7 ГэВ. Результаты измерений спектров электронов за период 2006-2009 гг были ранее приведены в работе [6], а отношений потоков в работах [8, 9]. Максимальный поток электронов наблюдался в 2009 г., что по времени совпадало пиком в отношении потоков позитронов и электронов в минимуме 23-го цикла солнечной активности. Как видно из рис. 2, начиная с 2010 г., поток электронов начал уменьшаться. При этом с 2011 по 2013 г. отношение потоков позитронов и электронов оставалось практически постоянным, вплоть до смены полярности ММП в 2013-2014 г, несмотря на рост солнечной активности [8, 9]. В 2014-2016 гг. произошло заметное, почти в 1.5 раза, увеличение отношения потоков позитронов и электронов при энергиях ниже ~2–3 ГэВ [8–10]. Однако, как видно из рис. 2, потоки электронов в 2014 и 2015 г. близки, то есть наблюдаемое увеличение отношения в этот период связано в первую очередь с увеличением потока позитронов, что качественно соответствует теоретическим предсказаниям [7]. Однако для получения количественного согласия между теоретическими расчетами и экспериментальными результатами требуется уточнение локального межзвездного спектра на границе гелиосферы, а также и параметров модели [11] для более точного определения вклада дрейфовых процессов в эффект модуляции космических лучей.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-02-00656).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Picozza P., Galper A.M., Castellini G. et al. (PAMELA collaboration) // Astropart. Phys. 2007. V. 27. P. 296.
- Адриани О., Базилевская Г.А., Барбарино Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 5. С. 606; Adriani O., Bazilevskaya G.A., Barbarino D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 5. P. 568.

- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. (PAMELA collaboration) // Science. 2011. V. 332. P. 6025.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. (PAMELA collaboration) // Phys. Rep. 2014. V. 544. P. 323.
- Михайлов В.В., Адриани О., Базилевская Г.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 8. С. 1073; Mikhailov V.V., Adriani O., Bazilevskaya G.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 8. P. 974.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. (PAMELA collaboration) // Astrophys. J. 2015. V. 810. No. 2. P. 142.
- 7. Potgieter M.S. // Living Rev. Sol. Phys. 2013. V. 10. P. 3.
- Munini R., Adriani O., Barbarino G.C. et al. (PAMELA collaboration) // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. No. 241105.
- Михайлов В.В., Адриани О., Базилевская Г.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 2. С. 173; Mikhailov V.V., Adriani O., Bazilevskaya G.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 2. P. 154.
- Aguilar M., Ali Cavasonza L., Ambros G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 051102.
- Bisschoff D., Potgieter M.S., Aslam O.P.M. // Astrophys. J. 2019. V. 878. No. 1. P. 8.

The galactic cosmic ray electrons and positrons spectra above 50 MeV on the PAMELA experiment data

V. V. Mikhailov^{*a*}, *, S. A. Voronov^{*a*} on behalf of the PAMELA collaboration

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia *e-mail: vvmikhajlov@mephi.ru

The PAMELA magnetic spectrometer was launched onboard the Resurs-DK1 satellite to the Earth quasipolar elliptic orbit with altitude of 350-600 km and inclination about 70° to study the fluxes of cosmic ray particles and antiparticles in a wide energy range from ~50 MeV to hundreds of GeV. In this paper, the results of observations of electron and positron fluxes in energy range more than 50 MeV obtained during 2006–2016 are presented.

УДК 52.724:52.726

СРАВНЕНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОТОКА КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ ПО ДАННЫМ СЕТИ НАЗЕМНЫХ ДЕТЕКТОРОВ, PAMELA И AMS-02

© 2021 г. А. В. Белов¹, Р. Т. Гущина¹, Н. С. Шлык¹, В. Г. Янке^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: yanke@izmiran.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Представлены результаты сравнения долговременных изменений потока космических лучей, полученных по данным сети наземных детекторов, с прямыми измерениями потоков на магнитных спектрометрах PAMELA, AMS-02 и в стратосферных зондированиях.

DOI: 10.31857/S0367676521090040

введение

Галактические космические лучи (КЛ) вплоть до жесткостей >100 ГВ постоянно модулируются солнечным ветром. Эта модуляция давно наблюдается наземными детекторами (мюонными телескопами и нейтронными мониторами). Чтобы получить изменения первичных галактических КЛ, решается обратная задача восстановления характеристик вариаций КЛ за пределами магнитосферы. Такую задачу решает глобально спектрографический метод (GSM) [1–3].

В последние десятилетия проводятся и прямые измерения потоков частиц больших жесткостей (десятки ГВ) на космических аппаратах около Земли.

Цель настоящей работы является сравнение результатов наземных измерений, обработанных методом GSM, с прямыми измерениями потока космических лучей на космических аппаратах. Такая возможность появилась с запуском магнитных спектрометров PAMELA и AMS-02, измеряющих потоки частиц в широком диапазоне жесткостей.

Работ, в которых проводились сравнения прямых и косвенных измерений выполнено много [4–10], но конечной их целью являлась реконструкция в рамках приближения силового поля потенциала модуляции.

НАЗЕМНЫЙ МОНИТОРИНГ И МЕТОД GSM

Земля представляет собой гигантский естественный магнитный спектрометр, разделяющий первичные заряженные частицы по жесткости до 59 ГВ, так что регистрация космических лучей на различных широтах и различных глубинах в атмосфере дает существенно отличающиеся результаты.

Непосредственно измерению подлежат скорости счета N детекторов. Измеренные вариации в приближении нулевой гармоники связаны с отражающим межпланетные процессы спектром первичных вариаций $\delta J/J(R)$ системой интегральных уравнений Фредгольма I рода:

$$\mathbf{v}^{i} = \delta N/N\big|_{R_{C}^{i}} = \int_{R_{C}^{i}}^{\infty} W\big(R_{C}^{i}, h_{0}^{i}, R\big) \delta J/JdR, \qquad (1)$$

где в качестве ядра уравнения выступает функция связи $W^i(R_C^i, h_0^i, R)$ первичных и вторичных вариаций, регистрируемых детектором i(1, ..., m), расположенного в пункте с жесткостью геомагнитного обрезания R_C^i на глубине в атмосфере h_0^i , а в качестве неизвестной функции $\delta J/J(R)$ – спектр вариаций. Важным обстоятельством является то, что искомое решение можно найти в виде аналитической функции спектра вариаций и $\delta J/J$ с некоторым числом параметров, что увеличивает



Рис. 1. Сравнение данных спектрометров РАМЕLA и AMS-02с данными GSM. Горизонтальный отрезок — базовый период 2009 г. Данные РАМЕLA приведены без коррекции на эффективность $\varepsilon = 1.049$ с 2010 г.

устойчивость найденного решения. Для спектра вариаций часто используется параметрическое представление в виде [11]:

$$\delta J/J = a_1(R_0 + R)^{-\gamma}$$
 при $R \le R_u$, (2)

где R_u — верхняя граничная жесткость области модуляции. В результате выполненных расчетов за период мониторинга космических лучей получены амплитуда и параметры спектра вариаций плотности КЛ с жесткостью 10 ГВ, близкой к эффективной жесткости частиц, регистрируемых нейтронными мониторами.

ДАННЫЕ МАГНИТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ РАМЕLA И AMS-02

Прямые измерения галактических космических лучей в интересующем нас диапазоне жесткостей около 10 ГВ, проводились с помощью магнитных спектрометров на космических аппаратах РАМЕLA [12–15] и AMS-02 [16, 17].

Геометрический фактор магнитного спектрометра PAMELA 21.5 см² · ср [15], спектрометра AMS-02 ~0.5 м² · ср [18]. Соответственно статистические ошибки данных спектрометра PAMELA составляют ~4% (после 2010 г. ~8%), спектрометра AMS-02 – 1.5% для жесткости ~10 ГВ для всего периода мониторинга. Цифровые данные детекторов доступны в базе данных [19] и описаны в работе [20].

МЕТОД АНАЛИЗА

Для сравнения потоков PAMELA и AMS-02 необходимо сформировать данные PAMELA и AMS-02 для жесткости 10 ГВ, для которой имеются ряд данных наземных измерений, обработанных

методом GSM. Экспериментально поток протонов определялся в некотором интервале жесткостей, и оценка средней жесткости частиц проводилась в соответствии с работой [21].

Поскольку результатом GSM-анализа является спектр вариаций v космических лучей при ~10 ГВ, то необходимо провести прямую калибровку и привязку данных такого многонаправленного наземного детектора к реальным спектрам частиц. Процедура калибровки следующая. Вариации относительно базового периода (поток J_B) в этот период, по определению, равны

$$\mathbf{v} = (J - J_B) / J_B \,, \tag{3}$$

откуда для калибровки мы получаем:

$$J = J_R (\nu + 1). \tag{4}$$

Калибровка проводилась относительно базового периода 2009 года по данным магнитного спектрометра РАМЕLA, для которого $J_B = 26.94$ протон/(м² · ср · ГВ) для жесткости 10 ГВ.

СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ РАМЕLA И AMS-02 С ДАННЫМИ GSM

За весь период работы проведено сравнение данных магнитных спектрометров PAMELA и AMS-02, пересчитанные к 10 ГВ, с калиброванными данными GSM в единицах потока (левая шкала) и их вариаций (правая шкала) (см. рис. 1). Вариации вычислены относительно базового периода 2009 г. по данным PAMELA. Следует отметить очень хорошее согласие данных AMS-02 и GSM за весь представленный период. Согласие данных PAMELA и GSM удовлетворительное. Исключение составляет период с 13 января 2010 по январь 2014 г., когда наблюдаются очень большие вариации для данных PAMELA и общий сдвиг относительно данных GSM и AMS-02. Чтобы согласовать данные PAMELA с данными AMS-02 и GSM за этот период, мы ввели эффективность детектора PAMELA є = 1.049 для ~10 ГВ, т.е. на 4.9% поток завышен, что уже учтено на рис. 2. Эта проблема обсуждалась и авторами проекта PAMELA [22], AMS-02 было обнаружено, что высокоэнергетическая часть результирующего спектра имеет систематическую временную зависимость, выходящая за рамки статистической неопределенности, и потоки отклонялись от нескольких до 8 процентов в зависимости от энергии.

Важно отметить, что вариации данных магнитометров PAMELA и AMS-02 вычислялись относительно базового периода 2009 г. по базовому значению PAMELA (горизонтальный отрезок на рис. 1). Поэтому согласие вариаций PAMELA, AMS-02 и GSM свидетельствует о правильной калибровке GSM и об отсутствии дрейфа данных



Рис. 2. Временные изменения потока протонов галактических космических лучей на 1 а. е. по данным наземной сети детекторов и сравнение с прямыми измерениями. Приведены также потоки AMS-01 и данные баллонного стратосферного зондирования согласно с каталогом [24], в частности, данные запусков MASS (1989, 1991), IMAX (1992), серии BESS (1997, 1998, 1999, 2000, 2002) и BESS Polar (2004, 2007-08).

магнитных спектрометров PAMELA и AMS-02. Но вариации на среднемесячном масштабе (особенно в максимуме) по данным AMS-02 в полтора раза превышаю вариации, полученные в результате GSM анализа. Причину предстоит еще выяснить.

На рис. 2 приведены временные изменения потока протонов на 1AU по данным наземной сети нейтронных мониторов. Проведено также сравнение с прямыми измерениями с помощью магнитных спектрометров PAMELA и AMS-02 и некоторыми данными баллонного стратосферного зондирования из каталога [23], в частности, данные запусков MASS (1989, 1991), IMAX (1992), серии BESS (1997, 1998, 1999, 2000, 2002) и BESS Polar (2004, 2007-08).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря своим уникальным возможностям магнитный спектрометр РАМЕLА позволил провести калибровку спектра вариаций космических лучей, найденного в результате GSM анализа. Прямые измерения потока частиц в экспериментах РАМЕLА и AMS-02, также как данные серии баллонных зондирований, позволили провести сравнение с долговременными изменениями потока космических лучей по данным сети наземных детекторов, которое показало хорошее согласие и отсутствие признаков аппаратурного дрейфа.

Исключение составляют потоки PAMELA с 2010 г., для которых необходимо было ввести эффективность $\varepsilon = 1.049$ для ~10 ГВ. Эта проблема обсуждалась также авторами проекта PAMELA [22].

Проведена оценка потока КЛ со среднемесячным разрешением за пределами магнитосферы за весь период мониторинга космических лучей, полученная методом GSM. Космическая радиация является существенным препятствием для пилотируемых полетов, и точные измерения космического излучения необходимы для планирования соответствующих мер защиты.

Работа выполнена с использованием оборудования УНУ "Сеть СКЛ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Крымский Г.Ф., Алтухов А.М., Кузьмин А.И. и др. // Геомагн. и аэроном. 1966. Т. 6. № 6. С. 991.
- 2. Nagashima K. // RISRJ. 1971. V. 25. No. 3. P. 189.
- 3. *Belov A.V., Dorman L.I. and Yanke V.G. //* Proc. 18-th ICRC. V. 10. (Bangalore, 1983). P. 144.
- 4. Alanko K., Usoskin I.G., Mursula K., Kovaltsov G.A. // Adv. Space Res. 2003. V. 32. No. 4. P. 615.
- Usoskin I.G., Alanko-Huotari K., Kovaltsov G.A., Mursula K. // JGR Space Phys. 2005. V. 110. Art. No. A12108.
- Usoskin I.G., Gil A., Kovaltsov G.A. et al. // JGR Space Phys. 2017. V. 122. Art. No. 3875.
- Usoskin I.G., Bazilevskaya G.A., Kovaltsov G.A. // JGR Space Phys. 2011. V. 116. Art. No. A02104.
- Koldobskiy S.A., Kovaltsov G.A., Usoskin I.G. // J. Geophys. Res. 2018. V. 123. Art. No. 4479.
- Koldobskiy S.A., Bindi V., Corti C. et al. // Proc. ICRC 2019. (Madison, 2019). Art. No. 1094.
- Koldobskiy S.A., Bindi V., Corti C. et al. // J. Geophys. Res. 2019. V. 124. Art. No. 2367.
- 11. Белов А.В., Гущина Р.Т., Янке В.Г. // Геомагн. и аэроном. 1998. Т. 2. № 4. С. 131; Belov A.V., Gushchina R.T., Yanke V.G. // Geomagn. Aeronom. 1998. V. 38. No. 4. P. 131.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. // Astropart. J. Lett. 2011. V. 742. P. 102.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. // Astropart. J. Lett. 2013. V. 765. No. 2. Art. No. 91.
- Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. // Phys. Rep. 2014. V. 544. No. 4. Art. No. 323.
- 15. Adriani O., Barbarino G.C., Bazilevskaya G.A. et al. // Riv. Nuovo Cimento 2017. V. 40. P. 473.
- Aguilar M., Aisa D., Alpat B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. Art. No. 171103.
- 17. Aguilar M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 051101.
- Ting S. // Nucl. Phys. B. Proc. Suppl. 2013. V. 243– 244. Art. No. 12.
- https://tools.ssdc.asi.it/CosmicRays/chargedCosmicRays.jsp.
- 20. https://pos.sissa.it/301/1073/pdf.
- 21. *Lafferty G.D., Wyatt T.R.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1995. V. 355. P. 541.
- 22. *Martucci M. et al.* // Astropart. J. Lett. 2018. V. 854. Art. No. L2.
- 23. https://stratocat.com.ar/globos/indexe.html.

Comparison of long-term variations of the cosmic ray flux from the network of ground-based detectors, PAMELA and AMS-02 data

A. V. Belov^a, R. T. Gushchina^a, N. S. Shlyk^a, V. G. Yanke^{a, *}

^aPushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: yanke@izmiran.ru

We present preliminary results of a comparison of long-term variations of the cosmic ray flux using data from the network of ground-based detectors with direct flux measurements on the PAMELA and AMS-02 magnetic spectrometers and a series of balloon stratospheric soundings.

УДК 52.724:52.726

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СПЕКТР ВАРИАЦИЙ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ НА ОРБИТЕ ЗЕМЛИ ПО ДАННЫМ AMS-02

© 2021 г. В. Г. Янке^{1,} *, А. В. Белов¹, Р. Т. Гущина¹, Е. А. Ерошенко¹, В. А. Оленева¹, Л. А. Трефилова¹, П. Г. Кобелев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия

> **E-mail: yanke@izmiran.ru* Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

По данным прямых измерений магнитного спектрометра AMS-02 экспериментально найден спектр вариаций космических лучей для диапазона жесткостей наиболее чувствительного к наземным нейтронным мониторам.

DOI: 10.31857/S0367676521090349

введение

Экспериментальные данные об изменениях потока космических лучей (КЛ) за период с середины 50-х годов по настоящее время с хорошей точностью могли быть получены только по непрерывным наземным измерениям на сети детекторов космических лучей. Необходимость анализа результатов такого длительного наземного мониторинга привела к созданию особых методов. Один из первых и самых успешных реализованных методов был создан в [1, 2], названный глобально спектрографическим методом (GSM).

Действительно, наблюдаемые относительные вариации скорости счета $v_i = \delta N^i / N^i$ детекторов космических лучей могут быть представлены как

$$\mathbf{v}^{i} = \int_{R_{c}^{i}}^{\infty} W\left(R_{C}^{i}, h_{0}^{i}, R\right) \delta J / J dR.$$
(1)

Здесь в качестве аппаратной функции интегрального уравнения выступает функция связи $W^i(R_C^i, h_0^i, R)$ [3, 4] первичных и вторичных вариаций космических лучей, $\delta J/J(R)$ — искомый спектр вариаций.

Важной является ситуация, когда аналитическая форма искомого решения известна, или решение с высокой степенью достоверности может быть аппроксимировано моделью, либо решение построено на основе априорных сведений. В этом случае размерность задачи может быть существенно уменьшена и, как правило, соответствующая система уравнений для нахождения небольшого числа неизвестных параметров оказывается хорошо обусловленной. Важным преимуществом этого подхода является то, что практически никогда нельзя получить абсурдного решения, если аналитическая модель выбрана в соответствие с исследуемым процессом.

Задача настоящей работы — по экспериментальным данным AMS-02 о спектре протонов в диапазоне жесткостей от нескольких ГВ до нескольких десятков ГВ установить аналитическую форму спектра вариаций с минимальным числом параметров для использования при анализе данных мониторинга мировой сети детекторов космических лучей. Это позволит отказаться от эмпирически задаваемых спектров вариаций.

ДАННЫЕ МАГНИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА AMS-02

Уникальную возможность измерения спектральных характеристик при умеренных и высоких жесткостях дают высокоточные данные орбитального детектора космических лучей AMS-02 [5, 6]. Геометрический фактор магнитного спектрометра AMS-02 около 0.5 м² · ср, что обеспечивает статистическую точность 1.5% для усреднения по каррингтоновскому обороту.

