РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

СБОРНИК ТРУДОВ

международной конференции
21-24 ноября 2005 г., Махачкала

Конференция проводится при поддержке Российской Академии Наук и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-02-26136)

Махачкала 2005

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник трудов международной конференции
21-24 ноября 2005 г., Махачкала

В настоящий сборник включены материалы, представленные на международную конференцию "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах".

Конференция проводится Отделением физических наук РАН, секцией "Магнетизм" научного совета РАН "Физика конденсированных сред", Институтом физики Дагестанского научного центра РАН, Дагестанским государственным университетом.

Материалы воспроизведены с авторских оригиналов, в связи с чем Оргкомитет конференции не несет ответственности за допущенные опечатки и стилистические погрешности.

© Институт физики Дагестанского научного центра РАН, 2005.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:	академик РАН	**К.С. Александров**, Россия
	чл.-корр. РАН	**И.К. Камилов**, Россия
Зам. председателя:		**А.К. Муртазаев**, Россия
		Г.В. Степанов, Россия
Ученый секретарь:		**В.А.Мирская**, Россия

Члены оргкомитета

академик НАНУ **В.Г.Барьяхтар**, Украина
чл.-корр. РАН **А.М. Асхабов**, Россия
чл.-корр. РАН **Ю.А. Изюмов**,Россия
П.Н. Воронцов-Вельяминов, Россия
Б.А. Григорьев, Россия
Н.К. Даньшин, Украина
А.К. Звездин, Россия
А.М. Кадомцева, Россия
К.И. Кугель, Россия
С.В. Малеев, Россия
О.А. Омаров, Россия
А.И. Соколов, Россия
Б.А. Струков, Россия
В.Г. Шавров, Россия
Г. Шимчак, Польша

ЛОКАЛЬНЫЙ И ПРОГРАММНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:	**А.К. Муртазаев**
Ученый секретарь:	**Н.С. Абакарова**

Члены локального оргкомитета:

К.М. Алиев
Н.А. Ашурбеков
А.А. Бабаев
А.Б. Батдалов
М.М. Гаджиалиев
С.Н. Каллаев
Г.М. Магомедов
А.Ю. Моллаев
С.М. Расулов
Г.В. Степанов
А.А. Степуренко

ТЕХНИЧЕСКАЯ ГРУППА

А.Б. Бабаев
И.Г. Дибиргаджиев
Ж.Г. Ибаев
М.А. Магомедов
В.А. Мутайламов
М.-Ш.К. Рамазанов
К.Ш. Хизриев

Посвящается 70-летию
член-корреспондента РАН И.К. Камилова

Ибрагихан Камилович Камилов

Содержание

Секция А1. Компьютерное моделирование фазовых переходов и критических явлений..... 6

Секция Б2. Фазовые переходы и критические явления в сегнетоэлектриках, ВТСП и манганитах..... 56

Секция А3. Критические явления в жидкостях..... 93

Секция Б3. Фазовые переходы, хаос и нелинейные явления в конденсированных средах..... 166

Авторский список..... 401

Секция А1

Компьютерное моделирование фазовых переходов и критических явлений

Моделирование теплообмена при химическом осаждении слоев наноматериалов системы (Cu+Al+Fe)

М.М.Сафаров [1], М.Д.Пирмадов[1], David Hui[2], Р.О.Азизов[1], E.Matteoli[3]
[1] *Таджикский технический университет им. акакд. М.С.Осими, Душанбе, Таджикистан*
email: mahmad1@list.ru
[2] *Departament of Mechanical Engeneering ,New Orlans, LA 70148,USA*
email: dhui@uno.edu
[3]*Institute of Quantum Chemistry and Molecular Energetics, National Research Council, Italy, Pisa.*
email: matteoli@icqem.pi.cnr.it

Современные способы и оборудование для нанесения покрытий, а также непрерывное совершенствование технологии нанесения покрытий позволяет применять практически любые металлические и неметаллические материалы для создания защитных покрытий самого различного назначения.

Вместе с тем, при выборе материала необходимо учитывать общие требования обязательные для получения качественных покрытий.

Основными условиямы получения работоспособных покрытий являются обязательное согласование физикохимических свойств порошкового материала с помощью распирительного устройства (горелки) ,составом исвойствами применяемых газов,местом ввода порошка и другими технологическими параметрами процесса и конструктывными особенностями устройств для напыления.

При разработке методов оперативного неразрушающего контроля теплофизических характеристик (ТФХ) материалов и изделий наряду с задачамы повышения быстродействия и точности,расширения диапазона измеряемых ТФХ и функциональных возможностей методов ,часто возникает задача снижения и экономия затрат энергии на теплофизический эксперимент ,т.к. испитаные многих исследуемых объектов на теплостойкость производится в полевых условиях, атмосферном пространстве, космос ,т.е. в условиях ограниченных запасов энергии.

Естественноконвективные течения химически регулирующих газовых смесей широко распространены в природе и играют важную роль в современной технике, в частности в химической технологии, энергомашиностроении, ядерной энергетике. Характеризуя теоретические работы, посвященные данной проблеме, следует отметить, что большинство из них базировалось на использовании классического приближения Буссинеска. Однако, в связи с расширением круга прикладных задач, для которых характерно наличие значительных пространственновременных изменений температуры и составы смеси (а

следовательно, и её плотности), в последнее время были предприняты достаточно успешные попытки моделирования естественноконветктивных течений на основе более общих моделей. При этом оказалось, что весьма эффективным подходом к численному моделированию рассматриваемого класса течений является использование предельной формы полной системы уравнений Навье-Стокса при асимптотически малых значениях параметра гидростатической сжимаемости (т.н. гипозвуковая модель [1]). С точки зрения полноты описания рассматриваемого класса течений эта модель практически не уступает полной системы уравнений Навье-Стокса. В тоже время при её численном интегрировании не возникает специфических трудностей, связанных с решением этой системы при низких (гипозвуковых) скоростях потока.

В работе приводятся расчетно-экспериментальное исследование процесса осаждения поликристаллических слоев алюминий – медный – железного тугоплавкого наноматериала из твёрдых частиц и газовой фазы путём численного решений системы уравнений сохранения сплошности, движения энергии и переноса массы в приближении пограничного слоя с учётом зависимости физических свойств парогазовой смеси (плотности, вязкости, теплоёмкости, теплопроводности, коэффициентов диффузии компонентов) от её химического состава, температуры и давления.

Подобная модель для расчета осаждения слоёв селенида цинка из смеси паров цинка, селеноводорода и аргона рассмотрена применительно к реактору, представляющему собой канал прямоугольного сечения с нагреваемыми стенками, служащими поверхностями осаждения.

Схема реактора представлена в работе [2] и используется в диапазоне температур 600-900^{0}С и давлении 1-101 кПа пара селена и содержит в основном двухатомные молекулы [2]. Парциальное давление Se_i=5-8 не учитывается, т.к. они в рассматриваемом диапазоне температур и давлений пренебрежимо малы [3].

Метод химического осаждения материалов из газовой фазы является технологической базой современной микроэлектроники. Этим методом на поверхности частично маскированной подложки возможно реализовать локальное осаждение материалов (ЛОМ) – технологическую основу новых поколений перспективных интегральных схем [4].

Однако широкое промышленное освоение технологий ЛОМ сдерживают следующие общие проблемы: потеря локальности, неравномерность скорости осаждения на периодических и нерегулярных структурах, непланарность поверхности осаждения и т.п. Как нам представляется, решение этих проблем должно носить комплексный характер и базироваться на закономерностях конвективного тепломассообмена (ТМО), диффузионной и химической кинетики. При этом вся задача условно может быть разбита на четыре взаимосвязанных

уровня. К первому, микроуровню ЛОМ, отнесём элементарные маскированные и немаскированные области (окна) с характерным размером от долей до нескольких десятков микрон. На маске осаждение материала не допускается. Одновременно в окнах –углублениях разной величины, конфигурации, расположенных не регулярно и (или) периодически, необходимо обеспечить осаждение слоя материала с заданными свойствами, фиксированное множество микроуровней, образующее функционально и топологически законченный объект (чип) с характерным размером от несколько до десятков миллиметров, будем считать вторым, микроуровнем ЛОМ. Здесь следует учитывать соотношение площадей окон и маскированных областей, влияющих на процесс осаждения локальных слоев материала. Система чипов располагается на подложках с характерным размером от 60 до 200 мм. На этом третьем, зональном уровне ЛОМ соотношение площадей окон и маскированных участков, как правило, сохраняется постоянным. Четвёртый, глобальный уровень ЛОМ имеет место в реакторах с групповой обработкой подложек. Характерный размер реакционной зоны этого уровня – десятки и сотни сантиметров.

Задача оптимизации процессов ЛОМ на двух последних уровнях сводится к обеспечению идентичности условий осаждения по всей реакционной зоне [5]. Решение задач первого и второго уровня, обеспечивающие локальность и качество осаждаемых слоев, представляет собой наиболее важный этап всего комплексного подхода.

Газодинамический метод (ГДМ) исключает изменение агрегатного состояния материала покрытий по сравнению с исходным, т. к. последние формируются при температурах, существенно меньших их температур плавления и пластификации. Первостепенное значение приобретает использование кинетической энергии частиц, при соударении которых с подложкой реализуются процессы сварки взрывом и трением, жидкофазного спекания. Газом - ностиелем является либо слабо подогретый воздух (Т=700К), либо гелий или смесь гелия с воздухом в различных соотношений. Это позволяет варьировать скорость частиц со степенью дисперсности $d \leq 40$ мкм в диапазоне 300… 1200м/с.

Металлографическое исследование газодинамических покрытий на основе системы (Cu+Al+Fe) напыленных на углеродистую сталь с 0,4% С, разрешает чёткое геометрическое соответствие границ раздела между частицами в покрытии, что свидетельствует об их согласованной пластической деформации в момент соударения. При это частицы с размером более 20мкм мало меняют свою исходную сферическую морфологию, частицы меньших размеров существенно деформируются, приобретая пластичатую форму.

Удельная теплоемкость наноматериала приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Удельная теплоемкость наноматериала диаметром d=63 нм системы (86,75%Cu+4%Fe+9,25%Al) в воздухе при различных температурах

t, ^oC	25	50	75	100	125	150	175	200
C_P, Дж/(кг К)	112	258	587	596	489	507	520	553
t, ^oC	225	250	275	300	325	350	375	400
C_P, Дж/(кг К)	649	623	629	673	701	731	780	822

Значения концентрации компонентов на поверхности осаждения получаем из следующих уравнений:

$$K_1 = \frac{P_4}{P_1 P_2}, K_2 = P_1^2 P_5. \quad (1)$$

$$P_{o=} \sum_{i=1}^{5} Pi \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{D_1}{M_1}\frac{\partial C_1}{\partial y} = \frac{D_1}{M_2}\frac{\partial C_2}{\partial y} + \frac{2D_5}{M_5}\frac{\partial C_5}{\partial y} \quad (4)$$

где K_1,K_2- константы равновесия уравнений химических реакций (1) и (2); P_i-парциальное давление i-го компонента; C_i-масовая концентрация i-го компонента; M_i-молекулярная масса i-го компонента; y-поперечная координата; индексы: i=1,2, … (основные компоненты входящих в химических реакциях).

Литература

[1] Лапин Ю.В., Стрелец М.Х. Внутренние течения газовых смесей.- М.Наука.1989г.

[2] Rao Y //Met. Trans (us) -1983г.-V.14. N1-P.308

[3] Куликов Л.М. Регулирование массопереноса в газонотранспортной системе селенид - цинка-водородинертный газ// Изв. АН СССР, Сер. Неорганические материалы. -1982. Т.18, №6 –С.899 - 903.

[4] Carlson J.O. Principles of Areaand phase-Selectiv CYD on Patterned Substrales// High Temperatur Science.-1990.-V27.-P.209 - 220

[5] Самойлов В.К., Батюк С.Н., Шварц К.-Г.М. Экспериментальное исследование тепломассообмена при осаждении слоев на газовой фазы при пониженном давлении //Тепломассообмен –ММФ. Избр. Докл. - Минск: ИТМО АН БССР. –1989.-Т-3. - с.-141-152.

Кроссоверные эффекты, конечно-размерный скейлинг и критические индексы сильно неупорядоченных спиновых систем

А.К.Муртазаев, И.К.Камилов, А.Б.Бабаев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: b_albert78@mail.ru

Влияние замороженных немагнитных примесей на магнитные фазовые переходы представляет большой теоретический и экспериментальный интерес. Исследования [1] показали, что присутствие замороженных примесей изменяет свойства магнетиков, теплоёмкость которых в чистом состоянии расходится в критической точке с индексом $\alpha > 0$. Данному критерию удовлетворяют только системы, эффективный гамильтониан которых вблизи критической точки подобен модели Изинга.

К настоящему времени, теоретико-полевые вычисления [2] предсказывают значения для критического индекса γ восприимчивости около 1.32, эксперименты [3,4] и компьютерное моделирование [5,6] значения в интервале от 1.3 до 1.5. В работе [7], посвящённой моделированию разбавленной модели Изинга было выявлено непрерывное изменения эффективных значений критических индексов β для намагниченности и γ для восприимчивости с изменением концентрации магнитных узлов, в то время как в работах [5,8] наблюдается универсальность критических индексов β и γ.

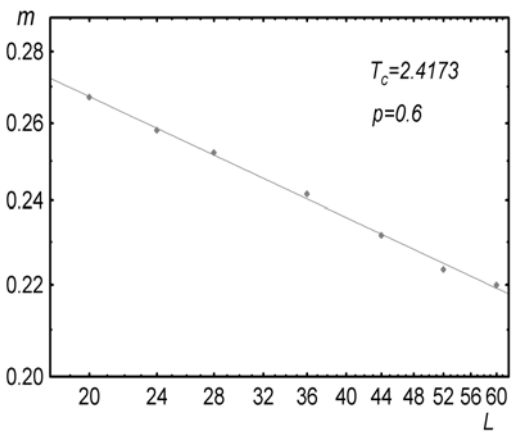
В данной работе на основе метода Монте-Карло (МК) исследуется равновесное критическое поведения трёхмерной модели Изинга с периодическими граничными условиями и с концентрацией магнитных узлов p=1.0; 0.95;0.9; 9; 0.8; 0.7; 0.6.

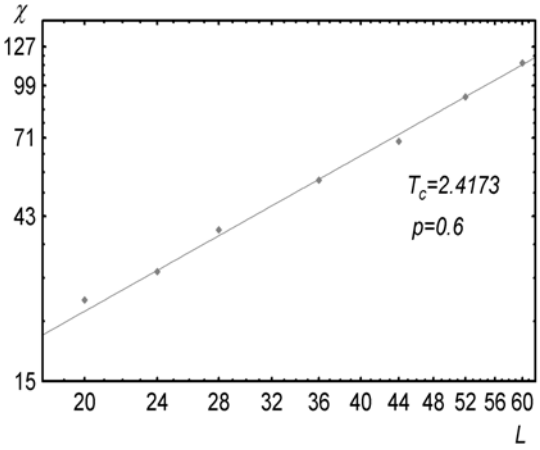
При построении модели Изинга с немагнитными примесями замороженными в узлах решётки необходимо иметь в виду следующие особенности: в узлах кубической решётки расположены спины S_i , принимающие значения S_i=±1, и немагнитные примеси (S_i≡0), немагнитные примеси неподвижны; энергия связи между двумя узлами равна нулю, если хотя бы в одном узле находится немагнитная примесь, и равна $|J|$, если оба узла заняты магнитными спинами.

С учётом этого гамильтониан такой системы можно записать в виде

$$H = -\frac{J}{2}\sum_{i,j} \rho_i S_i \rho_j S_j \ , \qquad (1)$$

где ρ_i = 1, если узел i занят магнитным атомом, и ρ_i = 0, если в узле i расположена немагнитная примесь.





Значения критической температуры $T_c(p)$ для модели Изинга при наличии примесей определялось методом кумулянтов Биндера [9]. При расчёте критических индексов намагниченности (β), восприимчивости (γ) и теплоемкости (α) и индекса корреляционной длины (ν) использовались соотношения теории конечно-размерного скейлинга [10]:

$$\overline{m}(T_C) \propto L^{-\frac{\beta}{\nu}}, \tag{2}$$

$$\overline{\chi}(T_C) \propto L^{\frac{\gamma}{\nu}}, \tag{3}$$

$$\overline{C}_{\max}(T_{C,}L) \propto C_{\max}(L=\infty) - aL^{\frac{\alpha}{\nu}}, \tag{4}$$

$$\overline{V}_n \; \alpha \; L^{1/\nu}, \tag{5}$$

где черта над параметром означает усреднение по ансамблю неупорядоченных систем с различной реализацией вмороженного беспорядка.

В качестве V_n могут выступать выражения

$$V_i = \frac{\langle m^i E \rangle}{\langle m^i \rangle} - \langle E \rangle, \; (i=1, 2, 3,4) \tag{6}$$

На рис.1 и 2 представлены зависимости намагниченности $\overline{m}$ и восприимчивости $\overline{\chi}$ при $T=T_C$ в двойном логарифмическом масштабе для концентрации p=0.6.

Таким образом, значения критических индексов для различных значений p, полученные при соответствующем $\nu(p)$, представлены в таблице. Как видно из этой таблицы, численные значения критических индексов, полученные на основе одно-кластерного алгоритма Вольфа

p	$k_B T_c / \|J\|$	ν	α	γ	β
1.0	4.5106(6)	0.624(2)	0.108(2)	1.236(2)	0.322(2)
0.95	4.2591(4)	0.646(2)	-0.010(2)	1.262(2)	0.306(3)
0.9	4.0079(8)	0.664(3)	-0.014(3)	1.285(3)	0.308(3)
0.8	3.4956(6)	0.683(4)	-0.016(3)	1.299(3)	0.310(3)
0.7	2.9522(8)	0.716(4)	-0.087(4)	1.431(4)	0.341(4)
0.6	2.4173(9)	0.725(6)	-0.093(7)	1.446(4)	0.349(4)

метода МК, при исследовании трехмерной примесной модели Изинга свидетельствуют о том, что в рассмотренном интервале концентраций p критические индексы отличаются от соответствующих значений характерных для чистой системы. Незначительная концентрационная зависимость критических индексов в слабо разбавленном режиме ($p \geq 0.8$) по-видимому, можно интерпретировать наличием кроссовера от чистого к разбавленному режиму. Следует отметить, что критический индекс теплоемкости α при p = 0.95 изменяет знак с положительного на отрицательный и в пределах погрешности совпадает с теоретическим значением, полученным в работе [11].

При сильном разбавлении(p~0.7; 0.6) наблюдается значительное увеличение абсолютных значений соответствующих индексов. Такое поведение критических индексов в сильно разбавленном режиме может быть обусловлено наличием иной примесной неподвижной точки, которую трудно обнаружить в численных экспериментах. Очевидно, что если такая точка существует, она будет характеризоваться новым набором критических индексов.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 04-02-16487), (*НШ*-2253.2003.2), и грантом Фонда содействия отечественной науке (А.К. Муртазаев).

[1] A.B. Harris, J. Phys. C 7, 1671 (1974).
[2] O. Mayer, J. Phys. A 22, 2815 (1989).
[3] R.J. Birgeneau et al., Phys. Rev. B 27, 6747 (1983).
[4] Z. Slanic et al., Phys. Rev. Lett. 82, 426 (1999).
[5] H.G. Ballesteros et al., Phys. Rev. B 58, 2740 (1998).
[6] Wiseman, E. Domany, Phys. Rev. E 58, 2938 (1998).
[7] H.-O. Heuer, Phys. Rev. B 42, 10 (1990).
[8] J.-S. Wang, D. Chowdhury, J.Phys. 50, 2905 (1989).
[9] K. Binder, Phys. Rev. Lett **47**, 693 (1981).
[10] M.E. Fisher, M.N. Barber, Phys. Rev. Lett. **28**, 1516 (1972).
[11] R.J. Birgeneau, R.A. Cowley et al., Phys. Rev. B **27,** 6747 (1983).

Исследование критических свойств фрустрированной модели Гейзенберга на треугольной решетке

А.К.Муртазаев, И.К.Камилов, М.К.Рамазанов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: sheikh77@mail.ru

В последние годы большое внимание уделяется исследованию решеточных моделей с фрустрациями. Антиферромагнетики с треугольной решеткой являются фрустрированными магнетиками. В отличие от обычных слоистых антиферромагнетиков в антиферромагнетиках с треугольной решеткой основным элементом является равносторонний треугольник со спинами в каждой из вершин. В таком треугольнике обычно антиферромагнитное взаимодействие приводит к фрустрации [1].

Многие традиционные теоретические методы при исследовании фрустрированных систем сталкиваются с серьезными трудностями [2,3]. Это привело к тому, что фазовые переходы и критические явления в таких системах интенсивно изучаются методами Монте-Карло (МК) [4].

Ряд исследований выполненных методом МК для различных фрустрированных моделей дают возможность говорить о существовании нового кирального класса универсальности [5-7]. Но этот вопрос все еще является дискуссионным [4,5].

Нами методом МК исследованы критические свойства фрустрированной антиферромагнитной 3d модели Гейзенберга на слоистой треугольной решетке. Исследования проводились на основе классического алгоритма Метрополиса.

Гамильтониан исследуемой системы может быть представлен в следующем виде [5]:

$$\mathrm{H} = J\sum_{\langle ij\rangle} S_i \cdot S_j + J'\sum_{\langle ij\rangle} S_i \cdot S_j , \qquad J>0, \tag{1}$$

где S_i – трехкомпонентный единичный вектор $S_i = \left(S_i^x, S_i^y, S_i^z\right)$, J – константа обменного взаимодействия. Суммирование производится по ближайшим соседям. Фрустрации в этой модели обусловлены геометрией решетки. Решетка состоит из двумерных треугольных слоев сложенных по ортогональной оси. Первый член в формуле (1) характеризует внутриплоскостное антиферромагнитное взаимодействие спинов, а второй – межплоскостное ферромагнитное.

Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями (ПГУ) с линейными размерами LxLx$L=N$, L=9÷30.

Параметр порядка системы m вычислялся по формуле [5]:

$$m = \frac{3}{N}\sqrt{\left\langle M_A^2 + M_B^2 + M_C^2 \right\rangle / 3}\ , \qquad (2)$$

где M_A, M_B и M_C - намагниченности трех подрешеток, соответственно.

Наряду с вектором антиферромагнетизма критической величиной является спиновая киральность, флуктуации которой определяются новыми критическими индексами β_k, γ_k и ν_k [1,5,7].

Киральный параметр порядка системы k вычисляется по следующей формуле [6,7]:

$$k_p = \frac{2}{3\sqrt{3}}\sum_{\langle ij\rangle}\left[S_i \times S_j\right]_p \qquad (3)$$

$$k = \frac{1}{N}\sum_p k_p \qquad (4)$$

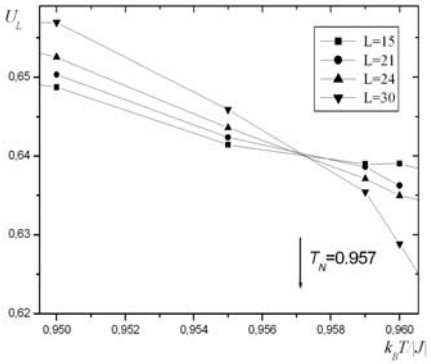
Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости нами использовались выражения [4-7]:

$$C = (NK^2)\left(\left\langle U^2\right\rangle - \left\langle U\right\rangle^2\right), \qquad (5)$$

$$\chi = \begin{cases} (NK)\left(\left\langle m^2\right\rangle - \left\langle |m|^2\right\rangle\right), T < T_N \\ (NK)\left\langle m^2\right\rangle, \qquad T \geq T_N \end{cases} \qquad (6)$$

$$\chi_k = \begin{cases} (NK)\left(\left\langle k^2\right\rangle - \left\langle |k|^2\right\rangle\right), T < T_N \\ (NK)\left\langle k^2\right\rangle, \qquad T \geq T_N \end{cases} \qquad (7)$$

где $K = |J|/k_B T$, U – внутренняя энергия, χ_k – киральная восприимчивость.

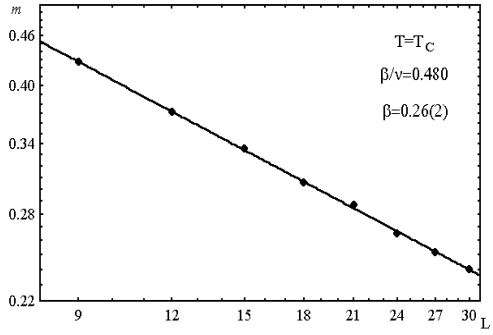


Для точного определения критической температуры T_N, использовался метод кумулянтов Биндера U_L четвертого порядка. На следующем рисунке представлена характерная зависимость U_L от температуры. Точка пересечения U_L соответствует критической температуре T_N=0.957(2).

Для определения статических критических индексов использовалась теория КРС.

На следующем рисунке в двойном логарифмическом масштабе представлена характерная зависимость параметра порядка m от линейных

размеров решетки L. Как видно из рисунка все данные ложатся на прямую, угол наклона кривой определяет значение β/ν. По этой схеме нами определены значения α/ν, β_k/ν_k, χ/ν, χ_k/ν_k, $1/\nu$ и $1/\nu_k$. Затем полученные значения ν и ν_k использовались для расчета α, β, β_k, γ и γ_k. Все значения индексов, полученные таким образом представлены в таблице. Здесь же для сравнения приведены индексы нефрустрированной 3d модели Гейзенберга. Как видно из таблицы, значения всех индексов отличаются от тех, которые получены для нефрустрированной трехмерной модели Гейзенберга.



Критический параметр	Данные этой работы	[5]	[6]	[7]	Чистая модель (см. в [4])
T_N	0.957(2)	0.954	0.955(2)	0.9577(2)	1.443
ν	0.53(2)	0.53(3)	0.59(2)	0.586(8)	0.706
α	0.37(2)	0.4(1)	0.24(8)	-	-0.117
β	0.26(2)	0.25(2)	0.30(2)	0.285(11)	0.366
γ	1.11(2)	1.1(1)	1.17(7)	1.185(3)	1.386
η	-0.10(5)	-	-	-	0.038
ν_k	0.60(2)	-	0.60(2)	0.60(2)	-
β_k	0.45(2)	-	0.55(2)	0.50(2)	-
γ_k	0.93(2)	-	0.72(2)	0.82(2)	-

Таким образом, значения КИ полученные в рамках данного исследования свидетельствуют о принадлежности фрустрированной 3d модели Гейзенберга на слоистой треугольной решетке к новому классу универсальности критического поведения.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 04-02-16487), грантом ведущей научной школы (НШ-2253.2003.2), и грантом Фонда содействия отечественной науке (А.К. Муртазаев).

[1] С.В.Малеев УФН 172, 617 (2002).
[2] Вик.С.Доценко, УФН 165, 481 (1995).
[3] D.Loison, A.I.Sokolov et al., Pisma v Zhetf 72, 6 447-492 (2000).
[4] И.К.Камилов, А.К.Муртазаев, Х.К.Алиев, УФН 169, 773 (1999).
[5] H.J.Kavamura, J. Phys. Soc. Jap. 56, 474 (1987).
[6] H.J.Kavamura, J. Phys. Soc. Jap. 61, 1299 (1992).
[7] A.Mailhot, M.L.Plumer, A.Caille, Phys. Rev. B 50, 10 6854 (1994-II).

Моделирование магнитокалорического эффекта в сплавах Гейслера Ni-Mn-Ga

С.В.Таскаев, В.Д.Бучельников
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: tsv@csu.ru

Магнитокалорический эффект (МКЭ) известен достаточно давно, но с открытием новых материалов, проявляющих так называемый гигантский МКЭ, стало возможным использовать их в различного рода устройствах, создавая принципиально новую технологию охлаждения, которая не использует вредные для окружающей среды газы. Среди всех материалов, обладающих значительным по величине МКЭ, можно выделить сплавы Гейслера Ni-Mn-Ga. Эти сплавы обладают не только большой величиной МКЭ, находящейся на уровне лучших известных материалов, но он еще и прост в изготовлении, нетоксичен, а также обладает низкой себестоимостью.

В данной работе для моделирования фазовых превращений и МКЕ в сплавах Ni-Mn-Ga рассматривается одномерный по деформации случай сосуществования двух типов мартенситных и одного типа аустенитных доменов вблизи точки структурного фазового перехода [1]. Каждый домен может, в свою очередь, разбиваться на магнитные домены. В рамках модели постулируется, что скорость перехода из одного структурного состояния в другое пропорциональна вероятности этого перехода. Вероятность перехода определяется как:

$$P_{\alpha\beta} = \exp(-\Delta V b_{\alpha\beta} / k_B T), \quad (1)$$

где ΔV – объем трансформации, $b_{\alpha\beta}$ - значение энергетического барьера между фазами α и β, k_B – константа Больцмана, T - температура.

Значение потенциального барьера перехода $b_{\alpha\beta}$ из состояния α в состояние β рассчитывается как разность энергий между точкой пересечения потенциалов Гиббса α и β фаз при фиксированных значениях напряжения и магнитного поля и минимальным значением энергии фазы α. Потенциал Гиббса α фазы может быть определен следующим образом:

$$g_\alpha = F_\alpha - \sigma E, \quad (2)$$

где F_α - плотность свободной энергии α фазы, σ - внешнее напряжение, E – деформация всего образца. Плотность свободной энергии F_α может быть записана в виде суммы упругой, магнитной и магнитоупругой энергий

$$F_\alpha = F_\alpha^{el} + F_\alpha^{m} + F_\alpha^{me}, \tag{3}$$

где

$$F_a^{el} = C_a E^2/2 - \zeta C_a E(T - T_m) + \rho c T(1 - \ln T/T_m),$$
$$F_{m,p}^{el} = C_{m,p}(E \mp E_b)^2/2 - \zeta C_{m,p}(E \mp E_b)(T - T_m) + \rho c T(1 - \ln T/T_m) - \rho\lambda_t(1 - T/T_m),$$
$$F_\alpha^{m} = -A_\alpha y^2/2 - HM_{0\alpha}y - R\rho TS_\alpha/\mu,\ F_a^{me} = B_a y^2 E/2,\ F_{m,p}^{me} = B_{m,p} y^2(E \mp E_b)/2.$$

Здесь $C_{a,m,p}$ – модули упругости аустенитных и мартенситных доменов соответственно, ζ - коэффициент теплового расширения, T_m – температура мартенситного перехода, ρ - плотность сплава, c – теплоемкость, λ_t – скрытая теплота мартенситного превращения, A_α - обменная константа, H – магнитное поле, $M_{0\alpha}$ - намагниченность насыщения, y – относительная намагниченность, S_α - магнитная энтропия, B_α – константа магнитострикции, $E_{0\alpha}$ – бэйновская деформация α фазы ($E_{0a} = 0$, $E_{0m,p} = \pm E_b$), μ - молярная масса, R -универсальная газовая постоянная. Выражения для $A_{0\alpha}$, $M_{0\alpha}$ брались в виде [2, 3].

$$A_\alpha = 3R\rho J_\alpha T_{C\alpha}/[\mu(J_\alpha + 1)],\ M_{0\alpha} = R\rho\mu_B g_\alpha J_\alpha/(\mu k_B), \tag{4}$$

где J_α - полный момент, $T_{C\alpha}$ - температура Кюри, g_α -фактор Ландэ, μ_B - магнетон Бора. Для магнитной энтропии S_α применялось выражение, которое получается при разложении ее в ряд по степеням y_α [3].

$$S_\alpha = S_\alpha(0) + a_{1\alpha}y^2 + a_{2\alpha}y^4 + a_{3\alpha}y^6, \tag{5}$$
$$a_{1\alpha} = -\frac{3J_\alpha}{2(J_\alpha + 1)},\ a_{2\alpha} = -\frac{9[(2J_\alpha + 1)^4 - 1]}{20[2(J_\alpha + 1)]^4},$$
$$a_{3\alpha} = -\frac{J_\alpha}{2(J_\alpha + 1)^5}\left(\frac{99}{175}J_\alpha^4 + \frac{198}{175}J_\alpha^3 + \frac{63}{50}J_\alpha^2 + \frac{243}{350}J_\alpha + \frac{243}{1400}\right)$$

Константы магнитострикции B_α связаны с параметром η [2, 3], который определяет тип фазового перехода согласно соотношению:

$$B_\alpha = \{18C_\alpha[(2J_\alpha + 1)^4 - 1]T_{C\alpha}\eta_\alpha/[80(J_\alpha + 1)^4]\}^{1/2}. \tag{6}$$

Объемные доли ξ^α аустенита и мартенситов можно представить следующим образом: $\xi^\alpha = V^\alpha/V$, где V^α - объем α фазы, V - объем всего образца. В этом случае полная энергия Гиббса всей системы может быть записана как $G = \sum_\alpha \xi^\alpha g^\alpha$.

После минимизации энергии Гиббса по деформации E и относительной намагниченности y можно найти уравнения для определения этих значений через другие параметры системы

$$E = \sigma / C + \zeta(T - T_m) - (\xi_p C_p - \xi_m C_m)E_b + By^2 / 2C\,, \tag{7}$$

$$[A + BE - (\xi_p C_p - \xi_m C_m)E_b]y + M_0 H + 2T(a_1 y + a_2 y^3 + a_3 y^5) = 0\,, \tag{8}$$

где

$$C = \xi^a C_a + \xi^m C_m + \xi^p C_p\,,\ B = \xi^a B_a + \xi^m B_m + \xi^p B_p\,,\ A = \xi^a A_a + \xi^m A_m + \xi^p A_p\,,$$
$$M_0 = \xi^a M_{0a} + \xi^m M_{0m} + \xi^p M_{0p}\,, a_{1,2,3} = \xi^a a_{1,2,3a} + \xi^m a_{1,2,3m} + \xi^p a_{1,2,3p} \tag{9}$$

Здесь C – модуль упругости, B – константа магнитострикции, A - константа обмена, M_0 - намагниченность насыщения и a_i - коэффициенты разложения энтропии для всего образца. Как видно из предыдущих формул, для определения температурных и полевых зависимостей намагниченности и деформации необходимо определить объемные доли фаз. После нахождения относительной намагниченности, можно рассчитать полную намагниченность и энтропию системы в следующем виде

$$S = S_0 + a_1 y^2 + a_2 y^4 + a_3 y^6\,, \tag{10}$$

$$M = M_0 yH / H_{call}, H < H_{call}\,,\ M = M_0 y, H > H_{call} \tag{11}$$

где

$$H_{call} = \xi^a H_{ca} + \xi^m H_{cm} + \xi^p H_{cp}$$

есть коэрцитивная сила для всего образца. В модели предполагается, что коэрцитивная сила каждой фазы $H_{c\alpha}$ является постоянной величиной.

Для определения объемных долей использовалось кинетическое уравнение [5]. Согласно этому уравнению, скорость перехода одной фазы в другую пропорциональна вероятности перехода и определяется как

$$\dot{\xi}^\alpha = \sum_{\alpha}^{\beta \neq \alpha} \omega(P_{\beta\alpha}\xi^\beta - P_{\alpha\beta}\xi^\alpha)\,, \tag{12}$$

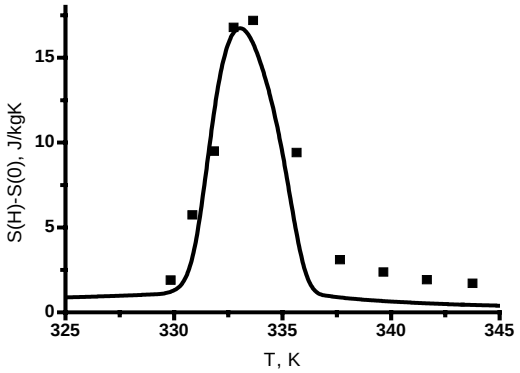
где ω - частота попыток фазового перехода. Данное уравнение решалось с помощью численных методов.

Для расчета вероятности перехода из одной фазы в другую вычислялся энергетический барьер $b_{\alpha\beta}$ [5]:

$$b_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta} - g_{min}, \quad (15)$$

где $G_{\alpha\beta}$ - мнимальное значение энергии, при котором потенциалы Гиббса фаз α и β сравниваются, g_{min} - минимум энергии Гиббса α фазы. Указанные два параметра рассчитываются для фиксированного значения напряжения и магнитного поля и для различных значений деформации и относительной намагниченности. После этого производится интегрирование кинетического уравнения (12) при постоянной температуре с помощью обратного преобразования Эйлера. Температура на следующем шаге изменяется квазистатически.

Предлагаемая модель была применена при моделировании изменения энтропии в сплавах Ni-Mn-Ga различного стехиометрического состава. Результат моделирования изменения энтропии при изменении магнитного поля от 0 Oe до 1.8 kOe для сплава $Ni_{2.18}Mn_{0,82}Ga$ [4] показан на рисунке сплошной линией. Для расчета использовались следующие константы: J_α=3/2, g_α =2.2, c=450 Дж/Ккг, ρ=8100 кг/м^3, $\omega=5\times10^3$ 1/c, E_b=0.04, $\xi=1.8\times10^{-5}$ 1/K, T_{Ca}=313 K, $T_{Cm,p}$=325 K, λ_t=8500 Дж/кг, T_m = 333 K, η_α=1.55; $\Delta V=5\times10^{-27}$ м^3, C_a=60 ГПа, $C_{m,p}$=30 ГПа.



Точками показаны экспериментальные данные [4]. Эти значения были рассчитаны из зависимостей намагниченность – магнитное поле при помощи соотношения Максвелла. Как видно из рисунка теоретические и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии.

С помощью предлагаемой модели можно рассчитать температурные и полевые зависимости намагниченности, напряжений, температурно-полевую фазовую диаграмму и термодинамические циклы.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Минобразования РФ и CRDF, Annex BF4M05, EK-005-X2[REC-005], BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-P-05-19 и RFBR (гранты 03-02-17443, 04-02-81058, 03-02-39006).

[1] Buchelnikov V.D. and Bosko S.I., JMMM, **258-259**, 497 (2003).
[2] Ranke P.J. et al., Phys. Rev. B.,**70**, 094410 (2004).
[3] Zach R., Guillot M., Tobola J., J. Appl. Phys., **83**, 7237 (1998).
[4] Cherechukin A.A. et al., Phys. Lett. A., **326**, 146 (2004).
[5] Govindjee S. and Hall G.J., Int. J. Sol. Struct., **37**, 735 (2000).

Исследование критических свойств анизотропных моделей магнетиков кластерными алгоритмами метода Монте-Карло

А.К.Муртазаев [1], М.А.Магомедов [1, 2]
[1] *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
[2] *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия*
e-mail: magomedov_ma@iwt.ru

В последние годы исследованию значительное внимание уделяется исследованию моделей магнитных материалов методами вычислительной физики – методами Монте-Карло (МК). Связано это не только со стремительным ростом вычислительных мощностей компьютеров, но и с разработкой различных высокоэффективных алгоритмов, таких как кластерные алгоритмы. К настоящему времени уже имеется возможность получить методами МК высокоточные данные о характере критического поведения магнетиков, которые не только не уступают по точности данным других методов, но и зачастую превосходят их [1-3].

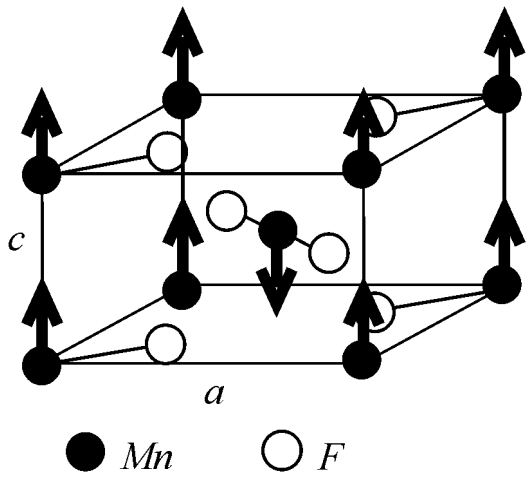
Тем не менее, исследование фазовых переходов и критических явлений методом МК проведены в основном на классических моделях, в которых не учитываются слабые релятивистские взаимодействия, такие как одноосная анизотропия, диполь-дипольные взаимодействия и т.д. В то же время большое количество экспериментальных работ, проведенных на материалах такого рода, показывают, что эти силы могут оказывать значительное влияние на характер критического поведения [1-2].

Примерами таких материалов являются: EuO, EuS, $RbMnF_3$, FeF_2 и MnF_2. Все эти материалы имеют величину спина $S \geq 2$ и могут быть хорошо описаны классической моделью Гейзенберга с обменным взаимодействием между ближайшими соседями (в некоторых случаях и со вторыми ближайшими соседями), причем обменное взаимодействие в некоторых материалах носит конкурирующий характер. Величина анизотропии в EuO, EuS и $RbMnF_3$ незначительна, в то время как в FeF_2 и MnF_2 принимает достаточно большие значения, и в этих системах может наблюдаться смена гейзенберговского критического поведения на изинговское.

В настоящей работе нами проведены высокоточные исследования критических свойств модели антиферромагнетика MnF_2. При построении модели MnF_2 учитывались все кристаллографические, магнитные и другие особенности этого материала. Полученные численные данные свидетельствуют об определенном характере влияния одноосной анизотропии на критическое поведение этой системы. Значения критических индексов, рассчитанных на основе теории конечно-размерного скейлинга, соответствуют модели Изинга.

При построении модели MnF_2 нами учитывались следующие особенности этого материала [4]:

1. MnF_2 имеет объемоцентрированную тетрагональную структуру, которая изображена на рисунке 1. ($a = 4.87$ Å; $c = 3.31$ Å).



2. Основными обменными взаимодействиями в этом материале является слабое ферромагнитное взаимодействие вдоль направления [001] ($J_2 = 0.3 \pm 0.1\ K$) и антиферромагнитное взаимодействие вдоль направления [111] ($J_1 = -1.76\ K$). Обменное взаимодействие вдоль направлений [100] и [010] близко к нулю. Таким образом, ферромагнитное взаимодействие между ближайшими соседями (вдоль оси c) оказывается намного меньше, чем антиферромагнитное взаимодействие центрального спина со спинами в углах решетки.
3. Существенную роль на критическое поведение MnF_2 может оказывать одноосная анизотропия типа ”легкая ось”.

С учетом всех этих особенностей гамильтониан модели MnF_2 может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} J_1\left(\vec{S}_i\vec{S}_j\right) - \frac{1}{2}\sum_{\langle k,l\rangle} J_2\left(\vec{S}_k\vec{S}_l\right) - D_A\sum_i \left(S_i^z\right)^2, \qquad \left|\vec{S}_i\right| = 1, \quad (1)$$

где первый член учитывает обменное взаимодействие ионов Mn находящихся в центре и в углах элементарной ячейки ($J_1 < 0$), второй – взаимодействие между ближайшими соседями вдоль оси c ($J_2 > 0$ и $|J_2|/|J_1| = 0.170$), третий – одноосную анизотропию ($D_A / |J_1| = 1.6 \times 10^{-2}$) [4].

В последние годы для исследования фазовых переходов и критических явлений в сложных решеточных системах активно используются различные кластерные алгоритмы метода МК, отличающиеся высокой точностью и надежностью. Среди всех кластерных алгоритмов простотой в реализации и высокой эффективностью выделяется одно-кластерный алгоритм Вульфа [5]. Нами была выполнено обобщение этого алгоритма для исследования систем, которые могут быть описаны гамильтонианом типа (1).

Расчеты проводились для образцов содержащих $N = 2\times L\times L\times L$ спинов, где L – линейные размеры системы ($L = 10 \div 40$), при этом число спинов в

системе составило $N = 2000 \div 128000$. Для снятия эффектов, связанных с малостью размеров моделируемых систем, при проведении исследований на систему накладывались периодические граничные условия. Начальные конфигурации задавались таким образом, что все спины упорядочены вдоль оси z, причем спины в одной подрешетке направлены противоположно спинам в другой подрешетке (см. Рис.1.). На ЭВМ генерировались марковские цепи длиной до 5×10^8 МК шагов. Для вывода системы в равновесное состояние отсекались неравновесные участки марковской цепи длиной до 10^7 МК шагов.

При вычислении термодинамических характеристик системы, таких как параметр порядка q, теплоемкость C, восприимчивость χ использовались следующие флуктуационные соотношения;

$$q = \langle m_1 - m_2 \rangle = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i\in A} \vec{S}_i - \sum_{i\in B} \vec{S}_i \right\rangle, \qquad (2)$$

$$C = \left(NK^2\right)\left(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2\right), \qquad (3)$$

$$\chi = \left(NK\right)\left(\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2\right), \qquad (4)$$

где $K = |J_1|/k_BT$, m_1, m_2 – магнитные моменты подрешеток.

При определении критических индексов системы на основе теории конечно-размерного скейлинга большое значение имеет точность определения критической температуры. Нами для определения температуры фазового перехода использовался высокоточный метод кумулянтов Биндера [6-8]:

$$U_L = 1 - \langle q^4 \rangle_L \Big/ 3\langle q^2 \rangle_L^2 . \qquad (5)$$

Согласно теории конечно-размерного скейлинга кумулянты U_L для систем с различными линейными размерами рассчитанные по формуле (5) должны пересекаться в точке фазового перехода. Вычисленная таким образом критическая температура для модели MnF_2 составила $T_N = 2.1085(5)$.

При вычислении критических индексов системы использовались следующие выражения [2, 7, 8]:

$$C_{max}(L) = C_{max}(L=\infty) - aL^{\alpha/\nu}, \qquad (6)$$

$$m \propto L^{-\beta/\nu}, \qquad (7)$$

$$\chi \propto L^{\gamma/\nu}, \tag{8}$$

$$ln\left(\chi/L^2\right) = g - \eta ln(L), \tag{9}$$

$$\frac{dU_L}{d\beta} \propto aL^{1/\nu}\left(1 + bL^{-\omega}\right), \tag{10}$$

где a, b, g и ω – некоторые постоянные.

Таким образом, для модели MnF_2 нами получен следующий набор критических индексов:

$\alpha = 0.119(2)$, $\beta = 0.330(2)$,

$\gamma = 1.284(4)$, $\eta = 0.045(5)$, $\nu = 0.645(5)$.

Эти значения находятся в хорошем согласии с данными лабораторных экспериментов [4]:

$\alpha = 0.11(2)^*$, $\beta = 0.335(5)$,

$\gamma = 1.27(2)$, $\eta = 0.05(5)$, $\nu = 0.63(2)$.

(* – индекс рассчитан из скейлингового соотношения $\alpha = 2 - d\nu$).

Как видно из приведенных данных, критические индексы, рассчитанные методом Монте-Карло, близки по значениям с индексами, полученными на основе лабораторных исследований макрообразцов MnF_2. Это еще раз подтверждает, что предложенная нами модель адекватно описывает свойства реальных образцов материала, а также высокую точность и эффективность использованного метода.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 04-02-16487), грантом президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-2253.2003.2) и ФЦП “Интеграция” (№ И0228).

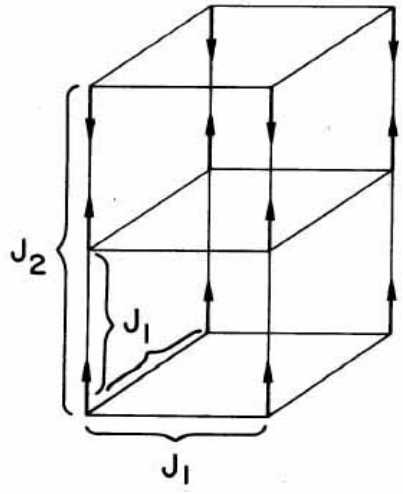
[1] Камилов И.К., Муртазаев А.К., Алиев Х.К. // УФН.– 1999.– Т.169.– №7.– С. 773–795.
[2] Камилов И.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А. // ЖЭТФ.– 2001.– Т.120.– №6.– С. 1535–1543.
[3] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под. ред. К. Биндера.– М.: Мир, 1982.– 400 с.
[4] De Jongh L.J., Miedema A.R. // Adv. Phys.– 1974.– V.23.– No.1.– P. 1–260.
[5] Wolff U. // Phys. Rev. Lett.– 1989.– V.62.– No.4.– P. 361–364.
[6] Ferrenberg A.M., Swendsen R.N. // Phys. Rev. Lett.– 1988.– V.61.– No.23.– P. 2635–2638.
[7] Chen K., Ferrenberg A.M., Landau D.P. // Phys. Rev. B.– 1993. – V.48, No.5.– P.3249-3256.
[8] Binder K., Luijten E. // Physics Reports.– 2001.– V.344.– P.179–253.

Магнитные и критические свойства анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями

А.К. Муртазаев [1,2], И.К. Камилов [1,2], Ж.Г. Ибаев [1]
[1] *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail: m_akai@iwt.ru.
[2] *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия*

В настоящее время для исследования фазовых переходов и критических явлений широко применяют методы Монте-Карло. Как известно [1] в последнее время эти методы являются ценным инструментом позволяющим исследовать модели реальных физических систем на основе микроскопических гамильтонианов. В данной работе нами рассматривается анизотропная модель Изинга с конкурирующими взаимодействиями и методами Монте-Карло исследованы термодинамические и критические свойства этой модели.

Анизотропная модель Изинга с конкурирующими взаимодействиями с первыми и вторыми соседями (ANNNI – модель) схематически представлена на рис.1. Спины принимают значения S= ± I и ферромагнитным образом взаимодействуют с ближайшими соседями. В одном из направлений имеется антиферромагнитное взаимодействие со вторыми ближайшими соседями.



Таким образом, гамильтониан рассматриваемой модели можно представить в следующем виде:

$$H = \frac{1}{2} J \sum_{i,j} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + \frac{1}{2} J_1 \sum_{i} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \qquad (1)$$

где $J > 0$ - параметр ферромагнитного взаимодействия первых ближайших соседей, $J_1 < 0$ - антиферромагнитного взаимодействия вторых ближайших соседей.

ANNNI – модель была впервые введена в 1961 в работе [2] для описания магнитной структуры в Er. В последующем модель использовалась многими авторами для изучения модулированных структур [3,4,5,6].

Нами методом Монте-Карло на основе однокластерного алгоритма Вульфа исследовались системы кубической формы с периодическими граничными условиями и размерами $L \times L \times L; L = 20,30$ Число спинов $N_{эф}$ в моделируемых системах при этом составляло 8000 и 27000 На ЭВМ

генерировались марковские цепи длиной до 10^6 МКшагов/спин. Для вывода системы в равновесие отсекались неравновесные участки длиной до 9×10^5 МКшагов/спин.

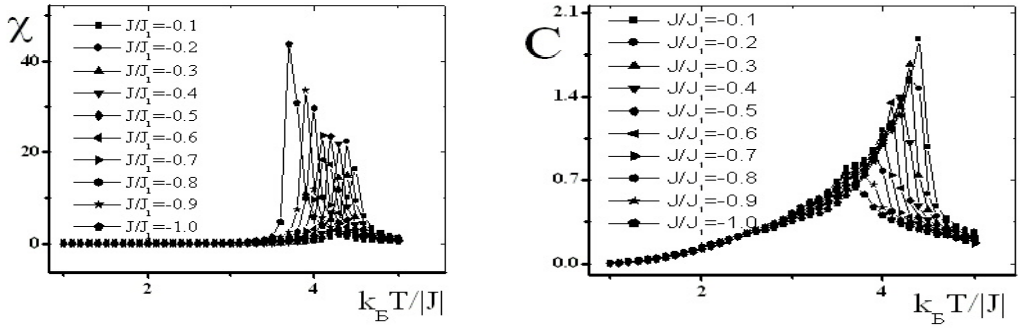
Для наблюдения за температурным ходом теплоёмкости и восприимчивости использовались выражения:

$$C = \left(NK^2\right)\left(\left\langle U^2\right\rangle - \left\langle U\right\rangle^2\right) \quad (2)$$

$$\chi = \left(NK\right)\left(\left\langle m^2\right\rangle - \left\langle m\right\rangle^2\right) \quad (3)$$

где $K = \left|J\right| / k_{Б}T$; U – внутренняя энергия; m – подрешеточная намагниченность.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости теплоёмкости и восприимчивости модели ANNNI, для L=20, при различных соотношениях обменных параметров J / J_1. Из них видно, что все системы имеют ярко выраженные максимумы, и эти максимумы смещаются в сторону низких температур при увеличении параметра



обменного взаимодействия вторых ближайших соседей. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что при увеличении последнего нарушается устойчивость системы и фазовый переход наступает при сравнительно низких температурах.

В результате проведенных исследований было выяснено, что для анизотропной модели Изинга наблюдается довольно сложное поведение вблизи точки фазового перехода, для которого характерно образование ферромагнитных, антиферромагнитных и модулированных структур.

[1] И.К. Камилов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев УФН **169** 773 (1999).
[2] W. Selke, M.E. Fisher Phys. Rev. B. **20** 257 (1979)
[3] P. Bak, J. Boehm Phys. Rev. B. **21 5**297 (1980)
[4] R.J. Elliot Phys. Rev. **124 346** (1961)
[5] P. Bak, J. Boehm Phys. Rev. Lett. **42** 122 (1979)
[6] E.B. Rasmussen, S.J. Knak-Jensen Phys. Rev. B. **24** 2744 (1981

Исследование структурно-динамических свойств расплавленных галогенидов щелочных металлов методом молекулярной динамики

А.Р.Алиев, Б.Т.Юшаев, К.Ш.Рабаданов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail:analit@dinet.ru

Построение адекватной модели ионной жидкости представляет собой важную проблему современной физики конденсированного состояния. Этому вопросу уделялось большое внимание и было разработано большое количество различных моделей [1]. При этом в большинстве случаев рассматривались простейшие ионные жидкости – расплавленные галогениды щелочных металлов (ГЩМ): LiF, NaF, KF, RbF, CsF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, LiI, NaI, KI, RbI, CsI.

В последние десятилетия 20 века наибольшее развитие получила автокомплексная модель строения ГЩМ [2]. Согласно ей расплавленный галогенид рассматривается как система, состоящая из автокомплексных анионов во второй координационной сфере и флуктуирующих пустот. Первоначально в этой модели было принято во внимание то, что экспериментальные значения первого координационного числа n_1 близки к четырем. Поэтому для удобства количественных оценок было предложено принять n_1=4.

Анализ результатов дифракционных исследований приводит к выводу о том, что в расплавах ГЩМ существуют одновременно тетраэдрические и октаэдрические комплексы и ближайшие к центральному иону соседи могут занимать четыре вершины искаженного октаэдра [3].

В работе [4] на основе автокомплексной модели было найдено, что в общем случае в автокомплексах первое координационное число может иметь значения 2, 3, 4 и 6. Показано, что в расплавленных ГЩМ могут иметь место автокомплексы от MX_2^- до $M_{13}X_{14}^-$, где M=Li, Na, K, Rb, Cs; X=F, Cl, Br, I.

В последнее время удалось обнаружить автокомплексы по колебательным спектрам расплавленных ГЩМ [5]. При этом в спектре комбинационного рассеяния регистрируются полосы, соответствующие внутренним колебаниям автокомплексов.

В связи с вышеизложенным представляется актуальным провести непосредственный расчет системы взаимодействующих ионов, задавшись определенным межионным потенциалом и прямыми вычислениями показать возможность образования комплексов в расплавленных ГЩМ. Такую возможность предоставляют методы компьютерного моделирования. В настоящей работе представлены результаты исследования структурно-динамических свойств расплавленных фторидов,

хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов методом молекулярной динамики (МД).

Метод МД рассчитывает траектории системы взаимодействующих частиц в фазовом пространстве на основе законов классической механики, решая уравнения движения. Уравнения движения для системы, состоящей из N взаимодействующих частиц можно записать в следующем виде:

$$m_i \frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \left[\mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x_i} U_{ij}(r_{ij}) + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y_i} U_{ij}(r_{ij}) + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z_i} U_{ij}(r_{ij}) \right], \; i = 1,\ldots,N . \quad (1)$$

Для солевых систем потенциальную энергию межионного взаимодействия $U_{ij}(r_{ij})$ обычно принимают в виде потенциала Кулона – Борна:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + b\left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) \exp\left[-\frac{1}{\sigma}\left(r_{ij} - R_i - R_j\right)\right]. \quad (2)$$

Здесь t – время; $\mathbf{r}_i$, x_i, y_i, z_i, и m_i – радиус-вектор, координаты и масса i-го иона; Z_i, Z_j – зарядовые числа ионов; n_i, n_j – количества электронов во внешних оболочках ионов; R_i, R_j – радиусы ионов; r_{ij} – расстояние между ионами; b, σ – константы для данной соли; q_0 – заряд электрона, ε_0 – электрическая постоянная. Значения параметров для каждой соли известны.

В качестве начальных условий была взята кубическая решетка с распределением скоростей, соответствующим температуре T, на 20^0C выше температуры плавления T_m: $T=T_\mathrm{m}+20^0$C. Система уравнений (1) решалась численно методом Верле. При этом применялась стандартная процедура Эвальда и периодические граничные условия. Выбор шага вычислений по времени dt контролировался по сохранению полной энергии E системы. Было сделано 10000 вычислительных шагов для каждой соли. Достижение равновесия контролировалось по сохранению температуры T.

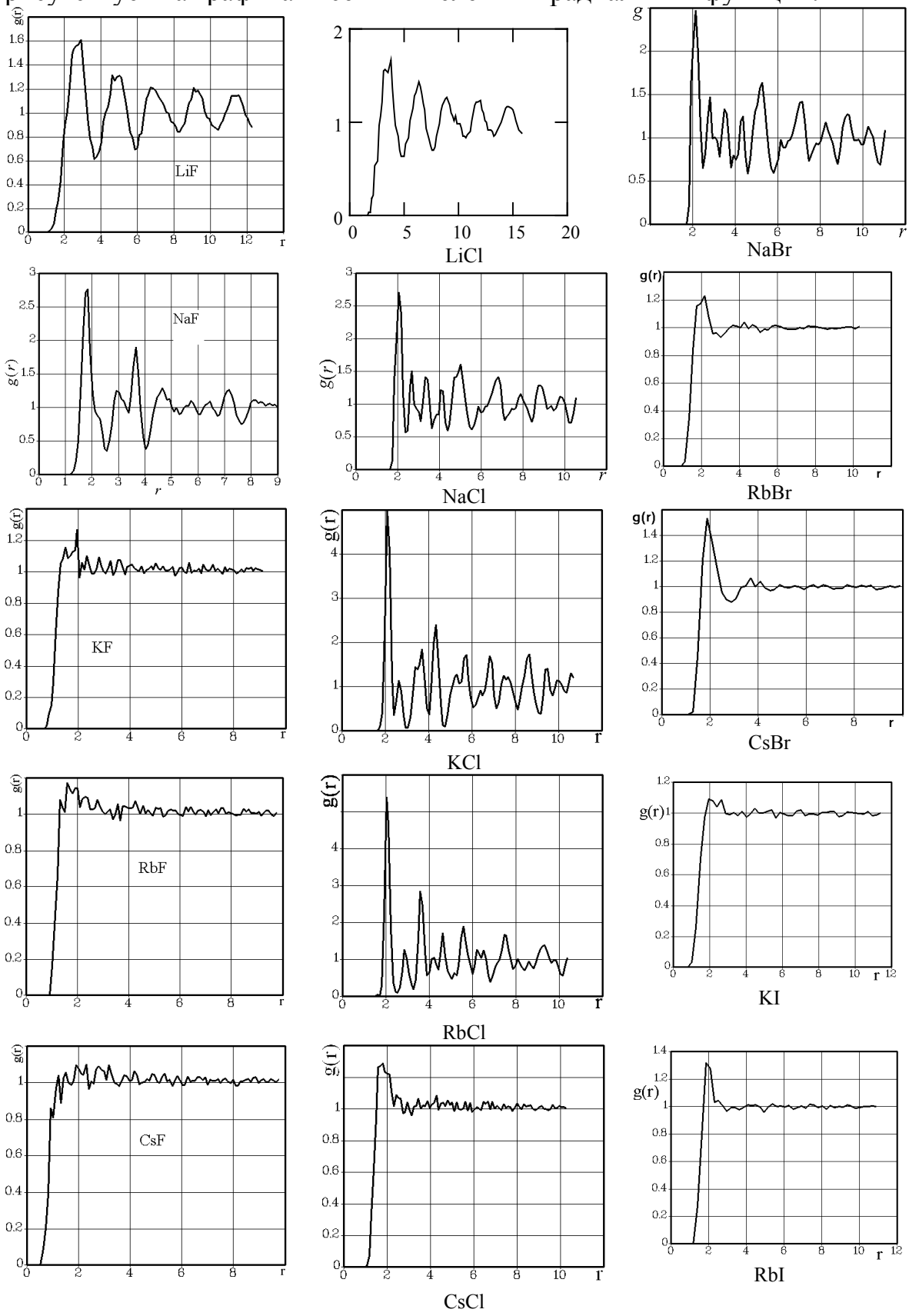
Зная координаты всех ионов системы в любой момент времени, мы рассчитали парные корреляционные функции радиального распределения (радиальные функции) $g(r)$. Некоторые из них представлены на рисунках. Радиальные функции рассчитывались по формуле:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\langle \mathrm{d}N \rangle}{\mathrm{d}r} \frac{V}{N} . \quad (3)$$

Здесь <dN> – среднее число частиц в сферическом слое радиусом r и толщиной dr, V – объем системы.

Имея радиальные функции, мы можем судить о структуре исследованных расплавов. Общим свойством всех рассчитанных радиальных функций является то, что при малых расстояниях r радиальная функция равна нулю: $g(r)=0$. При увеличении расстояния радиальная функция резко возрастает и достигает максимума в районе r=2. Для

различных расплавов этот максимум выражен сильнее или слабее, но он присутствует на графиках всех вычисленных радиальных функций.



На этих графиках по горизонтальной оси отложено расстояние, отнесенное к радиусу соответствующего катиона. Поэтому для солей, у

которых радиус аниона меньше чем радиус катиона, положение первого максимума соответствует $r<2$. Для солей, у которых радиус аниона больше чем радиус катиона, положение первого максимума соответствует $r>2$. Нулевые значения радиальных функций при малых расстояниях и наличие первого максимума свидетельствует о том, что в интервале расстояний от нуля до нескольких ионных радиусов вероятность разных значений расстояния между ионами различна. Это говорит об упорядоченности в расположении ионов на небольших расстояниях, или, другими словами, о наличии в расплавленных ГЩМ ближнего порядка. При стремлении расстояния к бесконечности все вычисленные радиальные функции стремятся к единице: $g(r\to\infty)=1$. Такое поведение радиальных функций свидетельствует о том, что при $r\to\infty$ вероятность разных значений расстояния между ионами одинакова. Это говорит о неупорядоченности в расположении ионов на больших расстояниях, или, другими словами, об отсутствии в расплавленных ГЩМ дальнего порядка.

Наряду с этими общими для всех рассчитанных радиальных функций свойствами, между ними имеются и определенные различия. Радиальные функции для KF, RbF, CsF, CsCl, RbBr, CsBr, KI, RbI после первого максимума очень быстро выходят на асимптотическое значение, равное единице. Это означает, что в этих расплавах упорядоченное расположение ионов сохраняется только на протяжении 3 – 4 ионных радиусов. Иными словами, в этих расплавах возможно образование комплексов MX_2^-, но отсутствуют крупномасштабные корреляции в расположении ионов. Радиальные функции для LiF, NaF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, NaBr после первого максимума имеют еще довольно много максимумов и минимумов, характерных для квазикристаллической структуры. Это означает, что в этих расплавах упорядоченное расположение ионов сохраняется на протяжении 8 – 12 ионных радиусов. Иными словами, в этих расплавах присутствуют крупномасштабные корреляции в расположении ионов и возможно образование комплексов от MX_2^- до $M_{13}X_{14}^-$.