Цифровые данные детектора AMS-02, усредненные по каррингтоновским оборотам, описаны в [8] и доступны в базе данных [7] для широкого диапазона жесткостей. В настоящей работе мы ограничились жесткостями частиц в диапазоне



Рис. 1. Пример результата анализа для двух моментов времени для периода отрицательной (2011-05-15, слева) и положительной полярности (2015-09-24, справа) межпланетного магнитного поля. На средних панелях показаны спектры частиц: θ – спектр частиц в базовый период, 1 – спектр частиц в текущий момент. На нижних панелях показаны спектры вариаций (3), найденные на основе представленных выше спектров частиц. Для спектров вариаций проводилась аппроксимация вида (4). Детальное описание в тексте.

1-20 ГВ. Весь временной период разделен на 79 временных интервалов с мая 2011.

НАЗЕМНЫЙ МОНИТОРИНГ И МЕТОД GSM

В [9] был разработан вариант глобально спектрографического метода, специально приспособленного для изучения долговременных вариаций в приближении изотропных вариаций. Анализ проводится по среднемесячным данным нейтронных мониторов (около 45 детекторов), мюонных телескопов и данных стратосферного зондирования. В простейшем случае изотропных вариаций задача сводится к решению системы уравнений (1). В модели было принято, что спектр вариаций, задается в трехпараметрическом виде:

$$\frac{\delta J}{J_B(R)} = \frac{a_1}{\left(R_L + R\right)^{\gamma}},\tag{2}$$

где $J_B(R)$ относится к периоду, который принят за базовый период. Вид спектра вариаций в форме (2) выбран эмпирически, но рассматривались и другие варианты спектра вариаций. Прямой экспериментальной проверки вида спектра вариаций в диапазоне жесткостей от одного до нескольких десятков ГВ никогда не проводилось, поскольку максимальные жесткости частиц в прямых измерениях потоков в лучшем случае достигало 2 ГВ. Проведение прямых измерений в широком диапазоне жесткостей с помощью уникального магнитного спектрометра AMS-02 позволил решить эту задачу.

МЕТОД ОЦЕНКИ СПЕКТРА ВАРИАЦИЙ

Методику оценки спектров вариаций иллюстрирует рис. 1 для периода отрицательной полярности (слева) и положительной полярности (справа), а рассматриваемый момент времени отмечен вертикальной риской на верхней панели рисунка. Здесь же вертикальными отрезками отмечен вклад [10] солнечных космических лучей SPE и GLE, который незначителен.

На средней панели приведен спектр частиц (протонов) J для рассматриваемого момента времени и спектр частиц J_B в базовый период (январь-апрель 2017 г., горизонтальный отрезок на верхней панели). Изменения спектра частиц относительно спектра частиц в базовый период и

определяют спектр вариаций, который определяется как

$$\mathbf{v} = (J - J_B) / J_B. \tag{3}$$

Результат приведен на нижней панели рис. 1.

Наиболее удачным для аппроксимации экспериментального спектра вариаций частиц в широком диапазоне жесткостей оказался степенной спектр, модулированный экспонентой в области верхних жесткостей, т.е.

$$v = a_1 R^{-\gamma} \exp\left(-R/R_H\right),\tag{4}$$

который легко линеаризуется. Результаты аппроксимации приведены на нижней панели рис. 1, где приведены также степенные спектры для $\gamma = 0.5$ и 1.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры аппроксимации рассматриваемой модели получены для каждого оборота с мая 2011. Важным результатом работы является трансформация вида спектра в разные периоды полярности межпланетного магнитного поля. В период отрицательной полярности магнитного поля Солнца до переполюсовки параметр R_H близок к 10 ГВ. Это означает, что наблюдается степенной спектр вариаций галактических космических лучей с сильным экспоненциальным затуханием. При смене полярности и начала нового 24-го солнечного цикла параметр R_H близок к 100 ГВ и спектр вариаций переходит в чисто степенной.

В периоды положительной магнитной полярности частицы попадают в гелиосферу из полярных областей, дрейфуют к экватору и уходят из гелиосферы вдоль нейтрального токового слоя. Детектор находится вблизи Солнца. При дрейфе от полюса к экватору частицы теряют энергию, соответствующую разности потенциалов гелиосферы Φ . Так как потенциал Φ слабо зависит от возмущенности магнитного поля — в минимуме СА максимум амплитуды изотропной вариации плоский. Интенсивность вариаций пропорциональна $\Delta \Phi/R$ [11], т.е. показатель $\gamma \approx 1$, что и наблюдается. При отрицательной полярности в приближении слабой модуляции (т.е. высоких энергий) частицы дрейфуют из внешней гелиосферы вдоль нейтрального токового слоя и через полярные области покидают гелиосферу. Таким образом, модуляция частиц определяется только потерями энергии при распространении в экваториальной области, определяемыми длиной свободного пробега частиц. Таким образом, наблюдаемый на Земле спектр частиц хорошо коррелирует с уровнем возмущенности магнитного поля, поэтому в минимуме СА максимум острый. Для высоких энергий $\lambda \sim p^2$ [11] и показатель $\gamma \approx 2$. Что также экспериментально наблюдается при жесткости ~10 ГВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для периода с мая 2011 г. по апрель 2017 г., благодаря своим уникальным возможностям, спутниковый эксперимент AMS-02 впервые позволил получить экспериментальный спектр вариаций космических лучей в диапазоне жесткостей ~1— 20 ГВ, к которым чувствительна наземная сеть нейтронных мониторов. Это, в свою очередь, позволило снять неопределенность в выборе спектра вариаций космических лучей при проведении GSM анализа, поскольку до настоящего момента спектр вариаций космических лучей определялся только эмпирически.

Установлена трансформация вида спектра: в период отрицательной полярности магнитного поля Солнца до переполюсовки наблюдается степенной спектр вариаций галактических космических лучей с сильным экспоненциальным затуханием. При смене полярности и начала нового 24-го цикла спектр вариаций переходит в чисто степенной спектр.

Найденный вид спектра вариаций позволит увеличить точность восстанавливаемых параметров спектра вариаций космических лучей за пределами магнитосферы по данным сети наземных детекторов.

Работа выполнена с использованием оборудования УНУ "Сеть СКЛ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Крымский Г.Ф., Алтухов А.М., Кузьмин А.И. и др. // Геомагн. и аэроном. 1966. Т. 6. № 6. С. 991.
- 2. Nagashima K. // RISRJ. 1971. V. 25. No. 3. P. 189.
- 3. Алексаньян Т.М., Белов А.В., Янке В.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 9. С. 1689.
- 4. Fujimoto K., Murakami k., Kondo I., Nagashima K. // Proc. 14-th ICRS (Tokyo, Japan, 1976). P. 50.
- Aguilar M., Aisa D., Alpat B. et al. (AMS Collaboration) // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. Art. No. 171103.
- Aguilar M., Aisa D., Alpat B. et al. (AMS Collaboration) // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 051101.
- 7. https://tools.ssdc.asi.it/CosmicRays/chargedCosmic Rays.jsp.
- DiFelice V., Pizzolotto C., D'Urso D. et al. // Proc. 35th ICRC. (Busan, 2017). Art. No. 1073.
- 9. Белов А.В., Гущина Р.Т., Янке В.Г. // Геомагн. и аэроном. 1998. Т. 38. № 4. С. 131; Belov A.V., Gushchina R.T., Yanke V.G. // Geomagn. Aeronomy. 1998. V. 38. No. 4. Р. 506.
- Ишков В.Н. // Геомагн. и аэроном. 2018. Т. 58. № 6. С. 785; Ishkov V.N. // Geomagn. Aeronomy. 2018. V. 58. No. 6. P. 753.
- Долгинов А.З., Топтыгин И.Н. Распространение космических лучей в пространственно-неоднородной межпланетной рассеивающей среде. М.: Наука, 1979. 830 с.

ЯНКЕ и др.

Experimental spectrum of cosmic ray variations in the Earth's orbit according to AMS-02 data

V. G. Yanke^{*a*, *}, A. V. Belov^{*a*}, R. T. Gushchina^{*a*}, E. A. Eroshenko^{*a*}, V. A. Oleneva^{*a*}, L. A. Trefilova^{*a*}, P. G. Kobelev^{*a*}

^a Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: yanke@izmiran.ru

Based on the data of direct measurements of the AMS-02 magnetic spectrometer, the spectrum of cosmic ray variations was experimentally found for the range of rigidity, in which ground-based neutron monitors are most sensitive.

УДК 53.09

О ДОЛГОВРЕМЕННОЙ МОДУЛЯЦИИ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В 23–24 ЦИКЛАХ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. В. Г. Янке¹, А. В. Белов¹, Р. Т. Гущина^{1, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия

> **E-mail: rgus@izmiran.ru* Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Значительный тренд магнитного поля Солнца, начало которого отмечается с конца 22-го цикла солнечной активности, продолжает наблюдаться до настоящего времени. Основные характеристики солнечного магнитного поля и связанного с ним гелиосферного поля имеют определяющее значение для модуляции космических лучей. В долгопериодных вариациях космических лучей в 23–24 циклах отображается ослабление солнечного магнитного поля. Сравнение этих вариаций с вариациями в предыдущих циклах (21–22), позволяет выявить особенности модуляции в последних двух циклах: в настоящее время она самая слабая за все время работы нейтронных мониторов.