Таким образом, проведенное исследование структурно-динамических свойств расплавленных ГЩМ методом МД показало присутствие в этих расплавах крупномасштабных корреляций в расположении ионов и возможность образования в них комплексов от MX_2^- до $M_{13}X_{14}^-$.

Работа поддержана РФФИ 03-03-33013 и «Интеграция»4.15Ч0009/935.

[1] Е.А.Укше. Успехи химии **34**, 322 (1965).
[2] М.В.Смирнов, О.М.Шабанов, А.П.Хайменов. Электрохимия **2**, 1240 (1966).
[3] S.Beggin, J.E.Enderby. J. Phys.: C: Solid State Phys. **14**, 3129 (1981).
[4] О.М.Шабанов, А.Р.Алиев. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 2004, с. 29.
[5] С.А.Кириллов. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Нальчик, 2001, с. 23.

О методах исследования природных околокритических углеводородных систем

А.Н.Степанов, Ю.А.Степанова
ООО-«ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть», Волгоград, Россия
e-mail: vmorneft@lukoilvmn.ru

Разработка теоретически обоснованных и достоверных методов количественной оценки условий формирования и устойчивости нефтяных скоплений в земной коре является одной из центральных и сложных проблем современной науки о горючих ископаемых.

В связи с освоением глубин 5-8 км в различных нефтегазоносных бассейнах земного шара представляет большой научный и практический интерес разработка эффективной мотодологии диагностики и прогноза существования нефтяных скоплений в условиях сверхглубин.

В настоящей работе проанализированы самые разнообразные приемы диагностики и прогноза условий формирования и устойчивости нефтегазовых систем, основанные на данных комплексных исследований индивидуального, изотопного состава, молекулярной структуры и физико-химических свойств широкого диапазона углеводородного состава нефтей, газов, конденсатов, органического вещества и гетероэлементов на основе различных инструментальных методов исследований: ИК, УФ спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, газовой, жидкостной хроматографии и др.

В процессе анализа информативности применения различных параметров состава и структуры нефти и газа, описывающих их эволюцию установлено, что многие из них трактуются по разному; так, один и тот же показатель может указывать на миграцию, химические или фазово-ретроградные превращения.

Достаточно однозначно и строго эти задачи решаются с помощью методов термодинамики гетерогенных систем на основе выпуклого программирования и методов традиционной химической термодинамики. Современное состояние развития термодинамики природных иерархических процессов показывает, что она уже в достаточной мере совмещает в себе в согласовании кинетику и массоперенос в полных системах нефть-газ-порода-органическое вещество-вода (Гладышев Г.П., Горбань А.Н., Карпов И.К., Коржинский Д.С., Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Хелгесон Г. и др.), что позволяет решать задачи оценки устойчивости нефти на конкретном базисе ограничений в четырехмерных координатах (пространство и время) методом минимизации шести потенциалов Гиббса (Гельмгольца).

Согласно выполненных обобщений данных физико-химических, молекулярных и др. исследований (эмпирических корреляций) и

термодинамического моделирования, важнейшими процессами, определяющими физико-химический облик нефтей, конденсатов и газов являются: испарительная конденсация, фракционирование и перенос в газовой фазе, что подтверждается фактическими данными по различным нефтегазоносным бассейнам.

На основании проведенных исследований во всем диапазоне глубин залегания нефтегазоносных бассейнов выделена область метастабильной устойчивости углеводородных скоплений, глубинные зоны разделения (расслоения) флюидов, распространения критических явлений и различных по степени насыщенности газовой и жидкой фазой пластовых флюидов при определенном соотношении пластовых и геостатических давлений.

В работе содержится анализ современных проблем моделирования критических явлений и методов расчета критических параметров многокомпонентных пластовых углеводородных смесей. Наибольшее распространение получили уравнения Редлиха-Квонга-Соаве, Пенга-Робинсона и Пателя-Тежа, и различные их модификации. Однако с помощью этих уравнений не удовлетворительно описываются системы, включающие полярные компоненты (H_2S, CO_2 и др.), а также системы с расслаиванием и ассоциацией. Напротив, здесь более эффективно применение групповых уравнений состояния, основанных на дырочной квазихимической модели, уравнений состояния семейства PHCT-PACT, которые интенсивно развиваются как средство прогнозирования фазовых равновесий. Однако, применяются они еще не достаточно широко в нефтяной отрасли.

Не получила также еще своего развития при исследовании критических явлений природных углеводородных систем современная теория скейлингов - критических индексов, а также масштабная кроссоверная теория, успешно используемые в решении задач технических систем. Важнейшей проблемой остается представление тяжелой фракции нефтяных систем в расчетных моделях критических явлений, транспортных и энергетических характеристик пластовых флюидов.

Наиболее точным и всеобъемлющим следует признать метод минимизации потенциалов Гиббса, позволяющий моделировать компоненты с различной полярностью, учитывать влияние порового пространства вмещающих отложений на фазовые переходы углеводородных систем в различных режимах – изохорических, изотермо-изобарических и др. с образованием твердой углеродной фазы.

Метод минимизации потенциалов Гиббса находит всё более широкое применение в расчетах фазовых и химических равновесий и в технических системах – химической технологии органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработке, металлургии, разработке и добыче горючих ископаемых и др. (Ю.М. Жоров, М. Кастер, П. Расмуссен, А.Фреденслунд, М. Мичельсен, И. Трангенстейн, Г.Ф. Воронин, А. Фирузабади и др.).

Компьютерное моделирование фазового перехода в твердом растворе парадибромбензол/парадихлорбензол при наличии в структуре вакансий

М.А.Коршунов
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
e-mail: mkor@iph.krasn.ru

Ранее при изучении парадихлорбензола расчеты показали, что для полиморфного перехода из α в β фазу необходимо наличие в структуре вакансий. Полиморфный переход происходит при температуре 30.8 ºС из низкотемпературной моноклинной фазы (α) в высокотемпературную триклинную (β) [1].

Аналогичные исследования проведены для α и β – фаз в твердом растворе парадибромбензол/парадихлорбензол. Этот переход наблюдается при концентрации парадибромбензола от 0 до 1 % [2]. На примере молекулярных твердых растворов можно изучать влияние на фазовые переходы различного рода нарушения упорядоченности. Это нарушение трансляционной и ориентационной периодичности, наличие дефектов структуры, в частности вакансий, различного распределения молекул компонентов по объему кристалла. Все эти нарушения сказываются на решеточных колебаниях и проявляются в спектрах комбинационного рассеяния света малых частот.

В отличие от парадихлорбензола в спектрах решеточных колебаний твердого раствора парадибромбензол/парадихлорбензол наблюдается уширение линий спектра как в α так и β фазах. Как показали расчеты спектра частот это связано с наличием неупорядоченности в расположении молекул примеси (парадибромбензола) по решетке основного кристалла. Это порождает трансляционную и ориентационную неупорядоченность, что проявляется в уширении линий спектра. Расчеты спектров проводились по методу Дина [3]. Этот метод позволяет проводить расчет спектров частот, как для идеальных, так и разупорядоченных структур.

В спектре решеточных колебаний наблюдается ряд дополнительных линий малой интенсивности, как показали расчеты появление дополнительных линий в α и β фазах обусловлено наличием, как вакансий, так и неупорядоченности в расположении молекул примеси [4].

Установив наличие вакансий в структуре твердого раствора парадибромбензол/парадихлорбензол, был проведен расчет для выяснения влияния присутствия вакансий на полиморфный переход.

Расчеты проводились аналогично расчетам для парадихлорбензола. В начале был рассмотрен идеальный молекулярный кристалл. Проводились расчеты взаимодействия молекул, используя метод атом-атом потенциалов [5]. Расчеты проводились для ряда температур.

При фазовом переходе молекулы должны развернуться, но как показал расчет, в случае идеального кристалла такой поворот энергетически невозможен, даже если использовать параметры решетки близкие к температуре плавления. Рассчитанные при этих параметрах спектры решеточных колебаний не соответствуют экспериментальным спектрам.

При наличии вакансий возможен поворот молекул как при переходе из α в β - фазу так и наоборот. Примеси сказываются в частности на искажении решетки. При этом величина искажения зависит как от концентрации примеси, так и ее расположения по решетке. Это сказывается на повороте молекул при переходе из α в β – фазу. Рассчитанные при этих значениях параметров частоты решеточных колебаний близки к экспериментальным значениям частот как в, α так и β фазах.

Таким образом, как и для фазового перехода в парадихлорбензоле так и для перехода в твердом растворе парадибромбензол/парадихлорбензол необходимо наличие вакансий. При этом наличие примеси сказывается на изменении температуры перехода и по–видимому, в разных частях кристалла с различной концентрацией примеси должна наблюдаться неодинаковая температура перехода.

[1] А.И.Китайгородский, Ю.В.Мнюх, Ю.Г.Асадов, ДАН СССР **148,**5, 1065 (1963).
[2] M. Vuks. Acta Physicochimica. **6,** 3, 327 (1937).
[3] П. В. Дин. В кн. : Вычислительные методы в теории твердого тела / Пер. с англ. М. (1975). С. 207 – 298.
[4] В. Ф. Шабанов, М. А. Коршунов. ФТТ. 39. 9. 1564 (1997).
[5] А.И.Китайгородский,Молекулярные кристаллы, Наука, Москва (1971).

Структура новых каркасных углеродных фаз

Е.А. Беленков[1], А.Л. Ивановский[2], С.Н. Ульянов[1]
[1]*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия*
[2]*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
e-mail: belenkov@csu.ru

Каркасные фазы углерода – фуллерены и углеродные нанотрубки являются структурами родственными графиту (атомы которого находятся в состоянии sp^2 гибридизации), так как модельно процесс их формирования можно представить как результат сворачивания графитовой плоскости [1,2]. Существование каркасных разновидностей родственных двум другим основным фазам углерода – карбину (sp-гибридизация атомов) и алмазу (sp^3–гибридизация атомов) представляется маловероятным. Однако в результате модельных расчетов доказано, что возможно существование графино-фуллеренов [3,4] и графиновых нанотрубок [5-7] родственных гипотетической структуре графина состоящей из атомов углерода в состояниях гибридизации sp и sp^2 [8,9]. Возможны и другие углеродные фазы состоящие из атомов в различных гибридизированных состояниях. Например, на сегодня экспериментально синтезированы углеродные материалы, состоящие из атомов углерода в состоянии sp^2 и sp^3 гибридизации – стеклоуглерод, полимеризованые фуллериты и др. [10,11]. Это материалы, структура которых далека от совершенства и соотношение атомов углерода в различных гибридизированных состояниях варьируется в широком диапазоне. Кроме того, теоретически доказана возможность существования углеродных фаз, в которых соотношение sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов углерода должно быть строго определенным – это глиттер [12,13] и хонекомб [14]. Изучение возможности существования каркасных форм углерода родственным таким структурам, состоящим из атомов углерода в состоянии sp, sp^2 и sp^3 гибридизации составило цель данной работы.

Расчет энергетически выгодных устойчивых структур были выполнены методами молекулярной механики [15]. Полная энергия связей, найденных структур, вычислялась методом Хюккеля.

Новые гипотетические каркасные структурные разновидности углерода, состоящие из атомов углерода образующих 2, 3 и 4 ковалентные связи с соседними атомами, были названы углеродными нанодисками (аналог фуллеренов) и углеродными нанобатонами (аналог углеродных нанотрубок). Их отличие от углеродных нанотрубок и фуллеренов заключается в том, что в этих структурах все атомы углерода образуют только 3 ковалентных связи (находятся в состоянии близком к sp^2 гибридизированному), а в нанодисках имеются еще атомы в состоянии близком к sp и sp^3 гибридизированному. При дальнейшем рассмотрении

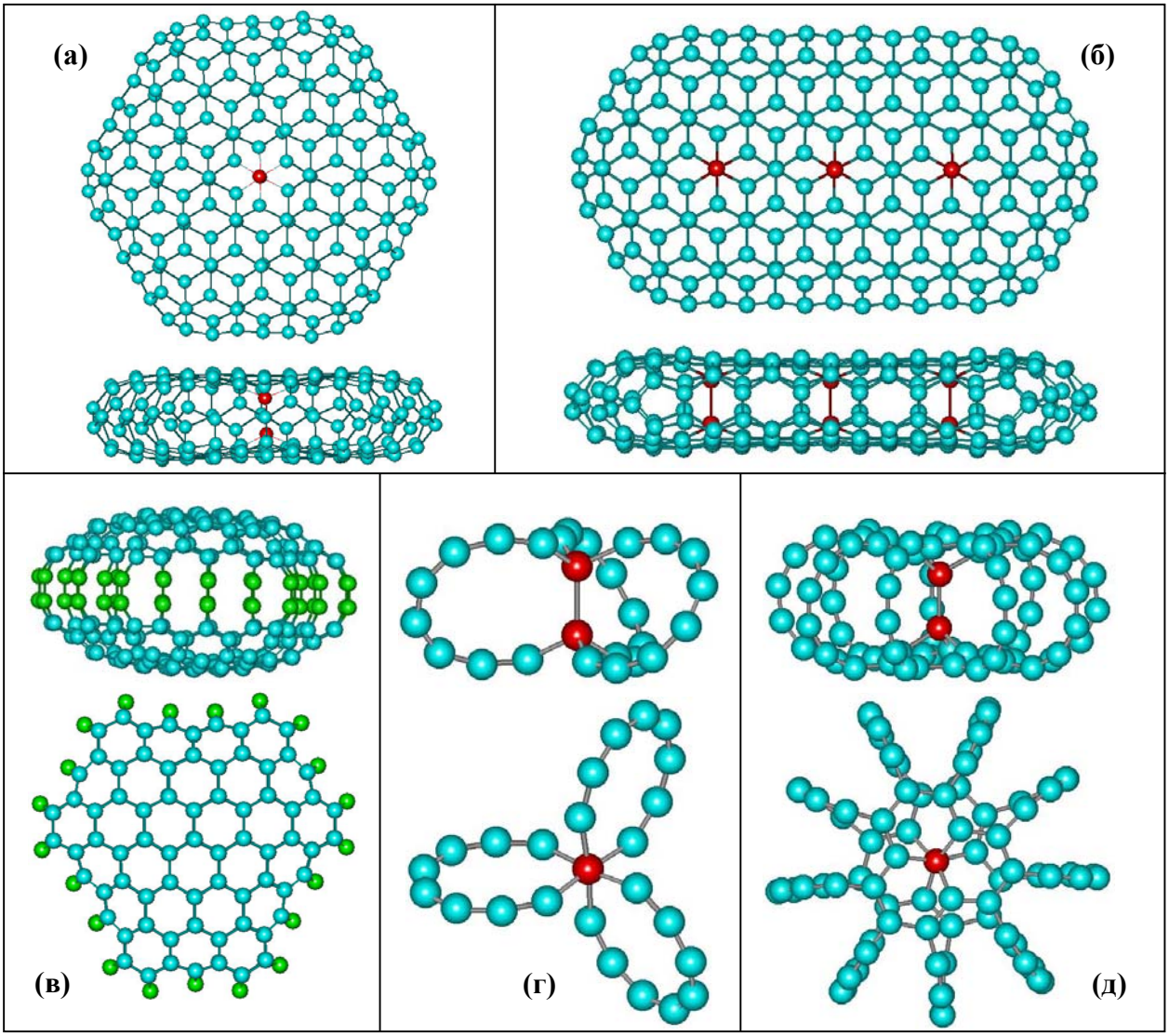
будем называть эти состояния углеродных атомов состояниями sp, sp^2 и sp^3 гибридизации, так как в первом приближении их можно считать близкими к таковым. Рассмотрим возможные структуры нанодисков.

Самые простейшие нанодиски должны содержать минимальное число sp^3 гибридизированных атомов, т.е. два. Число атомов в состояниях близких к sp и sp^2 может варьироваться. Минимальное число таких атомов для sp^2 атомов можно оценить, если учесть, что в любой замкнутой каркасной углеродной структуре число пентагонов, образуемых углеродными атомами на поверхности таких структур, обязательно равно 12 и в любом нанодиске должна быть зонтообразная структурная группа атомов. Из-за наличия центральной связи форма такой молекулы должна отличаться от сферической и быть подобна диску. Минимально возможная структура нанодиска соответствующая вышеперечисленным условиям должна содержать 44 атома. Модельно формирование такой структуры можно представить как результат сшивки двух sp^2 гибридизированных атомных слоев. Соединяющие связи должны образовываться по краям слоев и одна связь в центре. Для обозначения нанодисков представляется необходимым использовать следующие обозначения – $C_{N/A/B/C}$, где N – полное число атомов углерода образующих нанодиск, а A, B, C – количество углеродных атомов в состояниях sp, sp^2 и sp^3 гибридизации соответственно.

Пример энергетически выгодной структуры нанодиска $C_{188/0/186/2}$, найденная методом молекулярной механики в результате геометрической оптимизации, представлен на рисунке (а). Очевидным отличием такой структуры от структуры фуллеренов является дискообразность в результате наличия центральной связи. Для нанодисков состоящих только из sp^2 и sp^3 гибридизированных атомов полное число атомов изменяется дискретно 44, 104, 188, 296 и т.д.

Простейшие нанодиски, структура которых описана выше, имеют одну связь – обеспечивающую “сшивку” двух половинок sp^2 каркаса нанодиска парой sp^3 гибридизированных атомов. Можно предположить так же, что существуют более сложные структуры – нанодиски которые содержат более двух sp^3 гибридизированных атомов. Такие нанодиски возможны двух разновидностей. Первая разновидность имеет дискообразную форму близкую к форме нанодисков описанных выше, однако, имеющих большее число “сшивок” при одинаковом числе атомов. Расчет структуры таких нанодисков доказывает возможность их устойчивого существования. Вторая разновидность нанодисков, содержащих более чем пару sp^3 гибридизированных атомов, это нанобатоны, которые могут быть получены подобно тому, как модельно можно получить из фуллеренов углеродные нанотрубки. То есть путем разрезания нанодисков на две половинки и вставки между половинками одного или нескольких фрагментов их соединяющих, причем в каждом

вставляемом фрагменте должна быть пара sp^3 гибридизированных атомов. Подобно углеродным нанотрубкам нанобатоны могут отличаться ориентацией углерод-углеродных связей относительно оси. На рисунке (б) приведено изображение нанобатона $C_{200/0/194/6}$ с armcair хиральностью.



(а) sp^2-sp^3 нанодиск $C_{188/0/186/2}$; (б) sp^2-sp^3 armcair нанобатон $C_{200/0/194/6}$; (в) sp-sp^2 нанодиск $C_{188/42/144/2}$; (г) sp-sp^3 нанодиск $C_{26/24/0/2}$; (д) sp-sp^2-sp^3 нанодиск $C_{80/54/24/2}$. Цветом выделены sp и sp^3 углеродные атомы.

Следующие классы углеродных нанодисков и нанобатонов отличаются тем, что состоят только из: sp и sp^2 атомов (в); sp^2 и sp^3 атомов (г); sp, sp^2 и sp^3 атомов (д).

Кроме расчетов, геометрически оптимизированной формы нанодисков и нанобатонов, в работе методом Хюккеля также были рассчитаны удельные энергии для этих структур. Анализ изменения удельной энергии в зависимости от числа, атомов показывает, что для нанодисков с ростом числа атомов удельная энергия монотонно

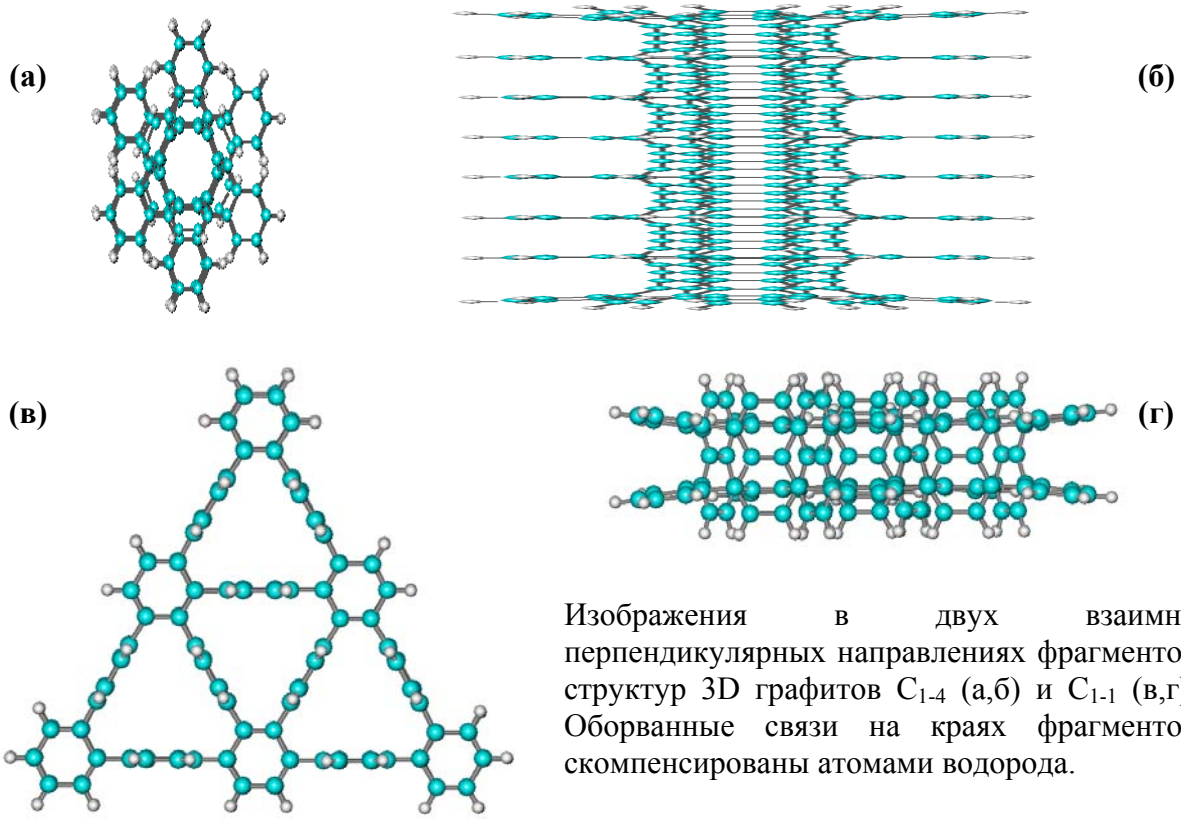
уменьшается с увеличением числа атомов в наноструктурах. То есть формирование больших нанодисков более энергетически выгодно по сравнению с нанодисками, содержащими малое число атомов. Удельная энергия, приходящаяся на один углеродный атом в нанобатонах, выше по сравнению с таковой в нанодисках, при одинаковом общем числе атомов. Закономерности изменения удельной энергии связей тесно связаны с соотношением количества атомов в нанодисках и нанобатонах находящихся в различных состояниях гибридизации. Энергетически выгодно формирование структур, в которых мало sp и sp^3 гибридизированных атомов. Это не удивительно, так как термодинамически равновесной и энергетически выгодной структурой при нормальных условиях является графит, состоящий из sp^2 гибридизированных атомов. Однако, не смотря на термодинамическую неравновесность структур нанодисков и нанобатонами, они могут устойчиво существовать при нормальных условиях. В качестве наиболее вероятного пути синтеза sp^2-sp^3 нанобатонов и нанодисков, представляется получение их из фуллеренов и коротких нанотрубок, содержащих количество атомов соответствующее нанодиску или наобатону, в результате образования прочных ковалентных связей между соседними стенками фуллерена или нанотрубки. Добиться образования связей, можно подвергнув фуллерены и нанотрубки обработке высокими давлениями, которые бы деформировали нанотубки и фуллерены, сблизив противоположные стенки на расстояние достаточное для образования межстеночных ковалентных связей.

[1] А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН **165.** 977 (1995).
[2] А.В.Елецкий, УФН. **167.** 945 (1997).
[3] R.H.Baughman, D.S.Galvao, C.Cui, Chem. Phys. Let. **204.** 8 (1993).
[4] Е.А.Беленков, Известия ЧНЦ **5**(1), 12 (2002).
[5] Е.А.Беленков, Известия ЧНЦ **5**(1), 17 (2002).
[6] V.R.Coluci, S.F.Braga, S.B.Legoas, D.S.Galvao, R.H.Baughman, Phys. Rev. B. **68.** 035430 (2003).
[7] A.N.Enyashin, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin, A.L. Ivanovskii, J. Mol. Struct **684**. 29 (2004).
[8] R.H.Bayghman, H.Eckhardt, M.Kertesz, J. Chem. Phys. **87**. 6687(1987).
[9] N.Narita, S.Nagai, S.Suzuki, K.Nakao Phys. Rev. B. **58.** 11009(1998).
[10] K.Komatsu , K.Fujiwara, T.Tanaka, Y.Murata, Carbon **38**, 1529 (2000).
[11] V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin, Phys.Rev. B Let. **85.** 5671 (2000).
[12] M.J.Bucknum, R.Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **116.** 11456 (1994).
[13] M.J.Bucknum, Carbon **35**. 1 (1997).
[14] N.Park, J.Ihm, Phys. Rev. B. **62**. 7614 (2000).
[15] R.Car, M.Parinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

Расчет структуры 3D графитовых фаз

Е.А.Беленков, В.А.Али-Паша
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

Основным препятствием для широкого использования графита в качестве конструкционного материала является высокая анизотропия его свойств. Однако нет ни каких принципиальных ограничений, которые бы препятствовали бы атомам углерода, находящихся в состоянии sp^2 гибридизации образовывать не только слоевые, но и трехмерно жестко связанные структуры. В данной работе было выполнено моделирование возможного строения таких фаз названных 3D графитом. Геометрическая оптимизация структуры была выполнена методом молекулярной механики ММ+, энергетические характеристики найдены методом Хюккеля. Всего была рассчитана структура 29 различных фаз, во всех структурах атомы углерода образовывали по 3 ковалентных связи с соседними, т.е. находились в состоянии близком к состоянию sp^2 гибридизации. Элементарные ячейки всех рассчитанных новых углеродных фаз относятся к гексагональной сингонии. Удельная энергия связей, приходящаяся на атом, для найденных структур оказалась на 3,5% выше, чем для графита и на 15% меньше чем для алмаза. Предварительные оценки электрических свойств 3D графитовых фаз показали, что они могут обладать высокой проводимостью.



Изображения в двух взаимно перпендикулярных направлениях фрагментов структур 3D графитов $C_{1\text{-}4}$ (а,б) и $C_{1\text{-}1}$ (в,г). Оборванные связи на краях фрагментов скомпенсированы атомами водорода.

Моделирование структуры и взаимных превращений карбиновых фаз

В.В.Мавринский, Е.А.Беленков
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

Карбин – третья из основных, после графита и алмаза, углеродных фаз, синтезированная впервые в СССР в 1960 году [1]. Идеальный карбин должен состоять из параллельно расположенных карбиновых цепочек. В цепочках атомы углерода должны находятся в состоянии sp-гибридизации, так что каждый атом образует ковалентные связи с двумя соседними. Однако синтезировать монокристаллы идеального карбина до сих пор не удается. В экспериментально синтезированных разновидностях карбина, кристаллиты имеют нанометровые размеры, кроме sp-гибридизированных атомов в них имеются атомы в состоянии sp^2-гибридизации, а также атомы примесей [2-4]. Такие материалы нельзя считать карбином в чистом виде. Относительно того, какова должна быть трехмерная структура идеального карбина, до сих пор, нет единого мнения, поэтому цель данной работы составило компьютерное моделирование трехмерной структуры идеального карбина.

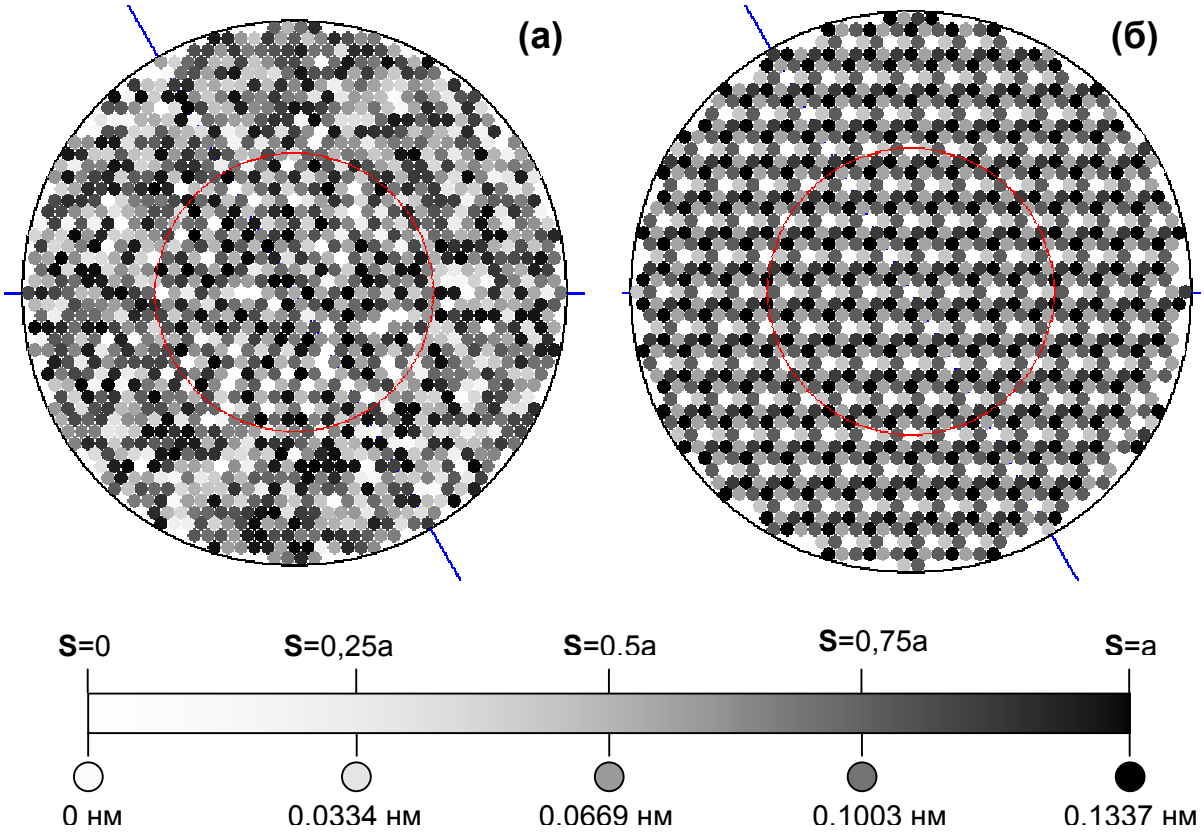
Модельные расчеты проводили для кристаллов карбина, состоящих из поликумуленовых (все связи двойные) и полииновых (чередование одинарных и тройных связей) цепочек бесконечной длины, расположенных параллельно друг другу. Расчет структуры идеального карбина выполняли в два этапа. На первом этапе изучали парные ван-дер-ваальсовские взаимодействия карбиновых цепочек. Межатомный потенциал ван-дер-ваальсовского взаимодействия брали из монографии [5]. На втором этапе расчетов находили трехмерные структуры жгутов карбиновых цепочек с минимальной удельной энергией связей, приходящейся на один атом. При расчетах варьировались расстояния между цепочками d и их относительные сдвиги $\mathbf{S}_{ij}$. Рассматривались квадратная и гексагональная структуры жгутов, а также для гексагональной структуры была рассчитана структура с вакансиями, так как в работе [2] предполагается возможность существования именно такой структуры.

В начале были получены зависимости удельной энергии от размеров жгута, показывающие, что допустимо ограничится жгутом предельного радиуса в 20 межцепочечных расстояний (для поликумуленового жгута R=7,103 нм). Рассчитывали удельную E_{3D} энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия, приходящуюся на один углеродный атом в карбиновой структуре. Рассчитывались жгуты, цепочки в которых имели хаотическое и периодическое чередование относительных векторов сдвига.

Для получения хаотических жгутов, относительные вектора сдвига генерировали методом Монте-Карло. Получали 2×10^3 таких структур, из них выбирали одну, энергия E_{3D}, которой была минимальна. Далее находилась более энергетически выгодная структура жгутов, при помощи дополнительной процедуры минимизации энергии. На рисунке 1.а представлена “минимизированная” структура гексагонального жгута поликумуленовых цепочек с хаотическим расположением векторов сдвига. Величина вектора сдвига, варьирующегося непрерывно в диапазоне от 0 до c, показана в виде оттенков серого цвета. Зависимость цвета от величины вектора сдвига также показана на рисунке 1.

Для гексагональных жгутов были выполнены также расчеты энергий связей при периодическом расположении векторов сдвига, которые получали путем трансляции элементарных ячеек различного размера. Относительные вектора сдвигов карбиновых цепочек в пределах элементарной ячейки получали процедурой описанной выше для хаотических жгутов. Найденное относительное расположение векторов сдвига в пределах элементарной ячейки транслировалось на весь жгут (на рисунке 1.б представлен периодический гексагональный жгут с элементарной ячейкой 3x3).

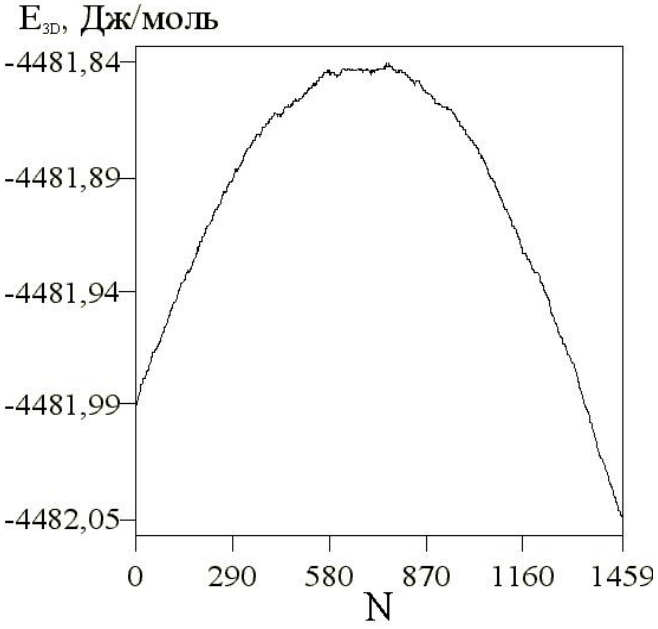
В результате расчетов установлено, что минимумом энергии ван-дер-ваальсовых связей обладают жгуты, состоящие из поликумуленовых цепочек, для которых энергия E_{3D} на 3% меньше, чем для жгутов из полииновых цепочек. Энергетическая невыгодность полииновых цепочек по сравнению с поликумуленовыми также следует из сравнительного анализа удельной энергии ковалентных связей приходящихся на один атом



E_k (это наибольшая часть полной энергии связей, она в 10 раз больше чем энергия ван-дер-ваальсовских взаимодействий [6]). Согласно данным из монографии [6] E_k полииновой цепочки 592 Дж/моль а для поликумуленовой 613 Дж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллы идеального карбина должны состоять из поликумуленовых цепочек. Кроме того, в работах [2,6] приводятся данные о том, что при увеличении длины полииновых цепочек более (30-40) атомов разницы в длинах одинарных и тройных связей нивелируются, происходит делокализация электронов и полииновые цепочки вырождаются в поликумуленовые.

Сравнение E_{3D} различных поликумуленовых жгутов показывает, что удельные энергии связей атомов в жгутах с гексагональной структурой примерно на 22% меньше, чем для квадратной, и на 53% меньше, чем для гексагональной с вакансиями. Поэтому кристаллы идеального карбина должны состоять из поликумуленовых цепочек упорядоченных в гексагональные жгуты. Сравнение E_{3D} для гексагональных жгутов показывает, что периодические структуры чередования относительных векторов сдвига в жгуте предпочтительнее хаотических структур, и минимум E_{3D} соответствует периодическому жгуту с элементарной ячейкой 3×3. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллы идеального карбина должны состоять из поликумуленовых цепочек сгруппированных в гексагональные жгуты с элементарной ячейкой жгута 3×3. Кристаллографические параметры структуры таких кристаллов должны быть следующие a=b=1,066 нм, c=0,1337 нм, γ=120°, в элементарной ячейке содержится 9 атомов углерода.

Однако сравнение энергий связей для хаотического и периодического поликумуленового гексагонального жгута показывает, что разница между ними составляет 0,1% от абсолютного значения. Возникает вопрос об устойчивости этих фаз и возможности трансформации из одной в другую. Для оценки устойчивости структур была вычислена высота потенциального барьера, преодолевая который можно трансформировать структуру жгутов карбина из хаотической в периодическую и наоборот. При расчетах вектор сдвига каждой цепочки в хаотической структуре последовательно изменялся до значения вектора сдвига, соответствующего той же цепочке в периодической 3×3 структуре, и вычислялась E_{3D} (рис.2). В результате была оценена высота потенциального барьера, которая составила 0,207 Дж/моль. Сопоставляя найденное значение с энергией тепловых колебаний (kT) было установлено, что значение энергии теплового колебания жгутов состоящих из цепочек длинной 100 атомов при комнатной температуре (T=300 K) на три порядка превышают величину, характеризующую потенциальный барьер. В результате карбиновые жгуты, состоящие из карбиновых цепочек нанометрового размера не будут иметь трехмерной упорядоченности – цепочки в жгутах



будут совершать хаотические тепловые колебания на расстояния большие расстояний между узлами кристаллической решетки. Стабилизировать такую структуру можно добавкой атомов примесей и образованием между цепочками прочных ковалентных связей. Оценочные расчеты показывают, для того чтобы упорядоченная структура жгутов, была устойчивой при комнатной температуре, необходимо, чтобы цепочки, составляющие жгуты были длиной более 0.5 мкм (>3000 атомов). Возможность же существования карбина при температурах 2800-3500 К, предполагаемая в работе [7], на основании выше изложенных результатов, представляется маловероятной. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работы [8] в которой было экспериментально установлено, что при кристаллизации жидкого углерода в квазиравновесных условиях при температурах порядка 4800 К образуется только графит и следов других аллотропных модификаций не обнаруживается, а также с выводами работы [9], о том что твердофазный переход графит-карбин не может реализовываться по крайней мере до температуры 3815 К.

[1] Yu.P.Kudryavtsev, Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures **21**, 1 (1998).

[2] Б.М.Булычев, И.А.Удод, Российский хим. журнал **39**, №2, 9 (1995).

[3] R.B.Heimann, S.E.Evsyukov, L.Kavan, Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures **21**, XIII (1998).

[4] A.G.Fitzgerald, Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures **21**, 295 (1998).

[5] А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, Наука, Москва (1971).

[6] С.В.Шулепов Физика углеродных материалов, Металлургия, Челябинск (1990).

[7] Э.И.Асиновский, А.В.Кириллин, А.В.Костановский, УФН **172**, 931 (2002).

[8] А.Ю.Башарин, М.В.Брыкин, М.Ю.Марин, И.С.Пахомов, С.Ф.Ситников, Теплофизика высоких температур **42**, 1 (2004).

[9] А.И.Саватимский, УФН **173**, 1371 (2003).

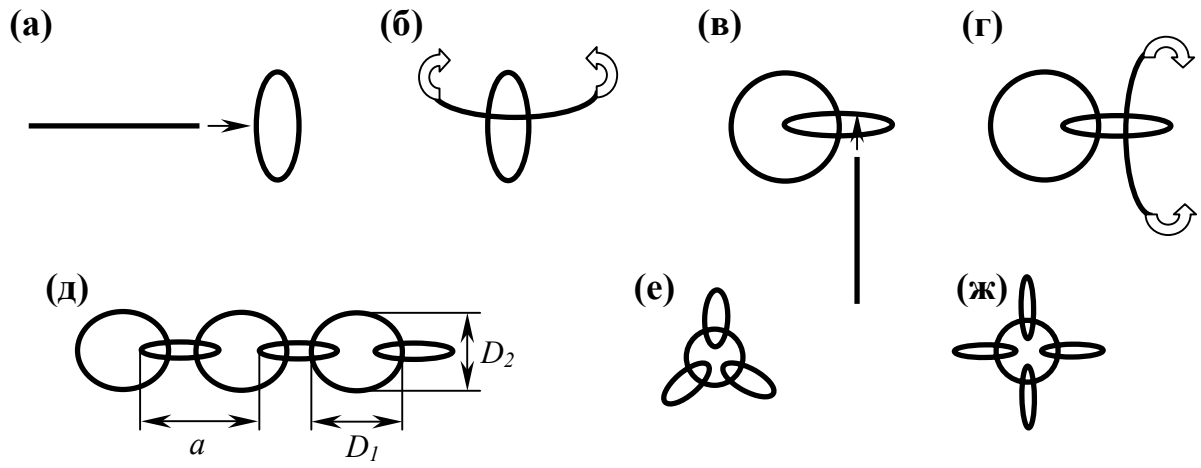
Углеродные фазы на основе наноколец

Ф.К.Шабиев, Е.А. Беленков
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e–mail: belenkov@csu.ru

Высокие твердость и модуль Юнга алмазов и алмазоподобных материалов обусловлены высокой прочностью одинарных углерод-углеродных связей, которые образуются между атомами углерода в состоянии sp^3 гибридизации [1-3]. Однако связи между sp или sp^2 гибридизированными атомами могут быть еще более прочными [4,5]. Поэтому возможно создание материалов с механическими свойствами, превосходящими алмаз. Однако графит и карбин (состоящие соответственно из sp^2 и sp гибридизированных атомов) анизотропные и имеют высокие прочностные свойства соответственно только в двух и одном измерениях [1-3]. Возникает вопрос – могут ли существовать фазы, которые были бы составлена из sp гибридизированных углеродных атомов, образующих особо прочные связи, и в тоже время были бы жестко трехмерно связанными? Попытка найти ответ на этот вопрос и была целью данной работы.

Атомы углерода в состоянии sp гибридизации стремятся сформировать цепочечные или кольцевые структуры. Если в углеродном кластере до 10 атомов, то преимущественно образуется цепочечные структуры, если от 12 до 20 атомов то формируются цепочки с замкнутыми концами – нанокольца, если от 20 атомов и больше, то степень гибридизации атомов углерода меняется на sp^2 и образуются каркасные структуры – фуллерены и нанотрубки [6]. Таким образом, 3D структура из sp гибридизированных атомов должна быть сформирована из наноколец, так как из линейных цепочек должна формироваться анизотропная структура карбина [7]. Удовлетворить этим требованиям может соединение наноколец в структуры подобные кольчуге. Оценить возможность образования и устойчивого существования таких структур можно при помощи компьютерного моделирования.

В данной работе геометрическая оптимизация структур выполнялась методами молекулярной механики ММ+ [8,9]. Полная энергия связей, геометрически оптимизированных структур E_{Huk}, была найдена методом Хюккеля [10]. Кроме того для сопоставления различных структур вычисляли удельную энергию $E_{УД} = E_{Huk}/N$, где N - число атомов в структуре. На первом этапе рассчитывалась структура отдельных колец, содержащих 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 атомов. Выбор этих наноколец был обусловлен тем, что согласно работам [11,12] именно с таким числом атомов кольца могут быть устойчивы. На втором этапе моделировалось взаимодействие отдельных наноколец с карбиновой цепочкой (рис 1.а,б).

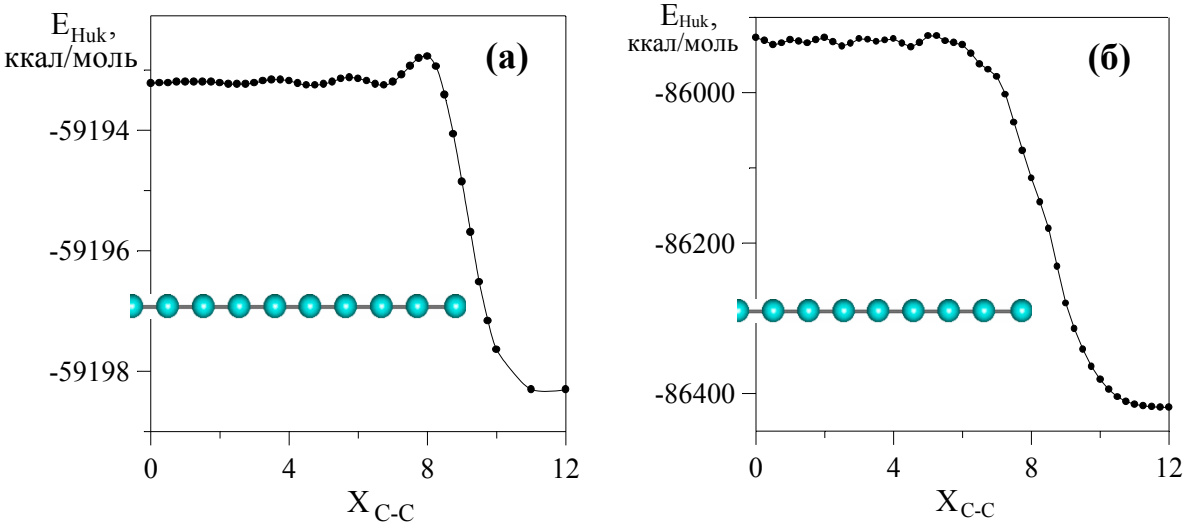


На третьем этапе исследовали взаимодействие двухсвязных (рис.1.в,г), трехсвязных, четырехсвязных наноколец с карбиновой цепочкой. Четвертый этап был посвящен расчету структуры цепей (1D структуры), слоев (2D структуры) и 3D структур из наноколец. В качестве структурных характеристик рассчитанных в работе находили: для цепей из наноколец - длину векторов элементарных трансляций a, продольные D_1 и поперечные D_2 диаметры нанонаноколец; для плоскостей из наноколец и трехмерных нанокольцевых структур – длину векторов элементарных трансляций.

В результате расчетов структуры отдельных наноколец установлено, что они имеют устойчивую круглую форму. Диаметр D_0 наноколец линейно увеличивается с ростом числа, содержащихся в них атомов, от 4.72 Å (для C_{12}) до 9.32 Å (для C_{24}).

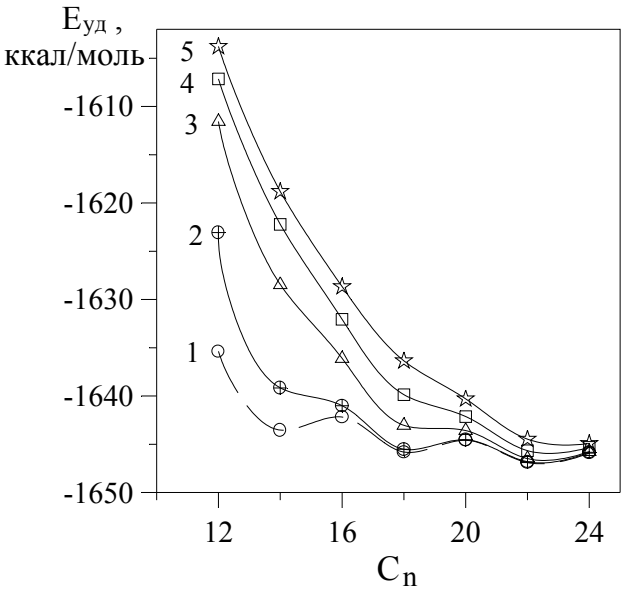
При исследовании взаимодействия отдельных наноколец C_{12}, C_{14}, …, C_{24} с карбиновыми цепочками установлено, что абсолютный минимум для наноколец любого диаметра соответствует расположению карбиновой цепочки вне нанокольца. Тем не менее, карбиновые цепочки могут втягиваться внутрь наноколец если их диаметр больше или равен 6.245 Å (что соответствует нанокольцу C_{16}), а карбиновая цепочка будет размещена на оси кольца так, что ее крайний атом окажется в плоскости кольца. Полного втягивания карбиновых цепочек происходить не будет, они будут застревать в нескольких позициях, в которых наблюдаются локальные минимумы E_{Huk} (рис.2.а). В случае если же диаметр колец меньше 6.245 Å (т.е. число атомов в нанокольце менее 16 атомов) карбиновые цепочки будут выталкиваться из колец. Поэтому формирование кольчужных структур из наноколец наиболее вероятно из наноколец содержащих 16 атомов и более, когда карбиновые цепочки будут втягиваться в нанокольца, а затем замыкаясь в нанокольца (рис.1.б, г). При образовании структуры из пары сцепленных наноколец, диаметр каждого из них изменяется не значительно – изменение порядка 0.002%. То есть образование структуры из двух сцепленных наноколец, не приводит к их деформации. Плоскости, в которых лежат сцепленные кольца C_{16} и C_{18} взаимно перпендикулярны. При увеличении диаметра

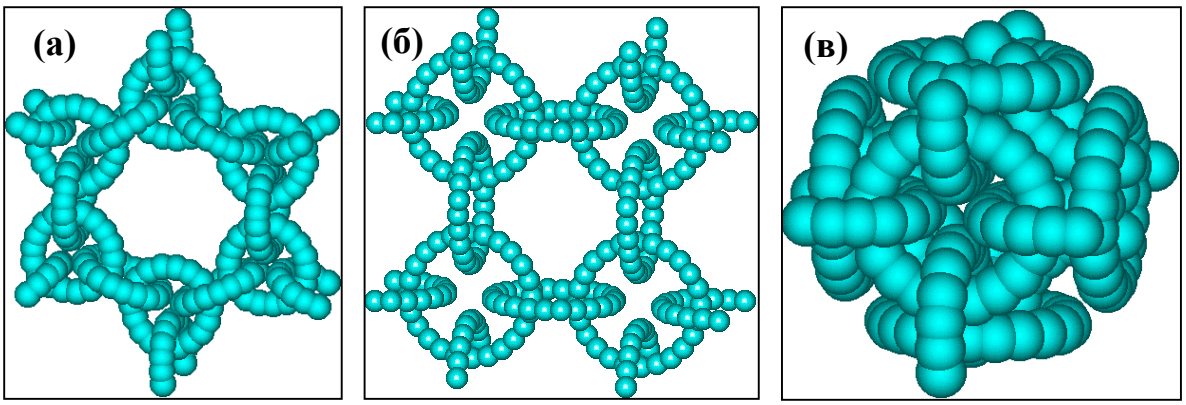
наноколец угол между плоскостями пары сцепленных наноколец начинает отклоняться от 90° и становится 87°, 60°, 54° для наноколец C_{20} , C_{22} и C_{24} соответственно.



Расчеты взаимодействия карбиновых цепочек с двухсвязными (рис.1.в,г), трехсвязными и четырехсвязными нанокольцами показали, что характер этого взаимодействия подобен тому как взаимодействуют с карбиновыми цепочками отдельные нанокольца (рис.2.б). Существуют предельные значения количества атомов в нанокольцах (и их диаметров) при которых цепочки могут втягиваться – они составляют 18, 20, 22 атома для двух-, трех- и четырехсвязных наноколец соответственно. При увеличении диаметра наноколец, из которых образованы структуры одно-, двух-, трех- и четырехсвязные кластеры, удельная энергия системы $E_{уд}$, становится меньше, то есть становится энергетически выгоднее (рис. 3).

Двухсвязные углеродные нанокольца могут быть основой для формирования одномерных цепей из наноколец C_{12}, C_{14}, …, C_{24} Длина вектора элементарной трансляции *a* для таких цепей изменяется от 6.87 до 12.59 Å. Искажение структуры отдельных наноколец в цепи характеризуется отношение их диаметров в двух перпендикулярных направлениях минимально для цепей состоящих из наноколец C_{12} и C_{24} – D_1/D_2 = 1,070 и 1,061 соответственно. Максимальное искажение (D_1/D_2=1,142) наблюдается для цепи из наноколец C_{18}.





Формирование двухмерных структур, возможно из трех- и четырехсвязных углеродных наноколец. В случае трехсвязных колец элементарная ячейка плоскости ромбическая и содержит в своем составе пять углеродных наноколец (рис.4.а). Для четырехсвязных наноколец элементарная ячейка плоскости квадратная и содержит три нанокольца (рис.4.б). На основе четырехсвязных структур возможно также формирование объемной трехмерной структуры, имеющей кубическую элементарную ячейку, содержащую шесть нангоколец (рис.4.в).

Таким образом, в результате исследований выполненных в данной работе, установлена возможность устойчивого существования новых кольчугоподобных одно-, двух- и трехмерных фаз из углеродных наноколец. Возможный путь синтеза таких структурных разновидностей углеродных материалов это самосборка из фрагментов карбиновых цепочек длиной от 18 до 24 атомов.

[1] С.В.Шулепов, Физика углеграфитовых материалов, Металлургия, Челябинск (1990).
[2] Ф.Кери, Р.Санберг Углубленный курс органической химии. Т.1, Химия, Москва (1981)..
[3] А.С.Фиалков Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе, Аспект пресс, Москва (1997)..
[4] А.Р.Уббелоде, Ф.А.Льюис, Графит и его кристаллические состояния, Мир, Москва (1965).
[5] В.С.Островский, Ю.С.Виргильев, В.И.Костиков, Н.Н.Шипков, Искусственный графит, Металлургия, Москва (1986).
[6] Н.И.Алексеев, Н.А.Дюжев, ЖТФ **71**, 71 (2001).
[7] Б.М.Булычев, И.А.Удод, Российский химический журнал **39**, 9 (1995).
[8] U.Berkert, N.L.Allinger, American Chemical Society Monograph **177**, D.C., Washington (1982).
[9] J.J.P.Stewart, J. Computer-Aided Molecular Design **4**, 1 (1990).
[10] R.Hoffmann, J. Chem. Phys. **39,** 1397 (1963).
[11] Y.Rubin, C.B.Knobler, F.Diederich, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1607 (1990).
[12] Y.Li, Y.Rubin, F.Diederich, K.N.Houk, J . Am. Chem. Soc. **112**, 1618 (1990).

Магнитное поведение плоских дипольных групп

П.В.Меленев, В.В.Русаков, Ю.Л.Райхер
Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия
e-mail: pmelenev@ics.perm.ru

Рассмотрена реакция на приложенное поле группы однодоменных частиц, закрепленных на жесткой поверхности. Подобные системы привлекают интерес в связи с развитием технологии магнитных способов хранения информации (см. например, [1]). Другая причина повышенного внимания к малым ансамблям магнитных микро- и наночастиц заключается в том, что подобные объекты, помещенные в упругую оболочку, могут служить в качестве бесконтактно управляемых микромашин [2]. Такие объекты перспективны для микрореологии, биотехнологии и медицины (например, «прицельная» доставка лекарственных веществ).

Пусть на плоскости расположена группа из N частиц с постоянными магнитными моменты одинаковой величины μ. Моменты группы связаны между собой диполь-дипольным взаимодействием, кроме того на систему может действовать внешнее однородное магнитное поле $\boldsymbol{H}$. Тогда магнитная часть энергии системы имеет вид

$$U = -\boldsymbol{H}\cdot\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\mu}_i + \sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{r_{ij}^3}\left[\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j - 3\frac{(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right], \qquad (1)$$

где $\mathbf{r}_{ij}$ — вектор, соединяющий центры i-й и j-й частиц. Средний магнитный момент системы, который будем условно называть намагниченностью, есть

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\mu}_i\ . \qquad (2)$$

В настоящей работе мы рассматриваем только плоские симметричные группы частиц, у которых в любом состоянии магнитные моменты лежат в той же плоскости, что и сама группа; так же ориентировано и приложенное поле. Поскольку центры масс частиц закреплены, то каждому магнитному моменту доступно лишь плоское вращение. В этих условиях для группы из двух частиц в поле, направленном по прямой их соединяющей, зависимость $M(H)$ имеет вид прямоугольной петли гистерезиса (типа Стонера-Вольфарта) с насыщением $M = \mu$ и коэрцитивной силой $H_c = \mu/R^3$, где R — межчастичное расстояние.

Усложним систему и рассмотрим группу из четырех частиц, расположенных в вершинах квадрата, рис.1 В отсутствие внешнего поля система имеет вихревую конфигурацию, где соседние моменты выстроены по типу «голова–хвост» и направлены по касательной к окружности, описывающей квадрат. Такая структура вырождена по энергии, поскольку закрутка вихря может быть либо по, либо против направления обхода часовой стрелки. Для того чтобы различать состояния с разными типами завихренности удобно использовать специальную характеристику — *тороидный момент* [1]:

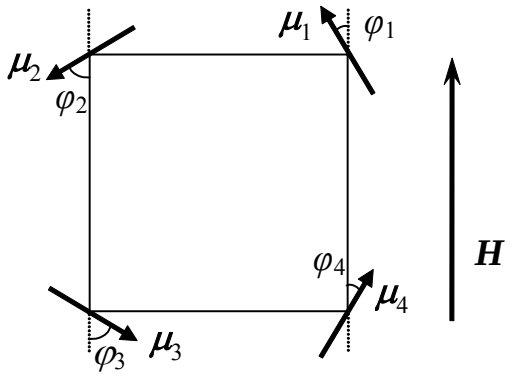


Рис. 1. Схема четырхчастичной группы.

$$\boldsymbol{Q} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{\mu}_i \,, \tag{3}$$

где $\boldsymbol{r}_i$ — радиус-вектор частицы, проведенный из центра квадрата, $|\boldsymbol{r}_i| = r$. Для рассматриваемой группы в основном состоянии эта величина имеет максимальный модуль ($Q = \mu r$), а ее знак отмечает направление вихря. Полный магнитный момент группы при $H = 0$ равен нулю.

Направим внешнее поле вдоль одной из сторон квадрата. Минимизацией энергии U при возрастающих значениях поля найдем равновесные ориентации магнитных моментов: углы $\varphi_1 \ldots \varphi_4$. Подстановка этих величин в определения (2) и (3) дает значения намагниченности и среднего тороидного момента как функций H. В дальнейшем мы будем пользоваться безразмерной величиной $h = Hr^3/\mu$, то есть будем измерять приложенное поле в единицах дипольного.

Расчет показывает, что при $h = 0$ все моменты направлены под углами $\varphi_1 = \ldots = \varphi_4 = \pi/4$ к сторонам квадрата. В этом состоянии $M = 0$, а тороидный момент максимален: $Q = \mu r$. В силу симметрии системы, в слабом поле пары моментов,

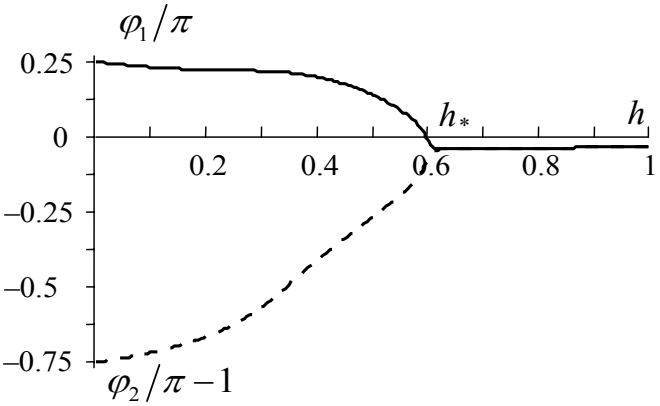


Рис. 2. Поведение углов поворота магнитных моментов при намагничивании 4-группы.

принадлежащих сторонам, параллельным полю, будут поворачиваться согласованно, то есть будут выполняться соотношения $\varphi_1 = \varphi_4$ и $\varphi_2 = \varphi_3$. При этом моментам «выгодной» пары (1–4 на рис.1), чтобы встать по полю, достаточно повернуться на угол $\pi/4$, в то время как моментам «невыгодной» пары нужно пройти втрое больший угол: $3\pi/4$. С ростом поля уменьшение углов в паре $\pi - \varphi_2$ и $\pi - \varphi_3$ происходит быстрее, чем в паре φ_1 и φ_4. В результате, первая пара «догоняет» вторую, и тороидный момент впервые обращается в нуль при некотором поле h_*, когда наряду с равенством углов в продольном (по отношению к полю) направлении, наступают также равенства $\varphi_2 = \pi - \varphi_1$ и $\varphi_3 = \pi - \varphi_4$. В образовавшейся конфигурации моменты, соседствующие в поперечном направлении, становятся параллельными друг другу. Очевидно, что в такой структуре поперечная намагниченность равна нулю, а продольная близка к максимальной. Формально, при $h = h_*$ в уравнениях равновесия $\partial U/\partial \varphi_I = 0$ исчезает бифуркация, решение становится однозначным и отвечает тождественному равенству $Q = 0$. На рис.2 представлены равновесные зависимости углов φ_1 и φ_2. от приложенного поля. Особая точка решения соответствует значению $h_* = 0.62$, то есть оказывается существенно меньше, чем коэрцитивная сила в двухчастичной группе; при этом φ_2 в критической точке равно $0.91\ \pi$. Кривые намагничивания и полевой зависимости тороидного момента показаны на рис.3. Из него видно, как наличие особой точки в решениях уравнений равновесия отражается на поведении этих характеристик. В частности, на кривой $M(h)$ возникает излом, после чего намагниченность переходит в режим асимптотического приближения к насыщению.

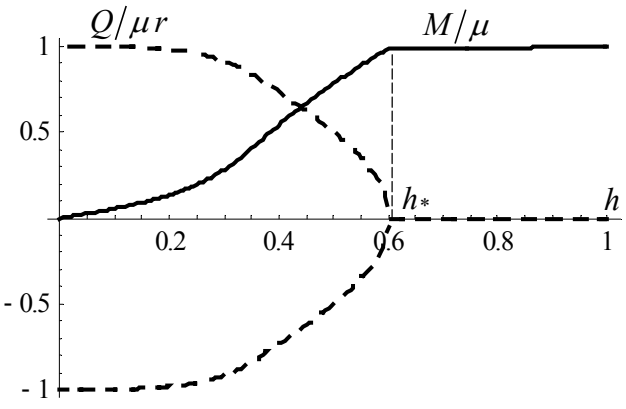


Рис. 3. Намагниченность и тороидный момент

Проведенный анализ показывает, что отмеченная точка бифуркации существует при любой ориентации внешнего поля. Причем в случаях, когда это направление непараллельно стороне квадрата, графики $M(h)$ и $Q(h)$ имеют вид конечных петель гистерезиса, а коэрцитивная сила h_* является функцией наклона поля. Петля имеет максимальную площадь, если $\boldsymbol{H}$ лежит вдоль диагонали квадрата и вырождается в линию (см. рис.3) для поля, направленного вдоль любой из его сторон, как на рис.1.

Наряду с системой четырех моментов, в работе рассмотрены также плоские симметричные кластеры, состоящие из трех, пяти и шести частиц.

В этих случаях в отсутствии внешнего поля система также может находиться в двух равноправных конфигурациях с нулевой намагниченностью и максимальным по модулю тороидным моментом. Во всех рассмотренных случаях имеется критическая величина внешнего поля h_*, свыше которой существует лишь одно решение задачи, причем признаком подобной точки бифуркации является обращение в нуль тороидного момента. На рис.4 приведены графики зависимостей намагниченности и тороидного момента указанных групп в поле, направленном по оси симметрии группы. Последняя выбирается таким образом, что она проходит через одну из вершин многоугольника и делит его на две равновеликие части. В этих условиях инверсия поля ($h < 0$) приводит к отражению графика намагниченности относительно начала координат. Петли гистерезиса, возникающие при $N > 3$ имеют «двудольный» вид.

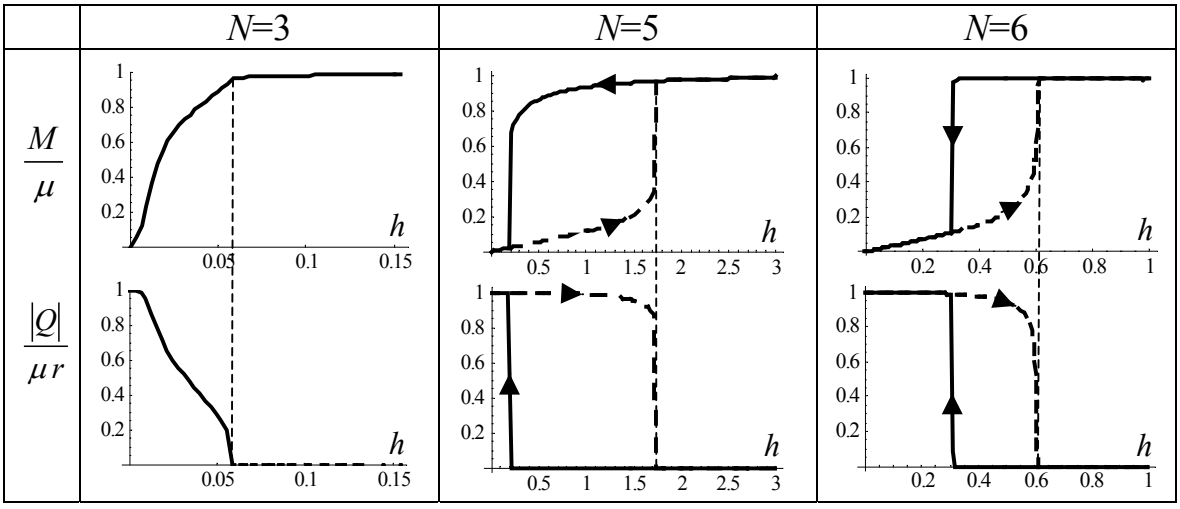


Рис. 4. Зависимости намагниченности и тороидного момента N-группы от приложенного поля

В дальнейшей работе предполагается учесть наличие магнитной анизотропии в каждой частице и перейти от рассмотрения плоских групп к пространственным конфигурациям частиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов: РФФИ № 05-02-16949, РФФИ-Урал № 04-029634 и CRDF Award PE-009.

[1] V.Dubovik, M.Martsenyuk, N.Martsenyuk, J. Magn. & Magn. Mater. **145**, 211 (1995)

[2] S.Lecommandoux, O.Sandre, F.Chécot, R.Rodriguez-Hernandez and R.Perzynski, Advanced Materials **17**, 712 (2005).

Численное моделирование процесса развития катодной неустойчивости в наносекундном разряде в гелии

В.С.Курбанисмаилов, О.А.Омаров, Г.Б.Рагимханов,
М.Х.Гаджиев, П.Г.Кадиева
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: Vali@Phys.dgu.ru

Неравновесная плазма объемного разряда является внутренне нестабильной средой, в которой развиваются различные типы ионизационных и тепловых неустойчивостей [1]. На сегодняшний день в научной литературе отсутствует единое мнение как о физических механизмах развития этих неустойчивостей в разряде, так и теории этих явлений.

В данной работе рассматривается теоретическая модель процесса развития приэлектродной неустойчивости импульсного разряда в гелии высокого давления, которая позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные результаты.

При моделировании процесса развития катодной неустойчивости через N_{cr} обозначена плотность электронов в искровом канале, а через N_0 - плотность электронов в невозмущенной области разряда.

Координаты фронта канала определяются точками, в которых достигается критическая плотность электронов N_{cr}. В этом случае зависимость плотности электронов от радиуса-вектора рассматриваемой точки пространства $\boldsymbol{r}$ и времени t дается выражением

$$N_e(r,t) = \begin{cases} N_{cr}, & при \quad N_0 \exp[v_i(E(r))t] \geq N_{cr} \\ N_0 \exp[v_i(E(r))t], & при \quad N_0 \exp[v_i(E(r))t] < N_{cr} \end{cases}. \qquad (1)$$

Зависимость от времени координаты z(t) одной из точек фронта вдоль нормали к фронту неявно определяется выражением

$$v_i(E_0(z(t)) \cdot t = Ln, \qquad Ln \equiv \ln(N_{cr}/N_0), \qquad (2)$$

где $E_0 = E(z(0))$ напряженность поля на поверхности фронта. Взяв производную от выражения (2) и считая, что $-\left|\frac{\nabla E}{E}\right| = 2/r_0$ и скорость распространения фронта канала $u_{fr} = \frac{dz}{dt}$ имеем, что $u_{fr} = v_i r_0 / \zeta(E/p)$, где r_0 – радиус фронта, v_i – частота ионизации. Поэтому скорость фронта волны ионизации (искрового канала) выражается через универсальную для данного газа функцию E/p:

$$\zeta(E/p) = 2 \cdot Ln\left(\frac{d\ln(u_{dr}(E/p)\xi(E/p))}{d\ln(E/p)}\right). \qquad (3)$$

Наиболее простые аппроксимации для ионизационно-дрейфовых характеристик в гелии представлены в [2] и имеют следующий вид:

$$\xi(x) = 5{,}4 \cdot (Torr)^{-1} \cdot \exp(-(14/x)^{1/2} - 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot x),$$
$$u_{dr} = 10^6 (cm/s) \cdot x \qquad (4)$$

Здесь $x = (E/p) \cdot (V/Torr \cdot cm)$.

Подставляя (4) в (3), получаем

$$u_{fr} = v_i r_0 / \zeta(x), \qquad \zeta(x) = 2 \cdot Ln \cdot (1 + 1{,}87 x^{-1/2} - 1{,}5 \cdot 10^{-3}). \qquad (5)$$

Для расчета распределения поля в разрядном промежутке в процессе развития искрового канала использована геометрия разрядного промежутка, предложенная в [3]. Согласно которой разрядный промежуток, где происходит развитие канала, условно делится на три характерные области: область занятая каналом, область фронта канала и вдали от канала.

По данной методике для расчета распределения поля в соответствующих областях получены выражения:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= E_0 \cdot \beta / [\beta + (\kappa - 1)(1 - a/d)], \\ E_2 &= \kappa \cdot E_1, \\ E_3 &= E_1 \cdot (\kappa + \beta - 1)/b\,\beta. \end{aligned}\right\}, \qquad (6)$$

Здесь введено обозначение $E_0 = U_0/d$.

где E_1 , E_2 и E_3— соответственно напряженности электрического поля внутри канала, в области фронта и вдали от фронта канала. $\kappa = \sigma_c/\sigma_0$, σ_0 - удельная проводимость плазмы в столбе, а σ_c - внутри канала. Величина κ определяется из условия непрерывности полного тока в канале и в столбе разряда:

$$\kappa = S_{01}(1 - \beta)/(S_{01} - S_c \beta), \qquad (7)$$

где S_{0l}- площадь столба, S_c - площадь поперечного сечения канала, β - коэффициент усиления поля на фронте канала.

На рис.1 приведены покадровые картины формирования и прорастания искрового канала в Не снятые с высоким пространственно-временным разрешением. Из рис. 1 видно, что канал формируется в прикатодной области и прорастает вглубь промежутка.

Анализ покадровых картин показывают, что вначале в промежутке формируется диффузный канал, привязанный к катодному пятну. На втором этапе со стороны катода вдоль диффузного канала прорастает высокопроводящий контрагированный искровой канал, который перекрывает разрядный промежуток за 280 - 300 нс. Скорость перекрытия искровым каналом промежутка составляет для рассматриваемых условий эксперимента величину $\approx 3 \cdot 10^6$ см/с.

Растущий высокопроводящий канал представляет собой волну ионизации, распространяющийся в слабоионизованной плазме столба разряда, которая развивается из появившегося катодного пятна. По мере

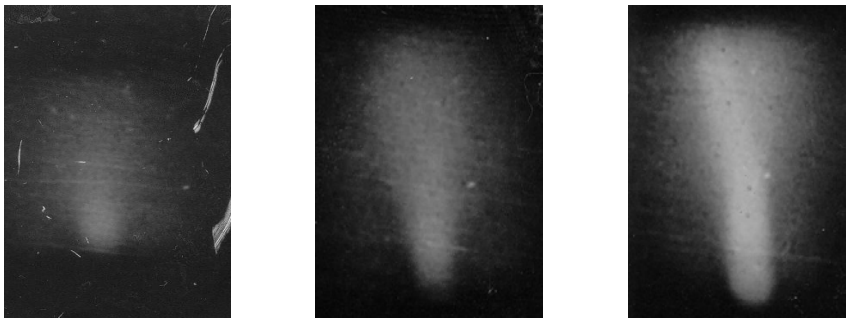


Рис. 1. Покадровые картины формирования и прорастания искрового канала для величин U_0 = 9 кВ, p=3 атм.

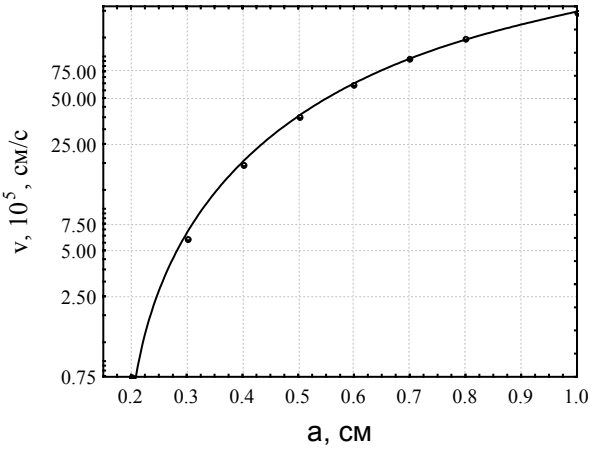


Рис.2. Зависимость скорости распространения канала от его длины **a** при $\sigma_c / \sigma_0 = 60,5$ и r_0=0.02 см.

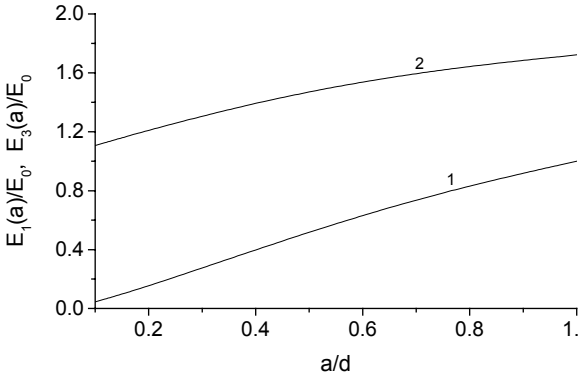


Рис.3. Зависимость напряженности электрического поля внутри E_1 (кривая 1) и вне E_3 (кривая 2) растущего канала от его длины a при $\sigma_c / \sigma_0 = 60,5$ и r_0=0.02 см

роста проводимости среды, сопровождающегося уменьшением локальной напряженности поля вследствие непрерывности тока, точка повышенной напряженности электрического поля перемещается в соседнюю, не возмущенную пока область плазмы. В ней начинается ускоренное развитие неустойчивости, и процесс повторяется на новом месте. Таким образом, и происходит распространение области повышенной концентрации плазмы в виде волны ионизации.

На рис.2 приведена характерная зависимость скорости распространения искрового канала в газоразрядном промежутке для условий, которые приведены на рис.1. Как мы видим здесь скорость развития искрового канала растет по мере продвижения к противоположному электроду. При этом относительный рост наиболее заметен до середины промежутка. Характерное значение скорости распространения искрового канала по порядку величины составляет ~10^6 см/с, что находится в хорошем согласии с данными эксперимента.

Из покадровых картин формирования и развития искрового канала при атмосферном давлении и амплитуде прикладываемого поля 7кВ, были измерены площадь столба разряда, поперечное сечение канала, длину и

радиус канала: $S_{01}\approx 0{,}049$ см^2, $S_c\approx 0{,}003$ см^2, $r_0\approx 0{,}02$ см, $a\approx 0{,}38$ см. Подставляя полученные таким образом значения S_{01} и S_c в (7), имеем, что $\kappa\approx 60{,}5$.

На рис. 3 показаны рассчитанные в соответствии с (6) (нормированные на величину E_0) зависимости E_1, и E_3 от длины канала a. Зависимость $E_2(a)$ отличается от $E_1(a)$ только масштабным множителем κ и поэтому не изображена. При расчете считалось, что радиус кривизны вершины канала не зависел от длины a [4], а его величина $r_0/d = 0.02$.

Несмотря на довольно значительное отношение проводимостей ($\kappa = 60{,}5$) электрическое поле E_1 внутри канала достаточно велико. Интересными оказались также рассчитанные зависимости отношения плотности мощности выделяемая в канале $\sigma_c(E_1)^2$ к плотности мощности выделяемая в столбе $\sigma_0(E_3)^2$. Расчеты показывают, что плотность мощности σE^2, выделяемая внутри канала, существенно превосходит этот показатель в плазме невозмущенного столба.

Из выражения (7) видно, что канал с небольшим отношением κ собирает ток с меньшей площади, чем более высокопроводящий канал. Кроме того, когда ток разряда протекает не по одному каналу, а делиться на два и более, то соответственно и площадь, с которой собирает ток каждый канал, будет меньше, что соответственно будет задерживать процесс контрагирования разряда.

Образование высокопроводящего канала создает необходимые предпосылки для своего же самоподдержания. С увеличением области занятой каналом, увеличивается поле внутри канала и процесс шнурования разряда становится необратимым.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 05-02-17264.

[1] Ю.Д.Королев, Г.А. Месяц Физика импульсного пробоя газов.М:Наука,1991.223 с.

[2] А.Н.Ткачев, С.И. Яковленко О механизме убегания электронов в газе. Верхняя ветвь кривой зажигания самостоятельного разряда.//Письма в ЖЭТФ. 2003. Т.77. Выпуск 5. С.260-264.

[3] А.В. Козырев, Ю.Д.Королев Модель формирования канала при контракции импульсных объемных разрядов. //ЖТФ. 1981. Т.51. С. 2210-2231.

[4] Э.Д. Лозанский, О.Б. Фирсов Теория искры. М.: Атомиздат,1975.272 с.

Секция Б2

Фазовые переходы и критические явления в сегнетоэлектриках, высокотемпературных сверхпроводниках и манганитах

Фазовое расслоение в магнитных оксидах с ян-теллеровскими ионами

К.И.Кугель, А.Л.Рахманов, А.О.Сбойчаков
Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия
e-mail: kugel@orc.ru

Образование неоднородных состояний и фазовое расслоение, играют фундаментальную роль в физике систем с сильнокоррелированными электронами, в особенности это касается манганитов и родственных им магнитных оксидов [1-3]. В частности, природа такого явления, как колоссальное магнитосопротивление в манганитах, по-видимому, тесно связана с фазовым расслоением. Наиболее широко обсуждаемый тип фазового расслоения - это образование неоднородностей нанометровых размеров таких, как ферромагнитные (FM) капли (магнитные поляроны или ферроны) в диэлектрической антиферромагнитной (AF) матрице. Существование таких неоднородных состояний, образующихся в результате автолокализации носителей тока, было впервые предсказано Э.Л. Нагаевым для магнитных полупроводников [4]. При исследовании манганитов зачастую предполагается, что все носители тока, возникающие в результате допирования, принимают участие в образовании FM капель. Однако такое предположение может приводить к серьезному противоречию с экспериментом, как, например, в [5], обработка данных по $La_{1-x}Mg_xMnO_3$ привела авторов к выводу, что характерный размер капли должен быть меньше постоянной кристаллической решетки. В то же время анализ экспериментальных данных явно указывает на то, что число носителей тока, образующих капли, может существенно отличаться от уровня допирования [6], в результате чего фазовое расслоение может проявляться в широкой области фазовой диаграммы манганитов, в том числе и при значительной концентрации допирующего элемента [7]. В данной работе мы обсуждаем модель, позволяющую прояснить природу такого различия и установить взаимосвязь между уровнем допирования x и числом носителей тока.

Рассматривается ситуация типичная для систем с ян-теллеровскими (ЯТ) ионами (таких, как манганиты), где возникает конкуренция между локализацией электронов за счет искажений кристаллической решетки выигрышем в кинетической энергии при делокализации электронов. Рассмотрение может быть проведено в рамках модели Кондо-решетки при учете ЯТ искажений. Начиная с работы [8], данный механизм активно обсуждался в литературе (см., например, [7]). В недавних работах [9, 10] такой подход использовался для анализа фазовой диаграммы допированных манганитов. Однако в указанных работах не исследовалось

фазовое расслоение, а вопрос о соотношении уровня допирования и числа подвижных носителей тока вообще не ставился.

Мы стартуем с модели Кондо-решетки в пределе, когда внутриатомное обменное взаимодействие достаточно велико, чтобы в ионе марганца спин e_g-электронов, участвующих в процессах переноса, был параллелен спину $\boldsymbol{S}$ электронов на внутренних уровнях этого иона. В этом случае эффективный интеграл перескока электронов между соседними центрами будет зависеть от угла ν между направлениями спина $\boldsymbol{S}$ на этих центрах: $t_{eff} = t\cos(\nu/2)$ [11]. Эффект Яна-Теллера приводит к расщеплению двукратно вырожденного e_g-уровня. Тогда, следуя [9], мы можем предположить, что в системе имеется два типа e_g-электронов: "локализованные" (l, $t^{(l)}\to 0$), приводящие к максимальному расщеплению e_g-уровня и "зонные" (b) с ненулевым интегралом перескока t, отвечающие сравнительно малым искажениям октаэдров MnO_6. Соответствующий эффективный гамильтониан имеет вид

$$H_{eff} = -t\sum_{<n,m>}\left(c_n^+ c_m + c_m^+ c_n\right)\cos\frac{\nu_{mn}}{2} - \varepsilon_{JT}\sum_n n_{nl} + J\sum_{<n,m>}\cos\nu_{mn} + U\sum_n n_{nl}n_{nb} - \mu\sum_n (n_{nl}+n_{nb}), \quad (1)$$

где операторы c_n^+ и c_n отвечают b-электронам, J - обменный интеграл для локальных спинов $\boldsymbol{S}$, U - одноцентровое кулоновское отталкивание, μ - химический потенциал, ε_{JT} - выигрыш в энергии для l-электронов, символ <...> означает суммирование по ближайшим соседям. Число локализованных n_l и зонных n_b электронов подчиняется очевидному соотношению $n_l + n_b = x$, где x - уровень допирования.

Модель (1) позволяет описать изменения относительного числа зонных и локализованных электронов, а также фазовое расслоение, используя небольшое число параметров. Это, фактически, "минимальная модель", ухватывающая основную физику рассматриваемых явлений.

Рассмотрим сначала возможные однородные состояния. В случае FM состояния (ν_{mn} =0) энергетический спектр рассчитывался методом уравнений движения для функций Грина b-электронов в рамках приближения Хаббард I. Число зонных и локализованных электронов зависит от взаимного расположения μ и ε_{JT}. Если $\mu < -\varepsilon_{JT}$, то $n_l = 0$ и $n_b = 1-x$. С ростом n_b химический потенциал достигает значения ε_{JT}, дальнейший рост числа зонных электронов становится энергетически невыгодным, μ пиннингуется на уровне $-\varepsilon_{JT}$., при этом $n_l \neq 0$. В нашей модели появляются два критических значения x, x_1 и x_2. При $x < x_1 = \varepsilon_{JT}/zt$, где z=6 - число ближайших соседей в простой кубической решетке, n_b =0 и однородное FM состояние не существует. При $x > x_2$ обращается в нуль n_l. Зависимости n_l и n_b от x приведены на рис. 1.

В случае однородного AF состояния $\nu_{mn}=\pi$ и n_b = 0. На рис. 2 проведено сравнение энергий AF и FM состояний. Видно, что AF

состояние реализуется при малых x и вблизи x=1. Отметим, однако, что эти результаты получены без учета возможности зарядового упорядочения, которое является дополнительным источником локализации, в особенности при x вблизи 0.5.

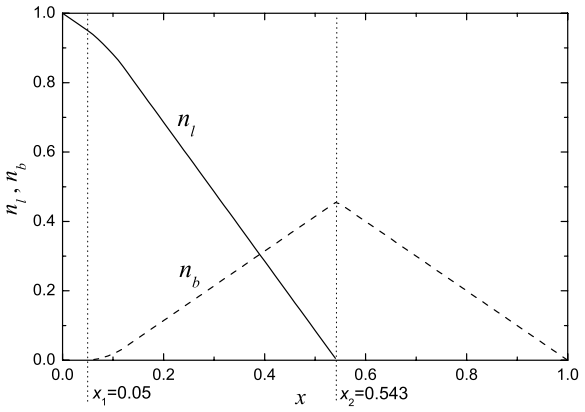


Рис. 1. Зависимости n_l (сплошная линия) и n_b (штриховая линия) от уровня допирования x (ε_{JT}/zt = 0.05, J/t = 0.005).

Однородное скошенное состояние ($0 < \nu_{mn} < \pi$) может быть исследовано тем же методом, что и AF и FM состояния, однако детальный анализ показывает, что в интервале параметров, характерном для манганитов, оно энергетически невыгодно.

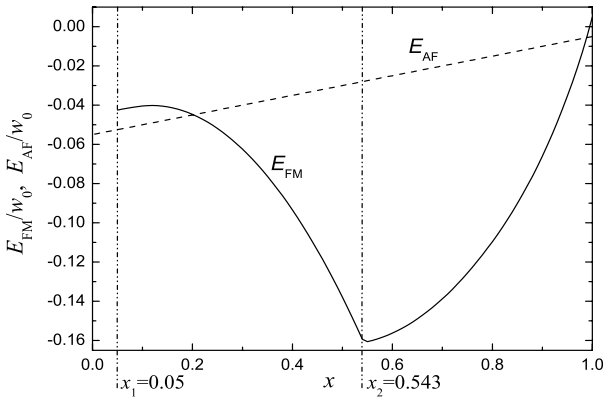


Рис. 2. Энергии AF (штриховая линия) и FM (сплошная линия) состояний в зависимости от уровня допирования x (ε_{JT}/zt = 0.05, J/t = 0.005); $w_0 = zt$.

Рассмотрим теперь возможность расслоения системы на FM области с зонными электронами и AF области с n_b =0. Энергии однородных FM и AF состояний имеют минимум соответственно при x=x_2 и x=0. Это указывает на то, что эффективные уровни допирования в FM состоянии, x_f, AF состоянии, x_a, могут быть различными, подчиняясь условию px_f+(1-p)x_a=x, где p - объемная концентрация FM фазы. При вычислении энергии фазово расслоенного (PS) состояния мы должны учитывать кулоновский вклад, обусловленный перераспределением плотности заряда, и поправки к плотности электронных состояний, связанные с конечным размером неоднородностей. Эти два вклада в энергию (первый пропорционален $(R/d)^2$, а второй - d/R, где R - радиус капли, d - постоянная решетки) дают возможность найти оптимальное значение R. В результате при $p < 0.5$ имеем

$$R/d = \left[\frac{15\sigma(x_f)}{4\pi u (x_f - x_a)^2 (2 - 3p^{1/3} + p)} \right]^{1/3}, \qquad (2)$$

где $u = e^2/\varepsilon d$ - характерная кулоновская энергия (ε - средняя диэлектрическая проницаемость), $\sigma(x_f) \approx t n_b^{4/3}(x_f)$ - характерная энергия,

связанная с размерным квантованием. При $p > 0.5$ следует заменить p на 1-p. Для типичных значений параметров $R/d = 1.5$-3.

Чтобы найти интервал значений x, где реализуется фазовое расслоение, мы должны сравнить энергии однородных FM и AF состояний с энергией E_{PS} PS состояния. Результаты проанализированы на рис. 3, где приведены графики $E_{PS}(x)$ при различных значениях u.

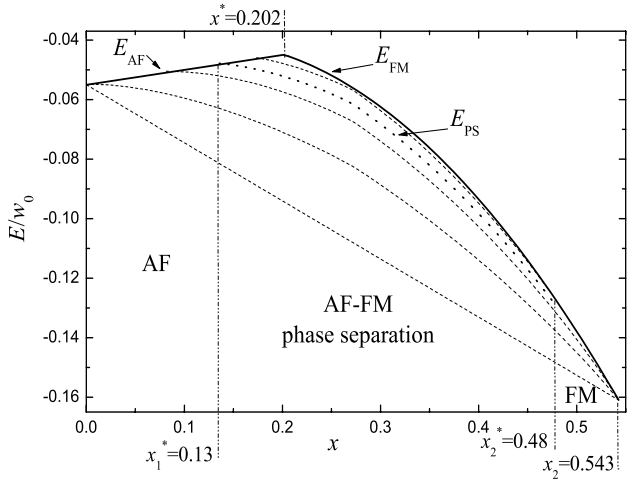


Рис. 3. Энергия системы в зависимости от уровня допирования x. Сплошные линии отвечают однородным AF и FM состояниям, а пунктир - PS состоянию при $u/zt = 2$, 3/2, 1,1/4, 0 (сверху вниз). Области устойчивости AF, FM и PS показаны при $u/zt = 3/2$. $\varepsilon_{JT}/zt = 0.05$, $J/t = 0.005$.

Таким образом, мы сформулировали "минимальную модель", описывающую конкуренцию между локализацией и делокализацией носителей тока в манганитах. Показано, что число подвижных носителей тока может быть значительно меньше, чем то, которое определяется уровнем допирования. Выявлена заметная тенденция к фазовому расслоению в широкой области фазовой диаграммы.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ, проект 05-02-17600.

[1] E.L.Nagaev, Phys. Reports **346**, 387 (2001).
[2] E.Dagotto, T.Hotta, A.Moreo, Phys. Reports **344**, 1 (2001).
[3] М.Ю.Каган, К.И.Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
[4] Э.Л. Нагаев, Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967).
[5] J.H.Zhao, H.P.Kunkel, X.Z. Zhou, G.Williams, Phys. Rev. B **66**, 184428 (2002).
[6] К.И.Кугель, А.Л.Рахманов, А.О.Сбойчаков, М.Ю.Каган, И.В.Бродский, А.В.Клапцов, ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
[7] E.Dagotto, Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance, Springer-Verlag, Berlin, (2003).
[8] A.J.Millis, P.B.Littlewood, B.I.Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
[9] T.V.Ramakrishnan, H.R.Krishnamurthy, S.R.Hassan, G.V.Pai, Phys. Rev. Lett. **92**, 157203 (2004).
[10] O.Cépas, H.R.Krishnamurthy, and T.V.Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. **94**, 247207 (2005).
[11] P.G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

Теплофизические свойства сегнетокерамики на основе ЦТС

С.Н.Каллаев [1], Г.Г.Гаджиев [1], И.К.Камилов [1], З.М.Омаров [1], С.А.Садыков [2], А.Р.Билалов [1]

[1] *Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия*
[2] *Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*
E-mail: analit@dinet.ru

Сегнетокерамика на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита, благодаря своим превосходным свойствам и возможности варьирования их при изменении химического состава, находит широкое применение. Вместе с тем рассматриваемая пьезокерамика принадлежат к интересному классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами в которых могут реализовываться размытые фазовые переходы. Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным.

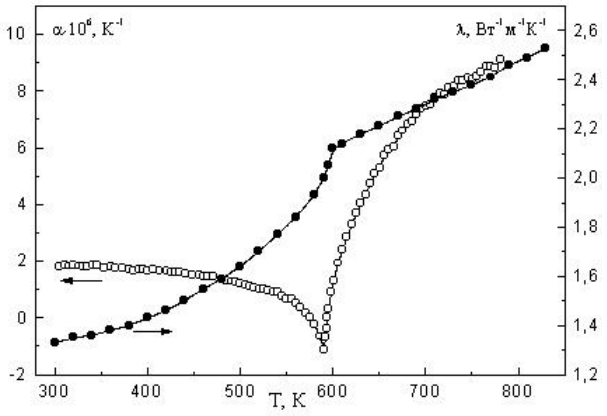
Настоящая работа посвящена исследованию теплофизических свойств (теплопроводность и тепловое расширение) многокомпонентных систем $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$-$PbX'X''O_3$ (ПКР-8 и ПКР-7М) в широкой области температур 300-700К, включая область сегнетоэлектрического перехода. В отличие от электрофизических свойств этих материалов теплофизические характеристики почти не изучены.

Материалы для исследований изготовлены по технологии горячего прессования в НИИ физики при Ростовском госуниверситете. Известно, что в керамиках ПКР-8 и ПКР-7М при переходе из кубической в сегнетоэлектрическую фазу реализуется температурная область с тетрагонально-ромбоэдрической структурой - морфотропная область (МО) [1]. На фазовой диаграмме концентрационных состояний при комнатной температуре ПКР-8 принадлежит к тетрагональной области, прилегающей к МО, а ПКР-7М расположен в области морфотропного фазового перехода со стороны существования ромбоэдрической фазы [1]. Структурные переходы из кубической в сегнетоэлектрическую фазу в системах ПКР-8 реализуется, соответственно, при температурах 600 и 460К. Согласно [2] в ПКР-7М реализуется размытый фазовый переход (сегнеторелаксор).

Образцы для измерения коэффициентов теплопроводности представляли собой диски диаметром 25мм и высотой 6мм, а теплового расширения - диаметром 10мм и высотой 10мм. Измерения теплофизических свойств проводились на неполяризованных керамиках ЦТС.

Измерение теплопроводности проводилось абсолютным компенсационным методом в атмосфере аргона [4]. Очищенный аргон вводился в автоклав после его откачки до 10^{-3}мм.рт. ст. Градиент температуры составлял 5К, а в области структурного перехода 2К. Точность поддержания температуры $0{,}2^0$С. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности при 500К составляет 4%.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной дилатометр. Дилатометр с образцом помещался в автоклав в котором поддерживался вакуум до 10^{-2}мм.рт.ст. Чувствительность установки к смещению 10^{-9}м, погрешность измерений – 3%. Скорость изменения температуры 0,8К/мин. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований.



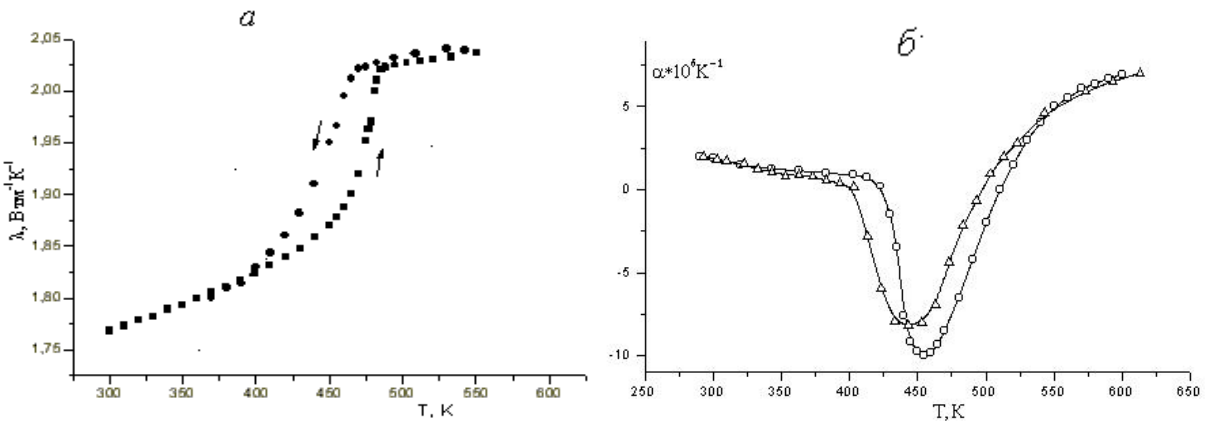
На рисунке 1 и 2а представлены температурные зависимости теплопроводности λ сегнетокерамики ПКР-8 и ПКР-7М в широком интервале температур (290-800К), включая область сегнетоэлектрического фазового перехода. Как видно из рисунков изменение теплопроводности с температурой имеет характер свойственный неупорядоченным и стеклообразным веществам, т.е. с увеличением температуры коэффициент теплопроводности растет. Ранее аналогичная температурная зависимость нами наблюдалась и в керамиках ЦТС-19 и ЦТС-23 [3].

Согласно [4], такое поведение λ может быть обусловлено тем, что взаимодействие продольных акустических фононов с мягкой модой колебаний может привести к уменьшению средней длины свободного пробега с понижением температуры. С точки зрения динамической теории в окрестности фазового перехода T_c взаимодействие фононов мягкой моды с акустическими колебаниями решетки существенно возрастает из-за их сближения. Благодаря близости энергий двух типов колебаний возможно увеличение числа актов рассеяния с участием оптических фононов, что может привести к заметному уменьшению теплопроводности при фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние [5, 6]. Такой механизм рассеяния подтверждают и исследования, проведенные на кристаллах $SrTiO_3$ [4].

Следует отметить, что выше точки Кюри (параэлектрическая фаза) аналогичная зависимость наблюдалась и для кристаллов фосфатов KH_2PO_4, KD_2PO_4, KH_2AsO_4 [7]. Для объяснения такого поведения

предполагалось, что имеется формальная аналогия по структуре между неупорядоченными фазами кристаллов и стеклами, где длина свободного пробега фонона ограничена размерами кристаллита. Возможно, что в области структурного перехода в пьезокерамиках на основе ЦТС реализуется стеклодипольное состояние.

На рисунках 1 и 2б представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α пьезокерамики ПКР-8 и ПКР-7М. Как видно из рисунков 1 и 26 в области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается аномалия на температурной зависимости



коэффициента теплового расширения (КТР) в режимах охлаждения и нагревания. Причем, ниже T_c в области сегнетоэлектрической фазы КТР с понижением температуры растет, т.е. наблюдается отрицательный коэффициент линейного расширения, а затем плавно переходит в обычное температурное сокращение. Изменение КТР ниже Тс указывает не только на значительные изменения в локальном окружение атомов, но и на существенное изменение в их взаимодействие. В области размытого фазового перехода в ПКР-7М (при Т> 420К) наблюдается резкое уменьшение КТР в область отрицательных значений, достигая минимума при температуре фазового перехода в неполярную фазу T_c=460К, т.е. в области размытого фазового перехода с повышением температуры резко уменьшается объем образца поликристаллического сегнетоэлектрика.

С термодинамической точки зрения отрицательное значение КТР объясняется тем, что эффективный коэффициент Грюнейзена γ при некоторой температуре может принять отрицательное значение. Значения γ соответствующие различным значениям фононного спектра могут иметь различные знаки. В основном в γ эффективную вносит вклады γ - продольных и γ-поперечных волн. Может реализоваться такая ситуация когда отрицательное значение γ поперечных волны по абсолютному значению больше положительного для продольных акустических волн.

Наличие температурного гистерезиса (см. Рис. 2б) характеризует этот переход как фазовый переход первого рода. Отличительной особенностью

этого гистерезиса является его глобальный характер в морфотропной области, т.е. он сохраняется в широком температурном интервале ниже Tc. Такой гистерезис обычно характерен для несоразмерных модулированных структур и обусловлен закреплением доменных стенок и межфазных границ на неоднородностях структуры и границах зерен (“пининг-эффект“).

Следует отметить, что недавно [8] методами рентгеновской дифрактометрии обнаружено аномальное поведение КТР и наличие глобального гистерезиса ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $(NH_4)_2\ SO_4$ и $(Rb_{0,1}\ (NH_4)_{0,9})SO_4$. Как показано в [8], такая ситуация может реализоваться если атомы образуют связанные неэквивалентные подрешетки. Эти подрешетки с понижением температуры могут раздвигаться не за счет ангармонизма колебаний атомов, а за счет взаимодействий, например, за счет сильного диполь-дипольного взаимодействия составляющих их структурных элементов в области перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

Таким образом, результаты исследований показывают, что, во-первых, температурная зависимость теплопроводности пьезокерамик на основе ЦТС имеет характер свойственное стеклообразным веществам, и, во-вторых, коэффициент теплового расширения в области сегнетоэлектрической фазы с тетрагонально-ромбоэдрической структурой имеет аномальное поведение, т. е. с повышением температуры КТР уменьшается. Причем, в области размытого фазового перехода наблюдается резкое уменьшение КТР в область отрицательных значений.

[1] Е.Г.Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Тип. РГУ, (1983). 156 с.
[2] Я.Б. Богосова, Г.М.Константинов, М.Ф. Куприянов. Изв. РАН, сер. физ. **57**, 6, 89, (1993).
[3] С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов, З.М. Омаров, С.А. Садыков. Изв. РАН, сер. физ. **68**, 7, 978, (2004).
[4] E.F. Steigmeier. Phys.Rev. **168**, 523 (1968).
[5] A.J. Mante, J. Volger. Phys. Lett. A. **24,** 139 (1967).
[6] M. Jnoue. J.Phys.Soc.Jpn. **25**, 288 (1968).
[7] Y. Suemune. J.Phys.Soc.Jpn. **22,** 735 (1967).
[8] И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев. ФТТ **44,** 2204 (2002).
[9] G. Shirane. Phys. Rev. **86,** 219 (1952).
[10] G. Shirane, S. Hoshino. J.Phys.Soc.Jpn. **6,** 265 (1951).

Модификация структуры зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе под действием легирования цинком

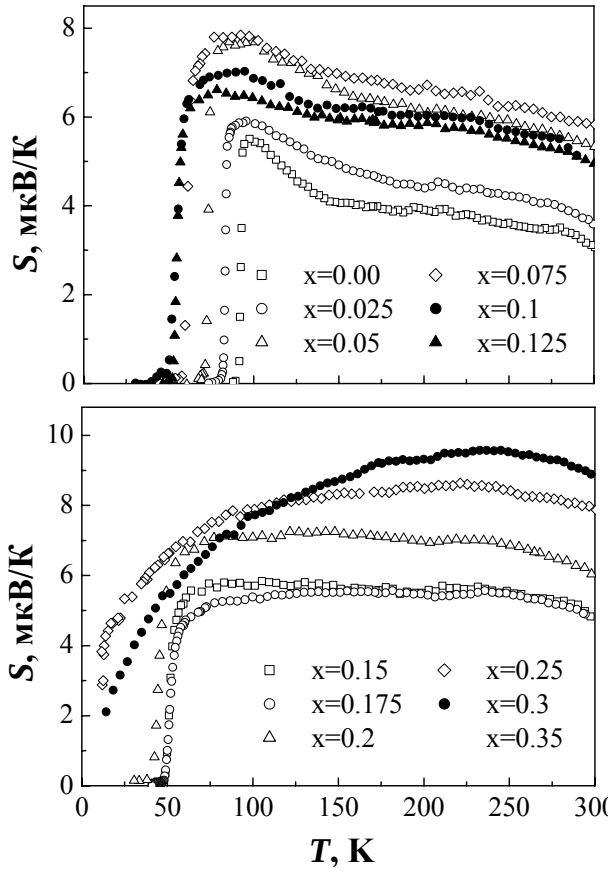
В.Э.Гасумянц, О.А.Мартынова
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail:VGAS@rphf.spbstu.ru

Интенсивное изучение свойств ВТСП-материалов до сих пор не только не привело к выяснению механизма высокотемпературной сверхпроводимости, но и, более того, не выявило принципиальных особенностей строения зонного спектра этих материалов в нормальном состоянии. Соединение $YBa_2Cu_3O_y$ – одно из наиболее изученных среди всех классов ВТСП. При анализе характера и механизма модификации его параметров особое внимание уделяется исследованию влияния различных катионных замещений на сверхпроводящие и другие свойства. Одной из примесей, оказывающих сильное воздействие на значение критической температуры, T_c, является цинк, замещающий плоскостную медь в решетке $YBa_2Cu_3O_y$. Поскольку за сверхпроводимость и свойства нормальной фазы $YBa_2Cu_3O_y$ отвечают именно плоскости CuO_2, исследование модификации свойств под действием замещения меди цинком представляет значительный интерес. В результате проведенных ранее исследований было выявлено, что увеличение содержания цинка ведёт к резкому падению значения T_c, но влияние этой примеси на свойства нормального состояния исследовалось явно недостаточно. По этой причине основной целью данной работы было выявление характера и механизма воздействия цинка на структуру зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе.

Исследования проводились на серии из 12 керамических образцов состава $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ с последовательно возрастающим уровнем легирования цинком (x=0-0.35). Образцы были изготовлены по стандартной технологии твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов. С целью увеличения абсолютных значений коэффициента термоэдс, S, что было необходимо для более корректной обработки экспериментальных результатов, заключительный отжиг в кислородной атмосфере не проводился. В результате, средний уровень содержания кислорода в образцах составлял $y\approx6.91$.

На всех образцах были измерены температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, и коэффициента термоэдс в диапазоне T=T_c-300 K. Кривые $\rho(T)$ демонстрируют типичные особенности, характерные для всех ВТСП-соединений. При малом уровне легирования (x<0.25) удельное сопротивление линейно уменьшается при понижении температуры, а наклон зависимостей $\rho(T)$ последовательно уменьшается с ростом x. Для образца с x=0.25 удельное сопротивление практически не

зависит от температуры, при дальнейшем увеличении содержания цинка значение ρ возрастает при уменьшении температуры в области T<200K для x=0.3 и во всем температурном диапазоне измерений для x=0.35. Определенное по зависимостям ρ(T) значение T_c сильно и практически линейно уменьшается в диапазоне x=0.0-0.1 (от T_c=92K для x=0.0 до T_c=55K для x=0.1), при дальнейшем увеличении содержания примеси (в диапазоне x=0.1-0.2) T_c изменяется крайне незначительно вблизи значения 52-55K, а затем резко падает. При этом в образцах с x=0.3 и x=0.35 сверхпроводящих свойств не наблюдается. Таким образом, зависимость $T_c(x)$ демонстрирует три участка, существенно отличающиеся характером воздействия цинка на сверхпроводящие свойства исследуемой системы.



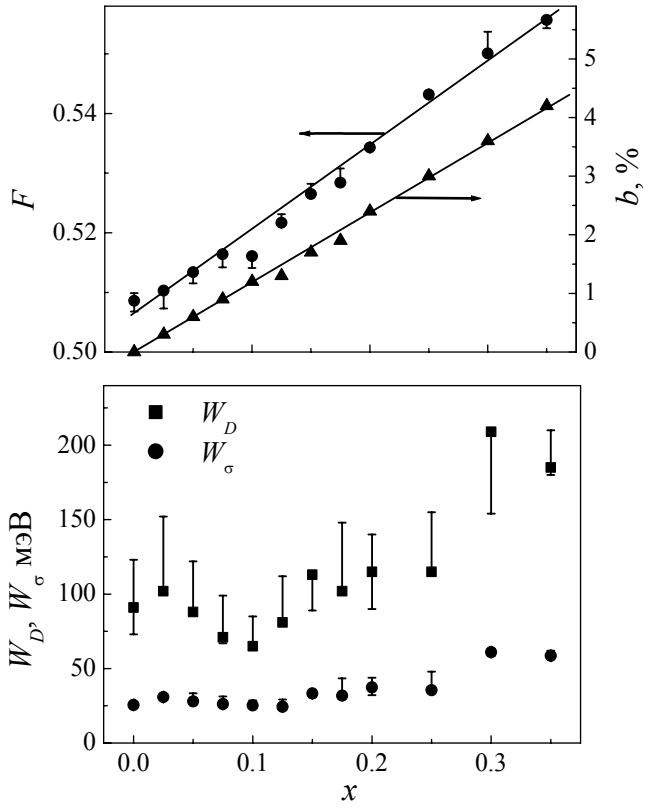
Температурные зависимости коэффициента термоэдс представлены на рис. 1. Прежде всего, необходимо отметить очень слабое влияние цинка на абсолютное значение коэффициента термоэдс по сравнению с другими примесями, замещающими медь в $YBa_2Cu_3O_y$ (например, железо или кобальт [1]). Значение коэффициента термоэдс при T=300 K, S_{300}, лежит, в основном, в пределах 3–6 мкВ/К, и только при x>0.2 несколько возрастает.

Зависимости $S(T)$ для образцов с x=0.0–0.125 имеют вид, типичный для системы $YBa_2Cu_3O_y$ при составах, близких к стехиометрическому. Коэффициент термоэдс слабо изменяется в области высоких температур (T>150 K), а в области низких температур (T=90-100K) на зависимости $S(T)$ виден яркий максимум. Для образцов с x=0.15-0.25 температурная область слабого изменения значений S расширяется, а при x=0.3,0.35 значение S уменьшается при уменьшении температуры, начиная с T=220-240K. Характерной особенностью трансформации зависимостей $S(T)$ является последовательное уменьшение амплитуды максимума на кривой $S(T)$ с увеличением содержания цинка в образцах. Таким образом, примесь цинка, оказывая слабое влияние на абсолютное значение коэффициента термоэдс, приводит к заметному изменению характера его температурной зависимости. Это свидетельствует о том, что помимо влияния на значение критической температуры цинк оказывает определенное воздействие и на

структуру зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$ в нормальной фазе. Отметим, что сравнение зависимостей $S_{300}(x)$ и $T_c(x)$ свидетельствует о том, что параметры системы носителей заряда в нормальном (S_{300}) и сверхпроводящем (T_c) состояниях коррелируют друг с другом.

Полученные экспериментальные данные подвергались анализу в рамках модели узкой зоны [1]. Данная модель, основанная на предположении о существовании в зонном спектре ВТСП узкого пика плотности состояний вблизи уровня Ферми, позволяет на основе анализа зависимостей $S(T)$ определить значения четырех модельных параметров: степени заполнения зоны электронами, F, эффективной ширины проводящей зоны, W_D, эффективной ширины интервала делокализованных состояний, W_σ, и степени асимметрии зоны, b для образцов различного состава. Рассчитанные значения этих параметров приведены на рис. 2 с указанием погрешности расчетов. Видно, что можно говорить об устойчивых тенденциях в изменении параметров нормального состояния, происходящим при увеличении содержания цинка в $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$.

Значение F линейно увеличивается с ростом x, а степень асимметрии зоны, равная нулю при x=0, положительнf для всех исследованных образцов и увеличивается до 4% при x=0.35. Значение W_D уменьшается от 90-100 мэВ до 70 мэВ в диапазоне x=0-0.1, после чего возрастает вплоть до W_D=190-20 мэВ при x=0.3,0.35. Зависимость $W_\sigma(x)$ сходна по форме с $W_D(x)$ и отличается только уровнем значений. В результате, отношение W_σ/W_D, характеризующее степень локализации носителей заряда, остается практически неизменным во всем исследованном диапазоне содержания цинка.



Для интерпретации результатов необходимо использовать данные о влиянии цинка на структуру зонного спектра $YBa_2Cu_3O_y$. Известно, что в формировании проводящей зоны в ВТСП задействованы d-орбитали атомов плоскостной меди и p-орбитали атомов кислорода. Цинк, замещающий медь в плоскостной позиции, вносит сильное возмущение в электронную структуру в непосредственной близости к примесному атому. Согласно расчетам [2], вследствие взаимодействия d^{10}-орби-

талей цинка с кислородными орбиталями, последние выбрасываются в область низких энергий, что приводит к разрушению проводящей зоны.

Полученные нами результаты об изменении параметров зонного спектра в нормальной фазе подтверждают гипотезу, высказанную в [2]. Выброс состояний из зоны должен вызывать изменение функции плотности состояний, $D(E)$. В рамках наших расчетов это соответствует последовательному увеличению степени асимметрии проводящей зоны с ростом x, а также позволяет объяснить наблюдаемый рост F. Замещение Zn→Cu является изовалентным и не нарушает зарядового баланса в решетке. В результате, увеличение x в $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ не должно было бы приводить к изменению степени заполнения зоны электронами. Однако, происходящий при этом перенос зонных состояний в область более низких энергий, вызывая изменение степени асимметрии, приводит к смещению положения уровня Ферми относительно середины функции плотности состояний. При $b>0$ это должно приводить к росту значения F, что и следует из наших расчетов.

Что касается ширины проводящей зоны, то на ее изменение влияют два фактора. С одной стороны, выброс состояний из зоны должен приводить к ее эффективному сужению. С другой стороны, введение атомов цинка в позиции плоскостной меди приводит к росту степени разупорядочения структуры, которое, согласно модели андерсоновской локализации состояний, должно приводить к расширению зоны. Совокупность двух этих процессов и приводит к наблюдаемому изменению значения W_D. При малой концентрации цинка (до x=0.1) эффект разупорядочения достаточно мал, и главную роль играет выброс состояний из зоны, что приводит к ее сужению. При дальнейшем росте x разупорядочение решетки становится преобладающим, вызывая рост W_D.

В заключение, кратко обсудим зависимость $T_c(x)$. По общему мнению, цинк подавляет сверхпроводимость в $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_y$ за счет эффекта непосредственного разрушения пар. Именно с этим, преимущественно, и связан характер наблюдаемой зависимости $T_c(x)$. Однако, по нашему мнению, изменение структуры зонного спектра в нормальной фазе может оказывать дополнительное воздействие на значение T_c за счет происходящего при легировании изменения значения функции плотности состояний на уровне Ферми. Количественная оценка влияния этого фактора требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (программа «Развитие научного потенциала высшей школы, грант 4853) и Администрации Санкт-Петербурга (грант М05-2.4Д-390).

[1] V.E.Gasumyants. Advances in Condensed Matter and Materials Research, Vol.1, edited by F.Gerard. Nova Science Publishers, New York, 135 (2001).
[2] R.Gupta and M.Gupta. Phys. Rev. B **59**, 3381 (1999).

О механизме воздействия кальция на свойства нормального состояния и значение критической температуры в $YBa_2Cu_3O_y$

О.А.Мартынова, В.Э.Гасумянц
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail:olya218@yandex.ru

Характер и механизм модификации свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) системы $YBa_2Cu_3O_y$ (Y-123) под действием легирования – один из наиболее актуальных вопросов физики этих веществ. Воздействие большинства примесей, не затрагивающих непосредственно ионы меди в плоскостях, является однотипным и, в большинстве случаев, может быть объяснено изменениями зарядового баланса в решетке под действием легирования (см. обзор [1]). Однако вопрос о характере влияния некоторых из легирующих элементов до сих пор вызывает повышенный интерес вследствие наличия нетривиального воздействия на различные свойства соединения, прежде всего, на значение критической температуры, T_c. Несомненно, наиболее интересным является частичное замещение иттрия кальцием, исследованию влияния которого посвящено большое количество работ, авторы которых рассматривают как одиночное легирование Ca→Y, так и двойное, совместно с воздействием другой примеси (см. обзор и результаты в [1]).

Анализ свойств легированных кальцием образцов свидетельствует о существенных различиях в динамике сверхпроводящих свойств Y-123 под действием данной примеси в зависимости от катионного и кислородного состава. Кальций подавляет сверхпроводимость в $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ при оптимальном составе по кислороду, но увеличивает T_c при наличии кислородного дефицита, а также восстанавливает сверхпроводимость у образцов состава $YBa_2Cu_3O_{6.1}$. При фиксированном содержании второй примеси ($Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-z}Co_zO_y$ или $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-z}La_zCu_3O_y$) увеличение x также приводит либо к росту, либо к появлению T_c. При одновременных двойных замещениях ($Y_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu_3O_y$, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$) увеличение уровня легирования может приводить как к более быстрому, по сравнению со случаем одиночных примесей, подавлению T_c (M=Zn), так и к более медленному (La→Cu, M=Co,Al) или промежуточному (M=Fe). Все эти факты свидетельствуют о том, что воздействие кальция на значение T_c в $YBa_2Cu_3O_y$ является нетривиальным, при этом единое мнение о механизме этого воздействия отсутствует. Отметим, что необычным является воздействие кальция и на свойства нормального состояния, в частности, на характер температурных и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов [1].

В связи с изложенным, представляет интерес исследование и анализ

свойств различных кальций-содержащих образцов с целью получения достоверной информации о механизме воздействия кальция как на структуру зонного спектра в нормальной фазе, так и на значение T_c.

В данной работе в качестве объекта исследований выбраны 4 серии образцов: две серии $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ с дефицитом кислорода и $Y_{1-x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$.

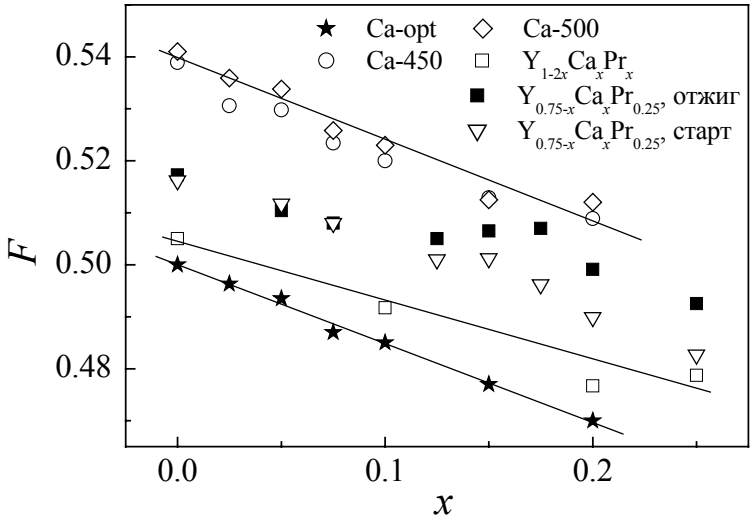
Из измерений температурных зависимостей удельного сопротивления были определены значения T_c. Обнаружено, что для $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ T_c монотонно уменьшается с ростом x причем также, как и в случае одиночных замещений Ca→Y и Pr→Y. Для обеих серий $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ при x=0.00-0.15 имеется максимум на зависимости $T_c(x)$, при этом для серии с оптимальным по кислороду составом этот максимум наблюдается при большей концентрации кальция, чем для случая серии с дефицитом кислорода. Дальнейшее увеличение уровня легирования (x=0.15-0.25) в этом случае приводит к наличию плато на зависимости $T_c(x)$, при этом общий уровень значений T_c для первой серии несколько выше, чем для второй. Для системы $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ в диапазоне концентраций x=0.00-0.15 наблюдается увеличение T_c, а при x>0.15 – плато на зависимости $T_c(x)$. Таким образом, из всей совокупности экспериментальных данных четко видно, что для каждой из исследованной кальций-содержащей системы зависимости $T_c(x)$ характеризуются наличием определенных особенностей, включая восстановление сверхпроводящих свойств. Наблюдаемое разнообразие в динамике T_c явно свидетельствует о возможности наличия нескольких механизмов воздействия кальция на сверхпроводящие свойства, реализующихся в зависимости от кислородного и катионного состава образцов.

Для всех систем были также измерены температурные зависимости коэффициента термоэдс, $S(T)$. Во всех случаях прослеживается необычный характер трансформации кривых $S(T)$ с ростом уровня легирования. Прежде всего, на всех зависимостях $S(T)$ наблюдается участок линейного роста при уменьшении температуры при температурах выше максимума на кривой $S(T)$. Однако если для систем $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ и $Y_{1-x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ наклон кривых $S(T)$ последовательно возрастает с ростом x, что является характерной особенностью влияния примеси кальция [1], то для обеих серий $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ эта особенность не наблюдается – наклон кривых остается практически неизменным. Таким образом, как и в случае сверхпроводящих свойств, кальций приводит к существенным особенностям в поведении коэффициента термоэдс. Выявленное различие во влиянии кальция на вид зависимостей $S(T)$ в случае его одиночного легирования или в совокупности с примесью празеодима явно свидетельствует о наличии различных механизмов этого воздействия. Вероятной причиной необычного поведения коэффициента термоэдс и T_c в кальций-содержащих образцах, легированных празеодимом, является

наличие некоторого механизма взаимодействия ионов кальция и празеодима при их одновременном введении в решетку.

Для всех образцов исследованных серий проводился анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс в рамках модели узкой зоны [1]. Во всех случаях удалось добиться хорошего количественного согласия экспериментальных и расчетных кривых $S(T)$, что позволило однозначно определить значения параметров зонного спектра и системы носителей заряда в нормальной фазе.

Во всех исследованных системах расчеты выявили появление и последовательное увеличение степени асимметрии проводящей зоны с ростом содержания кальция. При этом параметр асимметрии b изменяется по закону $b \approx -0.12x$, характерному для всех изученных ранее кальций-содержащих образцов иттриевой системы [1,2]. Это показывает, что кальций, как и в других системах, вызывает появление в проводящей зоне дополнительных состояний.



Концентрационные зависимости степени заполнения зоны электронами для всех систем представлены на рис. 1. Для случая одиночного легирования кальцием вместе с данными для исследованной серии (Ca-450) приведены результаты для образцов с максимальным содержанием кислорода (Ca-opt) и отожженных при более высокой температуре (Ca-500) [2]. Для серии Ca-450 значение F падает, причем с той же скоростью, как и в системах Ca-500 и Ca-opt. В этом случае динамика F (равной отношению числа электронов к числу состояний в зоне) может быть объяснена эффектом внесения кальцием дополнительных состояний. В $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ значение F уменьшается с ростом x немного слабее, чем для случая одиночного легирования, что вызвано дополнительным небольшим увеличением F под действием празеодима [1]. Для $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$, в отличие от рассмотренных выше систем, наблюдается немонотонная зависимость $F(x)$, что не может быть объяснено просто эффектом внесения кальцием дополнительных состояний. По нашему мнению, в данном случае с увеличением x уровень Ферми, смещаясь в сторону более низких энергий, попадает непосредственно в область локального пика функции плотности состояний, образованного состояниями кальция, и пиннингуется в нем. Различие в концентрации кальция, при которой

происходит пиннинг уровня Ферми для случая двух исследованных серий, может быть объяснено различным содержанием кислорода. Согласно сделанным оценкам, кальциевый пик расположен в верхней половине зоны вблизи ее середины.

Для ширины зоны, ответственной за проводимость Y-123 в нормальной фазе, для нее получены следующие результаты. При одиночном легировании ее увеличение, как и ранее [1,2] может быть объяснено реализацией механизма андерсоновской локализации состояний за счет внесения разупорядочения в решетку при легировании. Для систем $Y_{0.75-x}Ca_xPr_{0.25}Ba_2Cu_3O_y$ и $Y_{1-2x}Ca_xPr_xBa_2Cu_3O_y$ расчеты показывают, что кальций ослабляет эффект воздействия примеси празеодима на структуру зонного спектра. При этом как в случае ширины проводящей зоны, так и в случае степени делокализации состояний это ослабление не может быть объяснено на основании тривиального суммирования механизмов индивидуального воздействия примесей кальция и празеодима на данные характеристики зонного спектра. Это позволяет говорить о наличии механизма взаимодействия ионов легирующих примесей при их одновременном введении в решетку, что согласуется с выводами, сделанными при анализе зависимостей $T_c(x)$. По нашему мнению, наиболее вероятный механизм этого взаимодействия – ослабление эффекта гибридизации зонных состояний и состояний иона празеодима, происходящее под действием введения примеси кальция. Предположение о наличии такого взаимодействия позволяет объяснить все обнаруженные тенденции в модификации зонного спектра Y-123, а также трансформации зависимостей $S(T)$ при одновременном введении в решетку примесей кальция и празеодима.

В заключение отметим, что сопоставление динамики сверхпроводящих свойств исследованных систем и модификации параметров зонного спектра в нормальной фазе свидетельствует о том, что величина T_c в легированном Y-123 существенно зависит значения функции плотности состояний на уровне Ферми. При этом для кальций-содержащих образцов необходимо учитывать не только уменьшение этого значения за счет расширения проводящей зоны, но и динамику степени заполнения зоны электронами, которая определяется кислородным и катионным составом исследуемых систем.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (программа «Развитие научного потенциала высшей школы, грант 4853) и Администрации Санкт-Петербурга (грант М05-2.4Д-390).

[1] V.E.Gasumyants. Advances in Condensed Matter and Materials Research, Vol.1, edited by F.Gerard. Nova Science Publishers, New York, 135 (2001).
[2] V.E.Gasumyants, M.V.Elizarova, E.V.Vladimirskaya, I.B.Patrina. Physica C **341-348**, 585 (2000).

Зависимость периодов решетки и интенсивностей линий от температуры, на твердые растворы дигидрофосфата калия

М.Т.Медетбеков
Институт химии и химической технологии НАН КР г.Бишкек, Кыргызстан
E-mail: kambar@list.ru

Поликристаллические образцы дисперсностью 80-63мкм дигидрофосфата калия DKDP(KD_2PO_4) сняты на рентгеновском дифрактометре без монохроматора на низкотемпературной приставке УРНТ-180. Измерения проводились на линиях с рефлексом отражений (200), (220), (112), (400), (402), (440), (404), (600), (008) при температуре 295К, 230К, 220К и 90К. С понижением температуры, наблюдалось уширение линии при одновременном уменьшении их интенсивности. Для образцов с дисперсностью <80мкм наблюдается увеличение параметров решетки «в» и «с» при уменьшении «а». Для образцов с дисперсностью <63мкм при понижении температуры параметры кристаллической решетки «а», «в» и «с» плавно уменьшаются. Однако, при температуре вблизи сегнетоэлектрических переходов дополнительные уширение линии не наблюдается. В области фазового перехода происходит размытие дифракционной линии или ее уширение на несколько сотых градусов, что характерно для большинства твердых растворов и некоторых разупорядоченных структур. Параметры решетки низкотемпературной фазы KD_2PO_4 заметно отличаются от структурных параметров, определенных при комнатной температуре. Определенная закономерность наблюдается также в изменении параметров решетки «а», «в» и «с». Наблюдается тенденция уменьшения интенсивности линии отражения при измельчении образца, что нельзя сказать о ее ширине. Нужно отметить, что поведение брэгговских отражений с различными индексами Миллера не однозначно, как можно видеть из профилей дифракционной линии (220), снятых при различных температурах. Характер изменения параметров решетки “а”, “в” и “с” с уменьшением температуры похож на изменение интенсивности линии (400). Из теории следует, что переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую характеризуется у сегнетоэлектриков не резким изменением структуры, а постепенным ее преобразованием, наблюдаемым в широком интервале температур, называемым областью Кюри. Уширение дифракционных линий можно связать со структурной разупорядоченностью и флуктуациями состава в твердых растворах. Кристаллы, которые трансляционно инвариантны (т.е. имеют совершенный структурный порядок), обязательно обладают четкими фазовыми переходами даже при температурах выше точки Кюри. Как было показано [1] на сверхпроводниках A15 и B15 структурные переходы приводят к расщеплению дифракционных линии при 90К. Экспериментально обнаруженное расщепление дифракционных

линии в образцах DKDP соответствует переходу из тетрагональной в ромбическую систему путем двойникованием плоскости.

Проведенные исследования показывают, что влияние температуры на параметры решетки DKDP может найти удовлетворительное объяснение, если исходить из особенности структуры этого сегнетоэлектрика. В симметричной фазе, выше точки фазового перехода, разупорядоченная подрешетка водородных связей располагается в плоскости перпендикулярной направлению спонтанной поляризации, т.е. оси «с». При понижении температуры поляризация определяется главным образом смещениями вдоль оси «с» ионов калия и фосфора, происходящими в результате возникновения внутренней деформации- упорядочения в системе протонов на водородных связях. Поэтому, тепловые и механические воздействия на поликристалл DKDP более ярко проявляется на изменении параметра решетки «с».

Ниже приведены рис. 1,2 профили дифракционных линии отражения (220) с дисперсностью порошкового образца 80-63 мкм. DKDP. На рисунке видно, что чем мельче образец, тем лучше и гладко проявляют профили дифракционных линии.

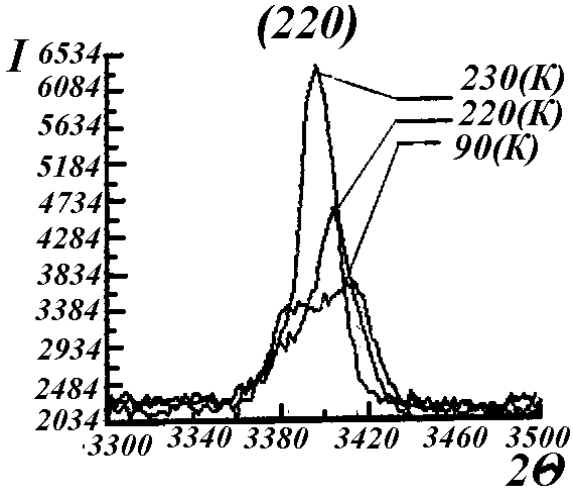


Рис.1. <80мкм.