DOI: 10.31857/S0367676521090350

введение

Солнце – магнитоактивная звезда. Роль магнитного поля в динамике происходящих на Солнце процессов определяющая, его вариации – ключ ко всем активным явлениям, происходящим на Солнце, в солнечной атмосфере и гелиосфере. В результате процесса перестройки общего магнитного поля Солнца происходит начавшийся в конце 22 одиннадцатилетнего цикла солнечной активности тренд в сторону понижения магнитных полей всех структур на Солнце, продолжающийся до настоящего времени (начало 25 цикла). Темп развития и уровень вспышечной активности в последний цикл существенно ниже, чем наблюдалось в предыдущих солнечных циклах, а больших и экстремальных вспышечных событий не было совсем. Наблюдаемое ослабление глобального магнитного поля Солнца и соответствующий тренд гелиосферных характеристик в 23-24 циклах солнечной активности вызывает вопрос об отклике этого явления в долговременной модуляции космических лучей. Наиболее наглядно можно выявить особенности слабой модуляции в 23-24 циклах (1996-2019 гг.) при сопоставлении вариаций космических лучей в этот период с вариациями в предшествующие 21-22 циклы (1976-1996 гг.), что является целью работы. Предлагаемое исследование долговременных вариаций базируется на модели модуляции, объединяющей несколько солнечных индексов.

ДАННЫЕ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

Для сравнения вариаций космических лучей в 21-22 и 23-24 циклах солнечной активности совместно для двух этих периодов на рис. 1а-1е представлены исходные данные временных изменений интенсивности космических лучей и характеристик солнечной и гелиосферной активности. При моделировании модуляции использованы наблюдения вариаций на мировой сети наземных детекторов (~40 нейтронных мониторов), телескопе (станция Нагойя) и результаты зондирования стратосферы [1] (рис. 1е). Спектр долговременных вариаций рассчитан по методике [2], дальнейший анализ выполнен для частиц с жесткостью 10 ГВ (а10 амплитуда вариаций в % относительно минимума в 23 цикле (2009 г.). В модели в качестве основных характеристик, отражающих изменения структур солнечного ветра, создающих свой вклад в модуляцию, предлагаются (рис. 1a-1d): полярное магнитное поле Солнца *H*_{pol} (согласно [3]), площадь низкоширотных корональных дыр Al [4], среднее магнитное поле на поверхности источника солнечного ветра B_{ss} [5] и наклон гелиосферного токового слоя *hcst* [3] (обоснование выбора характеристик в [6, 7 и ссылки к ним]). Спорадическая солнечная активность в модели описывается СМЕ-индексом [8]. Хорошо виден тренд на понижение в 23-24 цик-



Рис. 1. Временной ход индексов солнечной активности (сплошные кривые – 21–22 циклы; пунктирные – 23–24 циклы: полярное поле Солнца (*H*_{pol}, Гс) (*a*); среднее магнитное поле Солнца (*B*_{ss}, мкТл) (*b*); наклон гелиосферного токового слоя (*hcst*, градусы) (*b*); межпланетное магнитное поле (*B*_{imf}, нТл) (*c*); *CME*-индекс (*d*); вариации плотности КЛ с жесткостью 10 ГВ (*a*10, % к 2009 г.) (*e*). Нижняя ось абсцисс – годы 21–22 циклов солнечной активности, верхняя – 23–24 циклов.

лах СА показателей глобальных процессов на Солнце и гелиосферы (рис. 1a-1d). Это явление на примере развития разных сторон солнечной деятельности отражено во многих работах гелиои космофизиков (например, [9] и ссылки к ней). В частности, показано: магнитные поля в солнечном ветре над полюсами за последние 30 лет уменьшились примерно втрое. Квадрат радиальной компоненты магнитного поля, усредненной по поверхности источника (B_{ss}) убывает с конца 22-го цикла до небывало низких значений. Ранее нами было показано [6]: замена в эмпирической модели модуляции гелиосферного поля B_{imf} (необходимого для описания модуляции космических лучей) на величину среднего магнитного поля B_{ss} не только возможна, но даже улучшает качество модели. Угол наклона токового слоя *hcst* лучше всего коррелирует с вариациями космических лучей, от него существенно зависит глубина модуляции, токовый слой — самая большая магнитная неоднородность в гелиосфере, с которой взаимодействуют космические лучи, место наиболее эффективного их дрейфа. В последних минимумах активности значения *hcst* возрастают (от ~9.3° в минимуме 22/23 до ~16.6° в период, близкий к минимуму 24/25, на рост этой структурной характеристики в минимумах отмечено в работе [10] с предположением о роли дрейфового эффекта в его создании. В *СМЕ*-индексе отражено количество и скорость *СМЕ*, эта характеристика учитывает влияние спорадической солнечной активности на модуляцию, убывает, особенно в 24 цикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДОЛГОПЕРИОДНЫХ ВАРИАЦИЙ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

Для вышеперечисленных солнечно-гелиосферных характеристик (*B_{ss}*, *H_{pol}*, *hcst*, *Al*, *CME*-индекс) и амплитуды a10 вариаций космических лучей с жесткостью 10 ГВ выполнен многопараметрический регрессионный анализ с учетом запаздывания для каждого параметра и выявлена роль каждого из индексов в модуляции. Согласно [11] вклад H_{pol} в вариацию плотности космических лучей $\delta H_{pol} = -0.025 H_{pol}$ введен в амплитуду вариаций а10 с помощью поправки δH_{pol} , чтобы учесть модулирующее воздействие индекса H_{nol}. После введения указанной поправки для скорректированной амплитуды *a*10_{*Hpol} выполнено* моделиро-</sub> вание вариаций. В результате получены отдельно для 21-22 и 23-24 шиклов: коэффициент корреляции (r), среднеквадратичное отклонение модели (σ), регрессионные характеристики (k) и времена запаздывания (t_{3an}) вариаций космических лучей относительно индексов солнечной активности (табл. 1). Получены картины распределения вкладов в создаваемую модуляцию космических лучей от воздействия указанных параметров для 21-22 (рис. 2а) и 23-24 (рис. 2б) циклов. Определяющая роль в создании модуляции в 21-22 циклах принадлежит наклону токового слоя *hcst*, а в 23–24 циклах – B_{ss} . Коэффициент регрессии для наклона токового слоя hcst в модели 23-24 циклов -0.10%/°. Это в ~2 раза меньше, чем в 21-22 циклах (-0.19% на градус). Коэффициент регрессии для Bss в 23-24 циклах -1.88%/мкТл, а в 21-22 циклах -0.76%/мкТл. Модуляция космических лучей в последних циклах значительно слабее, чем модуляция в 21-22 циклах. Причиной являются аномалии, возникшие на Солнце и в гелиосфере в последние два цикла вследствии ослабления солнечного магнитного поля и состояния гелиосферы. Анализ 23 цикла со слабой модуляцией космических лучей и 24 цикла с самой низкой 11-летней вариацией за время наблюдения на нейтронных мониторах, может объясняться разным (по сравнению с другими циклами) воздействием на космические лучи конкретных физических процессов (дрейфа, диффузии, конвекции и адиабатического изменения энергии), создающих модуляцию. Взаимодействие главных механизмов модуляции и роль модуляционных характеристик в создании общей модуляции меняется с солнечными циклами [10, 12, 13]. В представленной модели модуляции вклад в общую мо-



Рис. 2. Амплитуда *a*10 (%, к 2009 г.) наблюдаемых вариаций плотности космических лучей с жесткостью 10 ГВ и результат моделирования вариаций (тонкая кривая с точками и сплошная черная в нижней части рисунка); в верхней части рисунка — вклады (%) в полную модуляцию от изменений: наклона токового слоя *hcst* (кривая со светлыми ромбиками), среднего магнитного поля Солнца B_{ss} (сплошная жирная), CME-индекса (тонкая кривая с крестиками) и площади корональных дыр Al (тонкая сплошная); 21-22 (*a*) и 23-24 (*б*) циклы солнечной активности.

дуляцию от эффекта дрейфа космических лучей в 24 цикле ниже (обращает внимание период роста и максимума солнечной активности 2010-2014 гг.). В модели модуляции для 23-24 циклов упомянутое выше преобладание вклада от воздействия на космические лучи крупномасштабного магнитного поля на Солнце, выраженное в величине индекса B_{ss} , может говорить о возрастании роли (с учетом связи B_{imf} и B_{ss}) диффузии космических лучей при распространении в гелиосфере с ослабленным межпланетным магнитным полем [13]. Прогностические ожидания: плотность космических лучей в 24 цикле (до 12.2019) не достигла своего максимального значения. Солнце находится в положительной фазе 22-летнего магнитного цикла (A > 0) и предстоящий максимум вариаций космических лучей ожидается продолжительным (подобно периодам 1974-1976 гг. и 1994-1997 гг.). Фаза минимума 24/25 в вариациях предположительно может быть достигнута в конце 2020 г. (ес-

Циклы	r	σ	k _{hcst}	k _{Bss}	k _{CME}	k _{Al}
21–22 (1976.08–1996.10)	0.97	1.59	-0.19	-0.76	-0.05	-0.009
t _{зап}			14	5	1	8
23–24 (1996.11–2019.12)	0.96	1.66	-0.10	-1.88	-0.04	-0.01
t _{зап}			20	4	1	8

Таблица 1. Результаты многопараметрического регрессионного анализа для 21–22 и 23–24 циклов солнечной активности

ли опираться на значения сглаженных чисел пятен и учитывая время запаздывания космических лучей).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 23–24 циклах выявлено уменьшение влияния угла наклона токового слоя *hcst* на модуляцию космических лучей. Изменение его величины происходит в тех же пределах, что и в других циклах, но эффективность воздействия на модуляцию сильно снижена. В 23–24-ом циклах солнечной активности в общей модуляции космических лучей преобладает воздействие на космические лучи крупномасштабного магнитного поля Солнца, выраженное в индексе B_{ss} , несмотря на снижение самой величины B_{ss} .

Работа базируется на экспериментальных данных УНУ № 85 "Российская национальная сеть станций космических лучей" (Сеть СКЛ). Мы признательны сотрудникам сети станций космических http://cr0.izmiran.ru/ThankYou.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стожков Ю.И., Свиржевский Н.С., Базилевская Г.А. и др. Потоки космических лучей в максимуме кривой поглощения в атмосфере и на границе атмосферы (1957–2007). Препринт. Москва: Физ. ин-т им. П.Н. Лебедева РАН, 2007. 55 с.
- 2. Belov A.V., Gushchina R.T., Sirotina I.V. // Proc. 23rd ICRC. V. 3. (Calgary, 1993). P. 605.

- 3. http://wso.stanford.edu.
- 4. Гущина Р.Т., Белов А.В., Тлатов А.Г., Янке В.Г. // Геомагн. и аэроном. 2016. Т. 56. № 3. С. 275; Gushchina R.T., Belov A.V., Tlatov A.G., Yanke V.G. // Geomagn. Aeronomy. 2016. V. 56. No. 3. P. 257.
- 5. Obridko V., Shelting B. // Solar phys. 1999. V. 184. P. 187.
- 6. Гущина Р.Т., Белов А.В., Обридко В.Н. и др. // Геомагн. и аэрон. 2002. Т. 42. № 6. С. 727; Gushchina R.T., Belov A.V., Obridko V.N. et al. // Geomagn. Aeronomy. 2002. V. 42. No. 6. Р. 693.
- 7. Белов А.В., Гущина Р.Т., Обридко В.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 3. С. 360; Belov A.V., Gushchina R.T., Obridko V.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2001. V. 65. No. 3. P. 395.
- Белов А.В, Гущина Р.Т. // Геомагн. и аэроном. 2018.
 Т. 58. № 1. С. 3; Belov A.V., Gushchina R.T. // Geomagn. Aeronomy. 2018. V. 58. No. 1. Р. 3.
- 9. https://www.izmiran.ru/library/pushkov2019/pushkov2019abs.pdf.
- Гущина Р.Т., Белов А.В., Обридко В.Н., Шельтинг Б.Д. // Геомагн. и аэроном. 2012. Т. 52. № 4. С. 1; Gushchina R.T., Belov A.V. Obridko V.N., Shelting B.D. // Geomagn. Aeronomy. 2012. V. 52. No. 4. P. 438.
- 11. Белов А.В., Гущина Р.Т., Янке В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 2. С. 165; Belov A.V., Gushchina R.T., Yanke V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 2. P. 146.
- 12. Potgieter M. // ArXiv: 1306.4421v1. 2013.
- Калинин М.С., Базилевская Г.А., Крайнев М.Б. и др. // Геомагн. и аэроном. 2017. Т. 57. № 5. С. 592; Kalinin M.S., Bazilevskaya G.A., Krainev M.B. et al. // Geomagn. Aeronomy. 2017. V. 57. No. 5. P. 549.

About long-term modulation of cosmic rays in the 23-24 solar activity cycles

V. G. Yanke^{*a*}, A. V. Belov^{*a*}, R. T. Gushchina^{*a*}, *

^aPushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation, Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia *e-mail: rgus@izmiran.ru

A significant trend in the solar magnetic field, the beginning of which is noted from the end of the 22nd cycle of solar activity, is observed until now. The main characteristics of solar magnetic field and associated heliospheric field have a decisive importance for modulation of cosmic rays. In long-term variations of cosmic rays in 23-24 solar activity cycles the decreasing of solar magnetic field is displayed, and comparison of these variations with variations in previous cycles (21-22), allows us to reveal the features of modulation in the last two cycles, which is the weakest for the entire time of neutron monitors operating.

УДК 524.1.1-352

МОДУЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧАХ В ПЕРИОД АНОМАЛЬНО НИЗКОЙ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. Ю. И. Стожков^{1, 2, *}, В. С. Махмутов^{1, 2}, Г. А. Базилевская¹, Н. С. Свиржевский¹, А. К. Свиржевская¹, М. В. Филиппов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральное государственное окожетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),

Долгопрудный, Россия *E-mail: stozhkovyi@lebedev.ru Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Обсуждается долговременная вариация галактических космических лучей в положительных и отрицательных фазах 22-летнего солнечного магнитного цикла, в том числе в период аномально низкой солнечной активности 2008—2020 гг. В отрицательные фазы имеет место пересоединение магнитных силовых линий солнечного и галактического магнитных полей. В положительные фазы существует магнитный барьер между этими полями, который необходимо учитывать при описании модуляции галактических космических лучей.

DOI: 10.31857/S0367676521090301

введение

При описании долговременной модуляции космических лучей (далее КЛ) в гелиосфере принимаются во внимание процессы их диффузии, конвекции, дрейфа частиц и адиабатических потерь энергии. Направление дрейфов частиц зависит от знака их заряда. Анализ временных зависимостей потока космических лучей (протонов и ядер) и галактических электронов показывает, что, несмотря на различие их электрических зарядов, временные зависимости этих частиц подобны. Для объяснения этого подобия выдвинута гипотеза, что в отрицательные фазы 22-летнего солнечного магнитного цикла имеет место пересоединение магнитных силовых линий гелиосферы и магнитного поля Галактики. В положительные фазы между этими полями такое пересоединение отсутствует и создается магнитный барьер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные данные, обсуждаемые ниже, были получены методом регулярного зондирования КЛ в атмосфере сотрудниками ФИАН. Большая помощь в проведении этих работ была оказана и оказывается в настоящее время Арктическим и Антарктическим НИИ Росгидромета (г. Санкт-Петербург) и Полярным геофизическим институтом РАН (г. Апатиты Мурманской области). Потоки КЛ зависят от уровня солнечной активности в 11-летнем солнечном шикле, а также зависят от фазы 22-х летнего солнечного магнитного цикла. Фаза 22-летнего солнечного магнитного поля определяется величиной А, которая обозначает направление полярного магнитного поля Солнца: при A > 0 — магнитные силовые линии выходят из северной полярной шапки Солнца и входят в южную; при A < 0 – картина меняется на противоположную. Рис. 1а показывает временные зависимости среднемесячных значений потоков КЛ в максимуме кривой их поглощения N_{max} в атмосфере полярных и средних широт с середины 1957 г. по настоящее время. Из рис. 1а видно, что во временном ходе потока КЛ имеется несколько особенностей. В отрицательные фазы солнечного магнитного цикла (A < 0) временной ход потока КЛ имеет пикообразную форму, а в положительные фазы (A > 0) — плоскую вершину. Другая особенность состоит в том, что в 2009 г. и в настоящее время (2019-2020 гг.) значения N_{max} превосходят величины потоков КЛ, полученных в предыдущих минимумах солнечной активности. Эти особенности подтверждаются данными нейтронных мониторов, например, данными нейтронных мониторов ИЗМИРАН (жесткость геомагнитного обрезания $R_c = 2.4 \ \Gamma B$) и ПГИ ($R_c = 0.6 \ \Gamma B$) [1, 2].

Из рис. 1*а* видно, что увеличение темпа счета в атмосфере в 2009 г. и в 2020 г. составило ~10% по сравнению с максимальной скоростью счета в 1965 г. В то время как нейтронные мониторы уве-



Рис. 1. Среднемесячные значения потоков КЛ в атмосфере в максимуме Регенера-Пфотцера, N_{max}, зарегистрированные в северных полярных широтах (тонкая кривая, геомагнитная жесткость обрезания $R_c =$ = 0.6 ГВ), в Антарктиде на станции Мирный (открытые кружки, $R_c = 0.04 \, \Gamma B$) и на северных средних широтах (нижняя пунктирная кривая, $\dot{R}_c = 2.4 \, \Gamma B$). A > 0 - Cположительная фаза 22-летнего солнечного магнитного цикла; A < 0 – отрицательная фаза. Вертикальные пунктирные линии – примерные периоды переполюсования солнечного магнитного поля. Горизонтальные штриховые линии – максимальное значение N_{max}, которое наблюдалось в мае 1965 г. (а) Временной ход потока КЛ в 1968-1990 гг. по данным измерений в атмосфере N_{max} , полученный на широте с $R_c =$ = 2.4 ГВ (точки, правая вертикальная ось), и потока галактических электронов за тот же период J_{ρ} (левая вертикальная ось: треугольники – измерения на баллонах, квадраты – измерения на спутнике) [9] (б).

личили скорость счета на $\sim 1-2\%$. Большие потоки КЛ, наблюдаемые в минимумах солнечной активности 2009 и 2020 гг. по сравнению с предыдущими минимумами, вызваны аномально низкой солнечной активностью в 23 и 24 солнечных циклах.