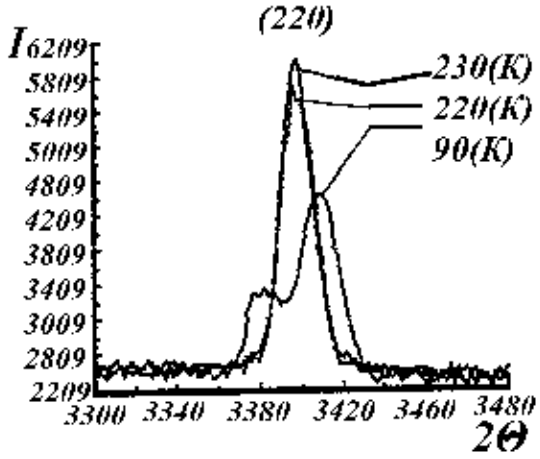


Рис.2. <63мкм.

Рис.1-2. Изменение профиля дифракционных линий для образцов DKDP при различных температурах и с различной дисперсностью 80-63мкм.

Литература:

[1] Кодесс Б.Н. Аномальная изменение интенсивности Брэгговских отражений V_3Si// Физика твердого тела. –1974.-Т.16, вып.4. –С.1216-1217.

Доменная структура и процессы переключения поляризации в монокристаллах скандотанталата свинца $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$

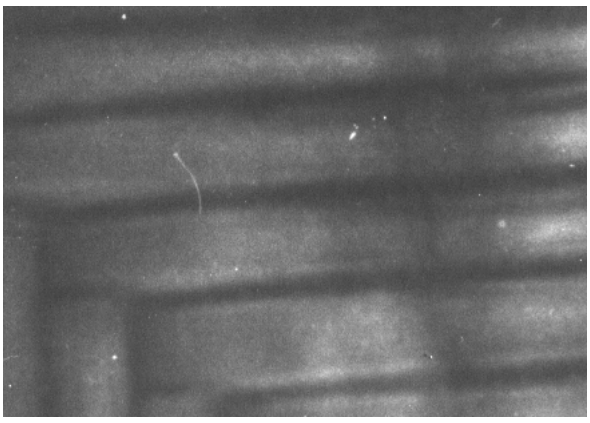
К.Г.Абдулвахидов, И.В.Мардасова, М.А.Витченко, Э.Н.Ошаева
Ростовский Государственный Университетет, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kam@rnd.runnet.ru

В предлагаемой работе с помощью поляризационного цифрового микроскопа, снабженной низкотемпературной вакуумной камерой, позволяющей подавать на кристалл электрические поля, изучена доменная структура монокристаллов $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ (PST) в интервале от комнатной температуры до -100С в постоянных электрических полях напряженностью до 10 кВ/см.

Обнаружено, что для большинства изученных кристаллов PST характерны 180 градусные и клиновидной формы домены, начинающиеся с противоположных граней кристаллов. Последние домены составляют между собой угол порядка 109,9 градусов.

Процессы перестройки доменной структуры в электрических полях сопровождались как прорастанием доменов в направлении, перпендикулярном приложенному полю, так и боковым движением их в направлении приложенного поля.

Методом микроконоскопов изучена локальная симметрия областей кристалла, различаемых при визуальном наблюдении. При этом не были обнаружены заметные отклонения локальной симметрии для различных областей кристалла от ромбоэдрической. Доменная структура, наиболее часто встречаемая в этих кристаллах, приведена на рисунке



Согласно литературным данным, пространственная группа симметрии скандотанталата свинца PST в сегнетофазе ромбоэдрическая R3m и исходя из принципа симметрии, формируемая в процессе фазового перехода доменная структура должна быть 110(70) и (или) 180 градусной, что и подтверждается результатами данной работы.

Работа частично поддержана гр. № 04-03-32039 РФФИ

Influence of ultraviolet radiation on electrical properties of ferroelectric thin films

N.McN.Alford [1], A.G.Gagarin [2], A.B.Kozyrev [2], P.K.Petrov [1],
A.I.Sokolov [2], O.I.Soldatenkov [2], V.A.Volpyas [2]
[1] *London South Bank University, London, UK*
e-mail: alfordn@lsbu.ac.uk
[2] *Saint Petersburg Electrotechnical University, St.Petersburg, Russia*
e-mail: mcl@eltech.ru

Recent investigations of thin films of $SrTiO_3$ (STO), $BaTiO_3$ (BTO), and their solid solutions have uncovered new important features. Since most effort has been aimed to optimisation of thin film fabrication processes, i. e. to the microwave loss reduction [1,2], increasing the tunability [3], and improving the temperature stability [4], these points are now better understood. However, the issue of residual polarization and hysteresis phenomena observed under varying bias voltage, resulting in slow relaxation of dielectric constant of ferroelectric films in paraelectric phase [5], has not properly been addressed.

Hysteresis in the C(V) behaviour (voltage–capacitance characteristics) and the response time problems have not received attention, possibly because the ferroelectric materials in the paraelectric phase, according to theory, should not exhibit hysteresis at all [6]. Currently, to the best of our knowledge, there are still no hysteresis-less devices or devices with switching time close to the theoretically predicted few picoseconds reported in the literature. Hysteresis and related phenomena result in a decrease of tunability and practically uncontrolled response time limiting broader application of ferroelectrics at microwave frequencies.

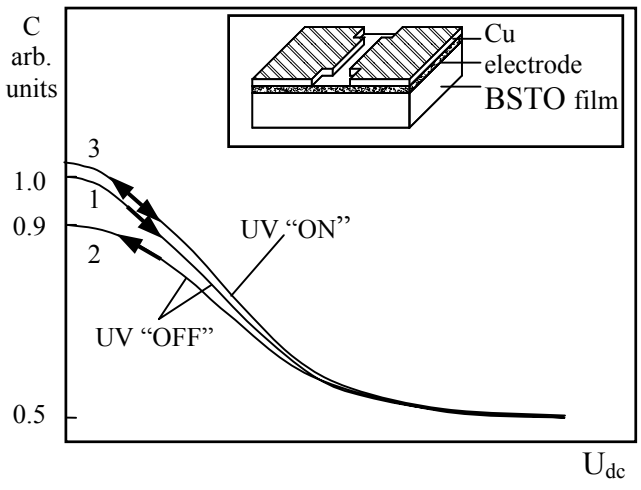
There exists a number of models explaining the residual polarization and dielectric relaxation in ferroelectric thin films. The charge injection [7] and space charge formation [8] models, the Debye-type relaxation model [9], and the hopping probabilities distribution model [10] are among them. However, the real physical mechanisms of the discussed phenomena can not yet be referred to as completely established and require further clarification.

In the talk, we present a method validated by the experimental results to solve the hysteresis problem in ferroelectric thin films using UV light radiation. We irradiated thin BSTO films in the paraelectric phase by UV light with wavelengths between 350 nm and 430 nm. Such a light can generate excess charge carriers in thin films since corresponding photon energies (2.9-3.7 eV) are close to the forbidden gap of BSTO material (3.3-3.8 eV) [11]. In turn, the excess charge carriers can affect the electrical properties of the films by suppressing the non-homogeneous charge distribution, neutralizing charged defects and accelerating the recombination phenomena.

The structures investigated were planar capacitors formed on $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ films deposited by RF magnetron sputtering and laser ablation on Al_2O_3 and $LaAlO_3$ substrates, respectively. Details concerning the deposition processes can be found elsewhere [12,13]. Various samples with thickness between 0.5 μm and 1 μm were investigated. The Curie temperature of all samples was measured to be about 140 K, which is in a good agreement with that for the bulk materials. The estimated dielectric permittivity (ε') at zero d. c. voltage and room temperature varied between 300 and 500. The electrodes (bi-layers of Au/Ti or Cu/Cr) were formed by thermal evaporation followed by lift-off or wet-etching, respectively. The metal layer thickness was between 0.5 μm and 1 μm, while the gap between the electrodes varied from 5 μm to 20 μm.

The sample capacitance was measured at room temperature (300 K) under reverse d.c. bias in 0 – 300 V range, using LRC meters E7-12 (1 MHz) and Agilent 4287A (1 GHz). The error in both measurements did not exceed few femtoFarads. The results were similar for all samples at RF and microwaves, therefore experimental data presented below are in arbitrary units and measurement frequency is not mentioned. Three types of experiments were performed:

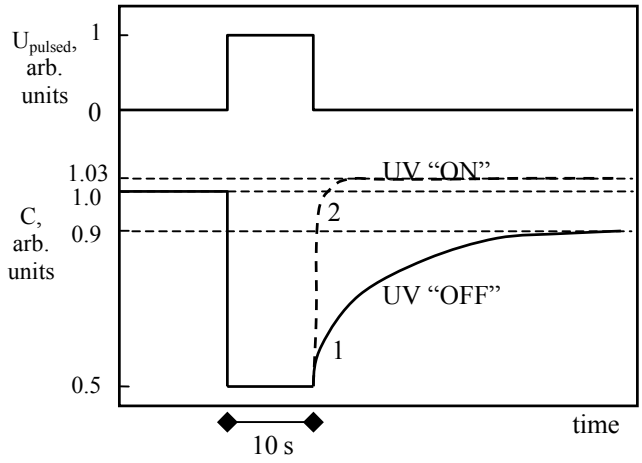
1. Voltage-capacitance characteristic of the capacitors were measured with and without UV irradiation. The UV light source was a GaAs light emitting diode (LED) with wavelength 370 nm and power density 7.5 mW/cm^2. Typical results are presented in the inserted figure. Curves 1 and 2 show the reversible change of the sample capacitance under d. c. bias varied from 0 V to 300 V and back to 0 V without UV irradiation. As one can see, a well-pronounced hysteresis of the capacitance takes place. Under UV light, a slight increase of the capacitance is observed at 0 V (see curve 3), which results in steeper behaviour of the voltage-capacitance characteristics at low d. c. bias. At high d. c. bias (close to the U_{max}), however, the characteristics become identical.



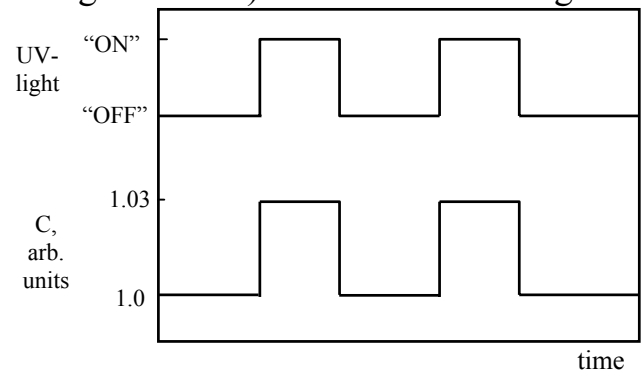
On decreasing voltage back to zero, the measured capacitance values are identical with those previously measured on the voltage increase, i. e. no hysteresis is observed. Similar results were obtained for all measured samples irradiated with UV light with wavelength between 350 nm and 430 nm. At longer wavelengths, however, the removal of hysteresis was not complete: it was reduced substantially in comparison with the case without UV irradiation, but still remained detectable.

A possible explanation of the described phenomenon (hysteresis disappearance) is that the UV photons with energy close to the BSTO band gap (3.3 – 3.8 eV) can generate non-equilibrium charge carriers, which in turn recombine with the space charges trapped by the film defects. The incomplete suppression of the hysteresis in some of the samples might be due to both the low energy of the UV photons with longer wavelengths and low-lying charge carriers trapped by the crystal defects. It should be noted that the capacitor structures were not optimised for these measurements.

2. Measurements were made to investigate the influence of the UV light irradiation on the capacitance/permittivity relaxation time after the end of control voltage pulse. Rectangular pulses with amplitudes up to 300 V and duration between 10 s and 30 s were applied to the same capacitor structures. The capacitance was measured with and without UV light. Typical results are presented in the figure. Curves 1 and 2 represent the capacitor response to a rectangular pulse with 10 s duration showing conventional relaxation behaviour. Without UV light, the capacitance/permittivity relaxation achieved 90% of the initial value after several tens of seconds (curve 1). Under the UV radiation the relaxation time was significantly reduced (curve 2) approaching, as may be anticipated, the theoretical limit for the ferroelectric materials.



3. In both experiments, all samples under UV irradiation and 0 V bias exhibited capacitance higher than that measured in the virgin state. This led us to the idea of the third experiment: modulation of the BSTO capacitance by an irradiation of modulated ultraviolet light. The results of this experiment (see the figure below) show that the change in capacitance follows exactly the time modulated (0.5 Hz) UV radiation. Again, although the experimental set up used was unable to measure the relaxation time, it was well below a few milliseconds (the equipment refreshment time). We believe that the origin of the observed phenomena is the photo-induced generation of non-equilibrium charge carriers, which, being trapped by the film defects, produce a local electric field. This field changes the local dielectric permittivity and redistributes the space charge inside the film, which in turn changes the



effective permittivity of the sample. The change in absolute capacitance value was about 3%. However, as mentioned above, the capacitor design was not optimized for these measurements.

In principle, the variation of sample capacitance/permittivity under UV radiation may be also due to its heating. To test this possibility, we estimated the UV induced change of the sample temperature. Taking into account that BSTO dielectric permittivity ε' at ~ 800 THz (λ ~ 370nm) is of order of 10, the UV-induced change in sample temperature was found to be about 0.01 K, which is far below the value that could warrant the measured change in sample capacitance.

In conclusion, our investigation shows that by using UV radiation with wavelengths corresponding to the BSTO forbidden gap, it is possible to remove or significantly suppress the hysteresis in voltage-capacitance characteristics of the BSTO based nonlinear capacitors and to strongly reduce their capacitance/permittivity relaxation time. Experimentally we observed that BSTO thin film permittivity is sensitive to the UV radiation even without an applied electric field. The observed phenomena are considered to have the same origin. Namely, UV light causes generation of non-equilibrium charge carriers inside the BSTO thin films and enhances the recombination processes and space charge redistribution inside the sample.

This work was partly supported by the Engineering and Physical Sciences Research Consul (EPSRC), UK. A.I.S. acknowledges the financial support of the Russian Foundation for Basic Research under Grant No. 04-02-16189.

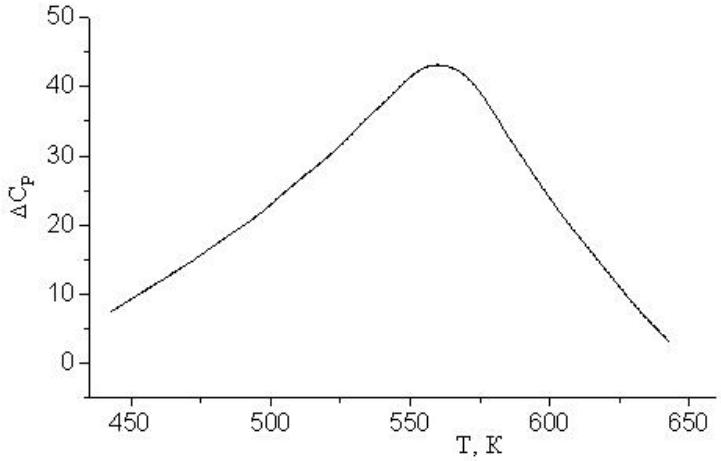
[1] G.Rupprecht, R.O.Bell, and B.D.Silverman, Phys. Rev. **123**, 97 (1961).
[2] A.B.Kozyrev, T.B.Samoilova, et al., J. Appl. Phys. **84**, 3326 (1988).
[3] S.V.Rasumov, A.V.Tumarkin, et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 1675 (2002).
[4] S.Gevorgyan, P.K.Petrov, Z.G.Ivanov, and E.L.Kollberg, Appl. Phys. Lett. **79** (12), 1861 (2001).
[5] V.V.Lemanov et al., Ferroelectrics **286**, 251 (2003).
[6] E.Sawaguchi, A.Kikuchi, and Y.Kodera, J. Phys. Soc. Jap. **17**, 1666 (1962).
[7] I.Stolichnov and A.Tagantsev, J. Appl. Phys. **84**, 3216 (1998).
[8] Yu.A.Boikov, B.M.Goltsman, V.K.Yarmarkin, and V.V.Lemanov, Appl. Phys. Lett. **78**, 3866 (2001).
[9] M.Schumacher et al., Integrated Ferroelectrics **10**, 231 (1995).
[10] X.Chen, A.I.Kingon, et al., Integrated Ferroelectrics **3**, 355 (1993).
[11] R.Thielsh, K.Kaemmer, B.Holzapfel, L.Schultz, Thin Solid Films **301**, 203 (1997)
[12] S.V.Razumov, A.V.Tumarkin, Integrated Ferroelectrics **55**, 871 (2003).
[13] A.B.Kozyrev, A.V.Ivanov, T.B.Samoilova et al., Integrated Ferroelectrics **24**, 297 (1999).

Аномалия теплоемкости сегнетокерамики на основе цирконата-титаната свинца

Р.Г.Митаров [1], Г.Г.Гаджиев [2], З.М.Омаров [2]
[1]*Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, Россия*
e-mail:dstu@datacom.ru
[2]*Институт физики ДагНЦ РАН,Махачкала,Россия*
e-mail:gadjiev@mail.ru

Сегнетокерамика на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) принадлежит к классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами. В отличие от однородных сегнетоэлектриков фазовый переход в таких керамических материалах размыты в широком интервале температур [1] и механизм фазового перехода в них сложен и недостаточно изучен. В работе [2] исследованы теплопроводность и тепловое расширение сегнетокерамики на основе ЦТС (ЦТС-19, ЦТС-22) в интервале температур 300-700К. Авторами обнаружено аномальное поведение теплопроводности и теплового расширения в окрестности температур Кюри. Зависимость теплопроводности ЦТС-19 от температуры имеет характер свойственный неупорядоченным и стеклообразным веществам. Аномалия теплопроводности имеет размытый характер, а для коэффициента теплового расширения ниже температуры Кюри наблюдается температурный гистерезис. Такое поведение теплопроводности авторы работы [2] связывают с взаимодействием фононов мягкой моды с акустическими колебаниями решетки в окрестности фазового перехода. В керамике ЦТС-19 ниже 580 К происходит структурный переход из кубической в тетрагонально-ромбоэдрическую фазу. В результате анализа температурной зависимости теплопроводности и коэффициента теплового расширения авторы работы [2] пришли к выводу, что в ЦТС-19 в окрестности температуры 570К наблюдается фазовый переход первого рода. Для понимания природы фазового перехода в ЦТС необходимо исследовать их теплоемкость. В отличие от других физических свойств теплоемкость сегнетокерамики на основе ЦТС недостаточно изучена. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости сегнетокерамики ЦТС-19 и анализ ее поведения в области фазового перехода. Материал для исследования изготовлен по технологии горячего прессования [2] ,а измерение теплоемкости проведено методом непрерывного нагрева в адиабатических условиях [3].На кривой температурной зависимости теплоемкости в окрестности температуры 570К обнаружена аномалия, характерная для размытых фазовых переходов. Для выделения решеточной (C_L) и аномальной (ΔC_P) компонент теплоемкости нами использована модель

Дебая. Вычисление ангармонического вклада в решеточную теплоемкость проведено с привлечением литературных данных по тепловому расширению ЦТС-19 [2] и модулю объемной сжимаемости соединения $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ [4], близкого к ЦТС-19. Ангармонический вклад в теплоемкость ЦТС-19 при 700К составляет 1,5 Дж/моль.К, т.е. эта величина находится в пределах погрешности экспериментальных данных. Поэтому можно считать, что изохорная и изобарная теплоемкости очень близки ($C_p \approx C_v$) , а аномальную теплоемкость можно определить как разность : $\Delta C_p = C_P - C_L$. Аномальная составляющая теплоемкости ΔC_p имеет максимум вблизи 570К, т.е. в той же области температур, где были обнаружены ранее аномалии теплопроводности и коэффициента теплового расширения [2]. На рис.1 представлена аномальная составляющая теплоемкости сегнетокерамики ЦТС-19,определенная путем интерполяции решеточной теплоемкости в рамках модели Дебая. На зависимости $\Delta C_p(T)$ отчетливо видно, что компонента ΔC_p вблизи Т=570К имеет аномальный характер. Экспериментально наблюдаемый максимум ΔC_p ассиметричен и достаточно широк. Интервал температуры, в котором теплоемкость ΔC_p уменьшается вдвое по сравнению с ее максимальным значение составляет ~110К. Рассчитанное изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости в интервале температур 450- 650К составляет 8,76 Дж/кг.К, а теплота фазового перехода - 4,85 кДж/кг.



Для более детального изучения фазового перехода в сегнетокерамике на основе ЦТС необходимы дальнейшие исследования теплофизических свойств в зависимости от состава твердых растворов, в том числе и зависимость температуры Кюри от состава.

Литература

[1] Е.Г.Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н.Разумовский. Новые пьезокерамические материалы. Ростов н/Д: Изд-во РГУ,156,(1983).
[2] С.Н.Каллаев, Г.Г.Гаджиев, И.К.Камилов, З.М.Омаров,С.А.Садыков. Известия АН. Серия физическая.т.68,№7,981(2004).
[3] Р.Г.Митаров. Термоэлектрики и их применение. Санкт-Петербург, ФТИ РАН,237(2001).
[4] М.В.Горев, И.Н.Флеров, В.С.Бондарев. ЖЭТФ.Т.123,в.3,599(2003).

Политермы угла смачивания стали 12Х18Н9Т свинцом с малыми добавками лития

М.М.Губжоков [1], Х.И.Ибрагимов [2], В.З.Канчукоев [1], М.Х.Понежев [1], В.А.Созаев [1], А.Б.Созаева [1], А.И.Хасанов [2]

[1] *Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия*
e-mail: sozaevv@kbsu.ru

[2] *Комплексный научно-исследовательский институт РАН, г. Грозный, Россия*
e-mail: aslan2001@rambler.ru

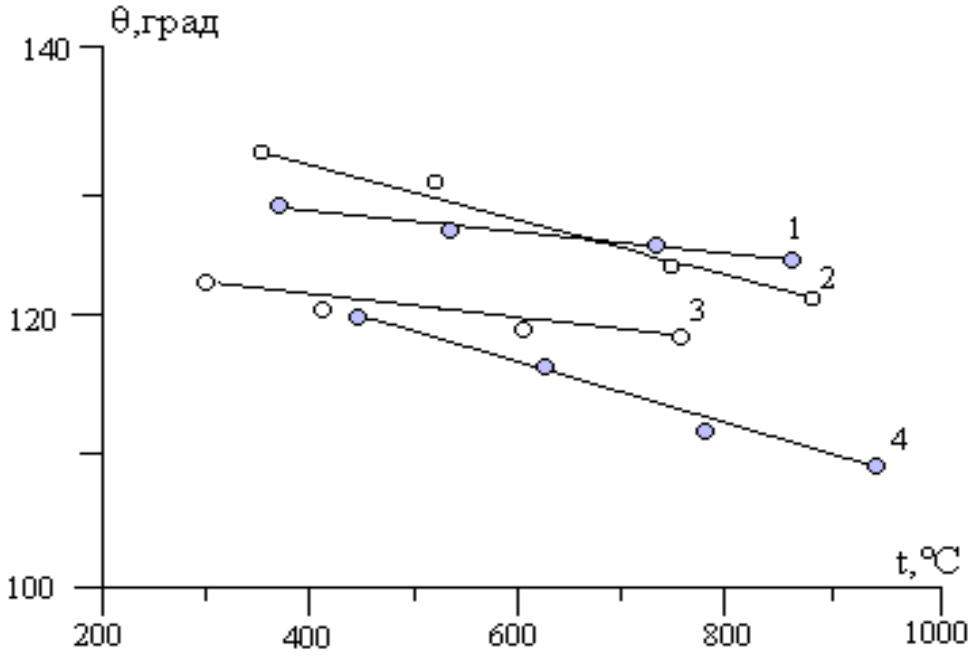
Данные о влиянии щелочных металлов на поверхностные свойства свинца встречается крайне редко. Вместе с тем расплавы свинец-литий (Pb–Li) являются перспективными теплоносителями в атомных и термоядерных реакторах.

В настоящей работе экспериментально изучаются политермы углов смачивания (θ) расплавами Pb–Li стали 12Х18Н9Т.

Растворы Pb–Li получали сплавлением в вакууме чистых исходных навесок свинца марки С0000 и лития чистоты 99.8% сначала в ампулах из молибденового стекла при изготовлении лигатуры, а затем навески лигатуры и свинца сплавляли в кварцевых ампулах. После кристаллизации, слитки извлекались из ампул, а из слитков брались навески для исследований углов смачивания.

Измерения углов смачивания проводили в интервале от температуры плавления образца до 1000 ˚С методом большой (лежащей) капли в атмосфере гелия. Исследуемый образец подавался на подложку через стеклянную воронку. Перед измерениями камера откачивалась, и создавался вакуум 10^{-2} Па. Затем напускался гелий, и производилась откачка, после чего вновь напускался гелий. Сплавы выдерживались при заданной температуре 30 минут, после чего производилось фотографирование капли в измерительной ячейке экспериментальной установки. Постепенно повышая температуру в ячейке до необходимой, снимали следующую точку и т.д. Полученные снимки обмеряли на микроскопе «УИМ-21» и находили угол смачивания. Обмер каждого снимка производили по 5 раз. Данные обмеров вносили в компьютер и при помощи программы GRAF строили политермы. Погрешность определения угла смачивания составляет 2-3%.

Результаты измерений представлены на рис.1, где приводятся политермы углов смачивания расплавами Pb-Li стали 12Х18Н9Т: 1-0.03 ат.% Li, 2-0.1 ат.% Li, 3- 0.3 ат.% Li, 4-0.5 ат.% Li. Из рис.1 видно, что политермы углов смачивания расплавами Pb-Li стали 12Х18Н9Т линейны. С увеличением температуры углы смачивания понижаются. С увеличением концентрации Li в расплавах также наблюдается понижение значений углов смачивания.



В табл. 1 приводятся уравнения политерм углов смачивания полученных методом наименьших квадратов.

Таблица 1

Коэффициенты A и B в уравнении $\theta = A - Bt^0C$

№	Расплав Pb-Li	A	B
1	0.03 ат.% Li	132.3	0.0081
2	0.1 ат.% Li	142.2	0.0223
3	0.3 ат.% Li	125.0	0.0078
4	0.5 ат.% Li	131.9	0.0244

Данные по политермам углов смачивания расплавов Pb-Li могут использоваться при разработке новых припоев на основе свинца, теплоносителей для атомных и термоядерных реакторов [1].

Литература

[1] Г.М.Грязнов, В.А.Евтихин, И.Е.Люблинский и др. Материаловедение металлических систем термоядерных реакторов, Энергоатомиздат, Москва, (1989).
[2] Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания, Химия, Москва, (1976).
[3] Д.В.Хантадзе, Э.Г.Оникашвили, Ф.Н.Тавадзе. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов, Мецниереба, Тбилиси, (1971).
[4] В.И.Ниженко, Л.И.Флока. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1981).

Зависимость электросопротивления керамики $Y(Ba_x\ Be_{1-x})_2Cu_3\ O_{7-\delta}$ от содержания кислорода

Д.К.Палчаев, С.Х.Гаждимагомедов, А.К.Мурлиев
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: dairpalchaev@mail.ru

Небольшие добавки оксида бериллия в карбидокремниевую керамику приводят к аномальному возрастанию её теплопроводности до уровня теплопроводности монокристалла. Эффект «прозрачности» границ для тепловых волн обеспечивается за счет повышения сил межатомной связи по границам зерен и существенному снижению ангармонизма колебаний атомов [1].

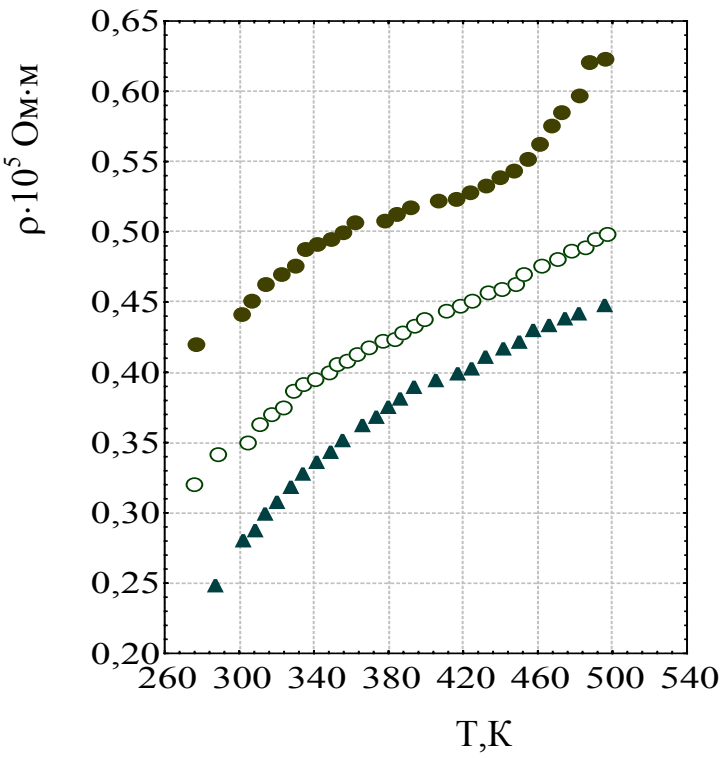
Частичное замещение бария бериллием в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ неизбежно должно было привести к изменению параметров решетки и перераспределению сил межатомного взаимодействия, так как атомные радиусы этих элементов различаются более чем в два раза. Два атома бария в элементарных ячейках как орторомбической, так и тетрагональной фаз располагаются вдоль направления **c**. Поэтому наибольшее сжатие решетки в результате замещения бария бериллием следует ожидать вдоль этого направления. Такие замещения позволили получить материалы $Y[Ba_{1-x}Be_x]_2Cu_3O_{7-\delta}$, где x=0.1-1, обладающие широким спектром электрических свойств - от ВТСП с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояния до диэлектрика [2]. Хотя в литературе [3] приводятся сведения о том, что введение бериллия более 1%, приводит к снижению T_c , а в ряде случаев, к исчезновению сверхпроводимости. Наши исследования [2] образцов $Y[Ba_{1-x}Be_x]_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x=0.1 - 0.6), показали, что сверхпроводимость исчезает при $x\approx0.5$.

Известно [3], что в основе невоспроизводимости электрофизических, магнитные и др. свойств керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ лежит отсутствие четкого контроля за кислородной нестехиометрией. Данные по отдельным кинетическим коэффициентам, полученным для разных образцов разными авторами, трудно сопоставить из-за чувствительности свойств ВТСП к технологии синтеза и отжига.

В настоящей работе приводится сравнение данных по электросопротивлению $YBa_2Cu_3O_{y-\delta}$ и $Y[Ba_{1-x}Be_x]_2Cu_3O_{7-\delta}$ для образцов, полученных по одной и той же технологии и примерно одинаковым содержанием кислорода. Мы так же учли и тот этот факт, что величина пористости может оказывать большое влияние на электросопротивление керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Электрические характеристики керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ хорошо коррелируют с плотностью образцов. [3].

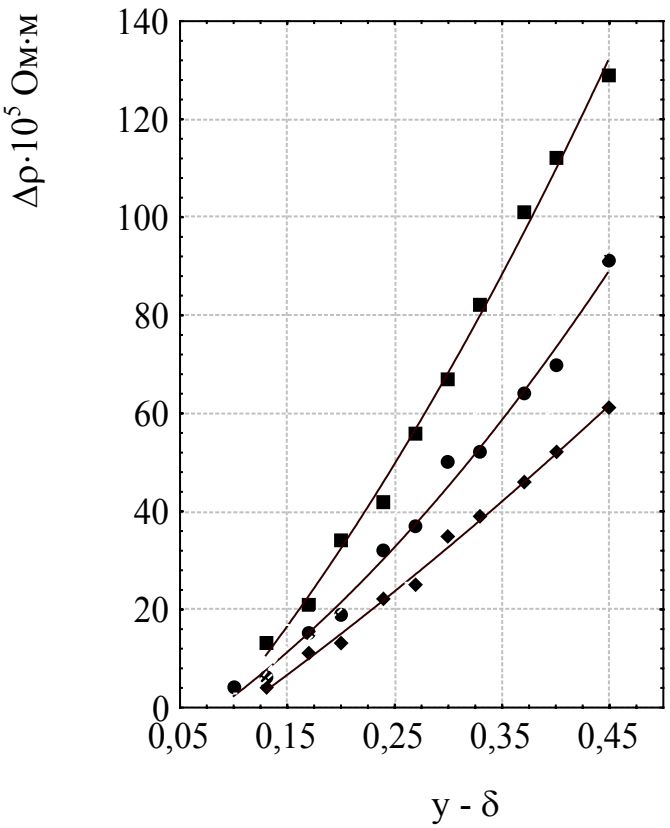
По технологии, описанной в [4] нами были изготовлены образцы составов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y[Ba_{1-0,9}Be_{0,1}]_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y[Ba_{1-0,7}Be_{0,3}]_2Cu_3O_{7-\delta}$. Плотность образцов, составляла ~ $6.5*10^3$ (±0,1) кг/м^3. Данные по электросопротивлению (ρ) для нашего образца состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ хорошо согласуются с данными из работ [5,6].

Технология дозированного насыщения образца кислородом была такой же, как и в работе [7]. Образец предельно насыщался кислородом в результате отжига в течение 5 часов в атмосфере кислорода при температуре 800 К с последующим охлаждением со скоростью не более 2 К/мин. Далее считалось, что в результате этого отжига достигается состав со значением кислородного индекса y=7. Содержание кислорода определялось по изменению веса образца до и после отжига в инертном газе. Результаты этих исследований по (ρ) интервалом температур 273 – 500К. приведены на рисунке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - o ; $Y(Ba_{0,9}Be_{0,1})_2Cu_3O_{7-\delta}$ - ▲ и $Y(Ba_{0,7}Be_{0,3})_2Cu_3O_{7-\delta}$ -●



Как видно, ρ керамики на основе $Y(Ba_{0,7}Be_{0,3})_2Cu_3O_{7-\delta}$ заметно выше, а у керамики $Y(Ba_{0,9}Be_{0,1})_2Cu_3O_{7-\delta}$ ниже, чем у керамики на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Результаты исследования указывают на то, что для керамик составов $Y(Ba_{0,9}Be_{0,1})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y(Ba_{0,7}Be_{0,3})_2Cu_3O_{7-\delta}$, так же как и для керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, концентрации носителей заряда дырочного типа $n_h(T)$, с возрастанием температуры в этом диапазоне существенно не изменяется – тип проводимости металлический. Известно [4], что в керамике $YBa_2Cu_3O_7$ легко изменять состав образца по кислороду методами сорбции или десорбции при высоких температурах. Технология дозированного насыщения образца кислородом для интервала $6,5 \le y \le 7$ близка к описанной в [7]. Она состоит в нормированном по времени отжиге образца при температуре 700-800К в атмосфере осушенного инертного газа. В результате соответствующих термических обработок мы можем претендовать только на качественный сравнительный

анализ данных для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Y(Ba_{1-x}Be_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ в зависимости от процента замещения бария бериллием.



На рисунке приведены зависимости абсолютных изменений ρ от содержания кислорода для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - ● ; $Y(Ba_{0,9}Be_{0,1})_2Cu_3O_{7-\delta}$ -♦ и $Y(Ba_{0,7}Be_{0,3})_2Cu_3O_{7-\delta}$ -■, соответственно. Эти исследования показывают, что при прочих равных условиях, замещение бария бериллием до 10 % снижает потерю кислорода, а замещение на 30% и выше увеличивает потерю кислорода.

[1] Д.К. Палчаев, Г.К. Сафаралиев, Ж.Х. Мурлиева, Сб. тр. Широкозонные полупроводники, Махачкала (1988)
[2] Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, Б.К. Чакальский и др. Сверхпроводящий оксидный материал. Патент №2109712; рег. 27.04.98.
[3] Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников, Наука, Москва (1990)
[4] А.К. Мурлиев, Д.К.Палчаев, С.Х. Гаджимагомедов и др. Сб. тр. Всер. Шк.- сем., Махачкала, 38 (2003).
[5] П.П. Константинов, В.Н. Васильев и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **4**, 295 (1991)
[6] С.М. Подгорных Сверхпроводимость: физика,химия , техника. **2**, 93 (1989),
[7] П.П.Константинов, В.Н. Васильев и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **2**, 295 (1991)

Влияние малых механических давлений на диэлектрические свойства твердых растворов на основе ЦТС вблизи морфотропной области

А.М.Джабраилов, Р.М.Ферзилаев, А.А.Амирова, С.Н.Каллаев, В.Ф.Глушков
Институт физики Даг.НЦ РАН г.Махачкала,Россия

Основу пьезоэлектрической керамики составляют сегнето- и антисегнетоэлектрики со структурой типа перовскита. Твердые растворы (ТР) на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) отличаются повышенной чувствительностью к механическим напряжениям, что обеспечивается высокими пьезоэлектрическими коэффициентами этих материалов.

В бинарных твердых растворах на основе ЦТС в последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию морфотропной области (МО), демонстрирующей наиболее высокие электромеханические параметры ТР. Фазовая диаграмма (ФД) для базовой системы ЦТС хорошо изучена, наличие же небольшого процента примеси не должно приводить к кардинальному отличию ФД от соответствующей ФД базовой системы. Так МО ограничена с двух сторон однородными областями соответственно тетрагональной и ромбоэдрической симметрии непрерывный ФП между которыми невозможен [1].

В последнее время в проблеме неоднородных конденсированных сред наибольший интерес проявляется к образованию объёмных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров) [2], являющихся зародышами новых фаз в неупорядоченных сегнетоэлектрических ТР. Кластеризация структуры ступенчато эволюционирует в процессе приближения к морфотропной области и наряду с уже установленными закономерностями [3] играют большую роль при формировании макроскопических свойств пьезоэлектрической керамики [4]. Таким образом, в приграничных районах МО могут наблюдаться сложные переходные процессы с необычным для однородных сегнетоэлектриков поведением электрофизических свойств.

.Для исследования таких переходных процессов были выбраны ТР: ЦТС-19, примыкающие к тетрагональной границе МО и пьезокерамика ПКР-1, примыкающая к противоположной -ромбоэдрической границе МО [3].

Целью работы является изучение влияния малых одноосных механических напряжений (σ) на диэлектрические свойства этих материалов в условиях максимально приближенных к равновесным.

Образцы для измерений представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером 4*4*2 мм, металлизация (нанесение электродов) осуществлялась путем вжигания серебра для создания омического контакта с поверхностью образца. Измерение плотности электрического заряда на гранях образца проводилась при помощи электрометрической схемы с использованием электрометра ВК 2-16 с высоким входным сопротивлением. Диэлектрическая проницаемость (ε) измерялась по стандартной методике с использованием моста LCR-817 в широком частотном диапазоне. Все измерения проводились при комнатной температуре.

В результате исследования влияния одноосного механического даления (σ) на диэлектрическую проницаемость обнаружено следующее:

- наиболее заметное влияние механическое напряжение оказывает на поляризованную керамику, так на частоте 1Мгц явно выражена нелинейность (нелинейный пьезодиэлектрический эффект), тогда как зависимость ε(σ) для неполяризованных образцов на той же частоте слабо отличается от линейной;

-при изменении σ на кривой зависимости ε(σ) наблюдаются гистерезисные петли деформации типа «бабочка», более сильно выраженные для тетрагональных образцов;

-при возрастании частоты измерения (1КГц÷1МГц) величина ε уменьшается, хотя на виде зависимости ε(σ) это сказывается незначительно;

-при неоднократных циклических воздействиях σ зависимости ε(σ) качественно повторяются, однако количественные соотношения по-видимому сильно зависят от внутренних, локальных полей напряжений, распределения дефектов и предыстории образцов.

Обсуждаются возможные механизмы такого поведения.

[1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., Наука, (1985), L.E.Cross, Ferroelectrics, **76**, 241, (1987).

[2] Архаров В.И. Проблемы современной физики. Л., Наука, (1980).

[3] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, Изд. РГУ (1983).

[4] Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. Письма в ЖТФ, **26**, 9, (2000).

Аномалии теплоемкости при фазовых переходах в тонких сегнетоэлектрических пленках

С.Т. Давитадзе, Б.А. Струков
Физический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: davitadze@phys.msu.ru

В последние годы существенно возросло количество работ, посвященных исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектрических наноструктурах. Сегнетоэлектричество относится к классу кооперативных эффектов, для которых возможно существенное различие величины параметра порядка вблизи поверхности образца и в его объеме. По этой причине прогнозируется фундаментальный размерный эффект при уменьшении объема образца по одному (пленки), двум (нити) или трем (частицы) измерениям. Исследования в этом направлении активно стимулируются широким спектром практических применений сегнетоэлектриков, развивающихся в направлении все большей миниатюризации соответствующих устройств. В связи с этим становится принципиально важным вопрос о существовании критических размеров образцов, ниже которых сегнетоэлектрические фазовые переходы и соответствующие свойства не проявляются.

Представленный доклад посвящен исследованиям фазовых переходов в поликристаллических и эпитаксиальных пленках $BaTiO_3$ на подложке с помощью разработанного авторами метода зондового периодического нагрева [1], позволяющего определять тепловые свойства (теплоемкость C_P, коэффициент теплопроводности λ, температуропроводность a и тепловую активность b) исследуемых образцов. Знание температурных зависимостей тепловых свойств позволяет получить исчерпывающую информацию о температуре фазового перехода, степени его «размытия», избыточной энтропии и величине спонтанной поляризации.

Метод периодического нагрева основан на зависимости амплитуды и фазы колебаний температуры плоского зонда (тонкой металлической пленки), через который пропускается переменный ток частоты ω, от тепловых свойств образца, с которым он находится в тепловом контакте. Решение задачи теплопроводности для плоских температурных волн в системе зонд-пленка-подложка показывает, что пульсации температуры экспоненциально спадают при удалении от поверхности зонд-пленка, практически затухая на расстояниях порядка длины температурной волны $l_\omega = \sqrt{a/2\omega}$, при этом амплитуда и фаза колебаний температуры зонда определяются свойствами слоя толщиной l_ω. Для частот нагрева до 100 кГц, достижимых в эксперименте, l_ω составляет величину порядка 1000 нм и больше. Как правило, толщина исследуемых пленок существенно меньше, поэтому необходимо использование асимптотических соотношений. При условии $h_2 >> l_\omega >> h_1$

(h_1 – толщина пленки, h_2 – толщина подложки; здесь и далее индекс «1» относится к пленке, индекс «2» – к подложке) амплитуда колебаний температуры зонда определяется выражением

$$\tilde{\theta}_f \approx \tilde{\theta}_S\left[1+(1+i)(X_{12}-1/X_{12})h_1/l_\omega\right], \qquad (1)$$

где $\tilde{\theta}_S = W_0/\left(Sb_2(1+i)\sqrt{\omega}\right)$, W_0 – амплитуда мощности нагрева, выделяющейся при нагреве зонда, S – площадь зонда, $X_{12} = b_2/b_1$ - фактор теплового контраста между пленкой и подложкой. Из (1) следует существенная роль фактора теплового контраста: при $X_{12}^2 << 1$, т.е. $b_1^2 >> b_2^2$,

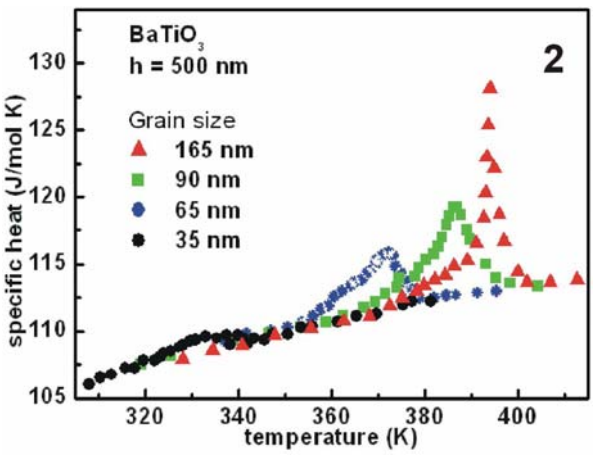
$$\tilde{\theta}_f \approx \tilde{\theta}_S\left[1+(1+i)(C_P/b_2)h_1\sqrt{\omega}\right], \text{ и} \qquad (2)$$

$$\tilde{\theta}_f \approx \tilde{\theta}_S\left[1+(1+i)(b_2/\lambda_1)h_1\sqrt{\omega}\right] \qquad (3)$$

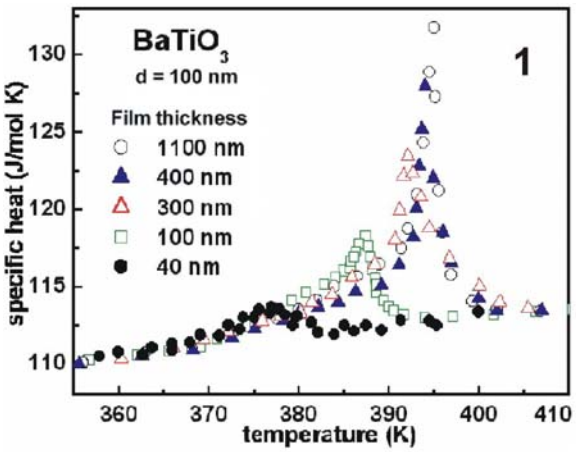
при $X_{12}^2 << 1$. Соотношения (2), (3) можно использовать для измерения теплопроводности и теплоемкости, определяя соотношение $\tilde{\theta}_f/\tilde{\theta}_S$ на одной частоте или наклон зависимости $\tilde{\theta}_f/\tilde{\theta}_S(\sqrt{\omega})$.

Исходя из соотношения (2), для исследований теплоемкости титаната бария ($b_1 \approx 3.5\times10^3$ Втс$^{1/2}$/м^{2}К) в качестве материала для подложки был выбран плавленый кварц SiO_2 ($b_2 \approx 1.2\times10^3$ Втс$^{1/2}$/м^{2}К, $X_{12}^2 \approx 0.11$) в случае поликристаллических пленок и оксид магния MgO ($b_2 \approx 1.8\times10^3$ Втс$^{1/2}$/м^{2}К, $X_{12}^2 \approx 0.25$) в случае эпитаксиальных пленок. Поликристаллические пленки приготовлялись методом высокочастотного магнетронного распыления с последующим высокотемпературным отжигом. Варьировалась как толщина поликристаллических пленок (от 20 до 1100 нм), так и средний размер кристаллитов d в них (от 35 до 165 нм). Эпитаксиальные пленки толщиной 100-450 нм наносились методом импульсного лазерного распыления с последующим отжигом.

Рентгенографический анализ показал, что пленки при комнатной температуре имеют тетрагональную симметрию. Эпитаксиальные пленки являются монокристаллическими, имеют ориентацию (001), т.е. ось c тетрагональной решетки перпендикулярна плоскости пленки. Поликристаллические пленки являются текстурированными: (111) – 79%, (110) – 15%, (100) – 6%. Морфология пленок изучалась с помощью атомной силовой микроскопии, и было установлено, что поликристаллические пленки состоят из колоннообразных кристаллитов.

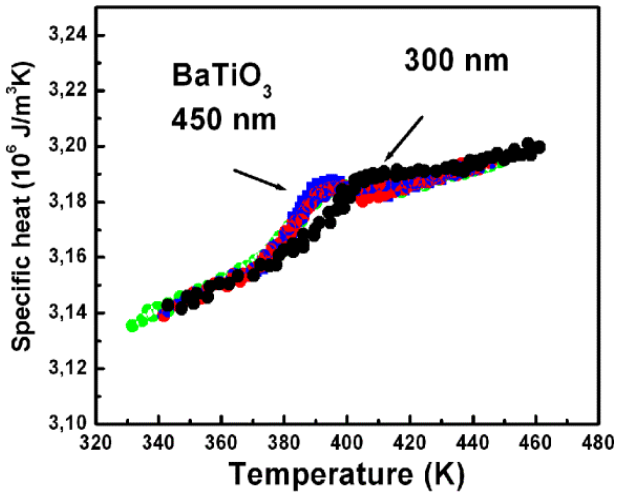


С помощью метода периоди-



ческого нагрева были проведены исследования теплоемкости в интервале температур, включающем температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. На рис.1 и 2 приведена температурная зависимость теплоемкости поликристаллических пленок $BaTiO_3$ на подложке из плавленого кварца. Поликристаллические пленки имеют два характерных размерных параметра – толщину пленки и размер кристаллического зерна. Рис 1 иллюстрирует случай, когда варьируется толщина пленки при постоянном размере зерна, на рис.2 – изменяется размер зерна при постоянной толщине пленки.

Видно, что в обоих случаях уменьшение размерного параметра приводит к существенному понижению температуры фазового перехода и его размытию, уменьшению избыточной энтропии фазового перехода и, следовательно, спонтанной поляризации. Экстраполяция зависимости T_C к температуре $T = 0$ К дает возможность оценить критическую толщину пленки ($h_{crit} \approx 2{,}6$ нм) и критический размер зерна ($d_{crit} \approx 8$ нм), при которых исчезают сегнетоэлектрические свойства.



Существенно иная ситуация имеет место в эпитаксиальных пленках (рис.3): видно, что наряду с размытием фазового перехода наблюдается повышение температуры фазового перехода (на величину порядка 10 К).

Различие в поведении поликристаллических и эпитаксиальных пленок обусловлено тем, что основную роль в этих двух случаях играют разные факторы. В случае поликристаллических пленок определяющим является микроскопический размерный эффект, который существенно сказывается для пленок толщиной 100 нм и меньше. Для температуры фазового перехода в пленках и цилиндрических частицах в рамках теории Ландау в [2] получены следующие выражения: $T_C(h_1) \approx T_C^b\ (1 - \xi^2/\delta h_1)$; $T_C(d) \approx T_C^b\ (1 - 2\xi^2/\delta d)$, где T_C^b – температура перехода в объемном образце, ξ - длина корреляции диполь-дипольных взаимодействий и δ - экстраполяционная длина, определяющая степень изменения спонтанной поляризации вблизи поверхности сегнетоэлектрика. Как видно, микроскопический размерный эффект зависит от ве-

личины δ (~ 10 – 40 нм), соотношения поверхность/объем и, вследствие сильной анизотропии ξ, от ориентации вектора спонтанной поляризации относительно границы сегнетоэлектрика. Используя данные [2], можно получить следующие значения критических параметров для различных текстур:

критический параметр	текстура (111)	текстуры (110), (100)	среднее (с весом)	экспериментальные значения
h_c (nm)	3.4	1.1	2.9	2.5
d_c (nm)	6.8	14	8.2	8

Видно, что средневзвешенные значения очень хорошо коррелируют с экспериментальными.

В случае эпитаксиальных пленок основную роль играет двумерная механическая деформация σ, возникающая в пленке за счет различия параметров решетки пленки и подложки (деформация несоответствия, misfit strain), а также за счет различия их коэффициентов теплового расширения α, приводящая к существенному изменению свойств пленки по сравнению с объемным кристаллом, повышению температуры перехода, изменению фазовой диаграммы сегнетоэлектрика и типов фазовых переходов [3]. При толщинах эпитаксиальных пленок, использованных в нашем эксперименте, должна наблюдаться существенная релаксация деформации несоответствия, связанная с образованием дислокаций (минимальная толщина пленок, при которой возникновение дислокаций энергетически невыгодно, имеет величину порядка 10-50 нм). Однако различие в коэффициентах теплового расширения приводит к возникновению деформации сжатия при охлаждении пленок от температуры отжига (T_g = 900 К) к комнатной: $\sigma = (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_g) \approx 3\cdot10^{-6}\ (T - T_g) \approx -2\cdot10^{-4}$. Для титаната бария в [3] получена следующая зависимость T_C от деформации сжатия: $T_C \approx T_C^b - 4.5\times10^4\sigma$. В этом случае для $\sigma \approx -2\cdot10^{-4}$ $T_C - T_C^b \approx 9$ К, что хорошо коррелирует с нашими данными.

Таким образом, исследования, проведенные в настоящей работе, показывают, что в тонких сегнетоэлектрических пленках возможно как подавление сегнетоэлектрических свойств, так и их усиление, в зависимости от конкретных параметров образцов.

Авторы выражают благодарность проф. В.В.Леманову и его сотрудникам за приготовление поликристаллических пленок BTO и проф. У.Уесу, предоставившего эпитаксиальные пленки BTO. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 03-02-17518 и 05-02-16873-а).

[1] S.Davitadze, S.Kravchun, N.Mizina, B.Strukov, B.Goltzman, V.Lemanov, S.Shulman, Ferroelectrics, **208-209**, 279 (1998).
[2] S.Li, J.Eastman, J.Vetrone, C.Foster, R.Nwenham, L.Cross, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5169 (1997).
[3] N.Pertsev, A.Zembilgotov, A.Tagantsev, Phys. Rev. Lett. **80**, 1988 (1998).

Секция А3

Критические явления в жидкостях

Кватаронная модель образования жидкой воды

А.М.Асхабов
Институт геологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар Россия
e-mail: Xmin@geo.komisc.ru

Более ста лет назад C.T.R. Вильсон [1] установил, что водяной пар содержит электрически нейтральные кластеры водных молекул. В последующем существование малых кластеров воды было доказано также масс-спектрометрическими данными [2]. Однако, этот факт не нашел до сих пор должного теоретического обоснования. В данной работе, противоречащие классической теории конденсации полимолекулярные кластеры, интерпретируются как кластеры «скрытой» фазы воды, предшествующей образованию обычной жидкой фазы [3].

Изменение свободной энергии образования зародыша ΔG в зависимости от его радиуса r при сферической его форме может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta G = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^2 \Delta G_V, \qquad (1)$$

где σ - удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), ΔG_v – энергия, затрачиваемая на изотермическое сжатие пара.

Для критического зародыша ($\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$) из уравнения (1) имеем

$$\Delta G_V = \frac{2\sigma}{r} \qquad (2)$$

Подставив (2) в (1), получаем известную формулу Гиббса для энергии образования зародышей:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma \qquad (3)$$

Однако, если

$$\sigma = \sigma_0\left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \qquad (4)$$

то по той же процедуре получим

$$\Delta G_V = \frac{2\sigma_0}{r}\left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \qquad \text{и} \qquad (5)$$

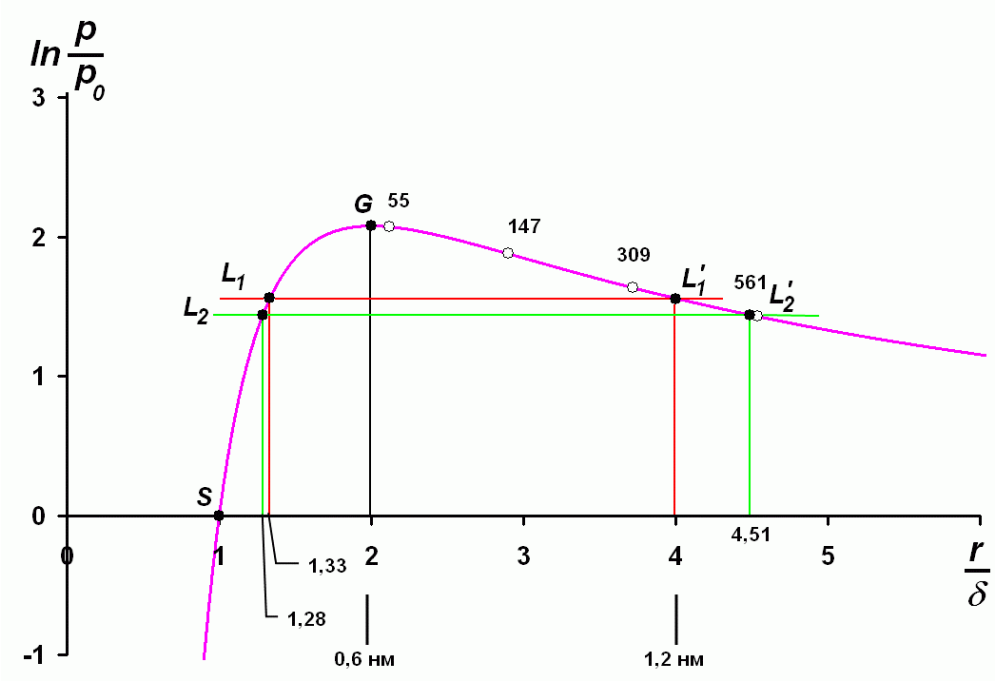
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma_0\left(1 - \frac{4\delta}{r}\right) \qquad (6)$$

В выражениях (4) – (6) σ_0 - удельная поверхностная энергия плоской границы раздела фаз, δ - диаметр кластерообразующих молекул или структурных единиц (для воды $\delta \approx 0.3$ нм). Зависимость (4) близка по форме к той, что была обоснована в [4] в рамках теории масштабных единиц, однако получена нами из других соображений [5].

Согласно (3) $\Delta G > 0$ при всех r. В то же время из (6) следует, что $\Delta G \le 0$ при $r \le 4\delta$. Следовательно, такие кластеры (они были названы кластерами «скрытой» фазы или кватаронами [5,6]), могут самопроизвольно образоваться и существовать в пересыщенном паре.

Поскольку
$$\Delta G_V = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{p}{p_0}, \qquad (7)$$
где R – газовая постоянная, T – температура, V_m – мольный объем, p_0 – равновесное давление пара, то из (5) и (7) получим модифицированный вариант уравнения Гиббса-Томсона
$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma_0 V_m}{RTr}\left(1 - \frac{\delta}{r}\right), \qquad (8)$$
который отличается от классического наличием множителя в скобках.

В результате при $\ln \frac{p}{p_0} = 0$ наряду с $r \to \infty$ мы имеем еще одно решение $r = \delta$! Следовательно, кватароны могут образоваться даже в отсутствие пересыщения (в насыщенном паре). А при максимально возможном (предельном) пересыщении их радиус равен 2δ (рис).



Таким образом, новая модель конденсации воды предсказывает существование в пересыщенном паре кластеров воды (кватаронов) с радиусом от $r = \delta \approx 0.3$ до $r = 2\delta \approx 0.6$ нм, которых не должно быть согласно классической теории.

Число молекул в кватаронах (если это плотные образования):
$$n_V = 8\left(\frac{r}{\delta}\right)^3 \qquad (9)$$

Если r = δ, то n = 8, а при r =2δ число молекул в кватароне может достигать 64. В то же время на поверхности кватарона (при полой его структуре) может располагаться n_S молекул

$$n_S = 16\left(\frac{r}{\delta}\right)^2 \qquad (10)$$

Для кватаронов с радиусом r = δ имеем n_S = 16, а если r = 2δ, то n_S = 64. Следовательно, кватароны в интервале их размеров от δ до 2δ - это полимолекулярные кластеры, содержащие от нескольких единиц до десятков молекул.

Кватароны воды как объекты, преимущественно связанные вандерваальсовыми связями, представляют собой образования с динамической структурой, непрерывно меняющие свою форму. Поэтому кватароны принято интерпретировать как квазисферические образования с переменной структурой. Вместе с тем, наиболее устойчивые их структуры могут описываться правильными и полуправильными многогранниками от октаэдра до икосаэдра, в вершинах которых располагаются молекулы воды. Интересно, что при сохранении полой структуры кватаронов при пересыщениях, близких к предельным, возможно образование фуллереноподобного кластера воды $(H_2O)_{60}$, аналогичного фуллерену углерода C_{60}. При r>2δ возможно также образование плотноупакованных икосаэдрических кластеров содержащих 55, 147, 305, 561 и т.д. молекул воды.

Что касается образования жидкой воды через кватароны, то существует несколько способов конденсации, предусматривающих их слияние или агрегацию. Причем слияние кватаронов с формированием более крупных однородных кластеров вплоть до образования капель жидкой воды возможно только при r>2δ. Радиус кластера, образующегося при слиянии N кватаронов, равен $R=2\delta(1+N^{1/3})$. Следовательно, радиус минимальной нанокапли воды (N≈1) равен R=4δ≈1.2 нм. Это значение совпадает с нижней границей кристаллического состояния, определяемой локальной теоремой [7]. При этом кватароны радиусом r = 1.33δ ≈ 0.4 нм, равновесно существующие в паровой фазе при том же пересыщении, в конденсированном состоянии могут образовать жидкую фазу с плотностью ρ=0.902 г/см^3. Поскольку плотность воды при 0^0C равна 0.997г/см^3, то радиус минимальной нанокапли, образующейся при слиянии кватаронов $\left(L_2'\right)$, на самом деле несколько больше и составляет 4.51δ ≈ 1.35 нм. Соответственно радиус конденсирующихся кватаронов L_2 равен 1.28δ = 0.38 нм. Следовательно, структурообразующими единицами для реальной воды являются плотные икосаэдрические кватароны, содержащие 13 молекул воды, или полые кватароны в форме додекаэдра или усеченного октаэдра с числом молекул 20÷24.

Как указывалось выше, конденсация кватаронов с радиусом $r<2\delta$ происходит без слияния, т.е. с сохранением их целостности. Поэтому образующаяся в результате конденсации кватаронов с радиусом $r=1.28\delta$, жидкая вода должна иметь структурированный характер. Аналогично при агрегации без слияния кватаронов с радиусом $r=\delta$ может образоваться аномальная, но также структурированная фаза (S-фаза или «твердая» вода) с высокой плотностью ($\rho=2.12$ г/см^3). Интересно, что о регистрации аномальной сверхплотной воды ранее уже сообщалось[8]. Однако экспериментальные доказательства ее существования остаются до сих пор спорными. Конденсация стабильных кватаронов с радиусом $r=2\delta$ должна дать аномальную «газообразную» G-фазу ($\rho=0.26$ г/см^3). Очевидно, что вода с такой плотностью еще не является жидкой водой в прямом смысле слова, но это уже и не газ. В то же время, неструктурированную воду с плотностью $\approx$ 1г/см^3, отвечающей реальной воде, способны образовать плотноупакованные икосаэдрические кластеры, содержащие 561 и более молекул. В таком случае, обычная жидкая вода будет представлять собой смесь двух фаз (структурированной и неструктурированной).

Еще одна возможность образования относительно крупных кластеров и соответственно жидкой водной фазы связана с фрактальной агрегацией кватаронов, радиус которых менее 2δ [9]. При этом уже первый уровень фрактальной агрегации кватаронов вполне достаточен для образования капель воды, формирующих иной тип жидкой воды («фрактальная» вода).

В заключение отметим, что, несмотря на дискретное происхождение жидкой воды последующая ее «жизнь» в значительной степени будет определяться устанавливающимися между молекулами воды водородными связями. Тем не менее, некая «кватаронная» память в структуре воды в виде особенностей ближнего порядка (октаэдрические и икосаэдрические конфигурации молекулярного окружения) должна сохраняться.

Работа поддержана РФФИ (проект №05-05-65112) и Программами фундаментальных исследований Президиума и ОНЗ РАН.

[1] C.T.R. Wilson // Philos. Trans. R. Soc., London, **189**. 265 (1897)A.
[2] H.R. Carlon and C.S. Harden // J. Applied Optics, **19**, 1779 (1980).
[3] M. Volmer Die Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff, Dresden, (1939).
[4] H.Reiss, H.L.Frish, E.Helfand, J.L. Lebowitz // J. Chem. Phys., **32**, 119(1960).
[5] А.М. Асхабов // Зап. ВМО, **133,** №4**,** 108(2004).
[6] А.М.Асхабов, М.А.Рязанов // Докл. АН, **362**, №5, 630(1998).
[7] А.М.Асхабов, Р.В. Галиулин // Докл. АН,. **363**, №4, 513(1998).
[8] Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев Новые свойства жидкостей. М.: Наука, 176(1971).
[9] А.М.Асхабов // Докл. РАН, **400**, №2, 224(2005).