Общепризнанным физическим механизмом, который объясняет разные формы кривых в положительные (A > 0) и отрицательные (A < 0) фазы 22-летнего солнечного магнитного цикла (рис. 1*a*), является дрейфовый механизм. Суть его заключается в том, что во время положительной фазы солнечного магнитного цикла, положительно заряженные частицы, распространяясь в квазирегулярном магнитном поле гелиосферы, дрейфуют из области высоких гелиоширот к нейтральному слою. В периоды отрицательной фазы их дрейф идет от плоскости нейтрального токового слоя к высоким гелиоширотам. Для отрицательно заряженных частиц направление дрейфа меняется на противоположное, соответственно, должны поменяться местами пикообразная и плоская формы: при A < 0 будем иметь плоскую вершину, а при A > 0 будем иметь острую вершину.

СРАВНЕНИЕ ВРЕМЕННОГО ХОДА ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ КЛ

Потоки электронов в космических лучах составляют 1% или менее от общего числа частии. падающих на установку. Поэтому их выделение из общего потока частиц представляет определенные трудности и требует использования строгих критериев отбора. В настоящее время имеется несколько долговременных рядов данных по электронам в КЛ: данные магнитных спектрометров ПАМЕЛА и AMS-02, данные калориметров CALET и DAMPE [3-8]. Более ранние данные об электронах в КЛ, полученные на баллонах и на спутнике, приведены в [9]. На рис. 1б в увеличенном масштабе показан временной ход потока электронов из [9] и данные по КЛ (положительно заряженные частицы), полученные по измерениям в атмосфере. Эти данные по электронам и КЛ (положительно заряженные частицы) относятся к периоду с 1968 по 1990 г. Из этого рисунка видно, что временные изменения потоков этих частиц происходят в фазе друг с другом. Это противоречит дрейфовому механизму, согласно которому формы кривых для отрицательно и положительно заряженных частиц должны быть различными: когда наблюдается плато для положительно заряженных частиц, должна наблюдаться пикообразная форма для отрицательно заряженных частиц и, наоборот, когда наблюдается плато для отрицательно заряженных частиц, должна наблюдаться пикообразная форма для положительно заряженных частиц.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1*б*, показывают практически одинаковый временной ход для частиц разного знака. Это не означает, что в гелиосфере отсутствуют дрейфы. Скорее всего, в гелиосфере существует дополнительный механизм модуляции КЛ наряду с диффузией, конфекцией и дрейфами.

ВОЗМОЖНОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ОБСУЖДАЕМОГО ЭФФЕКТА

Из данных рис. 16 следует, что временные зависимости потока КЛ не зависят от знака заряда частиц, т.е. одинаковы для положительно и отрицательно заряженных частиц, хотя направление их скоростей дрейфа зависит от знака заряда. Для объ-


Рис. 2. Схематический вид гелиосферы в галактическом магнитном поле в отрицательные и положительные фазы 22-летнего солнечного магнитного цикла: отрицательная фаза, A < 0 – "открытая" гелиосфера (*a*); положительная фаза, A > 0 – "открытая" гелиосфера (*b*). В центре находится Солнце, пунктирной стрелкой показана ось его вращения, сплошная стрелка – ось солнечного магнитного диполя. Серое кольцо – магнитный барьер.

яснения наблюдаемого эффекта мы предполагаем, что магнитное поле гелиосферы взаимодействует с галактическим магнитным полем [10, 11]. При отрицательной полярности общего магнитного поля Солнца (A < 0) происходит пересоединение магнитных силовых линий солнечного и галактического магнитных полей и мы имеем "открытую" гелиосферу. После инверсии (переполюсования) магнитного поля на Солнце (A > 0), гелиосфера становится "закрытой". Эти два возможных состояния гелиосферы схематически показаны на рис. 2а, 2б. Когда гелиосфера "закрыта", то на расстоянии более 100 а. е. образуется магнитный барьер толщиной в несколько десятков а. е. Этот барьер создает дополнительную модуляцию КЛ и ответственен за платообразные участки в зависимости потока КЛ от времени в положительные фазы 22-летнего солнечного магнитного цикла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный результат предполагает, что механизм модуляции КЛ в гелиосфере должен принимать во внимание диффузию частиц через магнитный барьер на границе области модуляции в период существования закрытой гелиосферы (A > 0) или $\vec{M} \uparrow \uparrow \vec{\Omega}$, где \vec{M} есть магнитный момент Солнца, $\vec{\Omega}$ – ось вращения Солнца).

Выше упоминалось, что выделение электронов из общего потока частиц, падающих на прибор, представляет определенные трудности. В настоящее время имеются данные о потоках галактических электронов, полученные на спутниках за достаточно длительные промежутки времени [3–7]. Предварительные результаты анализа этих данных подтверждают гипотезу о "закрытой" и "открытой" гелиосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://cr0.izmiran.ru/mosc.
- 2. http://pgia.ru/data/nm.
- 3. *Mikhailov V.V., Adriani O., Barbarino G. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1390. Art. No. 012061.
- Potgieter M.S., Vos E.E., Munini R. et al. // Astrophys. J. 2015. V. 810. P. 141.
- Aguilar M., Cavasonza L., Ambrosi G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 051102.
- Adriani O., Akaike Y., Asano K. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. Art. No. 181101.
- 7. Bernardini P. on behalf of the DAMPE Collaboration // EPJ Web Conf. 2019. V. 209. Art. No. 01048.
- 8. http://tools.ssdc.asi.it/CosmicRays.
- Tuska E.B. Charge-sign dependent solar modulation of 1-10 GV cosmic rays. PhD dissertation. University of Delaware, 1990.
- Nagashima K. // Proc. 15th ICRC. V. 10. (Plovdiv, 1977). P. 380.
- 11. *Крымский Г.Ф.* // Геомагн. и аэроном. 1981. Т. 21. С. 923.

Cosmic ray modulation effects in the period of the low solar activity

Y. I. Stozhkov^{*a*, *b*, *, V. S. Makhmutov^{*a*, *b*}, G. A. Bazilevskaya^{*a*}, N. S. Svirzhevsky^{*a*}, A. K. Svirzhevskaya^{*a*}, M. V. Philippov^{*a*}}

^aLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia ^bMoscow Physical-Technical Institute, Dolgoprudny, 141700 Russia

*e-mail: stozhkovyi@lebedev.ru

The long-term cosmic ray modulation in positive and negative phases of the 22-year solar magnetic cycle is discussed including the anomaly low solar activity in 2008–2020. In the negative phases the reconnection of solar magnetic field lines with galactic ones takes place. In the positive phases a magnetic barrier exists between solar and galactic magnetic fields and it is necessary to take into account this phenomenon when cosmic ray modulation is considered.

УДК 52.724:52.726

ГЕЛИОСФЕРНАЯ МОДУЛЯЦИЯ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В ЭПОХУ НЕЙТРОННОГО МОНИТОРИНГА

© 2021 г. П. Г. Кобелев^{1,} *, Л. А. Трефилова¹, В. Н. Зиракашвили¹, А. В. Белов¹, Р. Т. Гущина¹, В. Г. Янке¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н.В. Пушкова Российской академии наук, Москва, Россия

> **E-mail: kosmos061986@yandex.ru* Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Выполнена реконструкция гелиосферного потенциала модуляции галактических космических лучей для эры нейтронного мониторинга. В основе лежит использование современной модели межзвездного спектра галактических космических лучей и спектра вариаций плотности космических лучей. Спектр вариаций космических лучей получен в результате обработки глобально-спектрографическим методом данных непрерывного мониторинга детекторами мировой сети и откалиброван по данным прямых измерений спектра частиц на магнитном спектрометре PAMELA в базовый 2009 г.

DOI: 10.31857/S0367676521090167

ВВЕДЕНИЕ

Для многих целей полезно описать энергетический спектр галактических космических лучей (КЛ) вблизи Земли с помощью аппроксимации в приближении силового поля [1, 2] с единственным параметром – потенциалом модуляции. Приближение силового поля оправдано только для слабой модуляции и зависимости коэффициента диффузии от энергии $D(E) \propto vp$. Тем не менее, оно дает удобное эмпирическое описание фактической формы энергетического спектра галактических КЛ вблизи Земли, которая, хотя и не претендует на объяснение процесса модуляции, но предлагает простую параметризацию спектра галактических КЛ для многих практических целей (оценка радиационной опасности, моделирование климата, радиация окружающей среды и т.д.). Оценки потенциала модуляции космических лучей проведены в [3-5], где были получены среднемесячные значения потенциала с 1950-х годов. Для оценки потока частиц за пределами атмосферы и магнитосферы была предложена оригинальная модель [5] и выполнены собственные расчеты функций выхода [6].

Целью данной работы является выполнение оценки потенциала модуляции исходя из спектров, полученных по данным Мировой сети нейтронных мониторов и мюонных телескопов и калиброванных по прямым измерениям PAMELA с учетом современных данных о межзвездном спектре и химическом составе галактических КЛ.

МЕТОДИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА МОДУЛЯЦИИ

Исходными данными для оценки потенциала модуляции является спектр частиц $J_{GSM}(K)$, который определялся глобально спектрографическим методом (GSM) по данным Мировой сети станций космических лучей [7].

Для аппроксимации дифференциального энергетического спектра галактических космических лучей вблизи орбиты Земли использовалось приближение [8]:

$$J_{i}(K, \Phi) = J_{LIS,i}(K + \Phi_{i}) \frac{K(K + 2m)}{(K + \Phi_{i})(K + \Phi_{i} + 2m)} = J_{LIS,i}(K + \Phi_{i})M(K, \Phi_{i}),$$
(1)

где *К* кинетическая энергия на нуклон, Φ_i -средние потери энергии частиц в гелиосфере, определяемые потенциалом модуляции ϕ , $M(K, \Phi_i)$ функция модуляции.