Экспериментальная проверка двухфазной модели микроэмульсионной системы

В.Н.Карцев [1], Н.Г.Полихрониди [2], Г.В.Степанов [2]
[1] *Саратовский государственный университет*
[2] *Институт физики ДагНЦ РАН*
e-mail:stepanov@iwt.ru

Ранее [1] была предложена модель микроэмульсионной системы, устраняющая трудности ее термодинамического описания из-за флуктуаций числа частиц и различного давления в микрофазах (наноразмерных капель). Реальная микроэмульсионная система моделировалась двухфазной гетерогенной системой: первой фазой являлась дисперсионная среда макроскопических размеров, а второй – дисперсная фаза как сумма нанокапель. Фундаментальные уравнения такой системы, находящейся в состоянии равновесия, имеют вид:

$$\mathrm{T}\cdot dS^{(1)}=dU^{(1)}+P'\cdot dV^{(1)}-\sum_{i=1}^{v}\mu_i dn_i^{(1)},$$

$$\mathrm{T}\cdot dS^{(2)}=dU^{(2)}+P'\cdot dV^{(2)}-\sum_{i=1}^{v}\mu_i dn_i^{(2)} \qquad (1)$$

где верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам системы. В уравнениях (1) учтено, что в равновесии температура и химические потенциалы μ_i одинаковы для различных фаз, а давления в фазах различны из-за искривления поверхности раздела. Оценка соотношения давлений в фазах показала, что для микроэмульсий $\frac{\mathrm{P}^{(2)}-\mathrm{P}^{(1)}}{\mathrm{P}^{(1)}}<4\cdot10^{-2}$ [1]. Если пренебречь различием давлений $P^{(1)}$ и $P^{(2)}$ в фазах, то уравнения (1) примут вид характерный для двухфазной гетерогенной системы с фазами макроскопических размеров. Сторонкиным А.В. и Смирновой Н.А. было обосновано рассматривать формально гетерогенную систему с фазами макроскопических размеров как фазу, представляющую собой гетерогенный комплекс [2]. Для гетерогенного комплекса остаются справедливыми все связи, существующие между термодинамическими параметрами равновесной фазы [2]. Из всего сказанного следует, что *при неизменности состава системы термодинамические соотношения, существующие между ее параметрами, инвариантны для гомогенных и микроэмульсионных систем* (в рамках приближенной модели [1]).

В данной работе впервые проводится экспериментальная проверка этого заключения, а следовательно, и оценка адекватности двухфазной модели микроэмульсионной системы.

Согласно изложенному, взаимосвязь между термическим коэффициентом объемного расширения - α, изотермической сжимаемостью - β_T и термическим коэффициентом давления микроэмульсии имеет вид:

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (2)$$

Термодинамические параметры микроэмульсионной системы α, β_T и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ могут быть измерены независимо друг от друга [3,4]. Это позволяет сопоставить левую и правую части уравнения (2). При этом об адекватности двухфазной модели микроэмульсионной системы можно судить по отношению:

$$\varepsilon_{н.а.} = \frac{\Delta_{н.а.}}{\alpha / \beta_T} \cdot 100\%, \qquad (3)$$

где дельта неадекватности

$$\Delta_{н.а.} = \left| \frac{\alpha}{\beta_T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right| - \Delta_э,$$

дельта эксперимента

$$\Delta_э = \delta\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right) + \delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$\delta\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$ и $\delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ - абсолютные погрешности экспериментального определения $\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ соответственно.

В качестве микроэмульсинных систем были выбраны три микроэмульсии (МЭ) на основе воды с солюбилизатором додецилсульфатом натрия (ДДС), ко-ПАВ - н-пентанолом и маслом - н-октаном. Содержание ДДС и н-пентанола, во всех МЭ было неизменным и составляло 7,77 масс.% ДДС и 14,49% н-пентанола. Менялось в микроэмульсиях массовое отношение (вода/н-октан) так, что МЭ-1 представляла собой дисперсии капелек воды в масле, МЭ-3 - дисперсии капелек масла в воде, а МЭ-2 промежуточную между МЭ-1 и МЭ-3 микроэмульсию, называемую бинепрерывной.

Измерения α, β_T и плотности - ρ МЭ проводились на установке [3] в Саратовском государственном университете, а измерения $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ и V - в Институте физики Дагестанского научного центра РАН на калориметре-пьезометре [4]. Методика измерений P и $\left(\partial P / \partial T\right)_V$ частично изложена в [4]. Измерения $\left(\partial P / \partial T\right)_V$ МЭ в предлагаемой работе выполнены с применением полупроводникового тензопреобразователя Д-16, индивидуально отградуированного в Институте физики ДагНЦРАН.

Результаты измерений приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Плотность, изотермическая сжимаемость, термический

коэффициент объемного расширения МЭ при 15 ^{0}C и 25 ^{0}C и атмосферном давлении.

№ МЭ	Вода, масс.%	ρ, кг/м^3	$\alpha \cdot 10^5$, К$^{-1}$	$\beta_T \cdot 10^{11}$, Па$^{-1}$	ρ, кг/м^3	$\alpha \cdot 10^5$, К$^{-1}$	$\beta_T \cdot 10^{11}$, Па$^{-1}$
		15 ^{0}C			25 ^{0}C		
1	7.77	762.68	106	106	754.57	109	115
2	27.20	813.46	91.0	92.9	806.00	94.1	100
3	62.19	923.89	56.2	65.8	918.45	61.4	67.2

Таблица 2.

№ МЭ	ρ, кг/м^3	P, МПа	$\left(\partial P / \partial T\right)_V$, $\frac{\text{МПа}}{K}$	ρ, кг/м^3	P, МПа	$\left(\partial P / \partial T\right)_V$, $\frac{\text{МПа}}{K}$
	T=25 ^{0}C			T=15 ^{0}C		
1	754.15	0.084	0.802	--	--	--
2	919.12	0.235	0.724	--	--	--
3	815.66	6.53	0.798	815.66	0.043	0.833

В таблица 3 представлены величины $\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$ и $\delta\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ и $\delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\Delta_{н.а.}$ и $\varepsilon_{н.а.}$ позволяющие дать количественную оценку адекватности двухфазной модели микроэмульсионной системы [1].

Таблица 3.

№ МЭ t, ^{0}C	$\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$	$\delta\left(\frac{\alpha}{\beta_T}\right)$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\Delta_{н.а.}$	$\varepsilon_{н.а.}$
1: 25 ^{0}C	9.48	0.28	8.02	0.68	0.54	5 %
2: 15 ^{0}C	9.80	0.29	8.30	0.71	0.50	5 %
3: 25 ^{0}C	9.14	0.27	7.26	0.62	0.95	11 %

Из данных таблицы 3 следует, что двухфазная модель микроэмульсии позволяет качественно верно и количественно удовлетворительно прогнозировать термодинамические свойства реальной микроэмульсионной системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты №02-03-3302 и №04-03-32946.

[1] В.Н. Карцев, С.Н. Штыков, Л.С. Штыкова. Коллоид. Журн. 67, №4,1 (2005)
[2] А.В. Сторонкин, Н.А. Смирнова. Журн. физ. химии 36, 1963 (1962)
[3] В.Н. Карцев Журн. физ. химии 77, 142 (2003)
[4] Н.Г. Полихрониди, Р.Г. Батырова Теплофиз. высок. температур 35, 547 (1997)

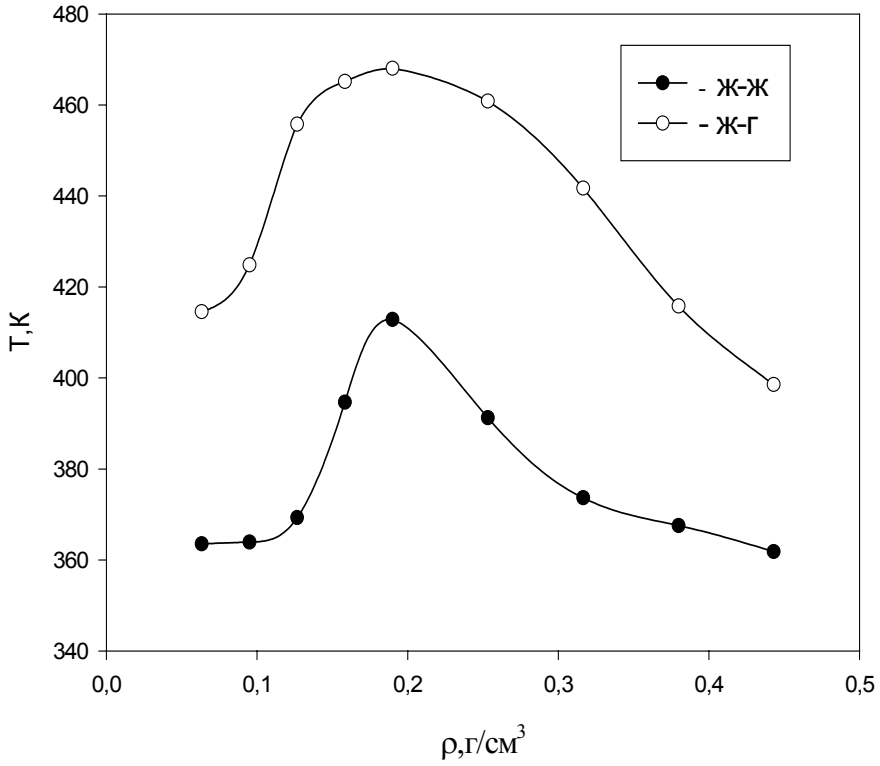
Закономерности изменения линий фазовых равновесий в системе н.пентан-вода

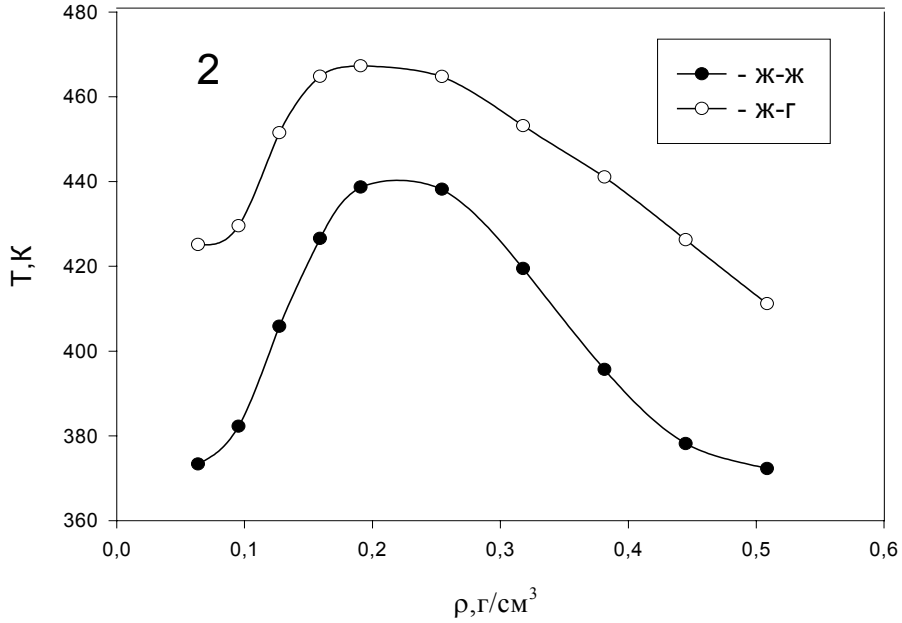
С.М. Расулов, И.А. Исаев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
E-mail: stepanov@iwt.ru

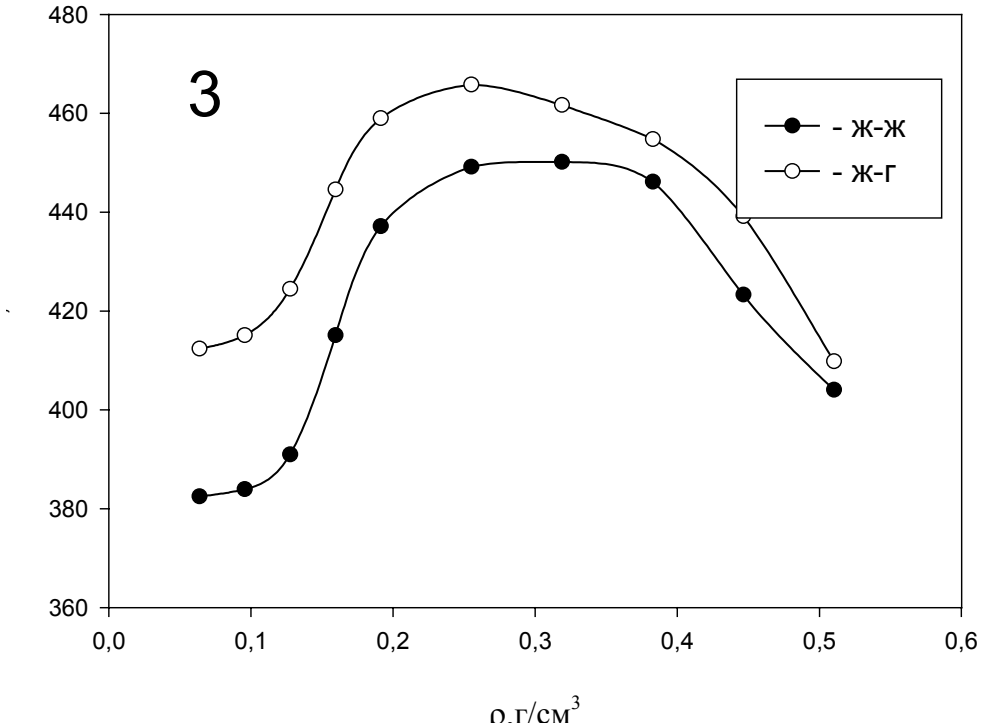
Знание растворимости и фазовых равновесий водноуглеводородных систем важно в очистительных и нефтехимических процессах и нефтедобывающей промышленности.

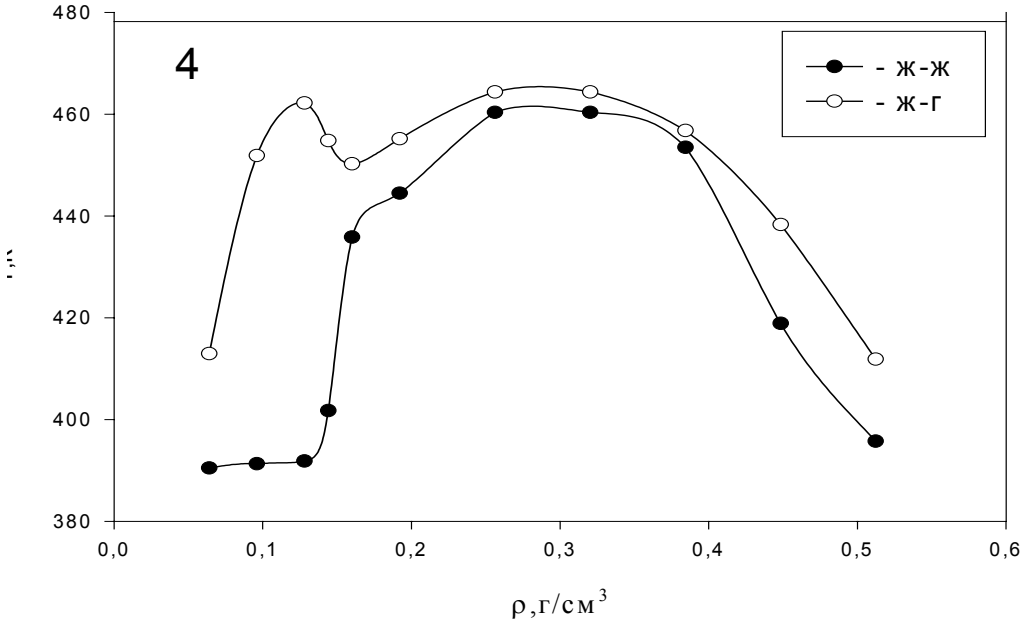
В данной работе приведены результаты исследования P,V,T,x – свойств системы н.пентан-вода в интервале температур от комнатной до 680К, давлениях до 60мПа и плотностях от 0,063 до 0,513 г/см^3. Измерения проведены на пъезометре постоянного объема с мембранным датчиком давления по изохорам. Для каждой концентрации получено по 9-10 изохор. По изломам и перегибаб на изохорах в P-T – диаграмме определены линии фазовых равновесий жидкость-жидкость и жидкость-газ. На рис.1-5 представлены линии фазовых равновесий исследуемой системы в ρ-T- диаграмме для концентраций 3, 4, 5, 6 и 6,18% массовых воды. Как видно, критические параметры перехода ж.-ж. и ж.-г. при повышении содержания воды приближаются друг к другу и при концентрации равном 6,18% имеют одинаковые значения, т.е. обе кривые имеют общую точку касания. Эта точка является верхней конечной критической точкой и она принадлежит одновременно трем фазам: углеводородной жидкости, водной жидкости и газовой фазе. Для системы н.пентан-вода верхняя конечная критическая точка (ВККТ) имеет параметры T_c = 463,8К и P_c = 4,57Мпа, хорошо согласующиеся с литературными данными. Углеводородная и водная жидкости находятся в равновесии при температурах ниже чем температура ВККТ и давлениях выше давления трехфазного равновесия. ВККТ является самой высокой температурой, при которой существуют все три фазы. Над нею исчезает жидкая фаза богатая углеводородом. Температура трехфазного равновесия ниже температуры кипения чистых компонентов при давлениях, равных давлению трехфазного равновесия. На P-T диаграмме область трехфазного равновесия начинается в ВККТ и идет в сторону более низких температуры и давления.

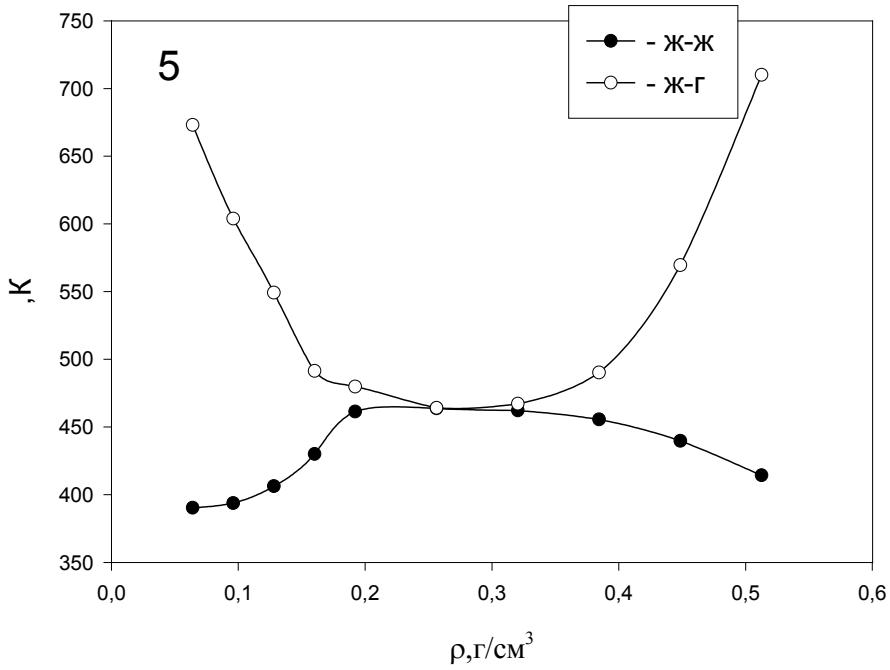
Форма линий фазового равновесия ж.-ж. с изменением концентрации меняется незначительно, хотя параметры этих линий подвержены изменению. Однако, форма линий фазового равновесия ж.-г. с концентрацией меняется довольно значительно, обнаруживая определенную закономерность этого изменения от концентрации к концентрации.

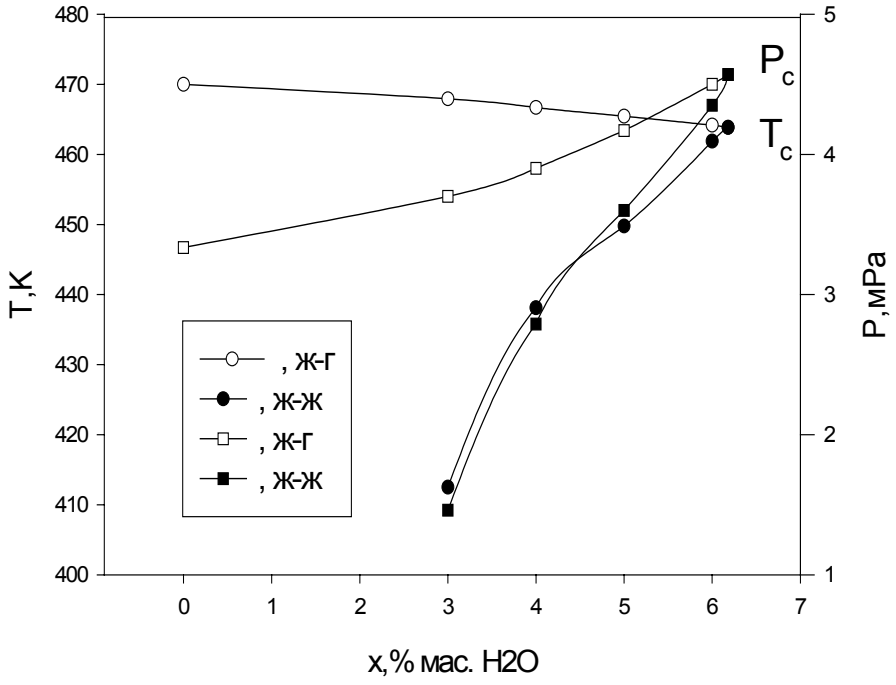

480
460
440
420
400
380
360
340
T,K
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
ρ,г/см3
- ж-ж
- ж-г


2
480
460
440
420
400
380
360
T,K
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
ρ,г/см3
- ж-ж
- ж-г


3
- Ж-Ж
- Ж-Г
480
460
440
420
400
380
360
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
ρ,г/см3


4
- Ж-Ж
- Ж-Г
480
460
440
420
400
380
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
ρ,г/см3


5
- ж-ж
- ж-г
,К
ρ,г/см3


Pc
Tc
T,K
P,мРа
, ж-г
, ж-ж
, ж-г
, ж-ж
x,% мас. H2O

Об одном калорическом уравнении состояния жидкости

В.Н.Карцев [1], К.Е. Панкин [1,2], И.П. Рыжов[1]
[1]*Саратовский государственный университет*
[2]*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН*
e-mail: pankinke@info.sgu.ru

Рассмотрим простую термодинамическую систему с независимыми переменными V и T. Внутреннюю энергию $U(V,T)$ такой системы выразим через вклад, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями $U^{ММВ}$ [1]:

$$U(V,T) = U^{ММВ}(V,T) + U^{ид}(T),$$

где $U^{ид}(T)$ – внутренняя энергия гипотетического идеального газа с теми же температурой и объемом (плотностью), как и реальная система. Калорическое уравнение состояния $U^{ид}(T)$ известно. Попытаемся найти уравнение состояния $U^{ММВ}(V,T)$.

Энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) связана с $\varepsilon^{ког}$ – плотностью энергии когезии соотношением:

$$\varepsilon^{ког} = \frac{-U^{ММВ}}{V} \cong \frac{E^{исп}}{V}, \qquad (1)$$

где $E^{исп}$ - энергия испарения, которая численно равна $U^{ММВ}$ если пренебречь энергией взаимодействия молекул в реальном газе. Между $\varepsilon^{ког}$ и внутренним давлением

$$P_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U^{ММВ}}{\partial V}\right)_T$$

имеется дифференциальная связь [2]:

$$P_i = \varepsilon^{ког} + V\left(\frac{\partial \varepsilon^{ког}}{\partial V}\right)_T \qquad (2)$$

Уравнению (2) удовлетворяет любая функция

$$\varepsilon^{ког} = f(V,T) \qquad (3)$$

из множества дифференцируемых функций или, учитывая (1), функция

$$U^{ММВ} = -V \cdot f(V,T) \qquad (4)$$

Критерием выбора функции $f(V,T)$ из теоретически неограниченного разнообразия дифференцируемых функций является физическая допустимость и обоснованность вида функции $f(V,T)$.

С учетом сказанного займемся поиском решения неоднородного дифференциального уравнения (2). Как известно, решением таких уравнений является сумма:

$$\varepsilon^{ког} = \varepsilon_0^{ког} + \varepsilon_ч^{ког} \tag{5}$$

где $\varepsilon_0^{ког}$ – общее решение однородного дифференциального уравнения

$$\varepsilon^{ког} + V\left(\frac{\partial \varepsilon^{ког}}{\partial V}\right)_T = 0\,, \tag{6}$$

а $\varepsilon_ч^{ког}$ – частное решение уравнения (2). Общее решение однородного дифференциального уравнения легко найти:

$$\varepsilon_0^{ког} = \frac{const}{V} \tag{7}$$

Значение *const* решения (7) определим из следующих физически понятных граничных условий: при температурах стремящихся к критической объем жидкости – величина конечная $(V\neq\infty)$, а энергия когезии $\varepsilon^{ког} \to 0$. При таком выборе граничных условий $const=0$ и решение $\varepsilon_0^{ког}=0$. В итоге (см. (5)) получаем, что решение уравнения (2) совпадает с его частным решением $\varepsilon_ч^{ког}$. При выборе вида функции $\varepsilon_ч^{ког} = f(V,T)$ будем исходить из следующих соображений. Для системы с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения калорическое уравнение состояния $U^{MMB}(V,T)$ известно:

$$U^{MMB} = -\frac{a}{V}\text{, поэтому } \varepsilon^{ког} = \frac{a}{V^2} \tag{8}$$

где a – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Внутреннее давление некоторых жидкостей равно нулю при конкретных параметрах состояния. Например, при атмосферном давлении $P_i(H_2O)=0$ вблизи 4 °С, а $P_i(D_2O)=0$ вблизи 11 °С. Для подобных жидкостей уравнение (2) примет вид (6) при определенных параметрах состояния. В этом случае плотность энергии когезии определит выражение (7) с *const* отличной как от нуля, так и от постоянной Ван-дер-Ваальса – a.

Очевидно, что функция

$$\varepsilon^{ког}(V,T) = f(V,T) = \zeta(T)\cdot V^{-\theta(T)} \text{ или просто } \varepsilon^{ког} = \zeta(T)\cdot V^{-\theta} \tag{9}$$

является обобщением вида функции (7) и (8) и, конечно, одним из решений уравнения (2). По этим причинам выражение (9) заслуживает внимания как одно из математически возможных и физически допустимых калорических уравнений состояния жидкости.

Исследование уравнения (9) предполагает, прежде всего, анализ его неопределенных функции *θ(T)* и *ζ(T)*. Проведем этот анализ.

Если зависимость $\varepsilon^{ког} = f(V,T)$ следует уравнению (9), то по (4) энергия ММВ:

$$U^{ММВ} = -\zeta(T)\cdot V^{(1-\theta)} \tag{10}$$

Подставив (10) в определение внутреннего давления, получим:

$$P_i = (1-\theta)\cdot\zeta(T)\cdot V^{-\theta} = (1-\theta)\cdot\varepsilon^{ког} \tag{11}$$

Из (11) следует, что показатель степени при *V* в калорическом уравнении состояния (10) равен отношению:

$$(1-\theta) = \left(\frac{P_i}{\varepsilon^{ког}}\right) \tag{12}$$

Величины $\varepsilon^{ког}$ и P_i вычисляются по данным калориметрии и дилатометрии.

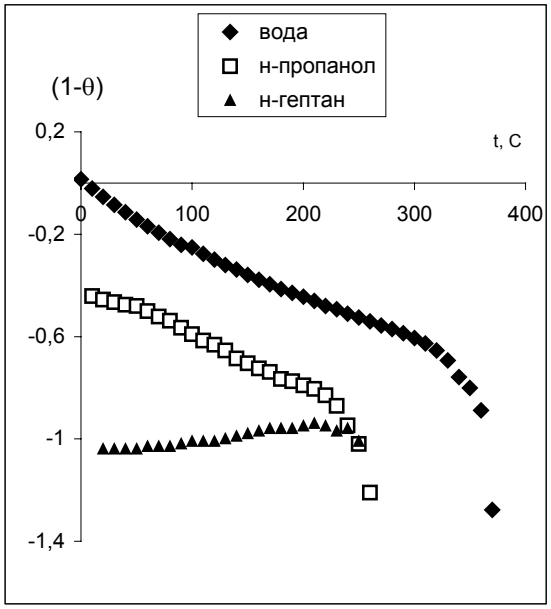


Рис.1

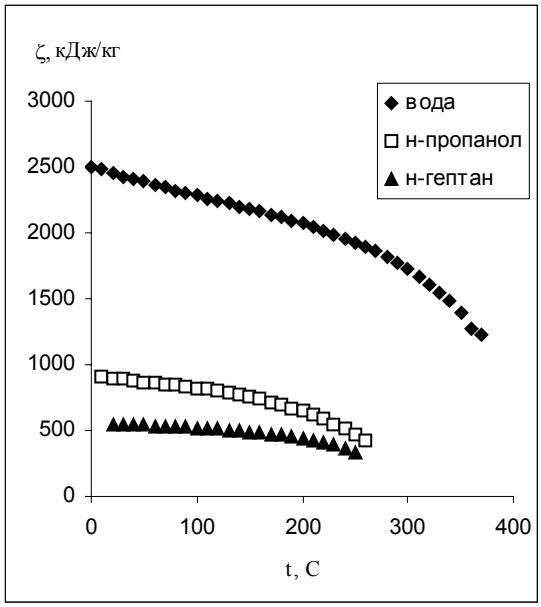


Рис.2

На рис.1 приведены зависимости $(1-\theta) = f(T)$ воды, н-пропанола и н-гептана на линии насыщения, рассчитанные по (12), с использованием данных [3-8].

Анализ кривых рис. 1 показал, что функция $(1-\theta) = f(T)$ является:

- убывающей для н-пропанола;
- убывающей с точкой перегиба для воды;
- монотонной с максимумом для н-гептана.

Другая неопределенная функция - $\zeta(T)$ может быть найдена из решения уравнения (9) или (10), если известна функция $\theta(T)$. Так, из (9) получим:

$$\zeta(T) = \varepsilon^{\text{ког}} \cdot V^{\theta} \tag{13}$$

На рис. 2 приведены зависимости $\zeta(T)$ воды, н-пропанола и н-гептана на линии насыщения, рассчитанные по (13). Все функции $\zeta(T)$ являются монотонно убывающими.

Вид кривых рис.1 и рис.2 позволяет заключить, что, в общем случае, функции $\theta(T)$ и $\zeta(T)$ индивидуальны для каждой жидкости. Это означает, что для расчета, предсказания, калорических свойств по уравнениям (9), (10) необходимо располагать независимым способом определения функции $\theta(T)$ и $\zeta(T)$ для каждой жидкофазной системы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №04-03-32946).

Список литературы

[1] Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов.- Л.: Химия, 1987.- 336с.
[2] Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии.- 2004.- Т.45, №1.- С.99-102.
[3] Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара.- Махачкала, 1969.- 216 с.
[4] Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А. Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов.- Махачкала, 1989.- 196 с.
[5] Fine R.A., Millero F.J. // J. Chem. Phys.- 1973.- V.59, N10.- P.5529-5536.
[6] Карцев В.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // Журн. физ. химии.- 2000- Т.74 №12.-С.2158-2161.
[7] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.- М.: Наука, 1972 .- 720с.
[8] Неручев Ю.А., Зотов В.В. // Ультразвук и физико-химические свойства вещества.- Курск, 1977.- Т.176, вып. 11.- С.7-17.

Новый взгляд на старую проблему. Ч.1. О смысле коэффициентов малопараметрических уравнений состояния

Г.Г.Петрик
Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: galina_petrik@mail.ru

Как можно более адекватное описание свойств системы в критической области является одной из целей, которые ставятся при конструировании уравнений состояния (УС), в том числе и аналитических. При этом величиной, определяющей качество описания, выбирается значение критического фактора сжимаемости (КФС) $Z_c = P_c V_c / RT_c$ – интегральной характеристики вещества в критическом состоянии, которое дает соответствующее УС. Интервал изменения значений КФС, приводимых в справочниках [1], невелик: (0.1-0.4). Интервал наиболее распространенных значений еще более узок: (0.27-0.29).

Уравнение состояния, практически до сего дня рассматривающееся как эталонное, было предложено Ван-дер-Ваальсом в 1873г. и имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \ . \qquad (1)$$

УС (1) дает $Z_c = 0.375$, т.е. значение, весьма далекое от названного выше наиболее вероятного интервала. Несмотря на это обстоятельство, уравнение считается наиболее физически обоснованным.

Далее это уравнение неоднократно модифицировалось – причем, как правило, эмпирически. Остановимся на самых популярных УС.

УС Редлиха-Квонга (1949г.):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \ . \qquad (2)$$

Второй член УС (1) был изменен чисто эмпирически (по признанию самих авторов). При этом было получено существенное улучшение описания свойств и Z_c=0.333(3).

УС Пенга-Робинсона (1975-76гг.):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \ . \qquad (3)$$

“ …Пенг и Робинсон изменили знаменатель члена уравнения, характеризующего действие сил притяжения. Ввод дополнительного члена

$b(V-b)$ привел к тому, что коэффициент сверхсжимаемости в критической точке Z_c стал равным 0.3074" пишут авторы [2].

Почему это происходит? Чему на физическом уровне отвечают формальные математические изменения? Почему УС Редлиха-Квонга описывает критическую область лучше, чем УС Ван-дер-Ваальса? Чем отличается от них УС Пенга-Робинсона? В настоящей работе мы обсуждаем новый взгляд на старые уравнения состояния, который, в конечном счете, позволит ответить на эти и ряд других важных вопросов.

Предположим, что Ван-дер-Ваальс сам бы эмпирически изменил второй член УС (1) следуюшим образом (даже не вводя зависимости от Т):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+b)^2} \quad . \tag{4}$$

Тогда, как показывает анализ, основанный на его же методике (он дает V_c=5b), при этом удалось бы от значения Z_c=0.375 (для УС (1)) перейти к значению Z_c =0.312 (заметим, что это ближе к "средним " значениям КФС даже по сравнению с тем, что дает УС Редлиха-Квонга (Z_c=0.333). (Справедливости ради заметим, что записанное только что УС (4) можно при определенных допущениях получить из уравнения, ненамного младше самого УС Ван-дер-Ваальса. Оно было предложено Клаузиусом в 1880г.)

Перейдем к анализу уравнений. Первый член всех УС имеет вид:

$$RT/(V-b).$$

Преобразуем его следующим образом:

$$\frac{RT}{V-b} = \frac{RT}{V}\frac{1}{1-\frac{b}{V}} = \frac{RT}{V}\gamma = P^{ид.газ}\gamma . \tag{5}$$

Очевидно, что его можно рассматривать как давление в идеально-газовом состоянии (для такого состояния имеет место уравнение P=RT/V), измененное учетом сил отталкивания между молекулами. С другой стороны формально ту же величину можно изменить, если не умножать ее на некий коэффициент, но, если добавить к ней некую величину, учитывающую тот же эффект действия межмолекулярных сил, и приводящую к тому же результату:

$$\frac{RT}{V-b} = P^{ид.газ} + \Delta P(отт) . \tag{6}$$

Из сравнения (5) и (6) следует:

$$P^{ид.газ}\gamma = P^{ид.газ} + \Delta P(отт) .$$

Найдем отсюда вклад в давление за счет сил отталкивания:

$$\Delta P(отт) = P^{ид.газ}(\gamma - 1) = \frac{RT}{V}\left(\frac{1}{1-\frac{b}{V}} - 1\right) = \frac{RT}{V}\left(\frac{V}{V-b} - 1\right) = \frac{RT}{V}\left(\frac{V-(V-b)}{V-b}\right) = \frac{RT}{V}\frac{b}{V-b} = \frac{RT}{V_{стар}}\frac{(-\Delta V)}{V_{нов}}$$

$$V_{нов} = V_{стар} + \Delta V; \quad V_{нов} = V - b; \qquad V - b = V + \Delta V; \qquad \Delta V = -b; \quad -\Delta V = b.$$

Здесь мы специально проводим различие между “старым” (неизмененным) и “новым” (измененным) объемом. При этом:

1) проявляется смысл коэффициента b как величины, на которую в результате действия сил отталкивания между молекулами изменяется объем системы V, доступный для центров модельных объектов (М/О), когда система находится в идеально-газовом состоянии;

2) логичным кажется предположить, что и силы притяжения влияют на величину объема, доступного для центров М/О, заменяющих молекулы. Можно также предположить, что вид второго члена в исследуемых УС, т.е. вклада в давление со стороны сил притяжения, должен быть подобным первому вкладу. Причем, если силы отталкивания ведут к уменьшению объема, доступного для центров М/О, что ведет к эффективному увеличению давления, то силы притяжения должны оказывать влияние обратного знака и увеличивать объем. Следовательно, можно предположить, что вид “притягивательного” вклада будет следующим:

$$P(прит) = \frac{a}{V_{стар}V_{нов}} = \frac{a}{V(V+c)} \ , \qquad (7)$$

где $V_{нов} = V + c.$ Здесь c означает соответствующее изменение объема, доступного для центров молекул.

3) в общем случае вполне логично допустить, что значения величин c и b не совпадают.

Проведем сравнение вида двух вкладов в УС (1) Ван-дер-Ваальса с их общими формами. Очевидно, что зависимость вида $1/V^2$ из выражения (7) можно получить, если коэффициент c=0. Следовательно, в этом случае мы вынуждены считать, что в то время как силы отталкивания явно влияют на объем, силы притяжения объема не изменяют.

Обратимся к УС Редлиха-Квонга в виде (2) и увидим, что авторы чисто эмпирически выбрали вполне обоснованный вид УС. Их запись означает, что фактически авторы учли влияние сил притяжения на объем, доступный для центров молекул, и допустили, что величины c и b равны.

Обратимся к УС Пенга-Робинсона (3). Используя те же идеи, преобразуем второй член, приводя его к общему виду (7), связанному с действием сил притяжения:

$$\frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} = \frac{a}{V(V+c)} \ .$$

Решая, получим $c = b(2-\frac{b}{V})$. Для критической точки: $c = b(2-\frac{b}{V_c})$, Т.к. для этого УС имеет место b/V_c=0.2531, получаем c=1.747b, c<2b. Следовательно, УС Пенга-Робинсона можно записать в виде:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+1.747b)} .$$

Исследуем новое УС вида (4). Сравним вид второго вклада в УС (4) с общим предполагаемым видом (7). Проведем следующее преобразование:

$$\frac{1}{(V+b)^2} = \frac{1}{(V+b)(V+b)} = \frac{1}{V(V+c)} .$$

Решая уравнение относительно c, получим для критической точки:

$c = b(2+\frac{b}{V_c})$, и т.к. b/V_c=0.2, то c=2.2b, c>2b.

Следовательно, УС (4) примет вид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+2.2b)} .$$

Подведем предварительный итог. Подойдя к старым УС с физических позиций, выявив общую форму двух вкладов в давление от межмолекулярных сил отталкивания и притяжения, удается показать, что рассматриваемые УС отличаются друг от друга тем, как связаны между собой две величины – коэффициенты c и b, имеющие ясный физический смысл - Δv(прит.)=c и Δv(отт.)=b, т.е. изменений объема, доступного для центров молекул, за счет действия сил притяжения и отталкивания: *$b \neq 0$; $c=0$ (УС Ван-дер-Ваальса); $c=b$ (УС Редлиха-Квонга); $c=1.75b$ (УС Пенга-Робинсона); $c=2.2b$ (УС (4))*. Это можно рассматривать как еще одно доказательсство первостепенной важности при описании термодинамических свойств именно молярного объема [3].

Продолжение исследований – в следующих представленных работах.

[1] Р.Рид, Т.Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Химия, Ленинград (1971)

[2] О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю.Захаров, Фазовые равновесия в системах природных углеводородов, Недра, Москва (1992).

[3] Л.П.Филиппов, Методы расчета и прогнозирования свойств веществ, Изд.МГУ, Москва (1988) .

Новый взгляд на старую проблему. Ч.2. О едином виде термических уравнений состояния

Г.Г.Петрик
Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: galina_petrik@mail.ru

В предыдущей работе (Ч.1) нам удалось по-новому взглянуть на старые широко известные уравнения состояния (УС) – в том числе, Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга и Пенга–Робинсона. Стандартно они считаются двухпараметрическими уравнениями. Новый подход переводит их в разряд трехпараметрических, но при этом сложность их не возрастает, т.к. два параметра оказываются связанными между собой. Подчеркнем, что УС, рассмотренные в ч.1, а также те уравнения, что будут исследованы в настоящей работе, имеют общую черту - вклады в давление, обусловленные силами межмолекулярного притяжения и отталкивания, рассматриваются раздельно.

В Ч.1, основываясь на анализе известных УС, мы выявили возможность для двух вкладов в давление, вызванных действием межмолекулярных сил отталкивания и притяжения, быть записанными в общей форме, отражающей подобие зависимости их от молярного объема:

$$P(отт) = \frac{a'}{V(V-b)} \quad , \quad P(прит) = \frac{a(T)}{V(V+c)} \quad .$$

здесь коэффициенты *c* и *b* - это величины, имеющие ясный физический смысл - Δv(прит.)=*c* и Δv(отт.)=*b*, т.е. изменений объема, доступного для центров молекул, за счет действия сил притяжения и отталкивания. При этом удается показать, что рассмотренные УС отличаются друг от друга тем, как связаны между собой две эти величины: *b≠0; c=0 (УС Ван-дер-Ваальса); c=b (УС Редлиха-Квонга.); c=1.75b (УС Пенга-Робинсона.); c=2.2b (новое УС - (4) из Ч. 1).*

В настоящей работе будет рассмотрен и проанализирован еще ряд подобных уравнений, что вплотную приблизит нас к возможности записать их в виде единого и в каком-то смысле универсального УС.

Возьмем уравнение вида:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+2b(V-b)} \, . \qquad (1)$$

С одной стороны его можно рассматривать как некую конкретную вариацию известного УС Пенга-Робинсона, где в знаменателе второго

члена вместо b записано $2b$. С другой стороны несколькими авторами (Хейен (1980), Патель и Тейа (1981 и 1982гг.), Валдеррам и Кистернас (1986 и 1987гг.) [1] независимо было предложено УС, которое, очевидно, может рассматриваться как некое обобщение УС Пенга-Робинсона:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+d(V-b)}. \qquad (2)$$

Мы специально вводим здесь некий переходной коэффициент d, чтобы подчеркнуть его отличие от коэффициента c, за которым будет сохранен установленный смысл - как величины, на которую изменяется в результате учета сил притяжения объем, доступный центрам молекул. Будем считать, что один коэффициент может быть выражен через другой. Пусть $d=2b$. Тогда получаем уравнение (1). Преобразовав выражение в знаменателе второго члена в (1) способом, который предложен в Ч.1, получим УС вида:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b(3-2\alpha))}.$$

Здесь введено обозначение $\alpha=b/V_c$. Поскольку α меньше 1, $c/b=(3-2\alpha)<3$. При другом соотношении между коэффициентами d и b в УС (2), очевидно, получим другие значения для отношения c/b.

Если взять (эмпирически) уравнение вида

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+2b)+b(V+b)},$$

то, пользуясь тем же преобразованием, можно получить:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b(3+\alpha))}.$$

Теперь $c/b=(3+\alpha)>3$.

Если взять еще два эмпирически модифицированных уравнения:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)-b(V-b)},$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V-b)+b(V+b)},$$

то применяя ту же методику, получим

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+\alpha b)}.$$

В этом случае отношение двух величин $c/b=\alpha$ и оно меньше 1.

В результате проведенного в двух работах –этой и Ч.1 – анализа мы получаем целую базу УС, все различие между которыми заключается в различии соотношения между коэффициентами *c* и *b*, имеющими вполне ясный физический смысл изменений объема, доступного центрам модельных объектов за счет действия в системе сил притяжения и отталкивания. Различные значения отношения коэффициентов отвечают различному соотношению между проявлением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) - притяжения и отталкивания.

На этом этапе исследований возможно провести весьма интересную стыковку полученных только что результатов с теми результатами на молекулярном уровне, которые удалось получить в наших работах [2]. Введение в описание потенциальных кривых ММВ точки перегиба позволило существенно расширить возможности рассматриваемых моделей. Было получено, что в точке перегиба потенциальной кривой (ПК), которая (как установлено, проецируется в критическую точку термодинамической поверхности) одновременно фиксирует точку минимума на кривой результирующей силы ММВ, имеет место следующее соотношение между отдельными вкладами в силу ММВ (при пользовании семейством обратностепенных потенциалов Ми (n-m)):

$$\frac{F(притяж)}{F(отталк)} = \frac{n+1}{m+1}. \qquad (3)$$

Было показано [3], что для значений КФС Z_c=(0.27—0.290) при m=6 значения второго индекса n должны лежать в узком интервале: (20-22). Для этих значений получаем из (3), что отношение двух вкладов – обозначим его ξ- должно быть равно ≈ 3. Такое же соотношение (по определению давления как силы, действующей на единицу площади), очевидно, должно иметь место и между отдельными вкладами в давление, вызванными отдельно действующими составляющими сил ММВ.

При m=6 из (3) получим, что ξ = 1.86 при n =12 и ξ=3.3 при n=22. Более подробные результаты расчетов для разных значений индекса n приведены в таблице 1.

Таблица 1

N	11	12	14	16.8	18	20	22
ξ	1.714	1.857	2.14	2.54	2.71	3	3.28

Обратимся к одной из последних аналитических работ [4], в которой авторы предложили, исходя из УС Ван-дер-Ваальса, простое новое УС:

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{c}{V-b}\right) - \frac{a}{V^2}.$$

За коэффициентом *b* оставлен тот же смысл, что и в УС Ван-дер-Ваальса. Особого физического смысла другому коэффициенту - *c* – авторы не приписывают. На основе определенного рода расчетов и сравнения с эмпирическими данными они нашли, что отношение величин *c/b* не равно 1 и больше 1. Авторы приводят данные для шести веществ и эти значения лежат в интервале от 1.84 (для аргона) до 3.31 (для диоксида углерода). Если предположить, что смысл коэффициента *c* в новом УС тот же, что и в наших работах, и сравнить эти значения с результатами, собранными в таблице 1, то можно прийти к весьма любопытным предварительным выводам, основной из которых следующий: новый подход к УС позволяет напрямую от прогнозируемого характера ММВ (от конкретного баланса сил на молекулярном уровне) перейти к конкретному виду УС.

Итак, все исследованные до сих пор УС укладываются в рамки нового подхода и могут быть записаны в наиболее общей форме, наглядно показывающей (с учетом смысла коэффициентов), что давление в системе определяется действующими в ней силами ММВ:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+c)}.$$

На наш взгляд можно считать, что предложенный новый подход при рассмотрении термических УС вполне демонстрирует свою жизнеспособность.

[1] О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю.Захаров, Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. Недра, Москва (1992).
[2] Г.Г.Петрик, Моделирование взаимодействий многоатомных молекул для расчета теплофизических свойств жидкостей и газов. Дис…к-та физ.-мат. наук. Махачкала. 1998. 170с.
[3] Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева, Е.Б.Тодоровская, Сб. трудов межд. конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, Махачкала, 66 (2002).
[4] А.Б.Каплун, А.Б.Мешалкин, ЖФХ 73, 2135 (2001).

Новый взгляд на старую проблему. Ч.3. Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе уравнения Ван-дер-Ваальса. Методика

Г.Г.Петрик
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: galina_petrik@mail.ru

К настоящему времени предложено значительное число термических уравнений состояния (УС). Однако по-прежнему наиболее привлекательным для исследователей остается УС Ван-дер-Ваальса (ВдВ), которому в 2003 г. исполнилось 130 лет:

$$(P+a/V^2)(V-b)=RT, \qquad (1)$$

где *a, b* - некие коэффициенты, с введением которых связывают возможность учета наличия между молекулами сил взаимодействия – притяжения и отталкивания.

В настоящей работе мы показываем, что «эталонное» УС Ван-дер-Ваальса является частным случаем однопараметрического семейства УС.

В свое время Ван-дер-Ваальс, исходя из вида теоретических докритических изотерм, характеризующихся наличием двух экстремумов (минимума и максимума), предположил, что с ростом температуры эти экстремумы будут сближаться и при некоторой температуре, при которой исчезает различие между жидким и газообразным состоянием, экстремальные точки сливаются в одну, в которой равны нулю первая и вторая производные:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_C = 0, \left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_C = 0 \ . \qquad (2)$$

Он называет ее точкой перегиба критической изотермы и отождествляет ее координаты с критическим давлением P_c и критическим молярным объемом V_c. Наложение условий (2) на УС вида (1) дает возможность выразить коэффициенты *a, b* через координаты критической точки и получить уравнение вида:

$$P = \frac{RT}{V - \frac{V_C}{3}} - \frac{3P_C{V_C}^2}{V^2}.$$

Перейдя к приведенным переменным, (выбрав в качестве единиц приведения критические параметры, т.е. координаты критической точки): $\varphi = \frac{V}{V_C}, \tau = \frac{T}{T_C}, \pi = \frac{P}{P_C}$, получим уравнение

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{\tau}{Z_C}. \qquad (3)$$

Здесь по определению критического фактора сжимаемости (КФС):

$$Z_C = \frac{P_C V_C}{RT_C}. \qquad (4)$$

Применив УС (3) к критической точке, где $\varphi=\tau=\pi=1$, получим $Z_c = 3/8$.

Обычно это уравнение записывают в виде

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau. \qquad (5)$$

Утверждают, что оно не содержит никаких индивидуальных констант и может быть применено к любому веществу.

Будем исходить из тех же фактов: 1) На критической изотерме имеется точка перегиба; 2) Точка перегиба совпадает с критической точкой. По определению [1] функция имеет перегиб в некоторой точке тогда и только тогда, когда для ее первой производной в этой точке имеет место локальный экстремум. Перенося это определение на изотерму P-V, получаем, что в точке перегиба должны иметь место условия:

$$\frac{d^2P}{d^2V} = 0, \frac{d^3P}{d^3V} \neq 0.$$

Для критической точки имеем:

$$P(T_c,\ V_c) = P_c. \qquad (11)$$

Обратимся к УС (1) ВдВ и исследуем соответствующую критическую изотерму:

$$p = \frac{RT_c}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Используя условия (10) и (11), получим выражение для $\frac{a}{V_c^2}$ и подставим его в выражение для критического давления P_C в соответствии с УС: $P_C = P(T_C, V_C)$.

$$P_C = \frac{RT_C}{V_C}\frac{1}{1-\frac{b}{V_C}}\left[1-\frac{1}{3(1-\frac{b}{V_C})^2}\right]. \qquad (12)$$

Используя определение КФС (4) и вводя обозначение α для безразмерной величины в знаменателе $\alpha = b/V_C$, из (12) легко получить общее выражение для КФС в виде:

$$Z_C(\alpha) = \frac{1}{(1-\alpha)}\left[1-\frac{1}{3(1-\alpha)^2}\right]. \qquad (13)$$

Рассчитаем значения КФС при разных значениях α. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения КФС, рассчитанные по формуле (9), для УС Ван-дер-Ваальса

α	$1/\alpha = V_C/b$	$Z_C(\alpha)$	$1/Z_C(\alpha)$
0.1	10	0.6538	1.529
0.25	4	0.5432	1.8409.
0.3333	3	0.375	2.660
0.3636	2.75	0.278	3.596
0.370370	2.7	0.2528	3.956
0.3846	2.6	0.19468	5.1366
0.4	2.5	0.12345	8.1

Приводимым в справочной литературе значениям КФС Z_C от 0.12 до 0.40 соответствуют величины α, лежащие в интервале от 0.4 до 0.32. Этим значениям отвечают соотношения между критическим молярным объемом и коэффициентом b вида: $V_C=(2.5 – 3.1)b$. Для подавляющего большинства веществ значения Z_C лежат еще в более узком интервале – от 0.25 до 0.3, чему отвечает интервал соотношений $V_C =(2.7 – 2.8)b$.

Выражения для коэффициентов b и a в виде функций α имеют вид: $b=\alpha V_C$., $a = \frac{RT_C V_C}{3(1-\alpha)^3}$. Следовательно, оба коэффициента определены, если известны критические параметры T_c, V_c и известно значение параметра α. Допустим, что они нам известны. (Эту часть задачи мы будем обсуждать отдельно). Подставим выражения для b и a в УС ВдВ (2) и перейдем к приведенным переменным φ, τ, π. Получаем однопараметрическое семейство приведенных уравнений Ван-дер-Ваальса:

$$\pi = \frac{1}{Z_C(\alpha)}\left[\frac{\tau}{\varphi-\alpha}-\frac{1}{3(1-\alpha)^3\varphi^2}\right]. \qquad (14)$$

Конкретному значению α отвечает конкретное УС полученного семейства (14). Примем α=1/3. Тогда по формуле (13) $Z_C(1/3)=3/8$, а уравнение имеет вид стандартного УС ВдВ (5) или (3).

В таблице 2 приведены результаты расчета по паровой ветви близкритической изотермы (Т=468.15К, τ=0.9935) фреона –11 (Z_c=0.279, чему отвечает значение параметра α=0.3633, найденное по формуле (13) и конкретное УС в семействе УС (14)).

Таблица 2

φ	π, эксп.	ВдВ	Δ,%	ВдВ	Δ,%
		0.333 =α		0.3633 =α	
		0.375=Z_c		0.27905 =Z_c	
1.9925	0.8984	0.841	6.39	0.9879	9.96
2.6376	0.8118	0.718	11.55	0.8980	10.61
4.2293	0.6211	0.5123	17.69	0.6623	6.63
7.22184	0.4138	0.327	20.98	0.43036	4.00

Рассмотрим поведение семейства УС (14) и стандартного УС Ван-дер-Ваальса (2) в одном из предельных случаев, когда условия приближаются к идеально-газовым, т.е. объем становится весьма большим, $\varphi >> \alpha$. При этих условиях получаем из (14):

$$\frac{\pi\varphi}{\tau} = \frac{1}{Z_c(\alpha)}.$$

Практически это означает, что и в идеально-газовом состоянии рассматриваемое вещество состоит из тех же молекул. Подставив сюда выражение для КФС через критические параметры, получаем уравнение идеально-газового состояния:

$$PV = RT. \qquad (15)$$

Из частного случая (14), а именно – «эталона» Ван-дер-Ваальса - в том же пределе получаем $\frac{\pi\varphi}{\tau} = \frac{8}{3}$. Перейдем к размерным величинам, получим $\frac{PV}{T} = \frac{P_c V_c}{T_c}\frac{8}{3}$. Это выражение запишем иначе, применив определение КФС через критические параметры:

$$PV = RTZ_c \frac{1}{Z_c(\alpha = 1/3)}.$$

Очевидно, что это выражение совпадает с общим (15) в единственном случае, когда Z_c=3/8.

[1] С.М.Никольский, Курс математического анализа, 1, Наука, Москва (1983).

Новый взгляд на старую проблему.Ч.4. Однопараметрические семейства уравнений состояния на основе уравнений Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и других

Г.Г.Петрик
Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: galina_petrik@mail.ru

Проблема конструирования термических аналитических уравнений состояния (УС), наиболее пригодных для описания PVT-свойств чистых веществ и смесей, а также проблема выбора среди них наиболее адекватных при моделировании свойств конкретных веществ, имея весьма длительную историю развития, ни в коей мере не может считаться решенной.

В Ч.3. нами была показана возможность получения однопараметрических семейств аналитических УС на примере «эталонного», т.е. наиболее популярного из двухпараметрических (или двухконстантных) УС Ван-дер-Ваальса (1):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \qquad (1)$$

Перейдем к приведенным переменным, выбрав в качестве единиц приведения критические параметры, т.е. координаты критической точки:

$$\varphi = \frac{V}{V_C}, \tau = \frac{T}{T_C}, \pi = \frac{P}{P_C}.$$

Полученное семейство УС в приведенном виде:

$$\pi = \frac{1}{Z_C(\alpha)}\left[\frac{\tau}{\varphi-\alpha} - \frac{1}{3(1-\alpha)^3\varphi^2}\right]. \qquad (2)$$

Конкретному значению параметра α ($\alpha=b/V_c$) отвечает конкретное УС данного семейства. Критический фактор сжимаемости (КФС) определяется выражением

$$Z_C(\alpha) = \frac{1}{(1-\alpha)}\left[1 - \frac{1}{3(1-\alpha)^2}\right]. \qquad (3)$$

При $\alpha=1/3$ ($Z_c=3/8$) из общего выражения следует частное, «эталонное» УС Ван-дер-Ваальса:

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau\,.$$

Настоящая работа является продолжением и обобщением начатых исследований. В число исследуемых включается еще ряд уравнений.

Воспользуемся предложенной в Ч.3 методикой и применим ее к популярному УС Редлиха-Квонга (4)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}. \qquad (4)$$

В результате получаем однопараметрическое семейство уравнений вида:

$$\pi = \frac{1}{Z_c(\alpha)}\left[\frac{\tau}{(\varphi-\alpha)} - \frac{(1+\alpha)^3}{\tau^{1/2}(1-\alpha)^3\left[3+3\alpha+\alpha^2\right]\varphi(\varphi+\alpha)}\right]. \qquad (5)$$

Здесь

$$Z_C(\alpha) = \frac{1}{1-\alpha}\left[1 - \frac{(1+\alpha)^2}{(1-\alpha)^2(3+3\alpha+\alpha^2)}\right]. \qquad (6)$$

При α=0.2599 Z_c =0.3333, чему отвечает стандартное УС Редлиха-Квонга. Выражения для КФС $Z_c(\alpha)$ легко получаются из общих УС для π, если использовать условия в критической точке, где имеет место $\pi=\tau=\varphi=1$.

В работах (Ч.1 и Ч.2) нами был предложен новый взгляд на старые УС, позволивший записывать вторые члены различных УС в общем виде. Применим этот подход в настоящей работе.

Возьмем УС Пенга-Робинсона

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}. \qquad (7)$$

Применив новый подход, получаем:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b(2-\alpha))}.$$

Из условия равенства нулю второй производной $(d^2P/dV^2)_c$ (наличие точки перегиба критической изотермы) и определения P_c по соответствующему УС можно легко получить для данного случая:

$$Z_C(\alpha) = \frac{1}{1-\alpha}\left[1 - \frac{(1+2\alpha-\alpha^2)^2}{(1-\alpha)^2(3+6\alpha+5\alpha^2)}\right]. \quad (8)$$

Соответствующее семейство УС имеет вид:

$$\pi = \frac{1}{Z_c(\alpha)}\left[\frac{\tau}{(\varphi-\alpha)} - \frac{(1+2\alpha-\alpha^2)^3}{(1-\alpha)^3\left[3+6\alpha+5\alpha^2\right]\varphi(\varphi+\alpha)}\right]. \quad (9)$$

При α=0.2531 Z_c=0.3074, чему отвечает стандартное УС Пенга-Робинсона.

Возьмем УС вида

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T\ (V+b)^2}. \quad (10)$$

Мы уже отмечали, что это новое УС получается из весьма старого - ненамного младше УС ВдВ - УС Клаузиуса (1880), которое включает три константы, если предположить, что параметры d и b совпадают. Подходя к нему с новых позиций, получаем:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b(2+\alpha))}. \quad (11)$$

Из уравнения вида (10) получаем весьма простое выражение для КФС:

$$Z_C(\alpha) = \frac{1}{(1-\alpha)}\left[1 - \frac{(1+\alpha)^2}{3(1-\alpha)^2}\right], \quad (12)$$

откуда при α = 1/5 получаем, что Z_c =0.312.

Однопараметрическое семейство уравнений имеет вид

$$\pi = \frac{1}{Z_C(\alpha)}\left[\frac{\tau}{\varphi-\alpha} - \frac{(1+\alpha)^4}{3(1-\alpha)^3(\varphi+\alpha)^2}\right]. \quad (13)$$

Выберем в качестве объекта исследования технически важное вещество фреон-11. Вещество достаточно хорошо исследовано экспериментально, что дает возможность апробирования предлагаемой методики.

В таблице 1 приведены результаты расчета давления по четырем стандартным УС: (1) Ван-дер-Ваальса, (4) Редлиха-Квонга, (7) Пенга-Робинсона, и (10) и результаты сравнения их с экспериментальными данными по околокритической изотерме (Т=468.15К) τ =0.9935 из [1].

Таблица 1

φ	π, эксп.	ВдВ(1)	Δ,%	Р-Кв.	Δ,%	П-Р.	Δ,%	УС(10)	Δ,%
		0.333 =α		0.2599 =α		0.2531 =α		0.200 =α	
		0.375=Z_c		0.333(3) =Z_c		0.3074 =Z_c		0.312 =Z_c	
1.9925	0.8984	0.841	6.39	0.8603	4.24	0.8735	2.77	0.8734	2.78
2.6376	0.8118	0.718	11.55	0.7485	7.10	0.7673	5.48	0.7672	5.49
4.2293	0.6211	0.5123	17.69	0.547	11.93	0.5706	8.13	0.5691	8.37
7.22184	0.4138	0.327	20.98	0.3568	13.82	0.3770	8.99	0.3747	9.456

УС (7) Пенга-Робинсона и УС (10) дают почти одинаковую точность описания свойств. Описание с помощью УС Ван-дер-Ваальса оказывается самым грубым.

Исходя из того, что КФС фреона-11 Z_c=0.279 (значения критических параметров следующие: T_c= 471.2 К, V_c =248см^3/моль, P_c = 43.5атм, R=82.04) мы нашли, используя формулы (3), (6), (8) и (12) для $Z_c(\alpha)$ соответствующие значения α, а полученные значения параметра в свою очередь выделили конкретные УС в приведенных семействах (2), (5), (9), (13). Результаты расчетов для четырех конкретных уравнений приведены в таблице 2. Расчет по выбранным УС показал явное улучшение при переходе от стандартных УС к конкретным уравнениям однопараметрических семейств УС (α).

Таблица 2

φ	π, эксп.	ВдВ(2)	Δ,%	Р- Кв.	Δ,%	П-Роб.	Δ,%	УС(13)	Δ,%
		0.3633 =α		0.277 =α		0.2634 =α		0.29092 =α	
		0.27905=Z_c		0.2789 =Z_c		0.27897 =Z_c		0.2790 =Z_c	
1.9925	0.8984	0.9879	9.96	0.9602	6.88	0.9213	2.55	0.9313	3.66
2.6376	0.8118	0.8980	10.6	0.8524	5.00	0.8192	0.91	0.8290	2.12
4.2293	0.6211	0.6623	6.63	0.6364	2.46	0.61696	0.68	0.6234	0.37
7.2218	0.4138	0.43036	4.00	0.4197	1.42	0.41097	0.684	0.4142	0.096

Заметим, что для “чистоты эксперимента”, чтобы “уравнять” по отношению к зависимости от молярного объема все приведенные выше УС, мы исключили зависимость от температуры коэффициента *a* во всех уравнениях, включая УС Редлиха-Квонга.

Полученные результаты представляют несомненный интерес и требуют продолжения исследований.

[1] Л.П.Филиппов, Закон соответственных состояний, Изд-во МГУ, Москва (1983)

Температурная зависимость межфазного натяжения в бинарной смеси вода – н-нонан

Г.М.Атаев
Институт физики ДагНЦ РАН, г.Махачкала, Россия
e-mail: ataev@mail.ru

В последнее время интерес к исследованию межфазного натяжения (МФН) в расслаивающихся смесях вновь возрос в связи с ростом интереса к процессам экстракции. Водно-углеводородные смеси являются относительно простым объектом для установления основных закономерностей поведения МФН ввиду простого строения молекул и, как следствие, ясной картины природы межмолекулярных связей.

Нами было проведено экспериментальное исследование температурной зависимости МФН в бинарной смеси вода – н-нонан в диапазоне от комнатной температуры до 104˚С.

Экспериментальная установка. Измерение МФН проводилось изохорно методом «большой капли». Чашечка из фторопласта с каплей бидистиллированной воды находилась внутри герметичной оптической ячейки под поверхностью н-нонана. Ячейка, выполненная из нержавеющей стали в форме полого лежащего цилиндра с двумя кварцевыми окнами в торцах, находилась внутри воздушного термостата, температура в котором задавалась и поддерживалась высокоточным терморегулятором ВРТ-3. Температура измерялась вмонтированным в стенку ячейки малогабаритным платиновым термосопротивлением, предварительно отградуированным по образцовому платиновому термометру ПТС-10, посредством потенциометра Р363-2. Линейные размеры капли определялись с помощью катетометра В-630, ошибка измерения которого не превышает 3 мкм; для определения длин отрезков вдоль невертикальных линий их изображение предварительно поворачивалось до вертикальности с помощью трехзеркального перископа, позволявшего повернуть изображение на любой заданный угол. Чашечка с каплей освещалась через противоположное окно, что обеспечивало четкую контрастность изображения. Имелась возможность вместо катетометра установить цифровой фотоаппарат и последующие измерения производить на компьютере.

Описание эксперимента. Содержимое ячейки термостатировалось достаточно длительное время при заданной температуре; затем проводились непосредственные измерения. Сначала определялось точное значение температуры; затем посредством катетометра определялись линейные размеры капли (полувысота и диаметр), из которых рассчитывалась капиллярная постоянная $a^2 = \frac{2\sigma}{\Delta\rho g}$. Погрешность ее

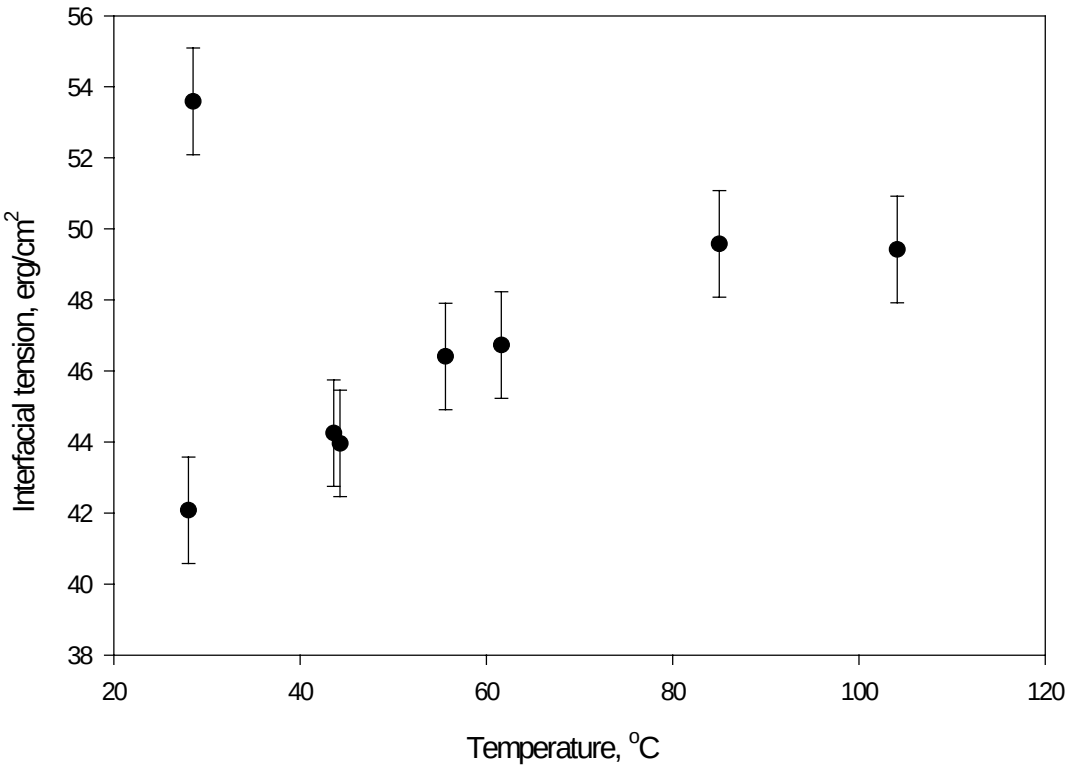
определения в пределах 2,5%. Известно, что в области низких температур исследуемые компоненты смеси практически взаимно нерастворимы, поэтому допустимо принять их плотности равными плотностям чистых веществ при той же температуре. Тогда из капиллярной постоянной можно определить значение межфазного натяжения.

Каждое линейное измерение производилось трижды; среднее арифметическое считалось измеренным значением. При каждой температуре термостатирования измерения повторялось трижды, с интервалом в 20 минут. Из полученных таким образом трех значений капиллярной постоянной выводилось среднее значение, которое и считалось нами измеренным значением капиллярной постоянной.

Результаты измерений представлены в таблице 1. и на графике.

Таблица 1.

t, °C	28,5	28,0	43,6	44,3	55,6	61,6	85,0	104,1
σ, эрг/см^2	53,6*	42,1	44,3	44,0	46,4	46,7	49,6	49,4



Как видно из таблицы и графика, с ростом температуры вначале наблюдается рост МФН. Такое поведение является несколько неожиданным, поскольку с дальнейшим повышением температуры происходит переход жидкость – жидкость, и естественно ожидать, что по мере приближения к точке растворения МФН будет снижаться вплоть до нуля. К тому же, согласно правилу Антонова, рост температуры для

данной смеси должен приводить только к снижению МФН. Объяснение этому необычному поведению, по нашему мнению, следует искать в рассмотрении межмолекулярных взаимодействий, поскольку именно этот механизм может являться, как показали авторы работы [1], основным фактором фазовых переходов жидкость-жидкость.

Краткая теория. Результаты компьютерного моделирования, приведенные в работе [2], позволяют сделать предположение, что длинные зигзагообразные молекулы н-алканов поверхностного слоя полностью располагаются в разделительной плоскости, а молекулы поверхностного слоя воды располагаются атомами кислорода в сторону фазы н-алкана. При таком расположении в разделительном монослое на один атом углерода приходится одна молекула воды. Заметим, что крайние в молекуле н-алкана атомы углерода могут повернуться так, что в сторону молекулы воды будут направлены сразу два атома водорода. Вероятность образования водородной связи в данном случае очень велика. Средние атомы углерода, в данном случае, жестко зафиксированы; в сторону водной фазы от них направлено только по одному атому водорода, и то не по нормали. Здесь водородные связи, скорее всего, не образуются. Оставшиеся, таким образом, свободными соответствующие молекулы воды обладают некомпенсированной избыточной поверхностной энергией, которая и является основной частью энергии межфазной границы.

Исходя из всех сделанных выше допущений, легко видеть, что межфазное натяжение в системе вода – н-алканы в первом приближении должно определяться так:

$$\sigma_i = \frac{n-2}{n}\sigma_w ,$$

где σ_i – межфазное натяжение, σ_w – поверхностное натяжение чистой воды, n – число атомов углерода в молекуле н-алкана.

В работах [3,4] приводятся результаты экспериментального измерения МФН шести смесей вода – н-алкан, а в работе [2] – результаты компьютерного моделирования для тех же смесей; все данные определены при комнатной температуре. Наблюдается очень хорошее совпадение литературных данных с вычисленными по приведенной выше формуле.

С ростом температуры межфазные водородные связи распадаются; это, согласно описанной выше модели, хорошо объясняет аномальный рост МФН при небольшом повышении температуры, который наблюдается в нашем эксперименте.

[1] G.Franzese, M.I.Marques, H.E.Stanley. // Phys. Rev. E **67**, 011103 (2003).
[2] J.L.Rivera, C.McCabe, P.T.Cummings. // Phys. Rev. E **67**, 011603(2003).
[3] D.M.Mitrinovich, A.M.Tikhonov, M.Li et al. // Phys. Rev. Lett., **85**, 582 (2000).
[4] H.Matsubara et al. // Int. J. Thermophys., **9**, 409 (1988).

Линия азеотропа в бинарной системе н-гексан - вода

Е.И.Безгомонова, Г.В.Степанов, К.А.Шахбанов
Институт физики ДагНЦ РАН, г.Махачкала, Россия
e-mail: Bezgomonova_lena@mail.ru

Как известно, в жидких смесях существует состояние азеотропии, когда составы жидкой и паровой фаз выравниваются и при перегонке не происходит изменения состава конденсата, т.е. смесь ведет себя как однокомпонентное вещество. Существующие методы определения линии азеотропа очень трудоемки. Необходимо знать P,T,x – свойства для широкого интервала давлений, температур и концентраций в отдельности для жидкой и паровой фаз. Гораздо проще найти ее из калорического эксперимента.

Измерения изохорной теплоемкости смесей н-гексан – вода были осуществлены на высокотемпературном адиабатном калориметре конструкции Х.И.Амирханова. Методика измерений подробно освещена в целом ряде работ [1,2].

Для исследования использовался калориметр объемом 432,61 ± 0,02 $см^3$ при комнатной температуре. Объем калориметра определялся при комнатной температуре по воде взвешиванием на аналитических весах WA-33 – с точностью 0,05мг. Были внесены поправки на изменение объема от температуры и давления. Общая погрешность в определении объема калориметра при любых T и P составляла 0,05÷0,09%.

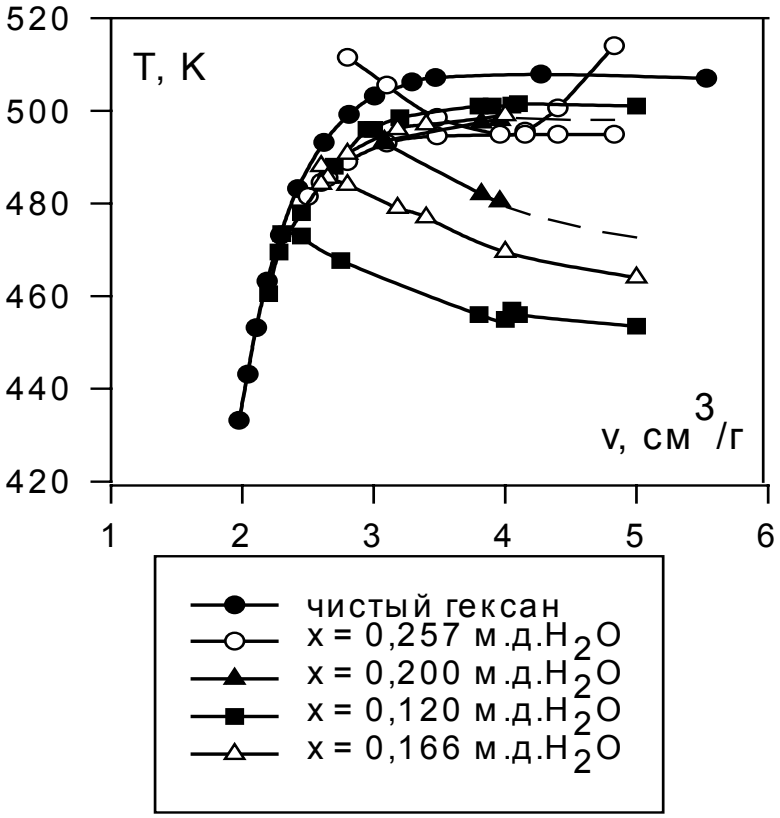
Погрешность в определении изохорной теплоемкости составляет 0,5÷1% для области жидкой фазы, 1,0÷3,5% в области пара и 1,0÷1,5% в критической области.

Были проведены исследования изохорной теплоемкости и температур фазовых переходов бинарной расслаивающейся системы н-гексан - вода составов: 0,120; 0,166; 0,200 и 0,256 мольных долей H_2O. Для каждого состава эксперимент осуществлен по 5-10 изохорам в интервале температур 450-510 К. Графики зависимости изохорной теплоемкости от температуры были представлены в работе [3]. На температурной зависимости $C_{v,x}$ образуется два скачка теплоемкости, обусловленных фазовыми переходами жидкость-жидкость и жидкость-пар. Фазовый переход жидкость-жидкость происходит в присутствии равновесной паровой фазы и характеризуется плавным изменением теплоемкости $C_{v,x}$, растянутым в некотором интервале температур (1-2 К). Теплоемкость при фазовом переходе жидкость-пар изменяется более резко в интервале (0,1-0,3К), особенно это касается области жидкой фазы.

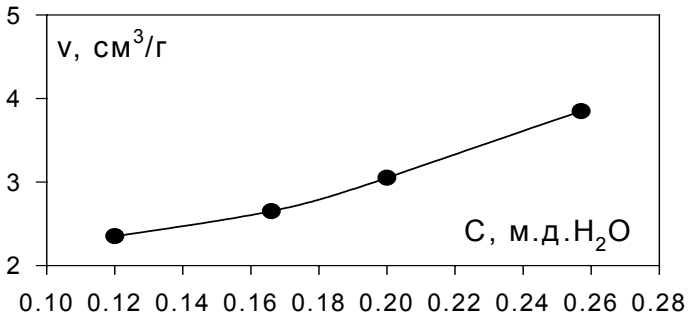
Для концентрации 0,256 м.д. H_2O (для $v \neq v_к$) первый скачок (по температуре) обусловлен фазовым переходом жидкость-пар в присутствии жидкой фазы и второй – фазовым переходом жидкость-жидкость или

жидкая фаза (преимущественно воды) с паровой фазой (преимущественно н-гексана) для (v » $v_к$). Для изохор далеких от критической изохоры расстояние (по температуре) между скачками $C_{v,x}$ большое, но оно уменьшается при приближении к точке азеотропа. В точке азеотропа скачки сливаются в один, фиксируя состояние, подобное однокомпонентному веществу.

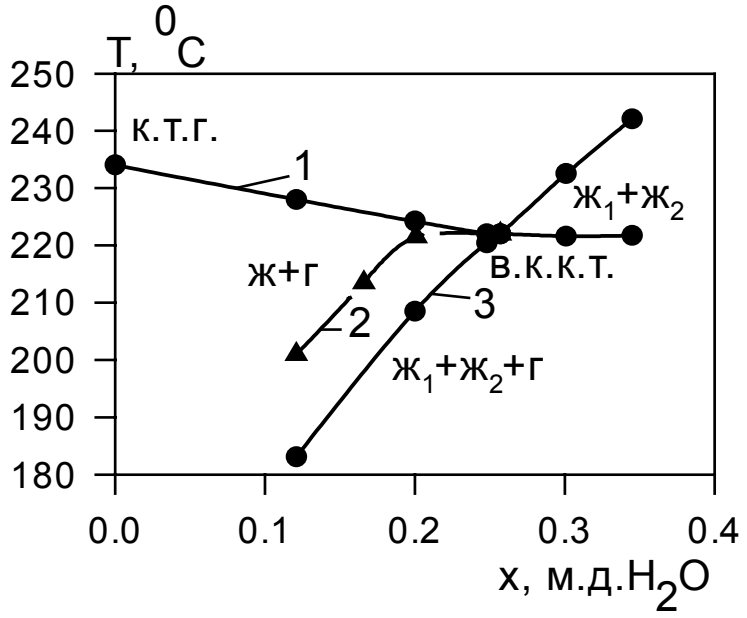
Аналогичные точки азеотропа найдены для составов: 0,120; 0,166 и 0,215 м.д. H_2O. Линия, соединяющая эти точки представляет собой линию азеотропа.



Фазовая диаграмма в v,T- координатах, построенная по результатам эксперимента (рис.1.) показывает, что точками азеотропа являются точки пересечения линий фазового равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар. На рис.2. представлена зависимость линии азеотропа от величины удельного объема. На рис.3. представлена фазовая диаграмма системы н-гексан - вода в T-x координатах в окрестности нижнего локуса критической линии жидкость-пар (кривая 1). Линия азеотропа представлена пунктирной линией. Она заканчивается в верхней конечной критической точке (ВККТ),



характеризуя состояние критического азеотропа (КА). В этой точке с параметрами $T_к$ = 494,69 и $v_к = 3{,}847 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3 изохорная теплоемкость имеет особенность, соответствующую требованиям масштабной теории критических явлений.



$$C''_{v,x} = 3{,}209\left|\tau\right|^{-0{,}101\pm0{,}009} + const$$ для гомогенного состояния;

$$C'_{v,x} = 1{,}984\left|\tau\right|^{-106\pm0{,}008} + const$$ для гетерогенного состояния;

$$\tau = \frac{T - T_к}{T_к}$$

Таким образом, найдя при проведении калорических исследований плотность, при которой скачки изохорной теплоемкости, обусловленные фазовыми переходами жидкость-жидкость и жидкость-газ совпадают, мы определим точку азеотропа.

[1] Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А. Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Издательство Дагестанского филиала АН СССР.1989.с.24-37.

[2] Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Буй О.А., Шахбанов К.А. Изохорная теплоемкость н-пропанола в области жидкой фазы. Журнал физической химии, 1985, том 59, №3, с.601.

[3] Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Малышева Л.В. Термодинамические свойства смеси вода - н-гексан при критических и сверхкритических параметрах. Теплофизика высоких температур, 1997, том 35, №2, с.228-233

Оценка качества уравнений состояния в критической области, основанная на молекулярной информации

Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева
Институт проблем геотермии Даг.НЦ РАН,Махачкала,Россия
e-mail: galina _petrik@mail.ru

1.В предлагаемой работе результаты, полученные на молекулярном уровне, применяются при анализе наиболее популярных термических уравнений состояния (УС), среди которых выделены три – УС Ван-дер–Ваальса, Редлиха-Квонга и Пенга- Робинсона. Записанные для одного моля вещества они имеют соответственно вид:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \tag{1}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}, \tag{2}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}. \tag{3}$$

2.При определении соотношений, связывающих константы *a, b* УС с критическими параметрами, применяется стандартная методика Ван-дер-Ваальса, основанная на предположении, что в критической точке с координатами T_c, V_c, P_c должно иметь место одновременное выполнение условий:

$$P'(T_c,V_c)=0;\ P''(T_c,V_c)=0. \tag{4}$$

Применяя условия (4) к УС (1) Ван-дер-Ваальса, получают выражения для *a, b* через критические параметры:

$$b = \frac{V_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c}; \qquad a = 3P_cV_c^2 = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}.$$

Выражения для коэффициентов *a, b* УС (2) Редлиха-Квонга получаются из стандартных условий (4) в критической точке, и имеют вид:

$$a = \frac{0.42747R^2T_c^{5/2}}{P_{c:}}, \qquad b = \frac{0.08664RT_c}{P_c};\ V_c=3.847b,\ Z_c=0.333.$$

3.В наших последних работах, относящихся к молекулярному уровню, показана возможность рассчитать вклады в давление в критической точке со стороны межмолекулярных сил отталкивания и притяжения. Здесь мы лишь приведем основные расчетные соотношения: для критического давления (5) и критического фактора сжимаемости Z_c (6), полученных для семейства потенциалов Ми(n-m), где n, m - индексы, определяющие форму двух теоретически обоснованных вкладов сил взаимодействия молекул:

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c} + \frac{RT_c}{V_c}\frac{nm(m+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi} - \frac{\mathrm{RT_c}mn(n+1)}{\mathrm{V_c}(n(n+1)-m(m+1))2\pi}\ . \qquad (5)$$

$$Z_c = 1 - \frac{mn}{(n+m+1)2\pi}. \qquad (6)$$

4.Отдельные вклады в (5) можно сравнить с отдельными вкладами стандартных УС и оценить значения индексов.

Рассмотрим и приравняем вклады в $P_{c,}$, связанные с действием сил отталкивания в (5) и УС Ван-дер-Ваальса.

$$\frac{RT_c}{V_c - b} = \frac{RT_c}{V_c} + \frac{RT_c}{V_c}\frac{nm(m+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi}.$$

Преобразуем, сократим на RT_c/V_c, получим:

$$\frac{1}{1-\frac{b}{V_c}} = 1 + \frac{nm(m+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi}. \qquad (7)$$

Для УС Ван-дер-Ваальса $b/V_c = 1/3$. Подставим это значение в (7). Возьмем *m*=6. Найдем значение *n.* Получим *n*=15.99.

Для УС Редлиха - Квонга имеет место V_c=3.847b. Для УС Пенга-Робинсона V_c= 3.95b. Возьмем соответствующие значения для отношения b/V_c, получим при решении уравнения (7) n=23.32 и n=20.75.

Обратимся теперь к анализу вкладов, связанных с наличием сил притяжения.

Для УС Ван-дер-Ваальса имеем из сравнения (1) и (5):

$$\frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{V_c}\frac{mn(n+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi}. \qquad (8)$$

Считаем m=6, $a = 3P_cV_c^2$. Получим из (8):

$$\frac{3P_cV_c^2}{V_c^2} = \frac{RT_c}{V_c}\frac{mn(n+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi}.$$

Отсюда – с учетом определения КФС через критические параметры:

$$3Z_c = \frac{3n(n+1)}{(n^2+n-42)3.14}. \qquad (9)$$

Решая полученное уравнение, получим n=16.17.

Проделав аналогичные выкладки с (8) для УС Редлиха-Квонга, получим уравнение вида:

$$\frac{0.42747}{Z_c}\frac{1}{(1+\frac{1}{3.847})}=\frac{nm(n+1)}{(n(n+1)-m(m+1))2\pi}.$$

Положив m=6, Z_c=0.333, найдем n=25.54.

Для УС Пенга-Робинсона применение методики дает n=23.31.

5.Теперь используем еще одну возможность для анализа. Найдем n (при m=6) из соответствующих значений КФС Z_c по формуле (6) (т.е. в этом случае мы не разделяем вклады, а учитываем результирующую силу в точке перегиба) для исследуемых уравнений. (Результаты приведены в таблице.) Z_c=3/8. Возьмем m=6. Решая, получим: n=13.26. Z_c= 0.333. Расчет по формуле (6) дает значение n=16.19. Для Z_c=0.3074 получим n=18.46.

6.Применение рассматриваемых термических УС к конкретным веществам требует знания трех критических параметров. Однако даже возможность точного расчета критических параметров конкретного вещества не решает проблему адекватного описания его PVT-свойств. Дело в том, что отсутствует эффективный способ выбора среди известных УС, наиболее адекватных при описании свойств конкретного вещества (идет ли речь об универсальных или локальных уравнениях).

7.В последнее время на старую проблему удалось взглянуть с новой стороны. Два принципиальных момента позволили получить новые результаты, частично представленные на этой конференции в докладах (Ч.1-Ч.4) одного из авторов.

1. Вместо отдельных УС с одним значением КФС (Z_c=0.375 (ВдВ) и т.д.), применение которых к конкретному веществу даст, очевидно, тем большую погрешность, чем больше отличаются два значения КФС, при новом подходе появляются однопараметрические семейства УС. В каждом семействе может быть выбрано одно – наиболее адекватное при описании свойств конкретного вещества. Это УС определяется в семействе значением параметра α, (α=b/V_c), которое в свою (первую) очередь определяется по значению Z_c исследуемого вещества (см. Ч.3-4.)

2. В результате анализа вида первого члена перечисленных УС удалось выявить (см.Ч.1-2), что оба вклада в давление, вызванные силами отталкивания и притяжения могут быть записаны в общем виде, отражающим их связь с молярным объемом:

$$P(прит,отталк)=\frac{const}{V_{стар}V_{нов}},$$

$$P(прит)=\frac{a}{V(V+c)},\ P(отталк)=\frac{b}{V(V-b)}.$$

Величины c и b имеют смысл изменений объема V, доступного для центров молекул, вызванных учетом сил притяжения и отталкивания. Причем в общем случае можно допустить, что значения величин *c* и *b* не совпадают (см. 2-ю строку в таблице). Следовательно, образующие

различные семейства УС отличаются друг от друга тем, как связаны эти величины, в значениях которых проявляется характер межмолекулярного взаимодействия.

8.Обратимся к анализу материала, представленного в таблице. 3-я и 4-я строки – стандартная информация об УС. 5-я и 6-я – значения индекса n, определенные по изложенной выше методике. Дальнейшая информация относится к конкретному веществу, а именно – к фреону-11, CCl_3F. 7-я строка – конкретное значение КФС для этого вещества приведено в скобках, по этому значению найдено (по формуле (6)) значение индекса n= 21.57. Заметим, что в последнем столбце таблицы содержится информация еще по одному УС (здесь обозначенному звездочкой), которое мы включили в число анализируемых в работах (Ч.1-Ч.4). Если судить по значению отношения c/b, то оно идет сразу за УС Пенга-Робинсона. Следующая (8-я) строка содержит значения параметра α, соответствующие Z_c=0.279, найденные с применением новых результатов из Ч.3–Ч.4, которые выделяют конкретные УС из соответствующих семейств УС, полученных на основе уравнений Ван-дер-Ваальса, Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и УС(*). Последняя строка содержит значения индекса n, найденные по методике данной работы при использовании конкретных уравнений различных семейств. Можно видеть, что найденные в этом случае значения n «подтягиваются» каждое к своему значению (из строки 5). Кроме того, видно, что УС Пенга дает значения с «недолетом», а УС (*) - с «перелетом». Это наталкивает на мысль подобрать такое значение c/b, которое даст наиболее адекватное значение индекса n. Таким значением оказывается c/b=1.79. Для этого УС(***) значения индекса n, найденные из вкладов, связанных с притяжением и отталкиванием, наиболее согласованы между собой и конкретным значением для фреона-11. Анализ проводился для малой окрестности критической точки.

Таблица

УС		В-д-В		Р-Квонг		Пенг-Р.		(***)		(**)		(*)	
C/b		0		1		1.75		1.79		1.85		2.2	
α(станд)		0.3333		0.2599		0.2531						0.2	
Z_c(станд.)		0.375		0.3333		0.3074						0.3125	
n (поZ_c)		13.26		16.19		18.46						17.995	
nотт	N прит	16	16.2	23.3	25.5	20.75	23.3					27.7	
n (по Z_c=0.279)=21.57													
α,СУС		0.3633		0..277		0.2634		0.2388		0.2364		0.2092	
n(от)	n(пр)	13.8	12.2	18.7	17.1	19.8	18.6	22.2	22.8	22.5	23.5	25.9	36.3

Влияние растворителей на поведение плотности азотосодержащих органических жидкостей и растительных масел

М.А.Зарипова [1], С.А.Тагоев [2], А.Б.Бадалов [1], З.В.Кобулиев[1], Ш.Т.Юсупов[3], М.М.Сафаров[1], К.Д.Гусейнов[4]

[1] *Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими, Душанбе,Таджикистан*
e-mail: mahmad1@list.ru
[2] *Казанский авиационный институт им. А.Н. Туполева, Казань, Россия*
e-mail: safovidin@mail.ru
[3] *Технологический университет Таджикистана ,Душанбе,Таджикистан*
[4] *Азербайджанский государственный педуниверситет, Баку, Азербайджан*

Изучение неводных и водных растворов имеет большое значение в становлении многих разделов общей теории растворов и развитии химической науки и промышленности. Значительную роль в выявлении закономерностей свойств растворов играет накопление экспериментальных данных о физикохимических свойствах жидких систем. В настоящее время большой интерес вызывают неводные и водные растворители для практических целей. Использование этих растворителей в технологических процессах открывает принципиально новые возможности для синтеза высокочистых веществ, получения лекарственных препаратов, производства химических источников тока, синтетических волокон и пищевых продуктов.

Наряду с индивидуальными неводными растворителями широкое распространение в технологической практике получили смещанные водно-неводные и неводно-неводные растворители. Обращение к смещанным растворителям позволяет, во-первых, целенаправленно влиять на течение и термодинамические характеристики процессов в растворе, подбирая среду с заранее заданными физико-химическими свойствами, а, во-вторых, получить растворителей со свойствами, принципиально отличающимися от свойства индивидуальных растворителей.

Внедрение неводных растворителей в промышленность отчасти затруднено из-за недостаточных знаний о процессах, протекающих в растворах на их основе. Поэтому в последние годы увеличилось число исследований индивидуальных АДР, их смесей, а также растворов различных веществ в этих растворителях, посвященных изучению плотности, вязкости, электропроводности, диэлектрической проницаемости и коэффициентов активности.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы растворителей и температуры на плотности азотосодержащих органических жидкостей и растительных масел.

Для получения азотосодержащих растворов в качестве растворителя использована дисциллированная вода, а для приготовления растворов растительных масел использован чистый бензин, Н-гексан, 2-метилпентан и др.

Исследуемые объекты приготавливались следующими массовыми концентрациями и компонентами: (90%N_2H_4 + 10%H_2O; 80%N_2H_4 + 20%H_2O; 70%N_2H_4 + 30%H_2O; 60%N_2H_4 + 40%H_2O; 50%N_2H_4 + 50%H_2O; 40%N_2H_4 + 60%H_2O; 30%N_2H_4 + 70%H_2O; 20%N_2H_4 + 80%H_2O; 10%N_2H_4 + 90%H_2O; 75%хлопковое масло + 25%чистый бензин; 50% хлопковое масло + 50%чистый бензин; 25% хлопковое масло + 75%чистый бензин; 75%хлопковое масло + 25%Н-гексан; 50% хлопковое масло + 50%Н-гексан; 25% хлопковое масло + 75%Н-гексан и др.) (Таблица 1).

Для измерения плотности азотосодержащих растворов нами использован метод гидростатического взвешивания разработанный профессором К.Д.Гусейновым [1], а для растворов хлопкового масла – пьезометр постоянного объема разработанный профессором Т.С.Ахундовым и его учениками [2]. Экспериментальная установка метода гидростатического взвешивания состоит из воздушного термостата, измерительной ячейки, электроноследящей системы, аналитических весов ВЛА-200ГМ, прижимного сосуда и грузопоршневоого манометра МП-2500 класса точности 0,05. Измерительный прибор, состоящий из двух сосудов высокого давления, помещается в воздушный термостат, который опирается на специальную подставку.

Измерительный прибор нержавеющей капиллярной трубкой высокого давления соединялся с системой создания и измерения давления. Эта капиллярная трубка у выхода из термостата охлаждалась приточной водой. Для измерения давления в опытах во время определения плотности на линии насыщения использовали мановакууметр типа МТИ класса 0.6, что давало возможность контролировать давление при выпуске жидкости, а также измерять упругость насыщенных паров до 0,15 МПа.

В измерительном приборе оба сосуда высокого давления имеют горизонтальные отверстия для размещения платиновых термометров сопротивления типа ПТС-10. В термостате имелись две электромагнитные катушки, которые поочередно присоединялись к одной чаше аналитических весов. Питание этих катушек осуществлялось через электронно – следящую систему, являющуюся одним из существенных узлов этой экспериментальной установки.

Температура жидкостей и их паров в опытах измерялась с помощью двух термометров сопротивления типа ПТС-10, изготовленных и калиброванных во ВНИИФТРИ.

В процессе конструирования экспериментальной установки профессором К.Д. Гусейновым была разрешена задача применения метода

гидростатического взвешивания к измерениями плотности жидкостей и их паров вдоль линии насыщения. Это было достигнуто расположением в одном сосуде двух подвесных систем, одна из которых помещалась в жидкой, а другая в паровой фазе. При этом жидкость должна находиться в термодинамическом равновесии со своими парами.

Таблица 1.Экпериментальное исследование плотности ρ, кг/м^3 хлопкового масла в зависимости от температуры и концентрации растворителя

T	293	296,5	300,6	304,2	311	318	323
ρ	920	916,61	914,68	912,75	906,96	900,94	897,2

Хлопковое масло (75)+ n-гексан (25)

T	292	297	303	308,5	313,7	318,5	323
ρ	842,89	837	834,74	831,26	827,18	822,77	819,6

Хлопковое масло (50)+ n-гексан (50)

T	293	297	307	315,5	325
ρ	772	767,07	762,81	756,07	748,11

Хлопковое масло (25)+ n-гексан (75)

T	292	297	305	312	318,5	324
ρ	712	707,3	703,11	696,13	689,63	685,28

n-гексан

T	293	311	325
ρ	660,62	643,63	628,54

Хлопковое масло (75)+ 2-метилпентан (25)

T	293,2	297	303	310	319,5	325
ρ	846	843	839	835,5	826,81	822,52

Хлопковое масло (50)+ 2-метилпентан (50)

T	293,1	298	305	311	317	324
ρ	778,2	774	768,5	764	759,7	753,9

Хлопковое масло (25)+ 2-метилпентан (75)

T	293,2	299	306	310	316	323
ρ	718	712,4	706,2	702,9	697,5	691,5

2-метилпентан

T	293	297	311	325
ρ	666	662,05	648	636

Хлопковое масло (75)+бензин (25)

T	292	297	305	312	323
ρ	880	874,91	870,3	866,57	857,1

Хлопковое масло (50)+ бензин (50)

T	293	297	305	311	317	323
ρ	839	834,5	829,5	826,08	820,3	816,1

Хлопковое масло (25)+ бензин (75)

T	293	299	309	315,5	322
ρ	798,08	791,5	784,57	778,7	773,5

Бензин

T	293	299	305	315	323
ρ	758,44	753,63	747,82	738,08	731,87

Для обработки экспериментальных данных по плотности растворов нами использованы выражения в виде:

$$\rho/\rho_1=f(T/T_1)\ ; \quad (T_1=293K) \qquad (1)$$

и получения зависимостей для чистого хлопкового масла (n=0) и каждого объекта:

$$\rho/\rho_1=a-bT/T_1 \qquad (2)$$

n=0, $\rho/\rho_1=a-bT/T_1$ n=50, $\rho/\rho_1=a-bT/T_1$

n=25, $\rho/\rho_1=a-bT/T$ n=100, $\rho/\rho_1=a-bT/T_1$

Составление таблицы значений a и b из уравнений (2) в зависимости от n:

Растворитель	N,%	a	b
n-гексан	0	1,25	0,25

График зависимости a=f(n) и b=f(n) (почти линейний) и описывается уравнениями:

$$a=kn+c;\ b=kn+d; \qquad (3)$$

Уравнения (3) поставляем в (2) (kn выносим за скобки) и получим:

$$\rho=[k\ n+c-(\ k\ n\ +d)T/T_1]\ \rho_1=[k\ n+c-k\ n\ T/T_1+dT/T_1]\rho_1 =$$

$$=[k\ n(1-T/T_1)+c-dT/T_1]\rho_1,\ кг/м^3 \qquad (4)$$

Так как $\rho_1=(A+Bn+Cn^2)$, $кг/м^3$ (5)

Уравнение (5) подставляем в (4) и получим:

$$\rho=[k\ n(1-T/T_1)+c-dT/T_1]\ (A+Bn+Cn^2),\ кг/м^3 \qquad (6)$$

(Для чистого хлопкового масла n=0 c=1,25; d=0,25; $\rho_1=A=920\ кг/м^3$)

$$\rho=[k\ n(1-T/T_1)+1,25-0,25T/T_1]\ (A+Bn+Cn^2),\ кг/м^3\ ,\ \delta=0,3\% \qquad (7)$$

Значения коэффициентов A, B, C и k

Растворитель/ Коэф.	A, $кг/м^3$	B, $кг/м^3$	C, $кг/м^3$	k
n-гексан	920,339	-3,3112	0,0071	0,00206
2-метилпентан	920,211	-3,1337	0,0059	0,00202
Бензин	920,000	-1,6156	0	0,00103

[1] Сафаров М.М.,Гусейнов К.Д.Теплофизические свойства простых эфиров в широком интервале параметров состояния.Душанбе,1996,196с

[2] Ахундов Т.С.,Гасанова Н.Э. Изв.вузов. Нефть и газ, 1969, № 11.

Градиент внутреннего поля в неоднородных системах в критическом состоянии при различных плотностях их заполнения

А.Д.Алёхин
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua

Экспериментальные исследования явления гравитационного эффекта [1,2] вблизи критической точки (КТ) обнаружили ряд новых особенностей поведения пространственно неоднородных жидкостей по сравнению с системами однородными. Так в работах [3,4] было показано, что вблизи КТ в направлении действия поля гравитации Земли изменение внутреннего поля $\Delta U(h) = \Delta\mu(h) = \frac{\mu - \mu_k}{\mu_k}$ значительно превышает высотное изменение гидростатического давления $h = \frac{\rho_k g z}{p_k}, \Delta\mu = (10 - 10^2)h$.

Здесь $\rho_к$, $P_к$, $\mu_к$ – критические значения плотности, давления, химического потенциала; z – высота, отсчитанная от уровня с критической плотностью вещества; g – ускорение свободного падения.

В дальнейшем оптические исследования таких пространственно неоднородных жидкостей обнаружили, что градиент этого поля $\frac{dU}{dh} = \frac{d\mu}{dh}$ зависит от высоты L системы [5,6]. В этих работах впервые было показано, что при увеличении высоты системы градиент $\frac{d\mu}{dh}$ не увеличивается, а уменьшается. Полученный результат нашел свое объяснение в [7,8] на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [9] и теории гравитационного эффекта [10].

В рамках этого направления исследований целью данной работы является изучение влияния плотности заполнения системы на величину градиента внутреннего поля $\frac{d\mu}{dh}$.

Для этого рассмотрим неоднородную систему в гравитационном поле при критической температуре T_k и различных плотностях её заполнения: $\overline{\rho_1} = \rho_k$, $\overline{\rho_2} > \rho_k$, $\overline{\rho_3} < \rho_k$. В этих условиях при плотности заполнения $\overline{\rho_1} = \rho_k$ граница раздела фаз исчезает на половине высоты системы - L/2; при $\overline{\rho_2} > \rho_k$ и $\overline{\rho_3} < \rho_k$ граница раздела фаз исчезает соответственно в верхней и нижней частях системы.

В этих трех случаях флуктуационная часть термодинамического потенциала неоднородной системы на основе [9,10] может быть представлена в виде:

$$F_{ФН}(\overline{\rho_1} = \rho_k) = 2S\int_0^{\frac{L}{2}} C_0 R_e^{-3}(\Delta\mu)dz = S\int_0^{L} C_0 (d_0\Delta\mu^{\xi})^3 dz = \frac{VC_0}{3\xi+1} d_0^3 \left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi} \left(\frac{L}{2}\right)^{3\xi}$$

$$F_{ФН}(\overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k) = S\int_0^{L} C_0 R_e^{-3}(\Delta\mu)dz = \frac{VC_0}{3\xi+1} d_0^3 \left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi} L^{*3\xi} \qquad (1)$$

Здесь S – площадь поперечного сечения системы. Перемешаем эти неоднородные системы. Тогда энергия флуктуаций таких однородных, но уже неравновесных систем при заполнениях: критическом ($\overline{\rho_1} = \rho_k$) и некритическом ($\overline{\rho_{2,3}} \neq \rho_k$) будут соответственно равны:

$$F_{ФО}(T_к, \overline{\rho_1} = \rho_k) = 0,$$

$$F_{ФО}(T_к, \overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k) = VC_0 d_0^3 \Delta\mu(\rho_2, \rho_3)^{3\xi} = \frac{VC_0}{(3\xi)^{3\xi/(3\xi-1)}} d_0^3 \left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi} L^{*3\xi} \qquad (2)$$

Через некоторое время эта однородная неравновесная система вновь перейдет в состояние равновесия, но станет уже пространственно неоднородной по высоте. При этом в системе произойдёт процесс переноса центра массы вещества в вертикальном направлении на расстояние ΔZ_0, при котором совершится работа $A_1 = VQ\Delta Z_0$. Здесь Q - сила сопротивления среды, которая действует на единицу объема вещества при переходе системы к состоянию равновесия.

В состоянии равновесия, вследствие высотного изменения удельной энергии флуктуаций $f=C_0R_0^{-3}$, произойдёт изменение и флуктуационной части химического потенциала $\Delta\mu_{Ф}(h) = \frac{df}{d\rho}$, а следовательно и величины внутреннего поля $\Delta U(h) = \Delta\mu(h)$. Работу образования этого неоднородного поля представим в виде [8]:

$$A_2 = S\varepsilon\int_L \frac{df}{dh}dz = S\varepsilon\int_L \frac{df}{d\rho}\frac{d\rho}{dh}dz = S\varepsilon\int_L \Delta\mu(h)\frac{d\rho}{dh}dz \qquad (3)$$

ε - постоянная величина.

При переходе системы к состоянию равновесия изменение флуктуационной части свободной энергии системы $\Delta F_Ф = F_{ФН} - F_{ФО}$

расходуется на работу A_1 по переносу центра массы вещества, а также на работу A_2 образования внутреннего неоднородного поля $\Delta U(h)$, то есть:

$$\Delta F_{\Phi} = F_{\Phi H} - F_{\Phi O} = A_1 + A_2 = VQ\Delta z_0 + S\varepsilon\int_L \Delta U(h)\frac{d\rho}{dh}dz \qquad (4)$$

Определим эту работу при различных плотностях заполнения системы: $\overline{\rho_1} = \rho_k, \overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k$. Ранее в роботах [7,8] для случая $\overline{\rho_1} = \rho_k$ были рассчитаны величины $\Delta F_{\Phi}, A_1, A_2, \Delta z_0$:

$$\Delta F_{\Phi}(\overline{\rho_1} = \rho_k) = \frac{Vk_2}{3\xi}\left(\frac{d\mu}{dh}\right)\left(\frac{L}{2}\right)^{3\xi},\ A_1 = VQ\Delta z_0^*,\ A_2 = \Delta F_{\Phi}\varepsilon(1+3\varepsilon)\left(\frac{L^*}{2}\right)^{-1},$$
$$\Delta z_0 = k\left(\frac{L^*}{2}\right)^{3\xi}, k = \frac{3\xi}{1+3\xi}C_0 d_0\left(\frac{d\mu}{dn}\right)^{3\xi-1} \qquad (5)$$

В иных случаях, когда $\overline{\rho_2} > \rho_k$ и $\overline{\rho_3} < \rho_r$ аналогично (5) [7,8] соответственно имеем:

$$\Delta F_{\Phi}(\overline{\rho_2} > \rho_k) = \Delta F_{\Phi}\left(\overline{\rho_3} < \rho_k\right) = VC_0 d_0^3\left(\frac{d\mu}{dh}L^*\right)^{3\xi}\left[\frac{1}{3\xi+1} - \frac{1}{3\xi^{3\xi/3\xi-1}}\right] = 0.118VC_0 d_0^3\left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi}L^{3\xi}$$

$$\Delta z_0\left(\overline{\rho_2} > \rho_k\right) = \Delta z_0\left(\overline{\rho_3} < \rho\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{3\xi-1}{3\xi+1}\right)C_0 d_0^3\left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi-1}L^{*3\xi} \qquad (6)$$

$$A_1\left(\overline{\rho_2} > \rho_k\right) = VQ(\rho_1 > \rho_k)\Delta z_0(\rho_1 > \rho_k) \qquad A_1\left(\overline{\rho_3} < \rho_k\right) = VQ\left(\overline{\rho_3} < \rho_k\right)\Delta z_0\left(\overline{\rho_3} < \rho_k\right)$$

$$A_2(\overline{\rho_2} > \rho_k) = A_2\left(\overline{\rho_3} < \rho_k\right) = V\varepsilon C_0 d_0^3\left(\frac{d\mu}{dh}\right)^{3\xi}L^{*3\xi-1}.$$

Тогда на основе соотношений (4)-(6) находим величину градиента внутреннего поля $\frac{dU}{dh} = \frac{d\mu}{dh}$ в неоднородных системах при трех различных плотностях её заполнения, а именно:

1) в случае $\overline{\rho_1} = \rho_k$

$$\frac{d\mu}{dh}\left(\overline{\rho_1} = \rho_k\right) = \frac{1.2Q}{1-4.4\varepsilon L^{*-1}} \qquad (7)$$

2) в случае $\overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k$

$$\frac{d\mu}{dh}\left(\overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k\right) = \frac{0.41Q}{1 - 8.4\varepsilon L^{*-1}} \qquad (8)$$

Полученные результаты (7),(8) свидетельствуют о том, что при критическом заполнении системы веществом $(\overline{\rho_1} = \rho_k)$ градиент внутреннего поля $\frac{d\mu}{dh}\left(\overline{\rho_1} = \rho_k\right)$ превышает градиент $\frac{d\mu}{dh}\left(\overline{\rho_2} > \rho_k, \overline{\rho_3} < \rho_k\right)$ ($|d\mu/dh|(\overline{\rho}_1=\rho_к) \approx 3\,|d\mu/dh|(\overline{\rho}_{2,3}\neq\rho_к)$).

Этот вывод подтверждается экспериментальными исследованиями высотного изменения интенсивности рассеянного света ($I(h)\sim\Delta\mu(h)^{(1-\delta)/\delta}$) при различных плотностях заполнения системы [11]

[1] И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм Курс термостатики, Т.2., Г.: ОНТИ, (1936).

[2] А.З. Голик, Ю.И. Шиманский и др. Исследование гравитационного эффекта вблизи критической точки индивидуальных веществ и растворов, В сб.: Уравнение состояния газов и жидкостей. К 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса, Наука, Москва, 189 (1975).

[3] А.Д.Алехин, УФЖ, 28(8), 1261 (1983).

[4] А.Д.Алехин, Известия вузов. Физика 7, 104 (1985).

[5] K. Traube Measurements of the variation of density with height in substance near the critical point (liquid-gas) by means of an optical method, VDI-Forschungsheft 487. Beilage zu "Forschung auf dem Gebiete des ingenieur wessens". Ausgabe B. Band. 1 (1961).

[6] А.Д.Алехин, УФЖ 30(1), 23 (1985).

[7] А.Д.Алехин, Известия вузов. Физика 4, 39 (1983).

[8] А.Д.Алехин, Критические явления жидкость-пар в гравитационном поле: Дис... д-ра физ.-мат.наук: 01.04.14. Киев, (1994).

[9] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).

[10] А.Д. Алехин, Н.П. Крупский, А.В. Чалый Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния, ЖЭТФ, 63, 4(10), 1417 (1972).

[11] A.D. Alekhin Gravitation field influence of internal field of liquid near the critical point, 3rd International Conference "Physics of liquid matter: Modern problems". Abstracts 106 (2005).

Термические и калорические характеристики вещества вблизи критической точки

А.Д.Алехин, Е.Г.Рудников
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua

Исходя из флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1,2], все свойства вещества в критическом состоянии определяются флуктуационной частью термодинамического потенциала

$$F_ф = Nk_Б T = C_0 R_c^{-3}, \qquad (1)$$

Здесь: $N \approx V/v_ф = V/(3/4\cdot\pi\ R_c^3)$ – число флуктуаций в системе; R_c – радиус корреляции, который может быть представлен в виде однородной функции температуры $t=(T-T_к)/T_к$ и химического потенциала $\Delta\mu=(\mu-\mu_к)/\mu_к$

$$R_c^{-1} = t^{\nu}\Phi_1\left(Z_1^*\right) = \Delta\mu^{\xi}\Phi_2\left(Z_2^*\right), \qquad (2)$$

где: $\Phi_1\left(Z_1^*\right)$ и $\Phi_2\left(Z_2^*\right)$ – масштабные функции переменных $Z_1^* = \Delta\mu t^{-\beta\delta} = \left(Z_2^*\right)^{-1/\beta\delta}$; μ_k $T_к$ – критические значения химического потенциала и температуры; ν, ξ, β, δ – критические показатели ФТФП. Для общего случая вид функций $\Phi_1\left(Z_1^*\right)$ и $\Phi_2\left(Z_2^*\right)$ не определен. Известны лишь асимптотические разложения этих функций вдоль различных предельных направлений: критической изохоры ($Z_1^* << 1,\ t > 0$); критической изотермы ($Z_2^* << 1,\ t \Rightarrow 0$); границы раздела фаз ($Z_1^* << 1,\ t < 0$), которые имеют соответственно вид

$$\Phi_1\left(Z_1^*\right) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n}\left(Z_1^*\right)^{2n}\ ;\ \Phi_2 Z_2^* = \sum_{n=0}^{\infty} d_n\left(Z_2^*\right)^n\ ;\ \Phi_1 Z_1^* = \sum_{n=0}^{\infty} b_n\left(Z_1^*\right)^n \qquad (3)$$

На основе (1)-(3) могут быть найдены термические и калорические уравнения состояния вещества. Так, в соответствии с (1)-(3), параметр порядка $\varphi = \left(\frac{\partial F}{\partial\mu}\right)_t$; сжимаемость $\beta_T = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu}\right)_t = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial\mu^2}\right)_t$; удельная энтропия

$s = (\frac{\partial F}{\partial t})_\mu)$ и сингулярная часть теплоемкости $C_v = (\frac{\partial^2 F}{\partial t^2})_\mu)$ и коэффициента объемного расширения $\alpha_v = (\frac{\partial \varphi}{\partial t}) = (\frac{\partial^2 F}{\partial \mu \partial t})$ в указанных выше предельных случаях имеют вид.

1. Вдоль направления критической изохоры ($Z_1^* << 1$, $\Delta\mu=0$, $t > 0$):

$$\varphi=0;\ \beta_T = 6C_0 a_0^2 a_2 t^{3\nu-2\beta\delta} = \Gamma^+ t^{-\gamma};\ s = 3C_0 t^{3\nu-1} a_0^3 \nu = S_0^+ t^{1-\alpha};$$
$$C_v = 3C_0 a_0^3 \nu t^{3\nu-2}(3\nu-1) = A^+ t^{-\alpha}. \qquad (4)$$

2. Вдоль направления критической изотермы ($t=0$):

$$\varphi = 3C_0 d_0^3 \Delta\mu^{3\xi-1}\xi = D\Delta\mu^{\frac{1}{\delta}};\ \beta_T = 3C_0 \Delta\mu^{3\xi-2} d_0^3 \xi(3\xi-1) = \frac{D}{\delta}\Delta\mu^{\frac{1}{\delta}-1};$$
$$s = 3C_0 d_0^2 d_1 \Delta\mu^{3\xi-\frac{1}{\beta\delta}} = \tilde{S}\Delta\mu^{3\xi-\frac{1}{\beta\delta}};\ C_v = 6C_0\Delta\mu^{3\xi-\frac{2}{\beta\delta}}(d_2 d_0 + d_1^2)d_0 = \tilde{A}\Delta\mu^{3\xi-\frac{2}{\beta\delta}}; \qquad (5)$$
$$\alpha_v = C_0\Delta\mu^{3\xi-\frac{1}{\beta\delta}} d_0^2 d_1 (3\xi - \frac{1}{\beta\delta}) = \tilde{G}\Delta\mu^{3\xi-\frac{1}{\beta\delta}}.$$

3. Вдоль направления границы раздела фаз ($Z_1^* << 1$, $\Delta\mu=0$, $t < 0$):

$$\varphi = 3C_0 |t|^{3\nu-\beta\delta} b_0^2 b_1 = B|t|^\beta;$$
$$\beta_T = 6C_0 |t|^{3\nu-2\beta\delta} b_0 (b_1^2 + b_2 b_0) = \Gamma^- |t|^{-\gamma};$$
$$s = 3C_0 |t|^{3\nu-1} b_0^3 \nu = S^- |t|^{1-\alpha};\ C_v = 3C_0 b_0^3 |t|^{3\nu-2}(3\nu-1)\nu = A^- |t|^{-\alpha}; \qquad (6)$$
$$\alpha_v = C_0 |t|^{3\nu-\beta\delta-1} b_0^2 b_1 (3\nu-\beta\delta) = G^- |t|^{3\nu-\beta\delta-1}.$$

Как видно из (4)-(6), на основе корреляционных характеристик системы (1)-(3) можно найти взаимосвязь между термическими и калорическими уравнениями состояния вещества. Так например, отношение амплитуд: параметра порядка; энтропии; сжимаемости; теплоемкости; коэффициента объемного расширения вещества вдоль предельных критических направлений – критической изохоры; критической изотермы; границы раздела фаз соответственно имеют вид.

1) Отношение амплитуд теплоемкости и сжимаемости

$$\frac{A^+}{\Gamma^+} = \frac{\nu(3\nu-1)a_0}{2a_2};\ \frac{\tilde{A}\delta}{D} = \frac{2(d_2 d_0 + d_1^2)}{d_0^2\xi(3\xi-1)};\ \frac{A^-}{\Gamma^-} = \frac{\nu b_0^2(3\nu-1)}{2(b_1^2 + b_2 b_0)}. \qquad (7)$$

2).Отношение амплитуд объемного расширения и сжимаемости

$$\frac{G^+}{\Gamma^+} = 3\nu - 2\beta\delta = -\gamma\,; \quad \frac{\widetilde{G}\delta}{D} = \frac{d_1(3\xi - \frac{1}{\beta\delta})}{d_0\xi(3\xi - 1)}\,; \quad \frac{G^-}{\Gamma^-} = \frac{b_0 b_1(3\nu - \beta\delta)}{2(b_1^2 + b_2 b_0)}. \tag{8}$$

3). Отношение амплитуд энтропии и параметра порядка

$$\frac{S^+}{\Gamma^+} = \frac{\nu a_a}{2a_2}\,; \quad \frac{\widetilde{S}}{D} = \frac{d_1}{d_0\xi}\,; \quad \frac{S^-}{B} = \frac{\nu b_0}{b}\,. \tag{9}$$

Полученные результаты (7)-(9) дают возможность определять калорические свойства веществ по экспериментальным данным их термических характеристик и наоборот, если известны соотношения между коэффициентами разложений радиуса корреляции (3) и величины критических показателей ν, ξ. Величины этих коэффициентов разложений R_c (3) были рассчитаны в роботах [3,4] по данным высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света в неоднородных системах в гравитационном поле вблизи критической точки. Величины критических показателей могут быть рассчитаны с помощью введения малых параметров [5] в соотношения между критическими показателями [1]. Численные значения критических показателей, полученные этим методом с ошибкой не более 1% близки к расчётам трёхмерной модели Изинга и метода ε-разложений [1,2]

[1] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва, 2-е изд., перераб. (1982).
[2] М.А. Анисимов Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Наука, Москва (1987).
[3] А.Д. Алехин, Ю.И. Шиманский, Влияние гравитационного поля на корреляционные свойства вещества вблизи границы раздела фаз, Изв. Вузов. Физика, **II,** 82 (1976).
[4] А.Д. Алехин, А.В. Цебенко, Ю.И. Шиманский, О корреляционных свойствах вещества в гравитационном поле вблизи критической точки, Сб. Физика жидкого состояния. Киев, **7**, 97 (1979).
[5] A.D. Alekhin Critical indexes for systems of different space dimensionality, Journal of Molecular Liquids, **120**, 43 (2005).

О возможной модели образования азеотропных смесей при наличии водородных связей

Р.А.Меджидов
*Институт физики ДагНЦ РАН, г. Махачкал*а

Жидкие смеси называются азеотропными если при их кипении образуется пар не разделяющийся на компоненты путем перегонки. Такие смеси выкипают при постоянной температуре без изменения состава. Азеотропные смеси однородные в жидкой фазе, называют гомогенными или просто азеотропами. Азеотропные смеси, неоднородные в жидкой фазе, называются гетероазеотропами.

Данная работа посвящена рассмотрению гомогенных бинарных азеотропных смесей, состоящих из водородосодержащих компонентов.

Ежегодно публикуются сотни работ, содержащих сведения о различных свойствах азеотропных смесей. Теоретического объяснения явления образования азеотропных смесей в литературе до настоящего времени не существует. Имеется, однако, ряд эмпирических обобщений, полезных для решения обсуждаемого вопроса.

В данной работе азеотропная смесь рассматривается как жидкость, являющаяся результатом образования молекулярных комплексов из молекул водородосодержащих компонентов в определенном соотношениии под воздействием водородных связей. Связь между молекулами компонентов в азеотропной смеси значительно крепче ван-дер-Ваальсовых сил, действующих в основном между атомами и молекулами в обычных жидкостях. Благодаря им азеотропная смесь ведет себя как чистое вещество, не разлагается на отдельные компоненты при нагревании и в паровой фазе, которая конденсируется в однородную гомогенную жидкость. Этим и объясняется тот факт, что для ректификации азеотропных смесей обычные методы не годятся. Для разделения смеси на компоненты необходимо в нее добавить такое вещество, которое вступит в межмолекулярное взаимодействие и сыграет роль разделяющего агента.

Под воздействием водородных связей, возникающих между атомом молекулы A одного компонента и атомом молекулы B другого, образуется комплекс, который можно назвать укрупненной азеотропной молекулой:

$$A_mB_n, \qquad (1)$$

где A и B – химические формулы первого и второго компонентов соответственно, m и n целые числа, указывающие количество молекул первого и второго компонентов в общей формуле азеотропной молекулы.

Концентрация первого компонента в азеотропной смеси определяется по формуле:

$$c = \frac{M_{Am}}{M_{Am} + M_{An}} * 100\ \%, \qquad (2)$$

где M_{Am} и M_{An} - молекулярные массы первого и второго компонентов соответственно.

Подобно тому, как губка вбирает в себя столько воды, сколько нужно для её насыщения, так и один из компонентов смеси вбирает в себя другой, сколько нужно, т.е. происходит насыщение межмолекулярных связей между компонентами.

Определение процентного содержания компонентов в азеотропе является сложной и трудоемкой задачей. Разброс экспериментальных данных различных авторов по концентрациям компонентов в азеотропной смеси доходит порой до 30%

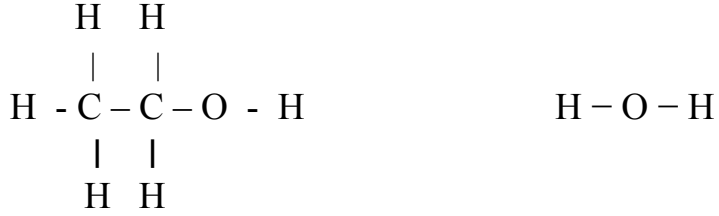
(например, концентрация первого компонента в азеотропной смеси 1-бутанола $C_4H_{10}O$ и бутилацетата $C_6H_{12}O_2$, определенная различными авторами [1] составляет: 70,6; 63,3; 47,0; 67,2%.

Задача эта с высокой точностью разрешается, если найти значения чисел m и n в уравнении (1). Проблему эту можно решить либо составив правильную формулу азеотропной смеси эмпирически, либо по экспериментальным значениям кривых зависимости давления паров P(x,y) или температуры закипания смеси T(x,y), где x и y – компоненты смеси.

Поясним сказанное на примерах.

Пример 1. Рассмотрим смесь этилового спирта (C_2H_5OH) и воды (H_2O). Этиловый спирт смешивается с водой в любых соотношениях. Если воды в смеси будет предостаточно, то смесь будет состоять из двух частей: азеотропная смесь, определяемая формулой : $(C_2H_5OH)_6H_2O$ и воды (H_2O).

Разберем формулу азеотропной смеси этилового спирта с водой: $(C_2H_5OH)_6H_2O$. Следует отметить, что в структурных формулах нами химическая связь изображена черточками, а водородная связь, как общепринято, – жирными тремя точками. Структурные формулы этилового спирта (этанола) и воды имеют вид:



Вид структурной формулы азеотропной смеси этилового спирта с водой представляет собой более сложную форму. В азеотропной смеси этанол-вода одна молекула (молекулярный комплекс) азеотропы состоит из шести молекул этанола и одной молекулы воды, связанных между собой шестью водородными связями, образованными между атомом кислорода в молекуле воды и атомом водорода в шести молекулах этанола.

Плотность вероятности электронного облака в пространстве вокруг атома кислорода распределена неравномерно. Наибольшая плотность приходится на участки, связанные с атомами водорода, где образуется крепкая химическая связь (~10^2 кДж/моль)[7]. Плотность вероятности электронного облака в остальных пространственных направлениях вокруг атома кислорода такова, что она достаточна для притягивания к себе атома водорода в молекуле этанола и образования с ним крепкой водородной связи. Энергия водородной связи составляет ~10-50 кДж/моль, энергия ван-дер-Ваальсова взаимодействия ~ 0,1-1 кДж/моль[7]. Азеотропными могут быть только такие смеси, компоненты которых между собой образуют комплексы типа (1) наподобие химических соединений.

Формула азеотропной смеси этанола с водой согласно (1) имеет вид:
$(C_2H_5OH)_6H_2O$.

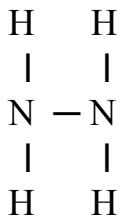
Концентрация этанола в смеси определяется по формуле (2).

Пример 2

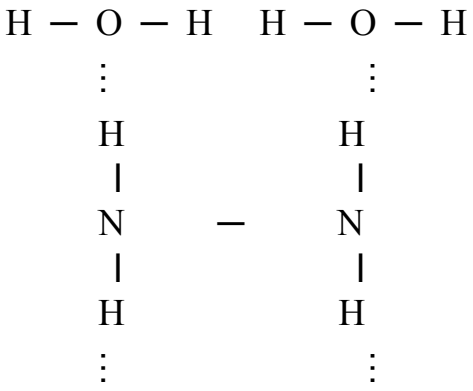
Рассмотрим смесь гидразина (N_2H_4) и воды (H_2O).

Азеотропная смесь определяется формулой $N_2H_4(H_2O)_4$.

Структурная формула гидразина:



Структурная формула азеотропной смеси гидразина с водой:



H — O —H H —O —H

Концентрация гидразина в азеотропной смеси, определенная по формуле (2) составляет 30,78%.

Нами рассмотрены бинарные азеотропные системы. В многокомпонентных системах (три и более компонент) если первый компонент образует азеотропу со вторым, третьим и т.д. компонентами, то смесь состоит из множества бинарных азеотропов, смешанных друг с другом как не образующих между собой комплексы, так и взаимодействующих между собой образуя сложные системы.

Выводы. Из анализа структурных формул компонентов бинарной смеси или существующего экспериментального материала по азеотропным смесям показано, что:

1. В результате взаимодействия молекул посредством сильных водородных связей образуются связанные молекулярные комплексы типа A_mB_n, где A и B – компоненты раствора, m и n - целые числа, указывающие на количество первого и второго компонентов в комплексном образовании азеотропной смеси.

2. Концентрация первого компонента в смеси определяется по формуле:

$$c = \frac{M_{Am}}{M_{Am}+M_{An}} * 100\ \%.$$

3. Каждой азеотропной смеси соответствуют свои конкретные числа m и n.

4. В многокомпонентных системах (три и более компонент) если первый компонент образует азеотропу со вторым, третьим и т.д. компонентами, то смесь состоит из множества бинарных азеотропов, смешанных друг с другом как не образующих между собой более сложные комплексы, так и взаимосвязанные между собой.

Сделанные выводы подтверждаются анализами существующих экспериментальных данных, полученных при давлении P=760 мм рт.ст

[1] Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган И.Б. // Азеотропные смеси. Справочник. Л. Изд-во «Химия», 1971.1406 с.

Некоторые соотношения между критическими показателями однокомпонентных систем

Е.Д.Солдатова [1], Т.Е.Галаченко [2]
Днепропетровский национальный университет, Днепропетровск, Украина
[1]*e-mail: soldat@ff.dsu.dp.ua,*
[2]*e-mail: _tanya@inbox.ru*

Одной из задач современной феноменологической теории критического состояния есть установление универсальных соотношений между критическими показателями в окрестности критических точек. Эти соотношения получаются различными методами, часто при использовании различных гипотез. Естественно возникает вопрос о получении их на основе единого термодинамического метода. В [1] было показано, что основные соотношения между критическими показателями (например, соотношения Рашбрука, Гриффитса, Куперсмита и др.) следуют из первых принципов - общих положений теории термодинамической устойчивости - без привлечения каких-либо гипотез.