Средние потери энергии частиц с зарядом Z_i и массовым числом A_i равны $\Phi_i = (eZ_i/A_i)\phi$. Локальный звездный спектр J_{LIS} взят из работы [9]

$$J_{LIS}(K) = 2.7 \times 10^3 \frac{K^{1.12}}{\beta^2} \left(\frac{K+0.67}{1.67}\right)^{-3.93},$$
 (2)

где безразмерная скорость $\beta = v/c$ определяется через кинетическую *K* энергию как $\beta = (1 - m^2/(K+m)^2)^{1/2}$.

Потенциал модуляции определяется из трансцендентного уравнения, которое решалось методом бисекции

$$J_{GSM}(K) = J_i(K, \phi), \qquad (3)$$

где $J_i(K, \phi)$ определяется выражением (1), а $J_{GSM}(t, 10 \ \Gamma B)$ для каждого момента времени определяется в результате GSM.

Учет альфа-частиц выполнен следующим образом. Предположим, что немодулированный спектр гелия составляет 14% [10] от спектра протонов. Учет альфа-частиц, потенциал для которых в 2 раза меньше, чем для протонов можно провести, добавив в уравнение (3) с коэффициентом 0.14 второе слагаемое, в котором используется $\phi/2$.

$$J_{GSM}(\mathbf{K}) = J(K,\phi) + 0.14 \times J(K,\phi/2), \qquad (4)$$

В случае слабой модуляции, можно разложить в ряд Тейлора по ф, а именно

$$J_{GSM}(K) = 1.14J(K,0) + 1.07\phi J'(K,0) =$$

= 1.14(J(K,0) + 0.93\phi J'(K,0)) = 1.14J(K,0.93\phi).

И окончательно

$$J_{GSM}(K) = 1.14J(K, 0.93\phi).$$
 (5)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами была выполнена реконструкция потенциала модуляции за период с 1957 по 2019 г. На рис. 1 (верхняя панель) приведено сравнение потенциала модуляции с учетом вклада протонов и ядер гелия, полученного в настоящей работе и в работе [5]. В периоды вблизи минимумов наблюдаются большие разногласия двух кривых.

В [5] не приводятся временные изменения потока, который мы восстановили в соответствии с выражением (1) как функцию потенциала, полученного в [5]. Сравнение потока космических лучей, полученного нами [7] с потоком, восстановленного по данным о потенциале модуляции [5] проведено на рис. 1 (нижняя панель). В периоды вблизи минимумов также, как и потенциалов, наблюдаются большие разногласия двух потоков. Можно рассматривать несколько причин такого расхождения.

Например, проблема в GSM. Здесь могут быть вопросы к функциям связи или к спектру вариаций космических лучей, которые входят в спектрографические уравнения. Но имеется много косвенных подтверждений адекватности результатов, полученных методом GSM. Сравнение спектра GSM с результатами прямых измерений спектра с помощью магнитных спектрометров PAMELA и



Рис. 1. Результат восстановления потенциала модуляции по плотности частиц с жесткостью 10 ГВ с учетом вклада протонов и ядер гелия. Верхняя панель – сравнение потенциала модуляции с учетом протонов и ядер гелия, полученного в настоящей работе (кривая *I*) и в работе [5] (кривая *2*). Нижняя панель – сравнение потока космических лучей, полученного нами методом GSM [6] (кривая *I*) и восстановленного по данным о потенциале модуляции работы [5] (кривая *2*) в соответствии с выражением (1).

AMS-02 также показало хорошее согласие, особенно с высокоточными измерениями спектрометра AMS-02.

К методике оценки спектра вариаций, используемой в [5], можно также ставить вопросы. В этой работе при решении обратной задачи привлекались новые функции выхода [6], но которые детально тестировались и анализировались с функциями выхода других авторов. Наиболее уязвимый момент в методике [5] – это небольшое число (4–6) используемых детекторов, что совсем не гарантирует необходимую точность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнена реконструкция гелиосферного потенциала модуляции галактических космических лучей для эпохи непрерывного наземного мониторинга. Реконструкция потенциала модуляции основана на данных мировой сети нейтронных мониторов с выделением плотности космических лучей глобально-спектрографическим методом (GSM). Число привлекаемых детекторов 40–45. Результат GSM калиброван по данным прямых измерений магнитных спектрометров PAMELA в период минимума солнечной активности (CA) 2009 года. Локальный звездный спектр взят из работы [9].

Расхождение потока в минимуме СА, полученные в настоящей работе и в [5] (также как и потенциала), возможно, обусловлены ошибками определения плотности космических лучей в одном из подходов. Доказать такой вывод можно при сравнении результатов, базирующихся на измерениях на сети станций, с результатами прямых измерений в 24 минимуме СА и после публикации данных AMS-02 до 2020 г. Еще одна возможность — это использовать прямые измерения на баллонах стратосферного зондирования

Полученный результат может быть использован для долгосрочных исследований в области солнечно-земная физика.

Работа выполнена с использованием оборудования УНУ "Сеть СКЛ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gleeson L.J., Axford W.I. // Astropart J. 1968. V. 154. P. 1011.
- Caballero-Lopez R.A., Moraal H. // J. Geophys. Res. 2012. V. 112. Art. No. A12103.
- Usoskin I.G., Alanko-Huotari K., Kovaltsov G.A., Mursula K. // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. Art. No. A12108.
- Usoskin I.G., Bazilevskaya G.A., Kovaltsov I.G. // J. Geophys. Res.2011. V. 116. Art. No. A02104.
- Usoskin I.G., Gil A., Kovaltsov G.A. et al. // J. Geophys. Res. 2017. V. 122. No. 4. P. 3875.
- Mishev A., Usoskin I., Kovaltsov G. // J. Geophys. Res. 2013. V. 118. P. 2783.
- Yanke V.G., Belov A.V., Gushchina R.T., Zirakashvili V.N. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1181. Art. No. 012007.
- Vainio R., Desorgher L., Heynderickx D. et al. // Space Sci. Rev. 2009. V. 147. P. 187.
- Vos E.E., Potgieter M.S. // Astrophys. J. 2015. V. 815. No. 2. P. 119.
- 10. *Gaisser T.K.* Cosmic rays and particle physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

Heliospheric modulation of cosmic rays at neutron monitoring era

P. G. Kobelev^{a, *}, L. A. Trefilova^a, V. N. Zirakashvili^a, A. V. Belov^a, R. T. Guschina^a, V. G. Yanke^a

^aPushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radiowave Propagation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: kosmos061986@yandex.ru

We reconstructed the heliospheric modulation potential of galactic cosmic rays for the era of neutron monitoring. It is based on the usage of a modern model of the interstellar spectrum of galactic cosmic rays and the spectrum of variations of cosmic rays density. The cosmic ray variations spectrum was obtained as a result of the global spectrographic method processing of world network detectors data and calibrating according to the data of direct measurements of the particle spectrum on spacecraft and balloons.

УДК 524.1

ВАРИАЦИИ МЮОНОВ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В 2007-2019 гг.

© 2021 г. В. В. Шутенко^{1,} *, Н. С. Барбашина¹, А. Н. Дмитриева¹, Е. И. Яковлева¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

*E-mail: VVShutenko@mephi.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Представлен анализ суточных вариаций мюонов космических лучей, измеренных с помощью мюонного годоскопа УРАГАН с 2007 по 2019 гг. Приведены характеристики среднегодовых суточных отклонений скорости счета в различных диапазонах зенитных углов. Приведено сопоставление с суточными вариациями скорости счета нейтронов по данным десяти нейтронных мониторов.

DOI: 10.31857/S0367676521090283

введение

Еше в 20 в. было обнаружено, что фаза суточных вариаций космических лучей (КЛ) существенно изменяется в период минимума солнечной активности при положительной полярности Солнца [1, 2]. Первая теоретическая работа по объяснению зарегистрированных явлений была представлена в 1976 г. [3]. Статистика по динамике суточной анизотропии (анизотропия понимается в этой работе как суточное изменение скорости счета наземного детектора) космических лучей за период с 1936 по 1988 гг. по данным ионизационных камер и нейтронных мониторов была проанализирована в статье [4]. Вариации потока мюонов на поверхности Земли и сравнение с вариациями по нейтронным мониторам с 1958 по 1991 гг. были рассмотрены в статье [5]. Аномальному изменению фазы суточных вариаций космических лучей по данным нейтронных мониторов в период солнечного минимума 1954 года было уделено большое внимание в работе [6]. В [7] для анализа суточных вариаций использовались данные нейтронного монитора Deep River в период с 1981 по 1994 голы.

С самого начала исследований КЛ и по настоящее время их вариации находятся под пристальным вниманием. Большое количество уже известных и еще неизвестных факторов влияют на поток мюонов на поверхности Земли, и поэтому исследования вариаций потока мюонов до сих пор остаются актуальными. Мюонный годоскоп (МГ) УРАГАН [8] обеспечивает одновременную регистрацию потока заряженных частиц в широком угловом диапазоне и позволяет взглянуть на вариации потока мюонов с новой, ранее не доступной, точки зрения.

ДАННЫЕ МГ УРАГАН 2007-2019 гг.