В предлагаемом рассмотрении, следуя термодинамическому методу устойчивости [1] будут получены новые результаты. Поэтому остановимся на некоторых общих положениях теории термодинамической устойчивости [2,3], которые будут использоваться далее, и проделаем ряд математических преобразований.

Рассмотрим обобщенную однокомпонентную однородную систему, состояние которой определяется внутренней энергией $U = U(S,x)$, где S – энтропия, x - обобщенная термодинамическая координата, T и X – соответствующие термодинамические силы.

Устойчивость такой системы определяется известными требованиями [3]:

$$D = \frac{\partial(T,X)}{\partial(S,x)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2 \geq 0,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \geq 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \geq 0. \qquad (1)$$

Величину D, следуя В.К. Семенченко [3], будем называть детерминантом устойчивости, а производные, входящие в него – адиабатическими величинами (АВ). В термодинамических

преобразованиях необходимо переходить от величин, измеренных при постоянных термодинамических координатах, к величинам, измеренным при постоянных термодинамических силах (ИВ). Для этих целей введем обратную матрицу и ее детерминант, обратный D

$$D^{-1}=\frac{\partial(S,x)}{\partial(T,X)}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T-\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X^2\geq 0.$$

АВ и ИВ не будут связаны между собой как элементы прямой и обратной матрицы, если D будет принимать значения 0 или ∞. Эти состояния будем называть предельными. Проводимые ниже преобразования будем осуществлять для обычных систем: $0<D<+\infty$. Очевидно, что условиям устойчивости (1) будут удовлетворять и предельные, и обычные состояния. Существует следующая связь между АВ, ИВ и D, вытекающая из свойств якобианов:

$$D=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S. \qquad (2)$$

Используя (1), получим также следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X+\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=1$$
$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T+\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=1$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X+\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=0$$
$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X+\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=0$$

Перепишем эти выражения, используя (2):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T=1+\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=1+\frac{\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2}{D}$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T \qquad (3)$$
$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X=\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$$

Рассмотрим асимптотическое поведение термодинамических величин при переходе в предельное критическое состояние. Введем критические показатели термодинамических величин, определяющие устойчивость системы, считая особенности АВ и ИВ различными.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X \sim \tau^{\alpha}, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T \sim \tau^{\gamma}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X \sim \tau^{\mu}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \sim \tau^{\alpha_1}, \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S \sim \tau^{\gamma_1}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S \sim \tau^{\mu_1} \qquad \tau = \left|\frac{T - T_c}{T_c}\right| \tag{4}$$

Заметим, что мы вводим показатели μ и μ_1, которые при рассмотрении термодинамической устойчивости более естественны, чем показатель параметра порядка β. Они позволяют рассмотреть асимптотическое поведение в докритической и закритической областях. Из условия устойчивости (1), используя (2) и асимптотики (4) получаем соотношения между критическими показателями АВ и ИВ:

$$\alpha_1 + \gamma_1 \le 2\mu_1, \qquad \alpha + \gamma \ge 2\mu. \tag{5}$$

Соотношения (5) являются соотношениями наиболее общего вида, устанавливающими связь между критическими показателями АВ и ИВ докритической (со штрихами) и закритической окрестностями критической точки.

Выясним, при каких условиях соотношения (5) выполняются как равенства.

Будем приближаться к критической точке, используя асимптотики (4). Тогда из соотношений (3) получаем

$$\alpha - \alpha_1 = \gamma - \gamma_1 \ge 0, \quad \alpha_1 + \gamma = \mu + \mu_1, \quad \alpha + \gamma_1 = \mu + \mu_1$$

Эти соотношения связывают показатели АВ и ИВ и выполняются независимо от произведения $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^{-1}$. Однако его значение существенно при получении последующих результатов. Запишем предельное значение этого произведения

$$C \equiv \lim_{D\to 0} \frac{\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)} = \lim_{D\to 0} \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S^2}{D} \ge 0$$

Для C имеем две возможности:

1. Если $C \neq \infty$, то $\mu \leq \mu_1$, то согласно (3), (4) получаем

$$\alpha = \alpha_1, \quad \gamma = \gamma_1, \quad \alpha + \gamma = \mu + \mu_1 \geq 2\mu \tag{6}$$

2. Если $C = \infty$, то $\mu \geq \mu_1$ и согласно (3), (4) получаем

$$\frac{1}{2}(\gamma - \alpha) = \frac{1}{2}(\gamma_1 - \alpha_1) = \gamma - \mu = \gamma_1 - \mu_1 = \mu - \alpha = \mu_1 - \alpha_1$$
$$\alpha - \alpha_1 = \gamma - \gamma_1 = \mu - \mu_1 \geq 0, \tag{7}$$
$$\alpha + \gamma = 2\mu, \quad \alpha_1 + \gamma_1 = 2\mu_1$$

Конкретизация выполнимости этих случаев определяется типом критического поведения термодинамических систем [4].

Применим полученные результаты для окрестности критической точки изоморфного γ↔α перехода в металлическом церии. Критическая точка металлического церия термодинамически тождественна критической точке системы жидкость-пар. Для церия под давлением в качестве обобщенной термодинамической силы X следует рассматривать P, а в качестве обобщенной координаты x – V. Церий представляет с термодинамической точки зрения однородную однокомпонентную P-V-T систему.

Критические свойства церия были подробно рассмотрены в работе [5]. Показано, что критические свойства в церии описываются первым типом критического поведения согласно термодинамической классификации [4]. В этом случае все АВ конечны и отличны от нуля, а все ИВ стремятся к нулю по одному закону. Согласно обозначениям (3) это означает: $\alpha_1 = \gamma_1 = \mu_1$; $\alpha = \gamma = \mu$. В [5] показано, что для церия $\alpha_1 = \gamma_1 = \mu_1 = 0$, $\alpha = \gamma = \mu = 1$. Следовательно, выполняется условие $\mu > \mu_1$ и мы имеем случай, когда соотношения (5) выполняются как равенства и выполняются соотношения (7).

Отметим, что данные результаты мы получили только из требований термодинамической устойчивости, не привлекая какие-либо гипотезы.

[1] Солдатова Е.Д Журнал физической химии.-1984.-т.58,№ 12,с.2913-2917
[2] Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. -М.; Л.: Гостехиздат, 1950.-492с.
[3] Семенченко В.К. Кристаллография . 1964, т 9, №5, с.611-621
[4] Soldatova E.D. Cond. Matter Physics, vol.2, №4(20), p.603-616.(1999)
[5] Солдатова Е.Д., Снегирев М.Г. УФЖ, 2001. т.46, №10. С.1111-1115

PVT – свойства и фазовые равновесия в тройной системе 0.7169 H_2O + 0.1063 *н*-C_6H_{14} + 0.1768 *н*-C_3H_7OH

С.М.Расулов , А.Р.Расулов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: stepanov@iwt.ru

Исследование теплофизических свойств тройных систем вода – углеводород – алифатический спирт представляет значительный теоретический и практический интерес в связи с широким их использованием в нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетике, химических технологиях, топливной промышленности и т.д. Фазовые диаграммы таких смесей имеют крайне сложный характер и знание фазовых равновесий жидкость - жидкость и жидкость - пар многокомпонентных систем имеет большую научную значимость при проектировании сепарационных и экстракционных процессов.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования *PVT* - свойств и фазовых равновесий жидкость-жидкость и жидкость-пар трехкомпонентной системы 0.7169(мол. д.) H_2O + 0.1063 *н*-C_6H_{14} + 0.1768 *н*-C_3H_7OH. Измерения термических свойств проведены методом пьезометра постоянного в интервале температур 317.51 – 679.23 К, плотностей 81.7 – 653.5 кг/м^3 и давлений до 60 МПа вдоль 9 изохор. Интервалы параметров исследований охватывают области трехфазного, двухфазного и гомогенного состояний, включая области фазовых переходов и сверхкритического состояния.

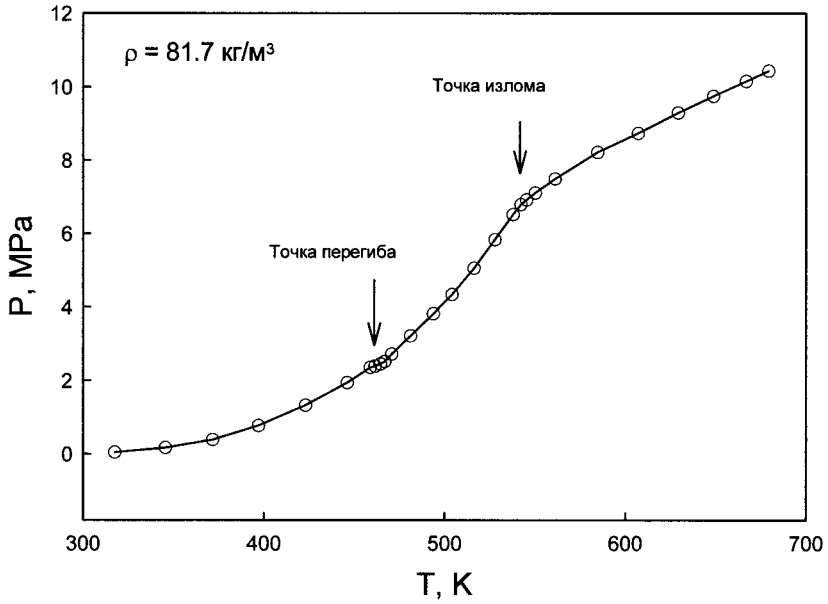
Имеющиеся в литературе данные по фазовому равновесию в системе вода + *н*-гексан + 1-пропанол относятся, в основном, к температурам, близких к комнатным. В наиболее широкой области параметров состояния исследованы C_v-*P*-*V*-*T* - свойства смеси 0.7168 (м.д.) H_2O + 0.1058 *н*-C_6H_{14} + 0.1774 *н*-C_3H_7OH в работе [1] и *P*-*V*-*T* - свойства смеси 0.3265 H_2O + 0.4778 *н*-C_6H_{14} + 0.1957 *н*-C_3H_7OH в [2].

Из бинарных систем, составляющих тройную смесь вода + *н*-гексан + 1-пропанол, наиболее полно исследована двойная расслаивающаяся смесь *н*-гексан + вода. Для двойных смесей 1-пропанол + вода и 1-пропанол + *н*-гексан известно, что их компоненты достаточно хорошо растворимы друг в друге в широкой области параметров состояния. Это позволяет считать тройную смесь вода + *н*-гексан + 1-пропанол квазибинарной системой.

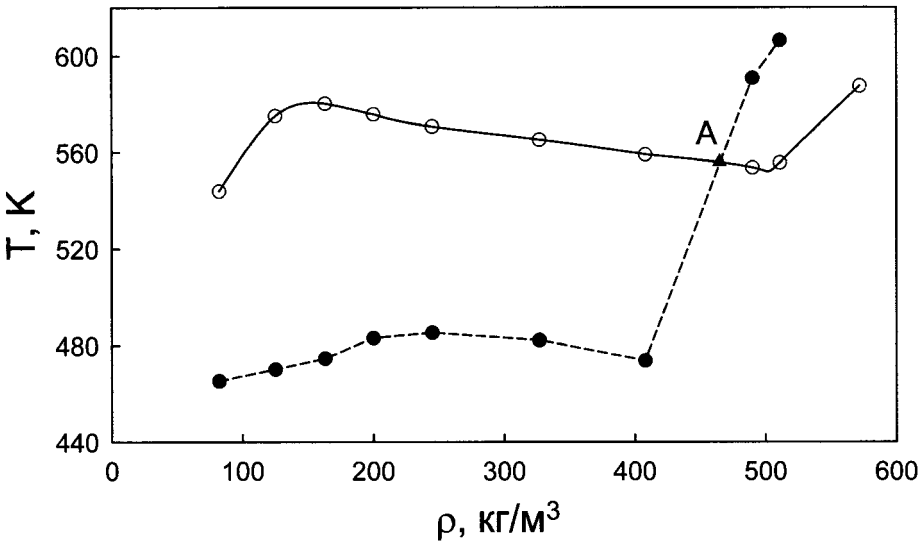
Подробное описание пьезометра приведено в [3]. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде и равен 21.160 ± 0.025 см^3. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Погрешность измерения плотности составила 0.12 – 0.15 %. Для подготовки смесей были использованы деаэрированная вода

двойной дистилляции, н-гексан чистотой 99.94 % и пропиловый спирт марки «хч».

Типичная кривая зависимости давления P от температуры T вдоль изохоры с плотностью $\rho = 81.7$ кг/м^3 приведена на рисунке.



На зависимостях давления $P(T)$ вдоль изохор наблюдаются точки перегиба и излома, соответствующие фазовым переходам жидкость-жидкость и жидкость-пар. Изохора без перегиба и излома проходит через точку максимума температуры – криконденterму линии фазового равновесия, которая не всегда соответствует критической температуре. Соединение точек перегиба и излома дает линии фазового равновесия жидкость–жидкость (пунктирная линия) и жидкость–пар (сплошная линия).



Координаты точек перегиба и излома определялась графическим методом с точностью ±0.05 K (по температуре) и ±0.005 МПа (по давлению). Кривые фазового равновесия жидкость–жидкость и жидкость–

пар имеют сложный вид и несколько похожи на кубические параболы. В точке *A* происходит пересечение кривых и линия жидкость–жидкость проходит выше линии жидкость–пар. Это означает, что за точкой *A* сначала происходит фазовый переход жидкость–пар, а потом жидкость–жидкость. Такой же ход кривых фазового равновесия наблюдался и в [1].

Описание *PVT* – свойств осуществлялось с помощью уравнения Соаве-Редлиха-Квонга [4]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad ,$$

где v – молярный объем; R = 8.31451 Дж/(моль·К) – молярная газовая постоянная. Коэффициенты a и b связаны с критическими параметрами, кроме того, a является функцией температуры и связан с ацентрическим фактором ω [4].

Необходимые для расчетов значения критических параметров и ацентрического фактора ω для компонентов системы вода + *н*-гексан + 1-пропанол взяты из литературных источников. Для a_c и b получены значения: a_c = 1654.03 Па(м^3/ кг)^2 (вода); 323.89 (н-гексан); 436.52 (1-пропанол), b = 0.00115 м^3/ кг (вода); 0.00137 (н-гексан); 0.00121 (1-пропанол).

Для тройной системы коэффициенты a и b определяются на основе комбинационных правил смешения [4]

$$a = \sum\sum x_i x_j a_{ij} \ , \quad a_{ij} = \left(1-k_{ij}\right)\sqrt{a_i a_j} \ , \ b = \sum x_i b_i \ , \quad i,j = 1,2,3 \ .$$

где x_i – молярная доля i-го компонента в смеси (i = 1 соответствует воде, i = 2 – *н*-гексану и i = 3 – 1-пропанолу); a_i , b_i – коэффициенты чистого i-го компонента. Коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} определяются методом наименьших квадратов из условия наилучшего описания термических свойств смеси уравнением состояния. Для исследуемых систем наилучшее соответствие получается при k_{12} = 0.087, k_{13} = 0.125 и k_{23} = 0.139. Средняя погрешность описания давления P при этом составляет 6%, максимальная – 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ–2253.2003.2

[1] G.V.Stepanov, A.R.Rasulov, L.V.Malysheva, K.A.Shakhbanov, Fluid Phase Equilibria **157**, 309(1999).
[2] С.М.Расулов, А.Р. Расулов, ЖФХ **73**, 1153 (1999).
[3] С.М.Расулов, М.М. Хамидов, ПТЭ №1, 148 (1999).
[4] О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю.Захаров, Фазовые равновесия в системах природных углеводородов, Недра, Москва (1992).

Энергия связи молекул водяного пара

Р.А.Меджидов
Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала

Температурная зависимость изохорной теплоемкости водяного пара экспериментально исследована в работе [1]. В работе [2] приводится уравнение, описывающее температурную зависимость изохорной теплоемкости водяного пара выше критической температуры вида:

$$C_v = a + b\,(T - T_{кр}) + \exp\,[c + d\,(T - T_{кр})]\,, \qquad (1)$$

где a,b,c и d - коэффициенты, T – абсолютная температура, $T_{кр}$ – критическая температура.

Для изохоры v = 21,94 см^3/г в уравнении (1) коэффициенты a =1,6174, $b = 4{,}94 \cdot 10^{-4}$, c = 0,27193 и $d = -12{,}85 \cdot 10^{-3}$, $T_{кр}$= 300 К, а для изохоры v =10,78 см^3/г a = 1,7622, $b = 4{,}09 \cdot 10^{-4}$, c = 0,547, и $d = -8{,}116 \cdot 10^{-3}$.

После введения численных значений коэффициентов и критической температуры в уравнение (1) для v = 21,94 см^3/г оно примет вид:

$$C_v = 1{,}4692 + 4{,}94\cdot 10^{-4}T + \exp(4{,}12693 - 12{,}85\cdot 10^{-3}T) \qquad (2)$$

Экспоненциальный член в уравнениях (1) и (2) обусловлен распадом ассоциаций молекул водяного пара в послекритической области. Приращение внутренней энергии Δu водяного пара, требуемое на этот распад, определяется по формуле:

$$\Delta u = \int_{T_{кр}}^{T} \exp.\ [c + d\,(T - T_{кр})]dT \qquad (3)$$

Если через n обозначить концентрацию неразрушенных связей, а через E – энергию, потребную на разрыв одной связи, то n =Δu/E.

Температурная зависимость приращения внутренней энергии описывается выражением: Δu =A exp (E/kT), где E – энергия разрыва межмолекулярной связи в водяном паре, k- постоянная Больцмана, A- постоянная величина, T – абсолютная температура.

Ln |ΔU | является линейной функцией от обратной температуры. В таблице 1 приводятся значения ΔU, ln |ΔU| и n, вычисленные по экспериментальным данным теплоемкости C_v водяного пара [1], описываемых уравнением (1). Энергия E находится по тангенсу угла наклона прямой линии, служащей графиком ln | ΔU | ~ f (1/T) к оси обратной температуры.

$E/k = \mathrm{tg}\,\alpha = (\ln|\Delta U_1| - \ln|\Delta U_2|)/(1/T_1 - 1/T_2) = (4{,}441\text{-}0{,}771)/(17{,}02\cdot 10^{-4} - 11{,}45\cdot 10^{-4}) = 3{,}67/5{,}5\cdot 10^{-4} \approx 6672$: $E = 6672\cdot 8{,}6167\cdot 10^{-5} \approx 0{,}57$ эВ

Для изохоры v = 10,78 см^3/г рассчитано E ≈ 0,38 эВ.

Таблица 1

К расчету энергии связи между молекулами водяного пара для изохоры v=21,94 $см^3/г$.

T,K	$10^4/T$	$T-T_{кр}$	C_v, кДж/кг·К	C_v, Дж/моль·К	ΔU, кДж/кг	Ln |ΔU|	$n,10^{19}$ $моль^{-1}$
573,15	17,447	0	2,929	52,722	-102,137	4,626	2012,6
587,55	17,02	14,4	2,715	48,870	-84,885	4,441	1679,0
673,15	14,855	100	2,076	37,368	-28,260	3,341	559,0
717,55	13,936	144,4	1,960	35,280	-15,974	2,771	316,0
773,15	12,934	200	1,906	34,308	-7,819	2,056	154,7
823,15	12,148	250	1,794	32,292	-4,113	1,414	81,4
873,15	11,528	300	1,793	32,281	-2,163	0,771	42,8

Таблица 2

К расчету энергии связи между молекулами водяного пара для изохоры v=10,78$см^3/г$.

t^o,C	T,K	$10^4/T$	$T-T_{кр}$	C_v, кДж/кг·К	ΔU кДж/кг	Ln |ΔU|	$n,10^{19}$ $моль^{-1}$
322,7	595,85	16,782	0	3,490	-212,905	5,361	6216,4
356,82	629,97	15,874	34,12	3,086	-161,400	5,084	4712,5
400	673,15	14,855	77,3	2,716	-113,741	4,734	3321,0
500	773,15	12,934	177,3	2,244	-55,812	4,022	1629,6
550	823,15	12,148	227,3	2,128	-33,659	3,516	982,8
600	873,15	11,452	277,3	2,057	-22,433	3,110	655,0
650	923,15	10,832	327,3	2,017	-14,951	2,705	436,5
700	973,15	10,276	377,3	1,997	-9,964	2,299	290,9

[1] Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара // Даг филиал АН СССР. Махачкала: Изд-во АН СССР, 1969.

[2] Меджидов Р.А. Температурная зависимость изохорной теплоемкости водяного пара // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Сб. трудов международной конференции 21-25 сентября 2004 г. Махачкала, С.296.

Isochoric heat capacity measurements for a (0.7367 mole fraction) CO_2 + (0.2633 mole fraction) *n*-decane mixture in the near-critical and supercritical regions

N.G. Polikhronidi [1], R.G. Batyrova [1], I.M. Abdulagatov [2], J.W. Magee [2], G.V. Stepanov

[1] *Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*
e-mail: stepanov@iwt.ru
[2] *Physical and Chemical Properties Division, NIST, Boulder, USA*

The thermodynamic properties of CO_2 + n-decane mixtures are of interest to the petroleum and natural gas industry, primarily because of the growing interest in the extraction of viscous, low volatility compounds with supercritical CO_2 in tertiary oil recovery and new separation techniques. The critical region behavior of CO_2 + n-decane mixtures is also of theoretical interest, for example, to determine how n-decane molecules affect the critical region behavior of carbon dioxide or to examine consequences of the isomorphism principle on the critical region behavior of CO_2 + n-decane mixtures. Binary mixtures of CO_2 with n-alkanes belong to three different types in the well known classification by van Konynenburg and Scott [1]. In this scheme, the systems CO_2+(C_2 to C_4) are type I, CO_2+n-C_8 and CO_2+n-C_{10} is type II, and CO_2+n-C_{16} is type III. This illustrates the possible complexity that can be observed experimentally for binary mixtures of this class.

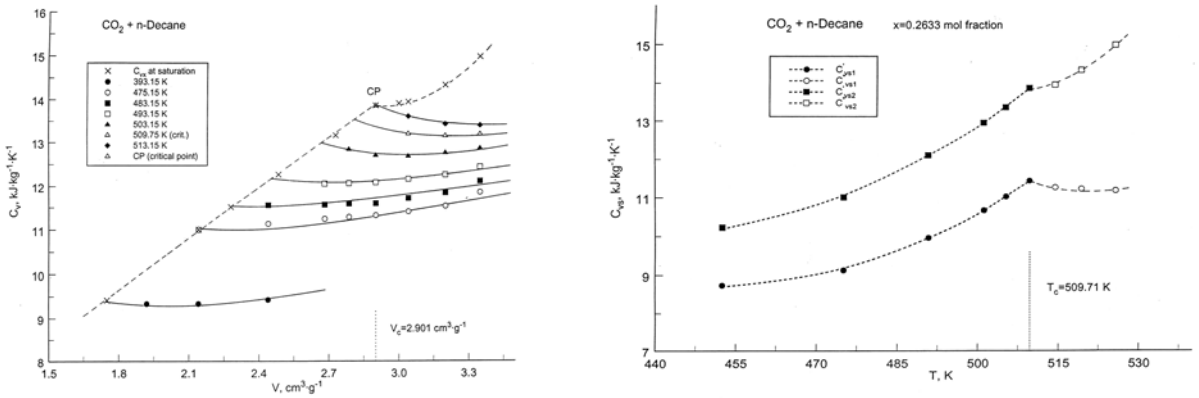
The measurements of the thermodynamic properties of CO_2+hydrocarbons have so far been limited. Reamer and Sage [2] measured the volumetric and phase behavior of this binary mixture at pressures up to 19 MPa and at temperatures from 278 to 510 K over the entire range of compositions. Nagarajan and Robinson [3] reported experimental vapor-liquid equilibrium phase compositions and phase densities for the CO_2+n-decane mixtures at two temperatures of 344.3 and 377.6 K and at pressures to the critical point. Gulari et al. [4] reported the critical line data *Tc-x, Pc-x,* and p_C *-x* for CO_2+n-decane mixtures on the basis of measurements of the rate of density fluctuations in dilute supercritical solutions of n-decane in CO_2. Polikhronidi et al. [5] reported *PVTx* data for this system in the temperature range from 290 to 570 K and at pressures up to 25 MPa. Recently Shaver et al. [6] reported liquid and vapor equilibrium phase compositions, phase densities, and interface tensions for the CO_2+n-decane mixtures at 344.3 K.

In this work we report C_VVTx properties of a mixture of (0.7367 mole fraction) CO2+(0.2633 mole fraction) n-decane measured using, a high-temperature, high-pressure, nearly constant volume adiabatic calorimeter. Details of the apparatus, procedures and uncertainties of the measured quantities have been provided in previous publications [7]. Heat capacities at constant volume are ob-

tained by measuring the heat (ΔQ) input necessary to raise the temperature (ΔT) of a mixture (m) contained in a spherical calorimeter. The uncertainty of temperature measurements was 15 mK. The absolute uncertainty in C_V due to departures from full adiabatic control is 0.013 kJ-K" . The combined standard uncertainty related to the indirect character of the C_V measurements did not exceed 0.16 %. The heat-capacity was measured as a function of temperature at nearly constant density. The correction related to the nonisochoric behavior during heating is about 0.5 to 1.0 % in the temperature range from 300 to 650 K. The uncertainty of the heat capacity is 1.0 to 1.5 % in the liquid phase, 3 to 4 % in the vapor phase, and 2 to 3 % at near-critical and supercritical conditions. The technique used to determine T_S and p_S on the coexistence curve and of measuring the heat capacity C_V on this curve is the method of quasi-static thermograms as described in detail in our previous publications [8]. The method of quasi-static thermograms makes it possible to obtain reliable phase transition temperatures, including a critical temperature, with an uncertainty of 0.01 to 0.02 K.

Measurements of the isochoric heat capacity for CO_2+n-decane mixture (x=0.2633 mole fraction of n-decane) were performed at the densities: (liquid) 358.9, 372.8, 409.8, 466.9, and 520.6 kg-m^{-3}; (vapor) 298.7, 312.6, 328.9 kg-m^3; and, (critical) 344.7 kg-m^3. The temperature range is 362 to 577 K. In total, 156 Cv measurements were made in the one- and two-phase regions. On the coexistence curve, a total of 18 values of Cv and T_S were measured close to the critical point.

Temperature dependence of the measured values of one- and two-phase isochoric heat capacities for the CO_2+n-decane mixture along the near-critical liquid and vapor isochores shown that the Cvx rises to a maximum at the phase transition temperature T_S for all isochores, and then drops discontinuously to a value corresponding to that of the one-phase region. Along each isochore, Cvx exhibits a jump at the transition from a two-phase state to a homogeneous one-phase state. The specific volume dependence of the two-phase isochoric heat capacities of the CO_2+n-decane mixture along various near-critical isotherms is shown in Fig. 1 together with values of Cvx on the coexistence curve. In contrast



to the linear behavior of a pure fluid, the two-phase isothermal C_V -V dependence for the binary mixture CO_2+n-decane was observed to be a non-linear func-

tion of *V*. Fig. 2 illustrates the temperature dependence of the liquid and vapor one- *(C'_{V1}, C''_{V1})* and two-phase *(C'_{V2}, C''_{V2})* isochoric heat capacity of the CO_2+n-decane mixture at saturation near the critical point.

As shown in Figs. 1 and 2, a break point (liquid-vapor critical point) was observed for the mixture. It is shown that while C_{V1} and C_{V2} monotonically increase with temperature up to the critical point, an abrupt change of the slope is observed at the break point. At the transition from the liquid densities to those of the vapor, both the C_{V1} -T and C_{V2} -T curves have a change of slope (break point). The break point is a discontinuity in C_{V1} -T and C_{V2} -T behavior that indicates a transition from liquid to vapor density. At this break point, both the liquid and vapor become identical, providing the temperature, density, and concentrations of the critical parameters of the mixture. From our experimental *Cvx* and *(T_S-ρ_S)* measurements on the coexistence curve for CO_2+n-decane mixtures, we have deduced the values for the critical temperature T_C and the critical density ρ_C. Our results are T_C=509.71±0.02 K, P_C=15.37 MPa, and ρ_C =344.7±0.05 kg-m^{-3}, which are in fair agreement with the values reported in the literature by other authors. The measured results are used to analyze the critical behavior of isochoric heat capacity of the CO_2 + n-decane mixture in terms of the principle of isomorphism of critical phenomena. The analysis showed that experimental isochoric heat capacity data for the CO_2 + n-decane mixture with a composition of 0.2633 mole fraction of n-decane confirms Fisher renormalization by a factor $1/(1-\alpha)$, unlike that observed for the pure components. The ranges were defined in the T-x for the critical isochore and the ρ-x planes for the critical isotherm where renormalization of the critical behavior of isochoric heat capacity occurs. The derived values of the critical parameters together with values reported by other authors were used to calculate the values of the Krichevskii parameter for the CO_2 + n-decane mixture.

[1] P.H. van Konynenburg and R.L. Scott, *Phils. Trans. R. Soc. London A* **298**:495 (1980).
[2] H.H. Reamer and B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* **8**:508 (1963).
[3] N. Nagarajan and R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* **31**:168 (1986).
[4] E.S. Gulari, H. Saad, and V.C. Bae, in *Supercritical Fluids. Chemical and Engineering Principles and Applications.* T.G. Squires and M.E. Paulaitis, eds. (ACS Symp. Ser. 329, Washington, DC, 1987), p.2.
[5] N.G. Polikhronidi and R.G. Batyrova, *Russ. High Temperature* **35**: 537 (1997).
[6] R.D. Shaver, R.L. Robinson, and K.A.M. Gasem, *Fluid Phase Equilib.* **179**: 43 (2001).
[7] N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova, and I.M. Abdulagatov, *Fluid Phase Equilib.* **175**:153 (2000).
[8] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, and G.V. Stepanov, Int. J. Termophys. **24**:405 (2003).

Уравнение критической вязкости и его асимптотики

А.Д.Алехин [1], О.И.Билоус [2]
[1] *Физический факультет Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*
[2] *Механико-энергетический факультет национального авиационного университета, Киев, Украина*
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua, o_bilous@.ua.fm

В настоящее время при анализе температурной зависимости вязкости жидкости $\eta(t)$ вблизи критической точки (КТ) используется уравнение вязкости

$$\eta_s(T) = \eta_P(T) + \eta_\Phi(T) = \eta_P(T)(qR_c)^{Z_\eta} = \\ = \eta_P(T)(r_0 q)^{Z_\eta} t^{-\nu Z_\eta}. \qquad (1)$$

описывается на теории динамического скейлига [1, 2], которая учитывает как регулярную – $\eta_p(T) = A\exp\frac{B}{T}$, так и флуктуационную η_ϕ части вязкости.

Согласно (1) при подходе к КТ ($t = (T - T_K)/T_K \to 0$, где $T_к$ - критическая температура) вязкость жидкости должна неограниченно возрастать.

Однако этот вывод теории [1, 2] экспериментально не подтверждается. Исходя из существующих данных температурной зависимости вязкости $\eta(t)$ даже вблизи КТ (при $t \le 10^{-5}$) отношение флуктуационной части вязкости к регулярной части $\frac{\eta_\Phi}{\eta_P}$ составляет всего 20%. Конечность вязкости вблизи КТ при ненулевых значениях волновых векторов $q_{x,z}$ следует также из теоретических расчетов Фиксмана [3]. Лишь при q=0 флуктуационная часть вязкости $\eta_\phi \sim R_c \sim t^{-\nu}$ неограниченно возрастает.

На этом основании для анализа экспериментальных данных $\eta(t)$ вблизи КТ в работах [4, 5, 6] была предложена полуэмпирическая формула флуктуационной части вязкости в виде

$$\eta_\phi = \frac{\Delta\eta_0 R_c}{1 + qR_c}, \qquad (2)$$

где $\Delta\eta_0$ – амплитуда флуктуационной части вязкости.

Как видно эта формула качественно согласуется с теоретическими расчетами Фиксмана [3], и хорошо описывает экспериментальные данные температурной зависимости вязкости η(t) вблизи КТ [4, 5, 6].

Однако следует отметить, что учет пространственной дисперсии системы вблизи КТ, которая приводит к конечности вязкости, в приближении Орнштейна-Цернике [7] должна быть представлена в (2) в виде квадратичного слагаемого $(qR_c)^2$. Исходя из этого уравнение вязкости (2) запишется в несколько ином виде:

$$\eta_\phi = \left[\frac{\left(\Delta\eta_0 t^{-\nu}\right)^2}{1+q^2R_c^2}\right]^{1/2}. \qquad (3)$$

Проанализируем эту формулу в двух предельных случаях: $(qR_c)^2>>1$ и $(qR_c)^2<<1$ и сопоставим ее с экспериментальными данными η(t) в этих предельных случаях.

Тогда вблизи критической температуры ($t\to 0$, $qR_c \to \infty$) на основании (3) находим, что

$$\eta_\phi^{-1} = \frac{qr_0}{\Delta\eta_0}\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{t^\nu}{qr_0}\right)^2\right] = \eta_{\Phi K}^{-1}\left[1+\frac{1}{2}\eta_{\Phi K}^2\left(\frac{t^\nu}{\Delta\eta_0}\right)^2\right] = a_0 + a_1 t^{2\nu}. \qquad (4)$$

Здесь $a_0 = \dfrac{qr_0}{\Delta\eta_0}$, $a_1 = \dfrac{1}{2(qr_0)\Delta\eta_0}$.

В противоположном предельном случае в гидродинамической области ($qR_c<<1$) исходя из (3) получаем, что

$$\eta_\phi^{-1} = \left(\Delta\eta_0 t^{-\nu}\right)^{-1} + \frac{\eta_{\Phi K}^{-2}}{2}\Delta\eta_0 t^{-\nu} = b_0 t^\nu + b_1 t^{-\nu}. \qquad (5)$$

Здесь $b_0 = \dfrac{1}{\Delta\eta_0}$, $b_1 = \dfrac{(qr_0)^2}{2\Delta\eta_0}$.

Тогда на основании (4) и (5) можно записать ряд соотношений между коэффициентами этих уравнений, а именно:

$$\frac{a_0}{b_0} = qr_0, \frac{a_0}{a_1} = \frac{b_0}{b_1} = 2\left(\frac{a_0}{b_0}\right)^2 = 2(qr_0)^2; \frac{a_1}{b_1} = \left(\frac{a_0}{b_0}\right)^{-3} = (qr_0)^{-3}. \qquad (6)$$

Из этих соотношений можно рассчитать безразмерный параметр (qr_0), который входит в уравнения (2)-(4).

На основании (4), (5) уравнение (3) может быть представлено также в виде

$$\eta_{\phi} = \left[\frac{\left(b_0^{-1} t^{-\nu}\right)^2}{1 + \left(\frac{a_0}{b_0} t^{-\nu}\right)^2} \right]^{1/2} . \qquad (7)$$

Вид соотношения (3) и его асимптотик (4) и (5) был проверен на основании экспериментальных данных η(t) вблизи КТ двойных растворов, представленных в работах [4, 5, 6].

В этих работах были исследованы расствоpы: метанол-гексан с критической концентрацией 0,51 молярных долей метанола, нитрометан-н-амиловый спирт с критической концентрацией 0,384 молярных долей амилового спирта, нитробензол-гексан с критической концентрацией 0,4 молярных долей нитробензола, триметилперидин-тяжелая вода (3МП-$Д_2О$), 3МП-$Д_2О$+NaCl. Исследования проводились в области закритической температуры расслоения ($T>T_к$).

Эти данные в предельных случаях ($t\to 0$, $qR_c \to \infty$) и ($qR_c<<1$) показаны соответственно на рис. 1, 2.

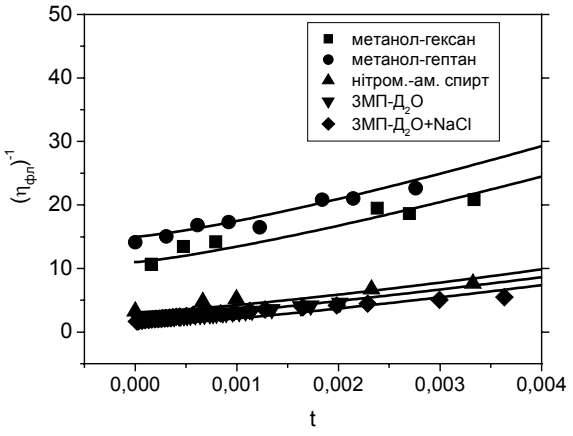


Рис. 1

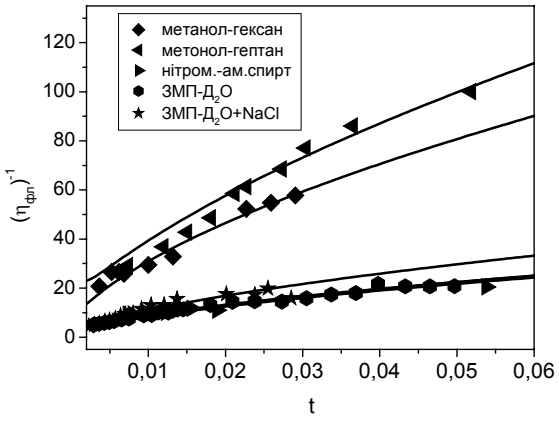


Рис. 2

Как видно из этих рисунков экспериментальные точки в пределах ошибок опыта хорошо описываются уравнениями асимптотик (4) и (5) при значениях переменных a_0, a_1, b_0, b_1 представленных в таблице 1. Также в

таблице 1 представлены результаты расчетов радиуса корреляции и произведения величин (qr_0).

Таблица 1.

Объекты исследования	a_0, $(мПа{\cdot}с)^{-1}$	$a_1 \cdot 10^{-3}$, $(мПа{\cdot}с)^{-1}$	$b_0 \cdot 10^{-2}$, $(мПа{\cdot}с)^{-1}$	$b_1 \cdot 10^{2}$ $(мПа{\cdot}с)^{-1}$	ν	(qr_0)
Метанол-гексан	12	10	5	5	0,61±0,05	0,02
Метанол-гептан	15	15	6,5	20	0,63±0,05	0,028
Нитрометан-н-амиловый спирт	3,1	7,9	1,5	5	0,64±0,05	0,014
3МП-$Д_2О$	2	5	1,3	1,5	0,60±0,05	0,015
3МП-$Д_2О$+NaCl	2	6	1,9	0,8	0,62±0,05	0,009

Исходя из данных представленных на рис.1, 2 следует, что для области вблизи КТ обратные значения флуктуационной части вязкости описываются кривыми с показателем степени меньшим за единицу, а в гидродинамической области – этот показатель превышает единицу. Эти результаты подтверждаются выводами динамической теории критических явлений [1-3].

Таким образом предлагаемое уравнение флуктуационной части вязкости $\eta_ф(t)$ (3), качественно согласуется с теоретическими расчетами Фиксмана [3], а также с экспериментальными данными температурной зависимости вязкости $\eta(t)$ ряда двойных растворов вблизи критической температуры расслоения.

[1] K. Kawasaki, Ann. Phys. **61** (NY), (1970).
[2] H.C. Burstyn, S.V. Sengers, S.K. Bhattacharjee and R.A. Ferrell, Phys. Rev. A. **28**, 1567 (1983).
[3] M.Fixman, J. Chem. Phys **36**, 1961 (1962).
[4] О.Д.Альохін, В.С.Сперкач, Б.Ж. Абдикарімов, О.І. Білоус УФЖ **45**, 1067 (2000).
[5] О.Д.Альохін, В.С.Сперкач, Вісник Полтавського Державного педагогічного університету **3**, 185 (2000).
[6] A.Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich, J. Chem. Phys. Lett. **278**, 121 (1997).
[7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1978).

Секция Б3

Фазовые переходы, хаос и нелинейные явления в конденсированных средах

Тепловое расширение и удельная теплоемкость сплавов алюминия системы (Al+2.18Be+Y) с дефектами кристаллической решетки в интервале температур 80-673 K

М.М.Сафаров[1], К.А.Самиев[1], А.М.Сафаров[1], Х.О.Одинаев[1], И.Н.Ганиев[2]
[1] *Таджикский технический университет имени акад. М.С. Осими, Душанбе,Таджикистан*
e-mail: mahmad1@list.ru
[2]*Институт химии им. Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе,Таджикистан*

Формирование уровня физико-механических свойств современных конструкционных материалов осуществляется путем выбора состава (легирование) и различными видами термомеханической обработки с целью получения определенного структурного и фазового состояния. В настоящее время практически для всех двойных металлических систем, а также для большинство тройных систем наиболее распространенных сплавов построены диаграммы состояния, позволяющие прогнозировать фазовы состав в стабильных состояниях. В тоже время практически часто мы имеем дело с далеко неравновесными условиями, которое могут возникать как при получении сплава, так и при его эксплуатации. А если учесть, что неравновесные (метастабильные) состояние зачастуют обладают уникальными физическими и механическими свойствами и их можно «заморозить» на некоторые время, то становится понятным интерес к кинетике формирования фазового состава и построению «метастабильных» диаграмм состояния.

Рассмотрим основные результаты исследование влияние не совершенств кристаллической решетки на тепловые расширения сплавов в область низких и высоких температур, где влияние дефектов проявляться наиболее сильно. Рассматриваемые вопросы имеют прямые отношенные к актуальной проблеме создание конструкционных материалов для нужд криогенной техники.

Валияные дефектов на решеточную компоненту коэффициента теплового расширения (КТР) впервые теоретический расширено в работе Я.А. Иосилевского [1]. Прирост КТР вдет себя подобно приросту теплоемкостей проходя через максимум при (где $T \leq T_{кл}$- температура, соответствующая характерной частоте квазилокальных колебаний).Более общий анализ роли примесных атомов содержится в работе Тиммесфелда и Эллиота [2]. Рассчитанны вклады, связанные с примесным возмущением различных характеристик, влияющих на тепловое расширение.

Учет возмущения силовых постоянных (как гармонических, так и ангармонических) на микроскопическим уровне является сложной задачей, в связи с чем анализ экспериментальных данных для КТР реальных систем

с дефектами целесообразно проводить в рамках соотношения Грюнайзена [3].

$$\beta_g(T)=\gamma_g C_g \acute{a}/V \qquad (1)$$

где β- коэффициент объемного теплового расширения; γ- параметр Грюнайзена; ǽ- изотермическая сжимаемость; C_g- молярная теплоемкость, индекс g-обозначает принадлежность к решеточной компоненте. Влияние дефектов в этом случае характеризуется возмущением соответствующих макроскопических параметров (C_g, ǽ, γ_g).

В соответствии с (1) изменении β_g при небольших возмущениях можно выразить так влияние дефектов на теплоемкость определяется пристройкой частотного спектра. Изменение ǽ связано с возмущеним гармонических силовых констант межатомного взаимодействия. Прирост γ_g может быть следствием как возмущения ангармонических коэффициентов, так и перераспределения вкладов параметров Грюнайзена подсистем осцилляторов с различными частотами (γ_g, ω). В последнем случае эффект может иметь место, если частоты γ_g, ω неодинаковы. Влияние дефектов на электронную составляющую КТР изучено слабо. При анализе экспериментальных данных также обычно используют соотношение Грюнайзена. Если известен характер влияния дефектов на сжимаемость и электронную теплоемкость, то вопрос сводится к интерпретации поведения γ_g - электронного параметра Грюнайзена. Важными факторами являются связанные с введением дефектов изменения числа электронов проводимости и среднего параметра решетки. В данным случае низкочастотная область спектра деформируется слабо, в связи с чем примесное изменение КТР при низких температурах сравнительно невелико. Характерным является понижение КТР по сравнению с исходными чистыми металлами.

Показательны результаты исследований КТР системы Cu - Be [4, 5]. Относительные изменения полного КТР (без разделения электронной решеточной компонент) приведены в работе [4]. Как показано в работе [4]. (Δα/α) - отрицательны в широком интервале температур и имеют два минимума знаки приростов решеточной и электронной компонент противоположны. С понижением температуры все большую роль начинает играть электронная компонента, в связи с чем Δα/α резко приближается к оси абсцисс. Дальнейшее понижение температуры приводит к изменению знака Δα.

Интересными представляются исследования КТР систем, у которых массы примесних и основных атомов почти не отличаются, однако силовые константы заметно возмущены. Такие иследованые были выполнены на системах с примесями, приводящими как к усилению (Nb-Mo, Ta-W) , так и к ослаблению (Nb-Zr, Nb-V-Zr) межатомных связей [6, 7].

У системы Nb-Mo учет в рамках соотношения Грюнайзена примесных изменений теплоемкости и сжимаемости не дает полного описания примесного вклада в КТР [7]. Результаты свидетельствуют параметра Грюнайзена у сплава при низких температурах.Влияние собственных дефектов (вакансий, междузлии, дислокации и т.п.) на тепловое расширение металла при низких температурах экспериментально почти не изучено.

В работе [8] измерены КТР алюминия, облученного нейтронами при температуре жидкого водорода. Перед измерениями образец нагревался до 160 К, после чего в интервале 80-160К измерялось удлинение, обусловленное оставшимися дефектами - в основном изолированными вакансиями и междоузельными кластерами. Добавочный прирост удлинений в указанном интервале составлял 0,8%. Полученный результат качественно соответствует эффекту, которого можно ожидать вследствие сильного ослабления связи в искаженны участках кристалла.

В Харьковском госуниверситете изучалось влияние пластической деформации сжатием ($T_{деф} \approx$ 300 К, $\Delta d/d \approx 30\%$) на КТР меди в интервале 4-70 К [7, 9]. Было установлено следующее. В направлении приложения нагрузки изменений линейного КТР в пределах ошибки эксперимента не наблюдается. В перпендикулярной плоскости проявляется сильная зависимость приростов КТР от направления – отличаются не только по величине, но и по знаку. Относительные изменения для некоторых направлений достигают 3%. Усредненные по направлениям значения прироста КТР положительны, следовательно, положительны и значения прироста объемного коэффициента теплового расширения ($\Delta\beta=3\Delta\alpha>0$). Ниже 20 К прирост $\Delta\beta$ изменяется по тому же закону, что и β_g . Это позволяет пренебречь возможным вкладом электронной компоненты и возможной линейной добавкой, связанной с низкочастотными колебаниями дислокационных сегментов [10,11].

Таблица 1.Экспериментальные и вычисленные значения тепловые свойства (97,77Al+ 2,18Be+0,05Y) в зависимости от температуры.

T,K	α, 10^6 1/K	C_p,Дж/кг К	ρ,кгм$^{-3}$	ǽ, 10^6
500	53,4	1021,9	2639,9	0,052
800	87,9	1189.7	2572,1	0,074

Изменение КТР качественно могут быть объяснены ослаблением межатомных связей в районе дефектов (главным образов, дилокаций и их скоплений). Это приводит к возрастанию теплоемкости (C_g) и сжимаемости (ǽ), что в случае преобладания указанных вкладов должно привести к возрастанию (β_g).

Заключение

Рассмотрены результаты исследование КТР металлических систем с различными дефектами решетки - тяжелыми и легкими примесными атомами изотопического типа; примесями, возмущающими силы

межатомных связей; дефектами, возникающими в результате облучения и пластической деформации. Результаты сопоставлены с данными по теплоемкости аналогичных систем и проанализированный в рамках соотношения Грюнайзена.

Установлено, что обусловленные дефектами приросты КТР качественно подобны соответствующим приростам теплоемкости. Значительную роль играет также возмущение параметра Грюнайзена.

Получение результаты могут быть использованы при прогнозировании теплового расширения конструкционных материалов.

[1] Иосилевский Я.А. О термическом уравнении состояния твердых растворов // ФТТ, 1969.Т.9, №9. С.2661-2669.
[2] Timmesfeld K.H., Elliot R.J. Termal Expension and Volume change off crystals containing substitutional point imperfections //Phys.Stat. Sol. 1970. Vol. 42,-№2. P.859-869.
[3] Новиков С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
[4] Диламетрическое исследование решетки меди, искаженной примесью бериллия /С.Хамамда, В.П.Попов, Ю.Л.Шитиков, В.И.Хоткевич//ФНТ, 1983, Т.9, №10, С.1092-1095.
[5] Holtz R.L., Swenson C.A. Thermal exponsivity measurements below 300K on a copperbirillium alloy //J.Appl.Phys. 1983.Vol.54. №5. P.2844-2846.
[6] Тепловое расширение и теплоемкость некоторых твердых растворов на основе ниобияи тантала /В.И.Овчаренко, В.А.Перваков, В.П.Попов, С.Д.Лавриненко //Стали и сплавы криогенной техники. Харьков, 1983. С.35-36.
[7] Перваков В.А., Попов В.П., Овчаренко В.И. Влияние дефектов решетки на параметр Грюнайзена металлов //УШ Всесоюз.конф. по теплофизическим свойствам веществ. Новосибирск, 1988. С.65-68.
[8] Ganne I.P., Von Stebut I. Measurement of intrinstic thermal expansion of irradidtion defects in aluminium at low temperature //Phys.Rev.Lett.1979. Vol.43, №9, P.634-636.
[9] Попов В.П., Перваков В.А. О влиянии примесей и дефектов структуры на тепловое расширение образцовых материалов – алюминия и меди при низких температурах //Методы и приборы для точных дилатометрических исследова ний материалов в широком диапазоне температур. Л., 1978. С.74-76.
[10] Ahlers G. Heat capacity of copper //Rev. Scient.Instr.1966. Vol.37. №4.P.477-480.
[11] Bevk J/ The effect of lattice defects on the lowtemperature heat capacity of copper //Phil.Mag. 1973. Vol.28, №6. P.1379-1390.

Эффект Холла в редкоземельных монокристаллических сплавах

Б.И.Урусова
Карачаево-Черкесский госуниверситет, г. Карачаевск, Россия
e-mail: urusova50@mail.ru

Ранее нами показано, что при введении в матрицу тяжелых редкоземельных металлов малых добавок легких редкоземельных металлов аномальное увеличение магнитных и кинетических свойств наблюдается в сплавах с самарием. Одной из причин этой аномалии является возникновение щели в спектре энергии электронов проводимости из-за магнитного удвоения решетки. Так же было рассмотрено влияние щели на обычный коэффициент Холла - R_0 в широком интервале температуры.

Целью данной работы является учесть влияние щели - на спонтанный коэффициент Холла- R_S в областях высоких температур.

Известно, что в ферромагнетиках ЭДС Холла- e_H зависит от намагниченности образца - I_S и может быть представлена в виде:

$$e_H = R_0 B + 4\pi R_S I_S , \qquad (1)$$

где B – магнитная индукция.

Эффект Холла в редкоземельных монокристаллических сплавах в антиферромагнитной области может быть представлена формулой (1). Тогда спонтанная намагниченность - I_S и спонтанный коэффициент Холла - R_S для i - подрешетки могут быть вычислены формулой с добавочным учетом щели.

$$I_S = I_{S1} + I_{S2} \qquad (2)$$

и

$$R_S = \frac{1}{2}\left(R_{S1} + R_{S2}\right), \qquad (3)$$

где $i = 1, 2$.

При условии, что поверхность Ферми расположен вблизи щели, причем щель в спектре носителей появляется во всех направлениях в K - пространстве. Тогда спектр носителей тока можно выразить:

$$\varepsilon_{k\pm} = \frac{\hbar^2}{m}\left\{u_\pm^2 + l \mp 2l\left(u_\pm^2 + p^2\right)^{1/2}\right\}, \qquad (4)$$

где $u_\pm = \pm(l - K)$;

l - значение квазиимпульса K, при котором появляется щель в спектре носителей тока; m - массы носителей тока; $P = m\Delta / 2\hbar^2 l$.

В формуле (4) верхние знаки относятся к случаю, когда зона проводимости расщепляется выше уровня Ферми $(k_F < l)$, а нижние – ниже уровня Ферми $(k_F > l)$.

Так как Δ пропорциональна относительной намагниченности, в кинетических эффектах появляются температурно-зависимые поправки. С изменением температуры P изменяется (увеличивается при $T < T_N$, T_N - температура Неля).

Время релаксации τ тоже зависит от щели $\tau(\Delta)$. Наши расчеты показали, что

$$R_S \approx \frac{3}{16}\,\frac{\lambda + \lambda'}{\varepsilon_F} \cdot \frac{\rho_S}{I_S(0)}\left(1 + \frac{p^2}{u_{F\pm}^2}\right)^{1/2}, \qquad (5)$$

где ε_F - энергия Ферми; $I_S(0)$- спонтанная намагниченность при $T = 0^0 K$; ρ_S - электросопротивление, обусловленное рассеянием на спиновых неоднородностях; λ, λ' - константы спинорбитального взаимодействия электронов проводимости с магнитными d или f - электронами и собственного спинорбитального взаимодействия магнитных электронов соответственно. В зависимости от знака λ и λ' зависит и знак R_S.

Для дырок $\lambda > 0$, для электронов $\lambda < 0$, а λ' - зависит от знака $(S - d)$ или $(S - f)$ - обменного интеграла.

Сравнивая формулу (5) с зависимостью электросопротивления от щели ($\tau = \tau(\Delta)$ - изотропная щель):

$$\rho = \rho_0\left(1 + \frac{P^2}{U_{F\pm}^2}\right), \qquad (6)$$

мы получили, что спонтанный коэффициент Холла - R_S слабо зависит от щели, чем электросопротивление - ρ, а $R_S(T)$- определяется, главным образом, магнитным сопротивлением - ρ_S.

Об одной возможной причине влияния термообработки под слоем активирующей шихты на электросопротивление и фоточувствительность кристаллов и плёнок селенида кадмия

Н.Г.Гасанов
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: nimat@mail.dgu.ru

С целью поиска технологических условий, при которых кристаллы и плёнки обладали бы нужными свойствами, мы подвергали эпитаксиальные слои (ЭС) селенида кадмия термообработке в вакууме, на воздухе и под слоем различных активирующих порошков, основной компонентой которых являлся порошок селенида кадмия. В него добавлялись порошки различных химических соединений, содержащие атомы меди, хлора кислорода и т.д.

Обработка в вакууме приводила к уменьшению электросопротивления и к исчезновению фоточувствительности. По-видимому, это связано с тем, что при нагревании пленок селенида кадмия в вакууме из них происходит преимущественное испарения селена, упругость паров которого при одинаковых температурах выше, чем у кадмия. В плёнках создаётся избыток атомов кадмия, являющиеся донорами для данного соединения.

Термообработка в кислородосодержащей атмосфере приводила к увеличению электросопротивления и к повышению фоточувствительности. Вероятно, это связано с заполнением вакансий селена атомами кислорода, что приводит к уменьшению числа свободных электронов.

Наиболее сильное воздействие, как на увеличение электрического сопротивления, так и на повышение фоточувствительности оказывала термообработка слоёв под слоем шихты, указанного выше состава. Темновое электросопротивление увеличивалось на 6-7 порядков, а отношение темнового сопротивлени к световому достигало пять и более порядков. В работах различных авторов такой результат приписывают очувствляющим центрам, возникающим в кристаллах и плёнках селенида кадмия, связанными с примесьными атомами меди, хлора и т.д. Не отрицая этих предположений, приводим обнаруженный нами экспериментальный факт.

Перед термообработкой и после неё мы изучали морфологию поверхности ЭС с помощью универсального исследовательского оптического микроскопа NU-2. Ещё первые эксперименты показали, что, если отжиг происходит длительностью порядка одного часа и температура отжига выше 300^{o}C, происходят какие-то изменения поверхности ЭС. Степень изменения поверхности, оказалось, зависит еще от состава атмосферы или среды, в которых происходит отжиг.

При отжиге на воздухе, в атмосфере водорода и в вакууме, за исключением образования в отдельных случаях небольших фигур травления, поверхность ЭС не изменялась. А отжиг эпитаксиальных слоев при тех же условиях под слоями активирующих порошков приводило к изменению морфологии их поверхности.

На поверхности различных эпитаксиальных слоев CdSe, отожженных под слоем шихты, при температурах от 300^{o}C до 360^{o}C имелись некоторые изменения по сравнению с поверхностью до отжига. Однако наиболее сильное изменение поверхности произошло у образца, отожженного при температуре 360^{o}C. До термообработки поверхность этого образца покрывалась фигурами роста в виде плоских шестиугольников. После термообработки на поверхности образца появились очень малые по толщине островки, сквозь которых видна исходная поверхность образца со своими фигурами роста.

Отжиг при более высоких температурах сопровождался исчезновением исходных гексагональных фигур роста, с появлением на поверхности треугольных фигур. Известно, что такие фигуры характерны для плоскости (111) кубического кристалла CdSe. Известно также, что кубическую структуру имеют кристаллы и пленки CdSe, выращенные при низких температурах. Возможно, что из порошка CdSe, являющегося основным компонентом активирующей шихты, методом близкого переноса на поверхности обрабатываемого ЭС образуется новый монокристаллический слой кубической структуры. При этом исходная пленка служит ориентирующей подложкой. Нельзя отрицать и возможность фазового перехода CdSe из структуры вюрцита в сфалерит, так как при температуре 360^{o}C возможен такой переход [1]. Так или иначе, микроскопические исследования подтверждают наличие на поверхности кубической фазы у слоев CdSe, подвергнутых термообработке под слоем активирующей шихты. Если учесть, что у слоев CdSe, термообработанных в вакууме, водороде или на воздухе, изменение структуры не происходит, можно сделать вывод, что в процессе термообработки пленок под слоем порошка происходит рост на их поверхности тонкого слоя кубической фазы. Температура отжига, как раз, и соответствует росту кристаллов CdSe со структурой сфалерита. Наиболее вероятно то, что изменения электрических и фотоэлектрических свойств отжигаемого эпитаксиального слоя связаны со свойствами этого нарастающего слоя кубической структуры, т.к. вхождение в этот слой активирующих примесей во время его роста произойдет значительно легче, чем их диффузия из порошка в исходный слой или кристалл.

[1] И.В.Балякина., В.К.Гартман, М.П.Кулаков, Г.И.Пересада, В.Ш. Шехтман, Изв. АН СССР.Неорган.материалы **26**, 2495 (1990)

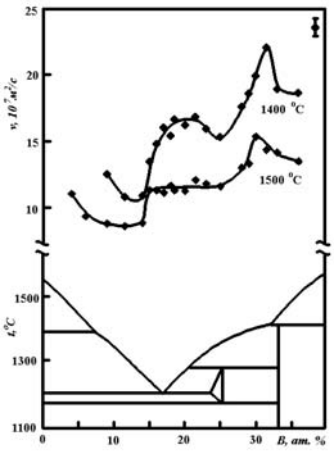
Влияние структурного состояния расплава на процессы кристаллизации сплавов $Fe_{81,5}B_{18,5}$ и $Fe_{79}B_{21}$

В.И.Ладьянов, В.А.Волков, А.Л.Бельтюков, А.И.Шишмарин, А.А.Суслов
ФТИ УрО РАН, Ижевск, Россия
e-mail: las@pti.udm.ru

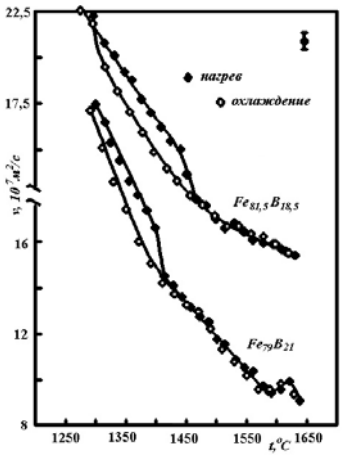
Система Fe-B является классической для получения аморфных сплавов и проведения модельных экспериментов по выяснению природы аморфного состояния. Существует множество работ по изучению свойств и особенностей структурного состояния аморфных и жидких сплавов Fe-B. Вместе с тем, для этих сплавов до сих пор не установлен общепринятый вид диаграммы состояния в области легкой аморфизуемости (около 20 ат.% B). Актуальным для этой системы и многих других систем остается также вопрос о взаимосвязи жидкого и твердого состояний.

Исследование проводили методами вискозиметрии в варианте Швидковского, дифференциально-термического анализа (ДТА), металлографии и рентгеновской дифракции. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы $Fe_{81,5}B_{18,5}$ и $Fe_{79}B_{21}$.

Ранее было показано, что на концентрационной зависимости вязкости расплавов Fe-B (рис. 1) вблизи 20 ат. % B наблюдается максимум вязкости, который свидетельствует о сильном химическом взаимодействии между разнородными атомами в расплаве в этих областях концентраций [1] и реализации упорядочения по типу Fe_4B, отсутствующего на диаграмме фазовых равновесий. Существование в расплавах ближнего химического упорядочения такого типа должно оказывать влияние на процессы затвердевания. Учитывая возможность температурных изменений состояния расплавов это влияние может быть регулируемым.

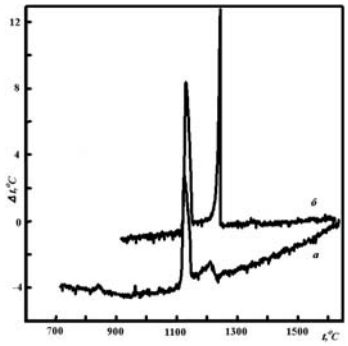


На рис. 2 приведены политермы вязкости исследуемых расплавов $Fe_{81,5}B_{18,5}$ и $Fe_{79}B_{21}$. При этом в режиме нагрева жидких сплавов наблюдается резкое уменьшение вязкости вблизи температур t^* 1450 и 1420 °C соответственно, что, по-видимому, связано со структурными превращениями в жидкой фазе. При последующем охлаждении наблюдается гистерезис вязкости, обусловленный сохранением высокотемпературного состояния расплава.