Мюонный годоскоп УРАГАН (55.65° с.ш., 37.67° в.д., высота – 173 м н. у. м.) работает с февраля 2007 г. Исходные данные представляют собой: дату и время начала и конца интервала регистрации в UTC по ГЛОНАСС, среднее атмосферное давление, живое время и двумерные гистограммы количества реконструированных треков мюонов в ячейках размером 1° по зенитному углу (от 0° до 80°) и 4° по азимутальному углу (от 0° до 360°). Это позволяет анализировать скорость счета мюонов в различных диапазонах зенитных углов. Статистическая погрешность среднечасовой скорости счета в диапазоне зенитных углов 0°-80° составляет около 0.03%. При обработке данных МГ УРАГАН использовалась методика, изложенная в [9]. Наряду с барометрической коррекцией использовалась и температурная коррекция (учет температурного профиля атмосферы) [10].

Анализируются среднечасовые скорости счета в следующих диапазонах зенитных углов: $0^{\circ}-17^{\circ}$, $17^{\circ}-26^{\circ}$, $26^{\circ}-34^{\circ}$, $34^{\circ}-44^{\circ}$, $44^{\circ}-70^{\circ}$. Стоит отметить, что этим диапазонам соответствует поток первичных протонов с медианной энергией: 39, 41, 44, 50 и 65 ГэВ, соответственно. Асимптотическая долгота для вертикального направления в МГ УРАГАН составляет 70° для протонов медианных энергий (38 ГэВ) и 62° для протонов средних энергий (63 ГэВ).

Станция	Широта, °	Долгота, °	Высота, м н. у. м.	<i>R</i> _c , ΓΒ	Асимптотическая долгота (λ _{asymp}), ° (для 10 ГэВ)
APTY	67.57	33.39	181	0.65	64.9
ATHN	37.97	23.76	260	8.53	78.2 (для 25 ГэВ)
FSMT	60.02	-111.93	180	0.30	-94.9
KERG	-49.35	70.25	33	1.14	80.4
MOSC	55.47	37.32	200	2.43	79.5
OULU	65.05	25.47	15	0.81	58.9
THUL	76.5	-68.7	26	0.30	-31.7
NAIN	56.55	-61.68	46	0.30	-21.7
INVK	68.36	-133.72	21	0.30	-124.4
IRKT	52.47	104.03	435	3.64	153.1 (для 15 ГэВ)

Таблица 1. Перечень нейтронных мониторов, используемых для анализа суточных вариаций. Географическое положение, пороговая жесткость R_c (http://www01.nmdb.eu/nest/help.php#helpstations) и асимптотическая долгота

ДАННЫЕ НЕЙТРОННЫХ МОНИТОРОВ 2007–2019 гг.

Для сравнения с МГ УРАГАН было выбрано десять нейтронных мониторов (см. табл. 1). На выбор детекторов влияли стабильность работы, доступность данных (среднечасовая скорость счета с 2007 по 2019 гг.) и пороговая жесткость. К сожалению, в южном полушарии нашелся только один детектор KERG с доступными данными с 2008 по 2019 гг. Данные нейтронного монитора MOSC брались с http://cr0.izmiran.ru/mosc, IRKT – http://cgm.iszf.irk.ru/irkt/main.htm. Данные других детекторов были взяты с http://www01.nmdb.eu/nest.

Асимптотические направления протонов в 2019 г. почти не изменились по сравнению с 2009 г. То есть, изменение магнитного поля Земли с 2009 по 2019 гг. существенно не повлияло на траектории протонов рассматриваемых энергий. Но уменьшение магнитного поля Земли с 2009 по 2019 гг. привело к некоторому уменьшению пороговых жесткостей.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ СУТОЧНЫХ ВАРИАЦИЙ

Для количественных оценок изменения во времени среднегодовых суточных отклонений скорости счета использовались: размах суточных отклонений и фаза 24-часовой гармоники. Размах вычислялся как разница между максимальным и минимальным значением суточных отклонений. Фаза 24-часовой гармоники (ϕ_{24}) определялась с помощью аппроксимации суточных отклонений формулой, аналогичной формуле в работе [6], которая включает в себя 24-, 12- и 8-часовые гармоники.

На рис. 1 представлены значения размахов и фазы 24-часовой гармоники среднегодовых суточных отклонений скорости счета по данным МГ УРАГАН в пяти диапазонах зенитных углов (рис. 1a и 1s) и по данным десяти нейтронных мониторов (рис. 16 и 1c).

Как видно на рис. 1*а* и 1*б*, значения размахов суточных отклонений в различных диапазонах зенитных углов МГ УРАГАН и у большинства нейтронных мониторов после 2014 года стали уменьшаться и в 2019 г. почти сблизились. Исключением является динамика изменений размахов у нейтронных мониторов KERG и THUL.

На рис. 1*в* видно, что фаза 24-часовой гармоники почти не зависит от диапазона зенитных углов МГ УРАГАН. На рис. 1*г* представлены количественные оценки фазы 24-часовой гармоники в свободном пространстве по нейтронным мониторам. Значение фазы в часах LST (Local Solar Time) вычислялось так: $\phi_{24LST} = \phi_{24UT} + 24\lambda_{asym}/360^\circ$, где: $\phi_{24UT} - \phi_{a3a}$ в UT; λ_{asym} (в градусах) – асимптотическая долгота для протонов (см. табл. 1). На рис. 1*г* видно, что для большинства нейтронных мониторов фазы 24-часовой гармоники близки по значению (±1 ч) и со временем меняются одинаковым образом. Исключением являются нейтронные мониторы ATHN и NAIN.

Временной ряд фазы 24-часовой гармоники в часах LST, представленный ранее в работе [6], был дополнен по данным нейтронных мониторов MOSC и IRKT за 1984—2019 гг., и по данным МГ УРАГАН в диапазоне 0°—17° (с учетом асимптотической долготы для протонов 38 ГэВ) за 2007— 2019 гг. Объединенный временной ряд представлен на рис. 2. Здесь видно, что наблюдается хорошее



Рис. 1. Размах и фаза 24-часовой гармоники среднегодовых суточных отклонений скорости счета: размах по данным МГ УРАГАН (*a*); размах по данным нейтронных мониторов (*б*); фаза по данным МГ УРАГАН в часах UT (*s*); фаза по данным нейтронных мониторов в часах LST (*c*). Цифрами на рисунке обозначены диапазоны зенитных углов: $1 - 0^\circ - 17^\circ$, $2 - 17^\circ - 26^\circ$, $3 - 26^\circ - 34^\circ$, $4 - 34^\circ - 44^\circ$, $5 - 44^\circ - 70^\circ$.



Рис. 2. Фаза 24-часовой гармоники среднегодовых суточных отклонений скорости счета в часах LST по данным ионизационных камер и нейтронных мониторов из работы [6] (открытые точки), по данным нейтронных мониторов MOSC (звездочки), IRKT (треугольники) и по данным МГ УРАГАН в диапазоне $0^{\circ}-17^{\circ}$ (сплошные квадраты).

согласие результатов предыдущих работ с результатами, представленными в данной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аномальное поведение среднегодовых суточных изменений скорости счета нейтронов и мюонов наземными детекторами в периоды минимума солнечной активности при положительной полярности, судя по многолетним наблюдениям, является закономерностью.

После смены полярности магнитного поля Солнца с отрицательной на положительную наблюдается сближение размахов суточных отклонений по данным МГ УРАГАН в различных диапазонах зенитных углов и по данным различных нейтронных мониторов. Это сближение становится максимальным в период минимума солнечной активности при положительной полярности Солнца.

В работе использованы данные, полученные на уникальной научной установке НЕВОД, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема государственного задания № 0723-2020-0040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Forbush S.E. // J. Geophys. Res. 1969. V. 74. P. 3451.
- Duggal S.P., Forbush S.E., Pomerantz M.A. // J. Geophys. Res. 1970. V. 75. P. 1150.
- 3. Levy E.H. // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 2082.
- 4. Bieber J. W., Chen J. // Astropart. J. 1991. V. 372. P. 301.
- 5. Duldig M.L. // Space Sci. Rev. 2000. V. 93. P. 207.
- 6. Moraal H., Caballero-Lopez R.A., McCracken K.G., Humble J.E. // Astropart. J. 2005. V. 629. P. 556.

- Mishra R.K., Mishra R.A. // Pramana J. Phys. 2007. V. 68. No. 3. P. 407.
- Барбашина Н.С. и др. // ПТЭ. 2008. № 2. С. 26; Barbashina N.S. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2008. V. 51. P. 180.
- 9. Шутенко В.В. и др. // Геомагн. и аэроном. 2013. Т. 53. № 5. С. 611; Shutenko V.V. et al. // Geomagn. Aeronomy. 2013. V. 53. No. 5. P. 571.
- Дмитриева А.Н. Барбашина Н.С., Ковыляева А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 3. С. 417; Dmitrieva A.N., Barbashina N.S., Kovylyaeva A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 3. Р. 383.

Variation of cosmic ray muons in 2007–2019

V. V. Shutenko^{a, *}, N. S. Barbashina^a, A. N. Dmitrieva^a, E. I. Yakovleva^a

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia *e-mail: VVShutenko@mephi.ru

The analysis of diurnal variations of the cosmic rays muons measured with the muon hodoscope URAGAN from 2007 to 2019 is presented. Characteristics of yearly average of diurnal variations of counting rate in several zenith angle ranges are given. Comparison with diurnal variations of counting rate of neutrons according to ten neutron monitors is discussed.