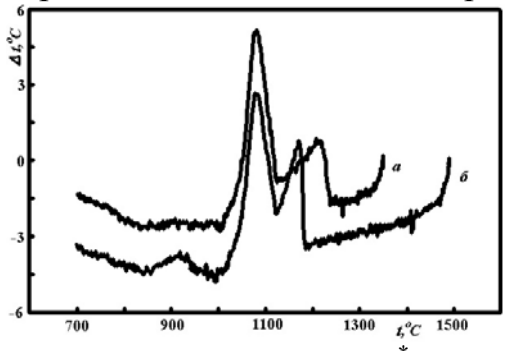


Влияние изменений состояния расплава на особенности его кристаллизации исследовали

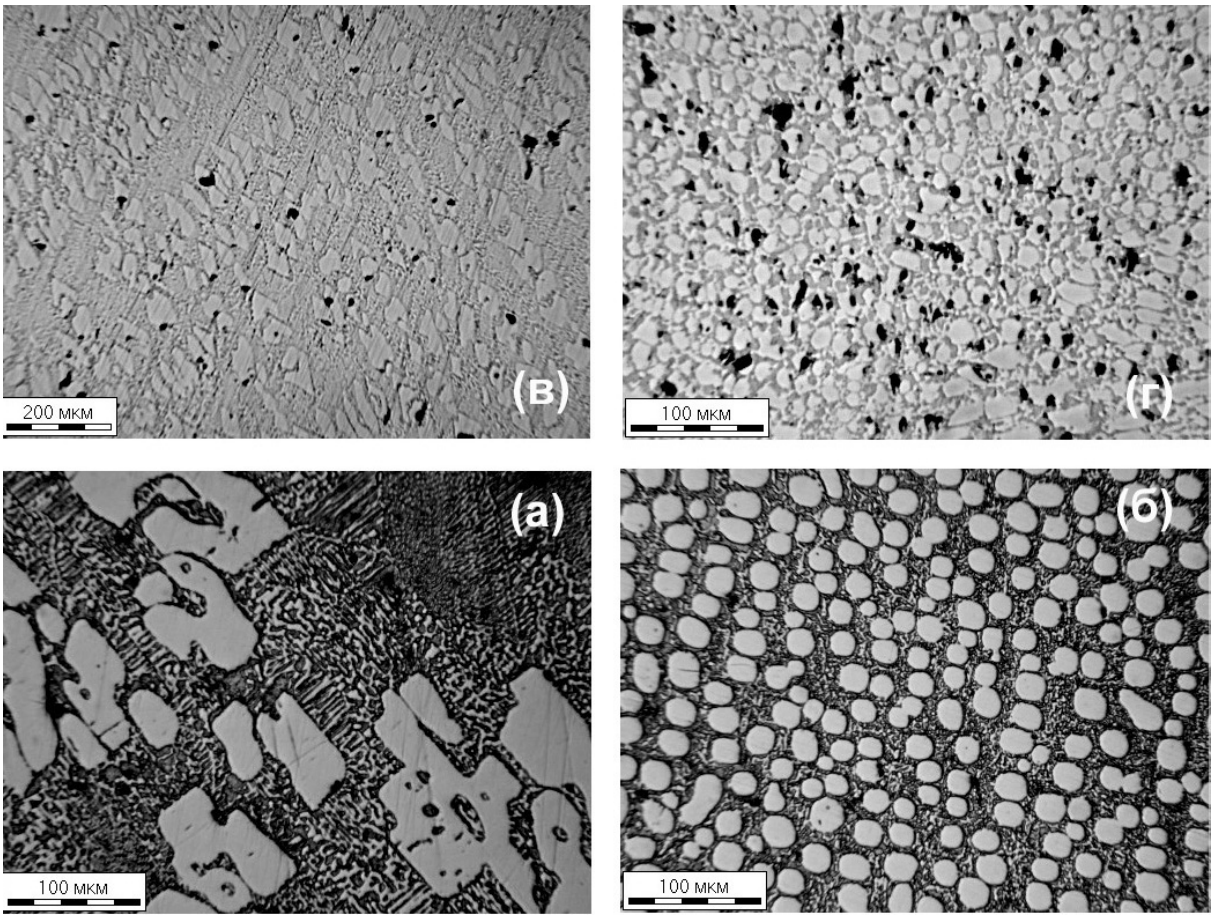
методом ДТА. На рис. 3 и 4 приведены термограммы полученные после различных режимов подготовки расплава и со скоростями охлаждения 20 °С/мин и 100 °С/мин соответственно. Охлаждение расплавов со скоростью 20 °С/мин нагретых до 1650 °С приводит к двухстадийной кристаллизации (рис. 3; а – для сплава 18,5 ат. % В, б – для 21 ат. % В). В соответствии с диаграммой состояния на первой стадии образуются первичные кристаллы Fe_2B, на второй – эвтектика Fe_2B + α-Fe. Переохлаждение перед началом кристаллизации для обоих сплавов порядка 25 °С.



Более сложный характер кристаллизации наблюдается при охлаждении сплава $Fe_{79}B_{21}$ со скоростью 100 °С/мин (рис. 4; а – от 1350 °С, б – от 1490 °С). На термограммах можно отметить три экзотермических пика. Первые два пика можно отнести к образованию из расплава первичных кристаллов и эвтектики, третий пик по температурному интервалу соответствует превращению в твердой фазе и согласно [2] соответствует распаду метастабильной фазы. Меньшее переохлаждение (порядка 70 – 80 °С) имеет место после нагрева расплава до температуры 1350 °С (ниже t^* на 70 °С). Нагрев выше t^* на 70 °С (1490 °С) увеличивает переохлаждение до 100 – 120 °С. Этому режиму соответствует также наибольший максимум тепловыделения за счет превращения в твердой фазе. Наблюдаемые изменения вида термограмм указывают на явное влияние состояния исходного расплава на величину его переохлаждения перед кристаллизацией. Такое поведение переохлаждения можно объяснить изменением структуры расплава при его нагреве от 1350 °С до 1490 °С.



С целью выяснения механизмов кристаллизации и природы образующихся фаз проводили металлографический и рентгенофазовый анализ слитков полученных после ДТА. На порошковых дифрактограммах всех образцов этой серии присутствовали только линии двух равновесных фаз – α-Fe и Fe_2B. Металлографический анализ показал, что структуры всех слитков имеют одну основу: первичные кристаллы Fe_2B и эвтектика Fe_2B + α-Fe (рис. 5; а – сплав 18,5 ат. % В, скорость охлаждения 20 °С/мин; б – сплав 21 ат. % В, скорость охлаждения 20 °С/мин; в,г – сплав 21 ат. % В, скорость охлаждения 100 °С/мин от 1350 °С и от 1490 °С соответственно). Характерной особенностью структуры образцов, для которых на термограммах имеется третий пик тепловыделения, является наличие темных включений, связанных с первичными кристаллами Fe_2B (рис. 5 в, г). Количество таких включений коррелирует с величиной



третьего пика на термограммах. Максимальное их количество в слитке полученного после охлаждения от 1490 °С. Очевидно включения соответствуют третьей фазе, тепловой эффект распада которой на α-Fe и Fe_2B наблюдается на термограммах. Дополнительная фаза образуется по перитектической реакции между первичными кристаллами Fe_2B и расплавом в ограниченном интервале переохлаждений и сама она ниже 1000 °С теряет устойчивость и претерпевает распад и согласно [2] это Fe_3B. Нами предполагается, что при этих условиях Fe_3B образуется как равновесная фаза. В соответствии с диаграммой состояния, предложенной в [3], её распад связан с узким (между 1157 и 1247 °С) интервалом существования.

[1] В.М.Глазов, А.А.Вертман, Сб.: Исследование сплавов цветных металлов, Изд–во АН СССР, вып.4, (1963).
[2] L.Battezzati, C.Antonione, M.Baricco, Journal of Alloys and Compounds **247**, (1997).
[3] Н.И.Ганина, А.М.Захаров и др., Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНИТИ, вып.XXXII, (1988).

Использование метода диэлектрической спектроскопии для исследования фазовых переходов в нефти

Р.М.Балабин, Р.З.Сюняев
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия
e-mail: balabinrm@yandex.ru

Для нужд отечественной нефтедобывающей промышленности необходимо максимально полное знание свойств нефти и особенностей превращений, которые она претерпевает при высокоинтенсивных воздействиях. Под такими воздействиями, прежде всего, понимают температуру и давление, имеющие место в нефтяном пласте. Исследования нефти и нефтесодержащих систем (прямых и обратных водонефтяных эмульсий, природных битумов и др.) при условиях близких к пластовым могут дать ценный материал для практического использования. Это и интенсификация добычи нефти, и повышение точности прогнозирования её запасов, и использование нетрадиционных нетепловых методов воздействия (ВЧ, СВЧ, магнитное поле) на всех этапах добычи и переработки, и многое другое.

На современном этапе развития как мировой, так и отечественной нефтяной индустрии, характеризующимся высокой выработанностью нефтяных месторождений, сильно измененными в результате человеческой деятельности пластовыми условиями, большой долей высокомолекулярных «тяжелых» компонентов нефти, на передний план выходят представления о нефти как о коллоидной системе. Для описания нефти и её превращений используется термин нефтяная дисперсная система (НДС).

Важное место в исследованиях нефти и нефтесодержащих систем занимают исследования фазовых равновесий и переходов, претерпеваемых НДС во время её миграции или в процессе её добычи и переработки. Многокомпонентность нефти и сложность её структуры (и дисперсная фаза, и дисперсная среды состоят из сотен и тысяч различных веществ) предопределяет многообразие превращений НДС при изменении внешних условий. Наши знания о них скудны и явно недостаточны для максимально эффективного использования нефти.

Вышеизложенные особенности НДС как сложной многокомпонентной системы, приводят к двум различным факторам, которые необходимо учитывать при её исследовании: с одной стороны, наличие в нефти самых разнообразных веществ приводит к возможности применения различных физических, химических и физико-химических методов исследования; с другой – ни один метод не может быть признан универсальным. Лишь комбинируя различные известные средства и методы исследования, возможно получить достоверную картину.

В нашей работе делается попытка применить метод диэлектрической спектроскопии для исследования нефти и нефтесодержащих систем с целью выяснения особенностей переходов, имеющих место в указанных системах при высоких давлениях.

Объектом исследования служили нефть Кумкольского месторождения (Татарстан) и растворы асфальтенов в ароматических растворителях.

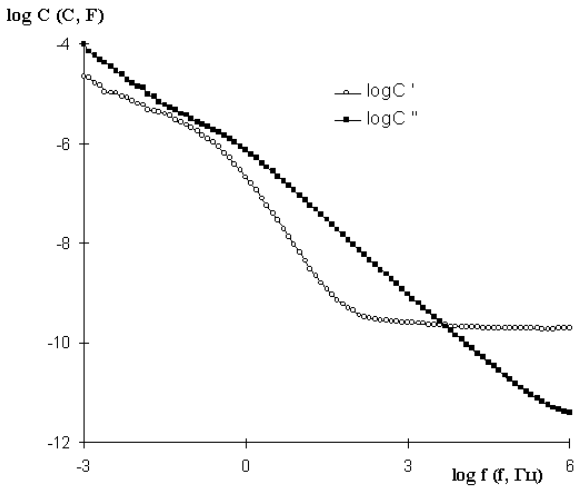
Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – основные ассоциирующиеся молекулы нефти – определяют структуру НДС. В результате внешних воздействий структура и свойства этих дисперсных систем способны значительно изменяться, вследствие чего меняются и физико-химические свойства нефти. Важной научной задачей является предсказание результатов подобного воздействия и использование их в технологических целях.

Возникновение надмолекулярных структур САВ в нефтяных системах обусловлено межмолекулярными взаимодействиями различной природы. Одним из физических параметров, определяющих способность САВ к агрегированию, является дипольный момент. Его наличие дает возможность использовать метод диэлектрической спектроскопии.

Исследование указанных растворов было необходимо для интерпретации нефтяных диэлектрических спектров, отделения «шума». Можно с уверенностью утверждать, что основную часть диэлектрического отклика нефти в целом дают именно САВ, обладающие наибольшим из всех представленных в нефти веществ дипольным моментом (≤7 D). Поскольку отклик определяется квадратом дипольного момента, можно признать вклад остальных (преимущественно углеводородных) компонентов нефти малым, а раствор асфальтенов – «модельной» нефтяной системой.

Вышеизложенное предопределяет и последовательность обработки полученных спектров: на первом этапе интерпретируются спектры растворов асфальтенов, затем – нефти.

Диэлектрические спектры растворов асфальтенов измерялись в различных растворителях (бензол и толуол), при различных концентрациях (0.3 и 3% масс.) и температурах (294 и 312K). Интервал давлений составлял от 1 до 10 000 атм.



Справа представлен пример спектра раствора асфальтенов в толуоле (высокая концентрация). Несмотря на наличие у растворителя дипольного

момента, его влиянием на получаемый сигнал можно пренебречь (см. выше): дипольный момент толуола составляет 0.375 ± 0.01 D.

Для интерпретации полученных частотных зависимостей диэлектрической проницаемости были использованы различные модели диэлектрической релаксации, описанные в литературе. К ним относятся:

- теоретическая модель Дебая:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left(1 + i\omega\tau\right)^{-1} \quad (1)$$

- обобщающая модель Гаврильяка-Негами:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left(1 + \left(i\omega\tau\right)^{1-\alpha}\right)^{-\beta} \quad (2)$$

- «универсальный» степенной закон Джоншера:

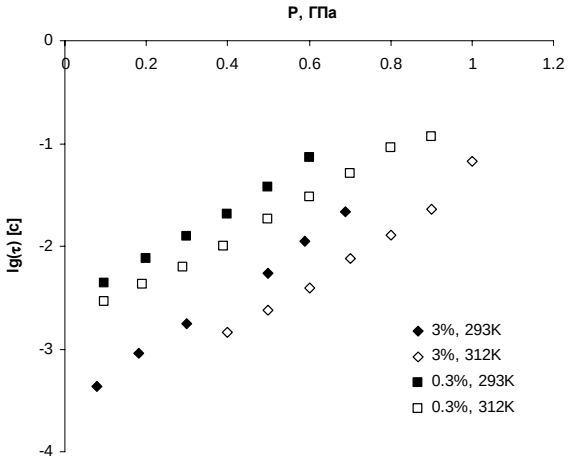
$$\varepsilon^* \propto \left(i\omega\right)^{-k} \quad (3)$$

и другие.

Ни одна из известных моделей не смогла в полной мере описать поведение комплексной диэлектрической проницаемости раствора во всей частотной области. Суперпозиция различных моделей также не дала желаемого результата.

Для аппроксимации имеющихся экспериментальных данных во всей области частот авторами была предложена комплексная модель, сочетающая в себе черты простейшего дебаевкого отклика и «универсального» степенного закона Джоншера. Использование этой модели дало возможность провести анализ всех имеющихся спектров во всем диапазоне частот.

Теоретическая интерпретация параметров полученной модели возможна на основе представлений Диссадо-Хилла о внутрикластерном и межкластерном взаимодействии («теория многочастичных взаимодействий»), а также фрактальной теории.



По времени релаксации (параметр используемой модели; график справа) возможно определение характерного размера

ассоциата. Кроме того, явно прослеживается линейность изменения логарифма характерного времени от давления вплоть до области особо высоких давлений (0.8÷1.0 ГПа), где зависимость терпит перелом. Это изменение в поведении связано с кристаллизацией растворителя – толуола – и переходом системы в новое агрегатное состояние ($P_c^{C_7H_8}$ = 0.9 ГПа).

Аналогичный анализ был проведён для нефтяных спектров, измеренных при подобных температурах и в том же интервале давлений.

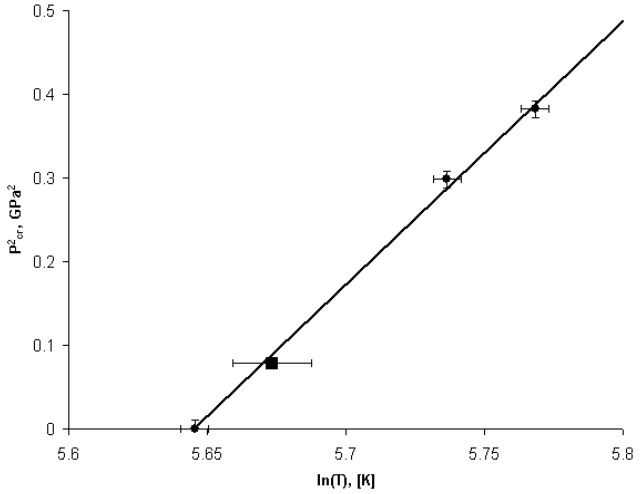
Анализ выявил аналогичное поведения времени релаксации: линейность на начальном этапе и резкое изменение зависимости (и общего вида спектра) на интервале 0.5÷0.6 ГПа.

Предположив, что речь идёт о фазовом переходе в нефти: переходе из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние – нами была предпринята попытка описания данного перехода с позиций классической термодинамики. Используя уравнение Клаузиуса-Клайперона

$$\frac{dP_{cr}}{dT} = \frac{q}{\Delta V_m \cdot T} \tag{5}$$

и предположив постоянство изотермического коэффициента сжимаемости (K_T = 0.3÷0.7 ГПа$^{-1}$), нами была получена следующая связь между температурой и давлением фазового перехода:

$$P_{cr}^2 \propto \ln(T) \tag{6}$$



Для её проверки по имеющимся данным (точкам перегибы при различных температурах) был построен график, на который была нанесена известная точка стеклования нефти при атмосферном давлении (черный квадрат). Данные подтвердили выдвинутую гипотезу. Таким образом, можно говорить о возможности использования данных диэлектрической спектроскопии для анализа фазового равновесия в нефтяных дисперсных системах.

Полученные результаты можно интерполировать в область пластовых давлений с целью обнаружения условий начала перехода нефти в связнодисперсное состояние (процесса стеклования).

Нелинейный фотоакустический отклик при газомикрофонной регистрации сигнала

У.Мадвалиев[1], Т.Х.Салихов[1,2], Д.М.Шарифов[1]
[1]*Физико технический институт им. С.У.Умарова АН РТ, Душанбе, Таджикистан, e-mail: shjum@rambler.ru*
[2]*Таджикский государственный национальный университет, Душанбе, Таджикистан, e-mail: t_salikhov@rambler.ru*

Благодаря классической теории фотоакустического (ФА) эффекта, предложенной примерно сорок лет тому назад Розенцвейгом и Гершо [1], и различным вариантам ее модификации было обнаружено, что амплитуда и фаза ФА сигнала содержат в себе широкий набор информации об оптических и теплофизических параметрах, а также составе и наличии различных дефектов и неоднородностей в исследуемых средах. При экспериментальном исследовании непрозрачных конденсированных сред, обладающих низким значением коэффициента теплопроводности методами ФА спектроскопии происходит повышение температуры образцов на десятки и сотни градусов [2,3]. При этом вся теплота локализуется в тонком приповерхностном слое толщиной $\mu_\beta = \beta^{-1}$, где β - коэффициент поглощения луча средой. Тогда теплофизические и оптические параметры среды становятся зависящими от температуры, что было названо тепловой нелинейностью (ТН) [4], и оно существенно влияет на параметры ФА сигнала на частоте модуляции возбуждающего луча.

В настоящей работы теоретически исследован влияние тепловой нелинейности (ТН), обусловленной температурной зависимостью теплофизических и оптических параметров термически толстых непрозрачных сред, на характеристики ФА сигнала на основной гармонике при ее газомикрофонной регистрации. В рамках теории возмущения получены необходимые выражения, описывающие нелинейный ФА отклик сильнопоглощающих термический толстых образцов и обнаружено, что ТН не влияет на фазу ФА сигнала. Установлена нетривиальная зависимость амплитуды нелинейной составляющей ФА сигнала от интенсивности падающего луча I_0 и получено следующая выражения:

$$\left|\frac{\delta p_F}{\delta p_L}\right| - 1 = K_{1N}\Theta_0 , \qquad (1)$$

где $K_{1N} = 2\delta_3 - 0{,}5(\delta_{1s} + \delta_{2s} + \delta_{1g} - \delta_{2g} - \beta_{Ts} - \beta_{Tg})$ - комбинация термических коэффициентов теплофизических и оптических величин и является эффективным коэффициентом нелинейности, характеризующим

соответствующие вклады в генерируемый ФА сигнал на основной частоте. Очевидно, что в зависимости от значения параметров ТН среды величина K_{1N} может быт как положительной, так и отрицательной. Таким образом, показано, что зависимость амплитуды нелинейной составляющей ФА сигнала от интенсивности падающего луча I_0 выражается посредством зависимости приращения температуры облучаемой поверхности образца Θ_0 от I_0 и ТН на фазу ФА сигнала не влияет. Целенаправленное экспериментальное исследование параметров нелинейного ФА отклика позволяет получить весьма ценную информацию об особенностях ТН как теплофизических, так и оптических величин.

Для рассматриваемого случая построена теория генерации второй гармоники ФА сигнала и показано, что зависимость ее амплитуды от частоты $\sim\omega^{-3/2}$ и от интенсивности I_0^2, а сдвиг ее фазы составляет $(3\pi/4)$. Получены достаточное простое соотношение (2) между амплитудой этого сигнала с параметрами ТН среды позволяет определить значения этих параметров и может стать источником независимой информации о поведении температурной зависимости оптических и теплофизических величин:

$$\delta p_{2N}(2\omega) = \frac{\gamma p_0 (A^{(0)})^2 I_0^2 \mu_s^2 \mu_{2g}}{16 l_g T_{00} (\kappa_s^{(0)})^2} K_{2N} \exp[i(\omega t - 3\pi/4)], \qquad (2)$$

где $K_{2N} = \sqrt{2}\delta_3 + (2+\sqrt{2})^{-1}[2\delta_{2g} - \delta_g - \sqrt{2}\delta_s - \delta_{2s}]$. Выражение (2) показывает, что: 1) ФА сигнал на частоте 2ω может быть генерирован только благодаря ТН, и при этом зависимость его амплитуды от интенсивности является квадратичной, а частотная зависимость имеет вид $\delta p_{2N}(2\omega) \sim \omega^{-3/2}$, в то время как линейная составляющая $\delta p_L(\omega) \sim \omega^{-1}$; 2) следовательно экспериментальное исследование второй гармоники ФА сигнала, независимо от характеристики сигнала основной гармоники, позволяет определить параметры ТН среды и тем самым установить особенности температурной зависимости оптических и теплофизических величин.

Список литературы

[1] A. Rosencwaig, A. Gersho, J. Appl. Phys. **47,** 64-69 (1976).
[2] J. Opsal., A. Rosenswaig., L.D. Willenborg, Appl. Optics. **22,** 3169 (1983).
[3] У. Мадвалиев., Т.Х. Салихов., Д.М. Шарифов, ЖТФ **74,** 17-23 (2004),
[4] В.Э.Гусев, А.А. Карабутов. Лазерная оптоакустика. М., Наука (1991) 304.

Электролюминесценция кристаллов АТГС в быстронарастающем электрическом поле

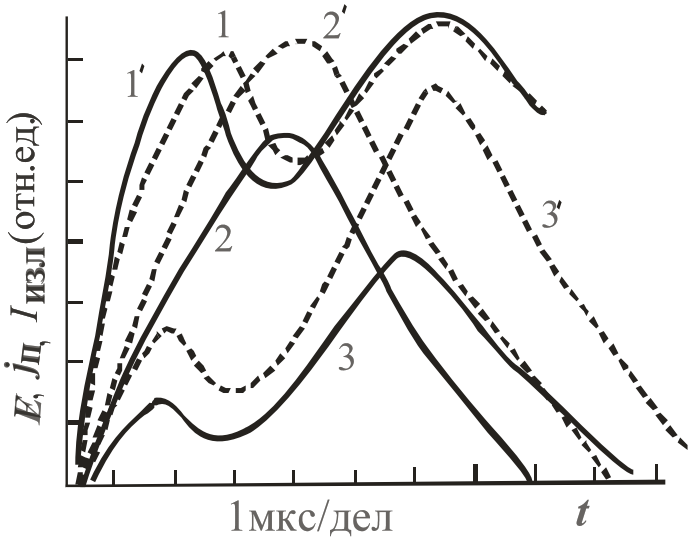
С.А.Садыков [1], А.Ш.Агаларов [1], С.Н. Каллаев [2]
[1] *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала*
e-mail: ssadyk@mail.dgu.ru
[2] *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала*

При исследовании кинетики образования и исчезновения внутреннего поля, в частности в кристаллах ТГС [1], установлено, что равновесное значение $E_{см}$ достигается в несколько этапов (с временами $\tau_1 << \tau_m$, $\tau_2' \sim \tau_m$ и $\tau_2'' > \tau_m$, где τ_m - максвелловское время релаксации). Быстрый этап с характерным временем $\tau_1 < 10^{-6}$с в сильном поле $P_s/\varepsilon_0 \sim 10^7$ В/см связывается с участием в экранировании поверхностных состояний. Перераспределение зарядов, также как и сравнительно медленные объемные механизмы не обеспечивают полного экранирования, результатом чего может быть самопроизвольное обратное переключение. Эти результаты получены при возбуждении переполяризации, как правило, импульсными полями прямоугольной или синусоидальной формы. Однако в [2,3] установлено, что в импульсных полях с регулируемой скоростью нарастания внутренние поля смещения $E_{см}$ в поликристаллических сегнетоэлектриках формируются за времена, значительно меньшие времени τ_m. В этой связи представляют интерес аналогичные исследования для кристаллических сегнетоэлектриков при сверхбыстром переключении поляризации, когда времена отклика ионной и электронной подсистем соизмеримы.

В настоящей работе проведены исследования кинетических характеристик переключения и ЭЛ кристаллов ТГС при воздействии однополярных импульсов напряжения с регулируемой скоростью нарастания. Исследовались кристаллы ТГС, выращенные ниже T_c из раствора, содержащего 20% *L,* α-аланина (АТГС). На поверхность образца, размеры которого составляли 5x5x1,8 мм, наносились серебряные электроды методом термического напыления. Электрическое поле прикладывалось вдоль направления [010]. Импульсы излучения, индуцированные переполяризацией, регистрировались с помощью фотоумножителя ФЭУ-79, перед входным окном которого образец располагался плоскостью (100). В работе исследовались временные зависимости интенсивности $I_{изл}$ и энергии $E_{изл}$ электролюминесценции и их связь с интегральными характеристиками переключения поляризации (временем t_n, током i_n и динамическим коэрцитивным полем E_c').

Типичные синхронные осциллограммы зависимостей напряженности импульса возбуждающего электрического поля E (1), тока переключения поляризации i_n (2) и интенсивности ЭЛ $I_{изл}$ (3) кристаллов АТГС при скорости нарастания поля $\dot{E}$ = 9 (кВ/(см.мкс) представлены на

рис. 1. Пунктирные кривые на рис. 1 соответствуют временным зависимостям E, i_n и $I_{изл}$ кристаллов АТГС после предварительного воздействия импульса напряжения в естественно униполярном направлении.



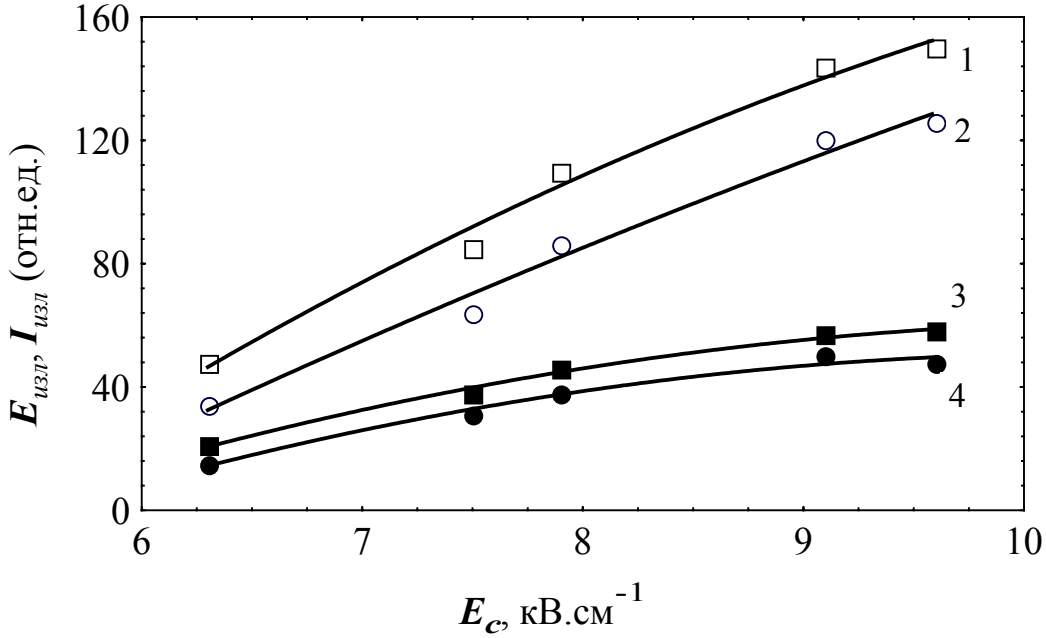
Поскольку униполярность переключения АТГС сохраняется и в сильных быстро нарастающих электрических полях, т.е. имеет место возвращение кристалла АТГС в исходное состояние без приложения внешнего электрического поля, то многократные повторные приложения поля в том же направлении не приводит к монодоменизации кристалла. В результате наблюдаются типичные для кристаллов ТГС осциллограммы процесса переключения, а также индуцированной этим процессом осциллограммы ЭЛ. При этом компонента внутреннего поля E_α, связанная с наличием нереверсируемых внешним полем молекул L-α- аланина, достигает более 10 кВ/см.

Люминесценция возникает в виде множества отдельных вспышек, сливающихся в два ярко выраженных пика. Интенсивность люминесценции $I_{изл}$, возрастающая с увеличением $\dot{E}$ (следовательно, порогового поля переключения E_c'), достигает максимума на завершающей стадии переключения, как это имеет место в импульсных полях прямоугольной формы [6]. Одновременно вследствие изменения условий зародышеобразования и роста доменов увеличивается и отчетливо вырисовывается первый пик ЭЛ, приходящийся на нарастающую ветвь тока переключения. Поскольку первая, относительно слабая, вспышка света приходится приблизительно на момент времени начала интенсивной перестройки доменной структуры, когда на осциллограмме напряжения появляется характерное плато (рис. 1), можно считать, что она связана с процессами, сопровождающими акты зарождения и прорастания игловидных доменов сквозь кристалл.

Второй пик люминесценции с наибольшей яркостью свечения приходится на спадающую ветвь тока переключения, причем свечение продолжается и после прекращения процесса переполяризации. Можно

предположить, что этот пик свечения обусловлен рекомбинацией зарядов экранирования, ставших неравновесными после массовой коалесценции доменов на завершающем этапе. Продолжительность послесвечения кристалла определяется временем жизни рекомбинирующих электронов.

Следует отметить, что и в быстронарастающих электрических полях, также как в импульсных полях прямоугольной формы, кристалл АТГС в естественно униполярном направлении не переключается. В то же время при последующем воздействии поля в обратном направлении, т.е. в направлении, в котором АТГС переключается, осциллограммы тока и напряжения переключения, а также ЭЛ, испытывают значительные изменения (рис. 1): увеличивается не только максимальный ток и заряд переключения, но и существенно возрастает энергетический выход ЭЛ. На рис. 2 приведены зависимости энергии $E_{изл}$ (1,3) интенсивности $I_{изл}$ (2, 4) электролюминесценции отожженных кристаллов АТГС от величины порогового поля переключения E_c до (3, 4) и после (1, 2) предварительного воздействия импульса напряжения в естественно униполярном направлении.



Результаты исследований переключения поляризации кристаллов АТГС в быстронарастающих электрических полях не находят однозначного объяснения. Однако можно предположить, что обнаруженные эффекты являются следствием изменения внутренних механических и электрических полей, создаваемых как поляризованными молекулами аланина, так и искажениями решетки ТГС и деформацией самой молекулы аланина [7,8]. С одной стороны, внутреннее поле, создаваемое искажением решетки и дефектами, оказывает определенное влияние на число доменов, участвующих в перестройке доменной структуры. С другой стороны, в сильном электрическом будет усиливаться поляризация мо-

лекул глицина, находящихся в ближайшем окружении молекул аланина. Молекулы глицина даже в отсутствие внешних полей испытывают поляризующее действие внутренних механическтх и электрических сил. Совместное действие внешних и внутренних полей может изменить униполярность кристалла, что в свою очередь может привести к изменению величины P_s. Возможно, этим и объясняется обнаруженный в экспериментах рост заряда переключения в кристаллах АТГС при предварительном действии импульса сильного электрического поля в естественно униполярном направлении.

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что при возбуждении переполяризации кристаллов АТГС импульсным полем наблюдается электролюминесценция, контролируемая определенными механизмами переключения. Она возникает на всех этапах переполяризации и характеризуется несколькими (чаще всего двумя) ярко выраженными пиками, интенсивность которых растет с ростом поля переключения. Предполагается, что рекомбинация электронов и дырок на этапе массового слияние доменов на завершающем этапе переполяризации обуславливает наибольшую яркость излучения. На начальных стадиях переключения в результате зарождения и роста антипараллельных игловидных доменов в объеме сегнетоэлектрика возникают локально неоднородные электрические поля, в области которых создаются условия для интенсивной генерации электронов, ответственных за электролюминесценцию и внутреннее экранирование доменной структуры в сегнетоэлектриках при сверхбыстром переключении.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №03-02-17762.

[1] Л.И. Донцова, Н.А. Тихомирова, Л.А. Шувалов. Кристаллография, **39**, *1*, 158 (1994).
[2] С.А. Садыков, А.В. Турик. ФТТ, **45**, *11*, 2074, (2003).
[3] С.А. Садыков, А.Ш. Агаларов, С.А. Каллаев, О.У. Алигаджиев. Изв. РАН. Сер. Физ., **69**, *8*, 1230 (2005).
[4] Е.Г. Новицкий, В.Д. Садунов, С.А. Садыков и др. ЖТФ **54,** *2*, 348 (1984).
[5] E. Fatuzzo, W.J. Merz. Ferroelectricity. Amsterdam (1967), 289 p.
[6] Т.Р. Волк, Н.Г. Максимова, С.А. Попов, С.А. Флерова, Н.В. Шпак. Кристаллография, **30,** *4*, 720 (1985).
[7] Г.Т. Галастян, И.С. Рез, М.Ю. Рейзер. ФТТ, **24**, *7*, 2186 (1982).
[8] О.М. Сердюк, Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин, А.Б. Барабашина. ФТТ, **30**, 3, 540 (1988).

Исследование спектров КР кристаллического перхлората цезия в окрестности структурного фазового перехода первого рода

А.И.Акаева [1], А.Р.Алиев [2], А.З.Гаджиев [2]
[1] *Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*
[2] *Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия*
E-mail: analit@dinet.ru

Исследование фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» в молекулярных кристаллах и нитратах щелочных металлов у авторов [1,2] обычно сопровождалось растянутыми предпереходными явлениями, изучение которых важно для понимания динамики процессов разупорядочивания. Такие же явления были обнаружены авторами статьи при изучении перхлоратов калия и натрия, которые относятся к ионным кристаллам [3] . Чтобы подкрепить полученные данные были проведены исследования спектров КР в широком температурном интервале в перхлорате цезия. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке.

При атмосферном давлении $CsClO_4$ имеет несколько кристаллических модификаций. Модификация III имеет орторомбическую структуру, параметры решетки a=7,813·10^{-10}м, b=9,848·10^{-10}м, c=6,029·10^{-10}м, пространственная группа $P_{nma} - D_{2h}^{16}$. Фазовый переход III-II происходит при T=209^{0}С с ΔH=7,5кДж/моль. Фаза II имеет кубическую структуру, a=7,99м, пространственная группа F_{m3m}-O_h^5.

При температуре T=295 К колебания аниона ClO_4^- характеризуются следующими частотами: $\nu_1(A)$–936,5см$^{-1}$; $\nu_2(E)$–459;461,5; $\nu_3(F_2)$–1084;1108; 1113; $\nu_4(F_2)$ – 626;632,5.

Спектры КР кристаллического перхлората цезия снимали в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ (рис.1(*1*-25^{0}С, *2*-45^{0}С, *3*-75^{0}С, *4*-105^{0}С), а также в области дважды вырожденного колебания $\nu_2(E)$ (рис.2(*1*-26^{0}С, *2*-46^{0}С, *3*-72^{0}С, *4*-101^{0}С) и трижды вырожденного колебания $\nu_4(F_2)$ (рис.3(*1*-25^{0}С, *2*-58^{0}С, *3*-80^{0}С, *4*-104^{0}С). Температурные зависимости интенсивности, частоты и ширины спектральных контуров, соответствующих колебаниям $\nu_1(A)$ (рис. 4,5,6), $\nu_2(E)$ (рис.7,8,) и $\nu_4(F_2)$ (рис.9,10), аниона ClO_4^- исследовались в интервале 25–351^{0}С.

На температурных зависимостях интенсивности (рис.4), частоты (рис.5) и ширины (рис.6) спектрального контура колебания $\nu_1(A)$ наблюдаются три

участка, отличающиеся своим поведением. Первый участок охватывает область температур 25 – 135^{0}C, второй участок 152 – 209^{0}C, третий участок 233 – 351^{0}C.

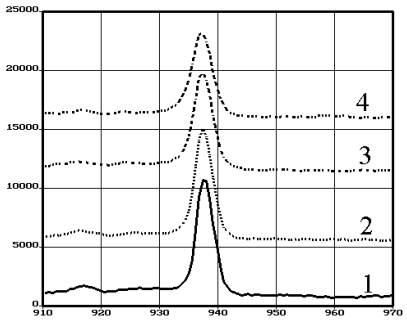


рис.1

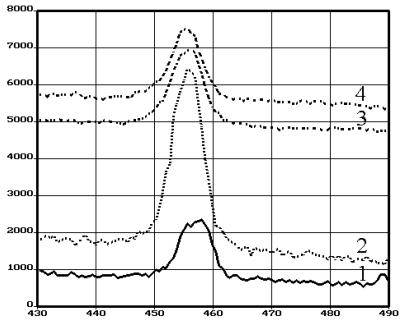


рис.2

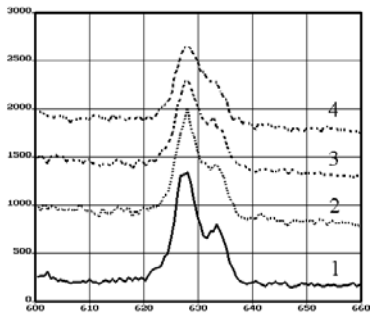


рис.3

В области температур 135–152^{0}C, а также в области фазового перехода при температуре 209^{0}C наблюдаются изломы температурных зависимостей интенсивности, частоты и ширины. Объяснить такую корреляцию в поведении температурных зависимостей спектральных характеристик можно, предположив наличие предпереходной области в кристаллическом перхлорате цезия на участке температур 152–209^{0}C.

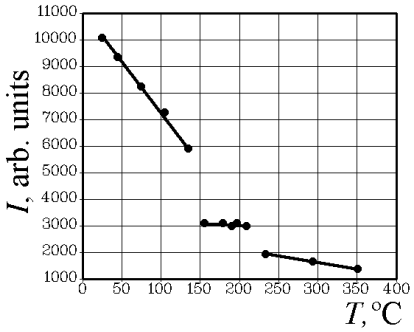


рис.4

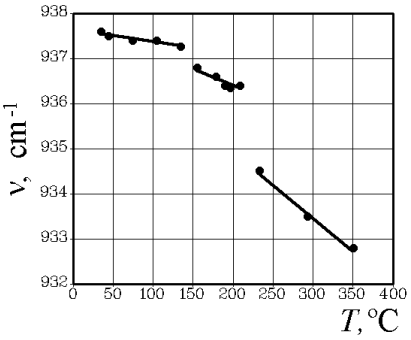


рис.5

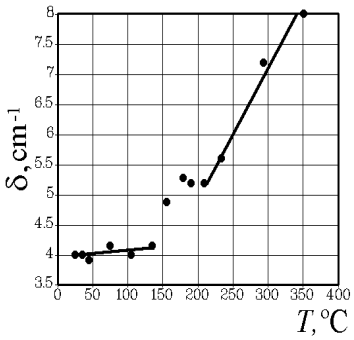


рис.6

При исследовании дважды вырожденного колебания $\nu_2(E)$, наблюдалось слабое снятие вырождения, близкое по характеру к тому, что обнаружено авторами в работе [4] (рис.2). Две компоненты дважды вырожденного колебания $\nu_2(E)$ не разрешаются в виде двух отдельных пиков, а сливаются в одну широкую полосу. С ростом температуры каждая из компонент уширяется, расстояние между компонентами уменьшается. Конкуренция этих двух взаимно противоположных процессов приводит к тому, что ширина

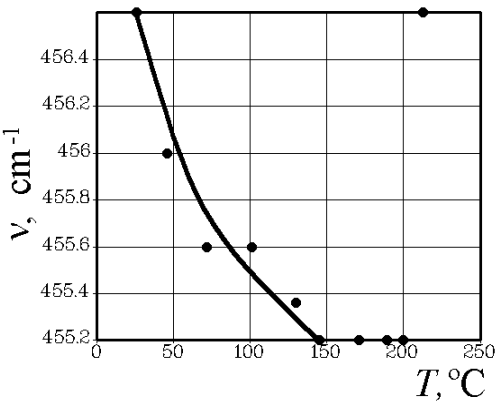


рис.7

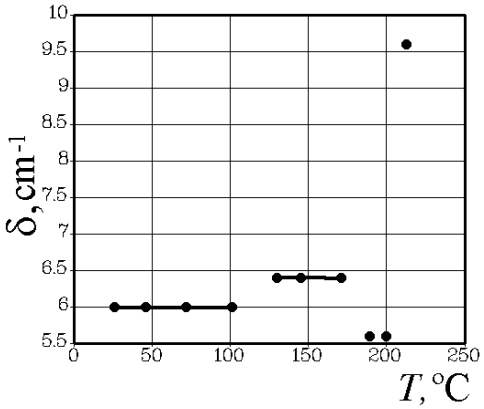


рис.8

результирующей полосы мало меняется в области температур 26–101^{0}C. В области температур 101–130^{0}C наблюдается излом температурной зависимости ширины. Также как и для колебания $\nu_1(A)$, с увеличением температуры в интервале 26–130^{0}C происходит сдвиг положения максимума спектрального контура в сторону меньших волновых чисел (рис.4). В области температур 130–145^{0}C наблюдается излом температурной зависимости частоты. Появление изломов в области температур 101–145^{0}C на температурных зависимостях частоты и ширины свидетельствует о том, что предпереходные явления влияют на поведение спектральных характеристик моды $\nu_2(E)$. После фазового перехода происходит резкое возрастание частоты и ширины спектрального контура.

При исследовании трижды вырожденного колебания $\nu_4(F_2)$ проявлялись только две линии колебания $\nu_4(F_2)$ активных в КР, локализованных в частотном интервале 628–632 см$^{-1}$ (рис.3). Анализ температурных зависимостей положений максимумов линий дублета показывает, что поведение их носит сложный характер. Это может быть связано с тем, что с ростом температуры происходит сближение пиков дублета, и в области температуры 197^{0}C второй пик исчезает. На температурной зависимости частоты в области фазового перехода происходит скачок и начиная с температуры 227^{0}C до температуры 311^{0}C имеет место линейное убывание частоты. На температурной зависимости ширины спектрального контура тоже можно выделить три участка отличающихся своим поведением. На первом интервале от 26 до 148^{0}C ширина слабо растет, в точке 148^{0}C происходит излом, второй участок от 167–197^{0}C характеризуется большим наклоном прямой, и от температуры 227^{0}C до 311^{0}C

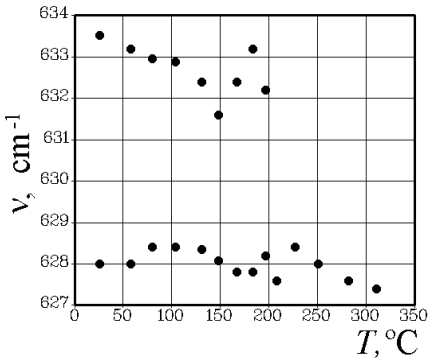


рис.9

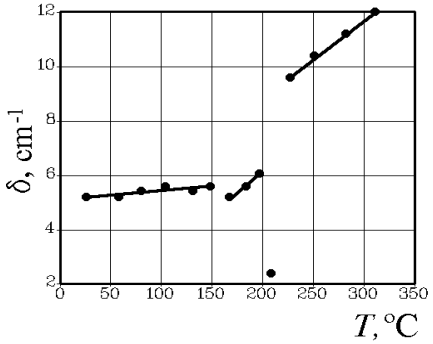


рис.10

происходит резкое возрастание ширины. Фазовый переход при температуре 208^0C характеризуется резким скачком ширины.

Сравнительный анализ спектральных параметров колебаний $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ для кристаллического перхлората цезия позволяет сделать вывод, о том, что изменение локального окружения перхлорат-иона происходит задолго до фазового перехода при 130–160^0C и в интервале температур 130–208^0C наблюдается предпереходная область.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН и поддержана грантами РФФИ 00 – 05 – 72031, 03 – 03 – 33013 и Российской Федеральной целевой программой «Интеграция» № 4.15 – Ч0009/935.

[1] С.В.Карпов, А.А.Шултин, Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия, ФТТ**17**, 2868 (1975).

[2] Я.Я.Аболиньш, С.В.Карпов, А.А.Шултин, Комбинационное рассеяние нитрата аммония в области растянутого фазового перехода IV-V. – ФТТ**20**, 3660 (1978).

[3] А.И.Акаева, А.Р.Алиев, А.З.Гаджиев, Исследование фазовых переходов в перхлоратах щелочных металлов методами колебательной спектроскопии. Сборник трудов международной конференции,ДНЦ РАН,Махачкала,203 (2002).

[4] H.D.Lutz, R.A.Becker, W.Eckers, B.G.Holscher, H.J.Berthold, Raman-und IR-Messungen an den Perchloraten von Kalium, Rubidium und Caesium in den orthorhombischen Tieftemperaturmodifikationen (Baryt – Typ) und in den kubischen Hochtemperaturphasen (NaCl-Typ mit Orientierungsfehlordnung der ClO_4^- -Ionen), Spectrochimica Acta, Vol. **39**A, 7(1983).

Хаос и система в структуре и динамике макромолекул в расплавах линейных полимеров

В.М.Чернов, Г.С.Краснопольский
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: chernov@csu.ru

Метод релаксационной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из наиболее информативных методов исследования структуры и молекулярных движений [1]. Не смотря на то, что к настоящему времени проведено большое количество экспериментальных исследований по магнитной релаксации в расплавах линейных полимеров и создан ряд теорий, описывающих структуру, динамику молекул и ЯМР-релаксацию в таких системах [2], однозначной интерпретации полученных данных и окончательного выбора в пользу той или иной теории не существует.

В данной работе проведено комплексное исследование ЯМР-релаксации в эластомерах: натуральном каучуке НК ($<M>\approx 1{,}0\cdot 10^6$) и его синтетическом аналоге СКИ-3 ($<M>\approx 0{,}8\cdot 10^6$). Измерения проводились на спектрометре ЯМР на резонансной частоте ядер ^{1}H 25 МГц. В эксперименте регистрировался спад поперечной намагниченности (СПН) и время его затухания в *e* раз T_2, измерялись время T_1 и время T_{2ef} в отклике на модифицированную нами последовательность MW-4 [3] $90°_0$-(τ/2-$180°_{90}$-τ/2-$90°_{90}$-τ/2-$180°_{90}$-τ/2-)$_n$. Затухание сигналов солид-эхо в пределах уменьшения сигнала в *e* раз от начального значения даже при высоких температурах и низких частотах τ^{-1} было экспоненциальным.

На рис. 1 приведены СПН (точки) для НК при различных температурах: 22(1), 40(2), 60(3), 80(4), 100(5), 120°C(6). Видно, что начальная (большая) часть спада имеет гауссовоподобную форму. СПН в образце СКИ-3 проявляет аналогичное поведение. На рис. 2 изображены

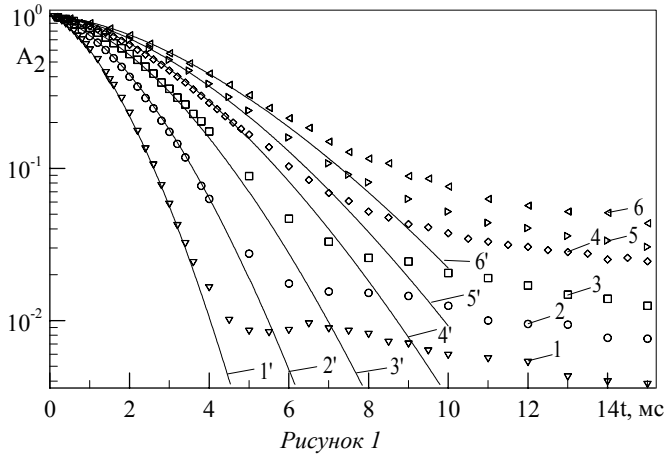


Рисунок 1

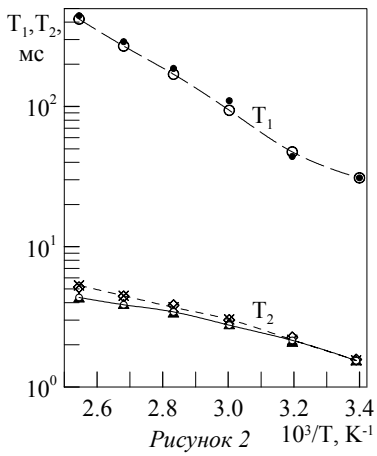


Рисунок 2

температурные зависимости экспериментальных значений времен релаксации T_1 для НК (кружочки) и T_2 для НК (треугольники) и СКИ-3 (крестики). Времена T_1 в НК и СКИ-3 совпадают с точностью проведения

эксперимента. После вычета несекулярного вклада $T_н^{-1}$, произведенного согласно методике [4], для каждой температуры для обоих исследуемых образцов были построены дисперсионные кривые – зависимости $T_{2ef}(\tau^{-1})$ в двойных логарифмических координатах.

Для описания полученных результатов мы исходили из предположения о том, что спиновая система однородна [5] и движения ядер, связанных диполь-дипольным взаимодействием, представляется спектром времен корреляции (СВК) $G(\tau_c)$ или $F(S)$, если ввести величину $S=\ln(\tau_c/\tau_{c0})$, где τ_{c0} – наиверотнейшее время корреляции. Для этого случая были записаны модифицированные с учетом СВК выражения для T_{2ef} [6] и для СПН $A_2(t)$ в предположении гауссова распределения локальных полей [7]:

$$T_{2ef}^{-1} = \sigma^2 \int_0^\infty G(\tau_c)\tau_c\left(1-\frac{\mathrm{th}(\tau/\tau_c)}{\tau/\tau_c}\right)d\tau_c + T_н^{-1}, \qquad (1)$$

$$A_2(t) = \exp\left[-\int_0^\infty G(\tau_c)\sigma^2\tau_c^2\left(\frac{t}{\tau_c}-1+\exp\left(\frac{t}{\tau_c}\right)\right)d\tau_c\right], \qquad (2)$$

где σ^2 – второй момент жесткой решетки. Для T_1 было использовано соотношение, учитывающее СВК Фуосса-Кирквуда [8] с параметром ширины и формы спектра β.

Поскольку (из-за асимметрии СВК) в минимуме T_{1min} экспериментальное значение T_1 превышает расчетное, при последующих вычислениях перед функцией $G(\tau_c)$ был введен поправочный множитель k, определяемый соотношением $k=\omega_0/T_{1min}\beta\sigma^2$. Согласно принципу температурно-частотной суперпозиции дисперсионные кривые путем перемещения были сведены в одну объединенную дисперсионную кривую (ОДК). При переходе от 60 до 80°С совмещение кривых было лишь частичным – совмещались либо высокочастотные, либо низкочастотные области. Поэтому было получено два варианта (ОДК): в первом из них были общими высокочастотные, а во втором – низкочастотные области. При этом в каждом из вариантов ОДК содержались, соответственно, низкотемпературная и высокотемпературная ветви. На рис. 3 приведены высокотемпературная (А) и низкотемпературная (В) ветви первого варианта объединенной дисперсионной кривой для НК (открытые кружочки) и СКИ-3 (заполненные кружочки). Затем с помощью подбора СВК под объединенные дисперсионные кривые была подогнана теоретическая функция $T_{2ef}(\tau^{-1})$ согласно (1), которая приведена на рис. 3 для высокотемпературной ветви СКИ-3 (1) и НК (1′) и низкотемпературной ветви как НК, так и СКИ-3 (2). В высокочастотной части СВК представлял собой спектр Фуосса-Кирквуда, затухающий на крыле по закону $F(S) = \exp(-\beta S)$. Далее построение спектра осуществлялось нами таким образом, чтобы при определенных значениях

S_i без изменения амплитудного значения функции F(S) закон затухания крыла изменялся на $F(S) = \exp(-\alpha_i S)$. При этом количество изломов в спектре i и значения S_i и α_i определялись условиями подгонки. Сначала функция $T_{2ef}(\tau^{-1})$ была подогнана под каждый вариант и каждую ветвь ОДК, приведенной к температуре 22°C (как на рис. 3), при которой T_1 имеет минимум и для которой из условия $\omega_0\tau_{c0}\approx 0{,}62$ известно значение наивероятнейшего времени корреляции τ_{c0} ($3{,}9\cdot10^{-9}$с). В первую очередь были подобраны значения β (0,808) и k (0,648), а затем S_i и α_i. Оба варианта подгоночных дисперсионных кривых дали практически совпадающие результаты для спектров как для низких, так для высоких температур. Спектры времен корреляции для низких температур (сплошные линии) в НК (1) и СКИ-3 (2) и высоких температур (точечные линии) в НК (3) и СКИ-3 (4), полученные для первого варианта подгоночных ОДК, показаны на рис. 4. Отметим, что высокочастотные части СВК для образцов НК и СКИ-3 полностью совпадают и что различие между спектрами наблюдается лишь на конечных низкочастотных участках. При низких температурах параметр α равен 0,7 при 7,5<S<9,6, 0,39 при 9,6<S<14,4, 0,25 при 14,4<S<18,5 для НК и при 14,4<S<16,7 для СКИ-3, 0,5 при S>18,5 для НК и при S>16,7 для СКИ-3. При высоких температурах этот параметр принимает значения 0,7 при 7,5<S<10, 0,39 при 10<S<14,4, 0,25 при 14,4<S<18,5 для НК и при 14,4<S<16,7 для СКИ-3, 0,5 при S>18,5 для НК и при S>16,7 для СКИ-3. Путем осуществляемого с помощью изменения τ_{c0} перемещения полученной подгоночной кривой T_{2ef} (τ^{-1}) до совмещения с каждой из

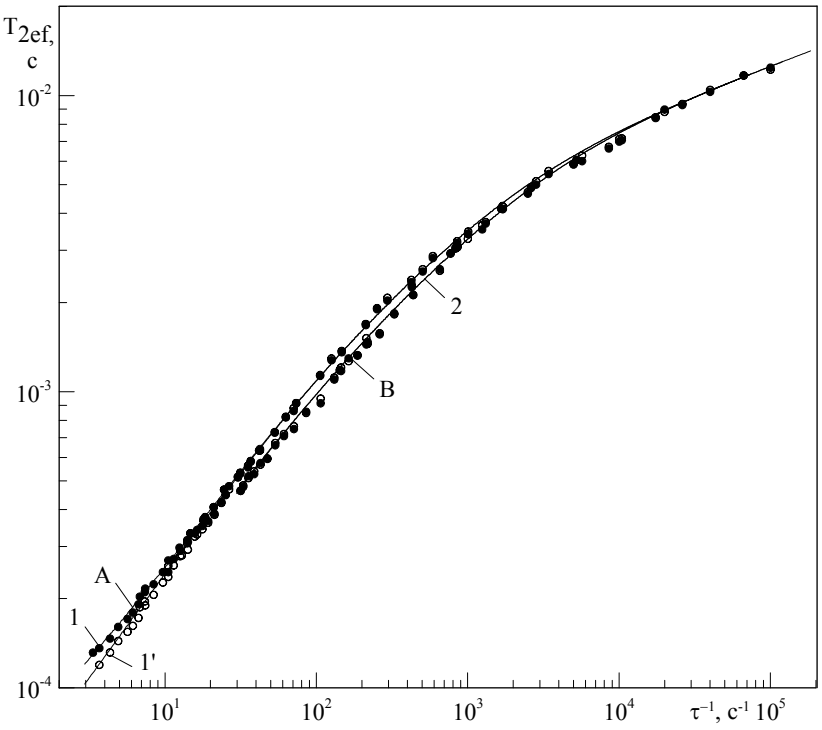


Рисунок 3

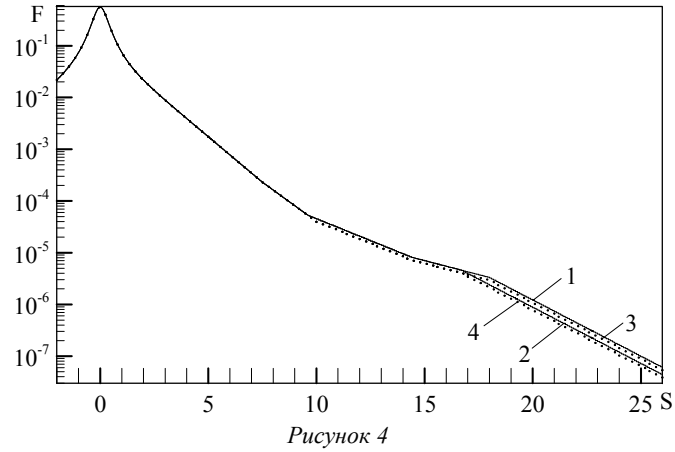


Рисунок 4

экспериментальных дисперсионных кривых были найдены значения τ_{c0} для тех температур, при которых эти дисперсионные кривые были сняты. На рис. 5 для образца НК приведена построенная в аррениусовых координатах температурная зависимость полученного времени τ_{c0}. Образец СКИ-3 имеет совершенно идентичную зависимость. Используя значения τ_{c0}, β и k, нами были рассчитаны значения T_1 (точки на рис. 2), СПН (линии 1′-6′ на рис. 1) и T_2 (открытые кружочки и ромбики соответственно для НК и СКИ-3 на рис. 2). Спад СВК по закону $e^{-\alpha S}$ соответствует зависимости $T_{2ef} \sim (\tau^{-1})^{\gamma}$, где $\gamma=1-\alpha$. Большие значения γ (0,61 и 0,75) свидетельствуют в пользу рептационной модели движения полимерных цепей [9], для которой $\gamma=0,75$. Очевидно, что различия в СПН, T_2, дисперсиях T_{2ef} и рассчитанных СВК между НК и СКИ-3 обусловлены разницей в их молекулярной массе. Удовлетворительное описание формы СПН с помощью функции (2) свидетельствует о гауссовом распределении локальных полей, отражающем хаотический (случайный) характер расположении ядерных спинов, а, следовательно, и содержащих их молекул. Таким образом, хаос в структурной организации молекул изучаемых расплавов линейных полимеров сочетается со вполне определенной системой их движения.

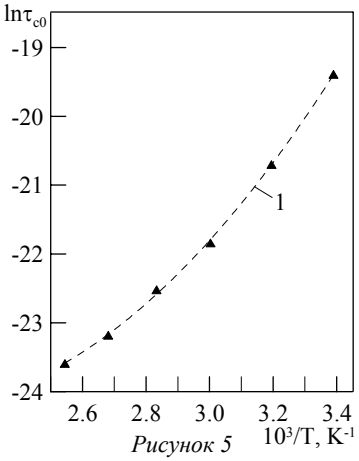


Рисунок 5

[1] И.В.Александров, Теория магнитной релаксации, Наука, Москва (1975).
[2] P.T.Callaghan, E.T.Samulski, Macromolecules **31**, 3693 (1998). N.Fatkullin, R.Kimmich, J. Chem. Phys. **101**, 822 (1994). R.Kimmich, N.Fatkullin, R.-O.Seiter, K.Gille, J. Chem. Phys. **108**, 2173 (1998). R.Kimmich, N.Fatkullin, Adv. Polym. Sci. **170**, 1 (2004). Т.П.Кулагина, В.В.Марченков, Б.Н.Провоторов, Статистическая теория ЯМР-спектров аморфных гибкоцепных полимеров, препринт, Черноголовка (1987).
[3] P.Mansfield, D.Ware, Phys. Lett. **22**, 133 (1966).
[4] В.М.Чернов Ядерная магнитная релаксация и молекулярные движения в аморфных полимерах, канд. дисс., Казань (1980).
[5] В.М.Чернов, В.Д.Федотов, Высокомолек. соед. А **23**, 932 (1981).
[6] W.Gründer, Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leip. Math. Naturv. **23**, 466 (1974).
[7] P.W.Anderson, P.R.Weiss, Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
[8] T.M.Connor, Trans. Faraday Soc. **60**, 1574 (1964).
[9] М.Дой, С.Эдвардс Динамическая теория полимеров, Мир, Москва (1998).

Хаос и система в структуре и динамике макромолекул полимеров со сшивками

В.М.Чернов [1], Г.С.Краснопольский [1], С.И.Вольфсон [2]
[1] *Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия*
e-mail: chernov@csu.ru
[2] *Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

При исследовании сетчатых полимеров методом ядерной магнитной релаксации возникает проблема учета движений молекул, с одной стороны, и влияния процессов спиновой динамики твердого тела [1, 2], с другой. В данной работе импульсным методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах на частоте 25 МГц проведено исследование формы спада поперечной намагниченности (СПН) и дисперсии времени T_{2ef} в вулканизованном серой полиизопреновом каучуке СКИ-3 с концентрацией серы 2 (образец 1) и 6 мол% (образец 2). Произведено сравнение результатов с данными, полученными на образце исходного линейного полимерного образца СКИ-3. Температурный диапазон исследования: 20-120°С. СПН снимался методом Хана. Время T_{2ef} измерялось с помощью импульсного спин-локинга MW-4, модифицированного введением серии 180° импульсов для устранения действия неоднородного магнитного поля и проведения измерений при больших раздвижках между импульсами τ. При всех температурах СПН имел гауссовоподобную форму на начальном участке, а на конечном содержал медленнозатухающую компоненту (хвост). С повышением температуры при низких температурах относительная доля хвоста в спаде увеличивалась, а при высоких этот рост практически прекращался. При этом время T_2 выходило на высокотемпературное плато ($T_2^{\text{п}}$). Относительная доля хвоста уменьшалась с увеличением густоты сшивок. Это видно из рис. 1, на котором изображены спады поперечной намагниченности в образце 1 (1, верхняя шкала) и 2 (2, нижняя шкала) при 120 °С. Такое поведение СПН заставило нас отнести медленно затухающую компоненту спада к свободным концам молекул. В импульсном спин-локинге затухание намагниченности было экспоненциальным только при малых раздвижках: до 100 мкс для образца 1 и до 50 мкс для образца 2. При больших раздвижках это затухание представляло собой сумму двух экспонент. При этом короткая компонента быстро затухала за время $2–3T_2$, а доля длинной компоненты уменьшалась с увеличением раздвижки. Такое поведение намагниченности было связано нами с зееман-дипольной кросс-релаксацией [2]. На рис 2.

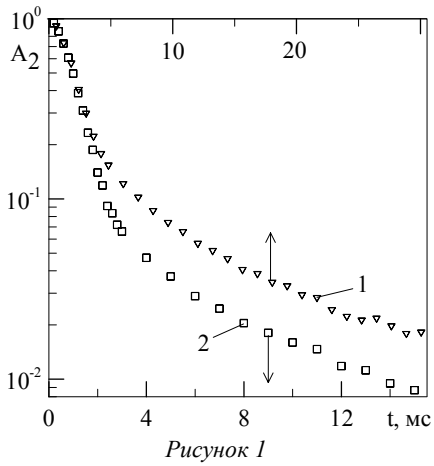


Рисунок 1

приведены построенные в двойных логарифмических координатах дисперсионные зависимости $T_{2ef}(\tau^{-1})$ в образце 1 с вычетом несекулярного вклада $T_н^{-1}$, произведенного согласно методике [3], при температурах: 20 (1,1'), 40 (2, 2'), 60 (3,3'), 80 (4,4'), 100 (5,5'), 120 °С (6,6'). Точки зависимостей 1–6 построены для случая, когда T_{2ef} оценивалось по затуханию намагниченности в *e* раз от начального значения, а точки зависимостей 1′–6′ – когда T_{2ef} представляло собой постоянную времени длинной компоненты. Увеличение наклона дисперсионных кривых, наблюдаемое при уменьшении частоты τ^{-1}, обусловлено, с одной стороны, зееман-дипольной кросс-релаксацией, а с другой – переходом к асимптоте $T_{2ef}=9(T_2^п)^5\tau^{-4}/2^{0,5}$ [4, 5], изображенной на рис. 2 (прямая линия 7). Пользуясь принципом температурно-частотной суперпозиции, дисперсионные кривые 1′–6′ были сведены в одну объединенную дисперсионную кривую (ОДК) при температуре 20°С (рис. 3). При переходе от 60 к 80°С дисперсионные кривые совмещались только частично – высокочастотными участками. В соответствии с этим ОДК распалась на две ветви – низкотемпературную и высокотемпературную. Под обе ветви ОДК были подогнаны теоретические зависимости $T_{2ef}(\tau^{-1})$, определяемые выражением

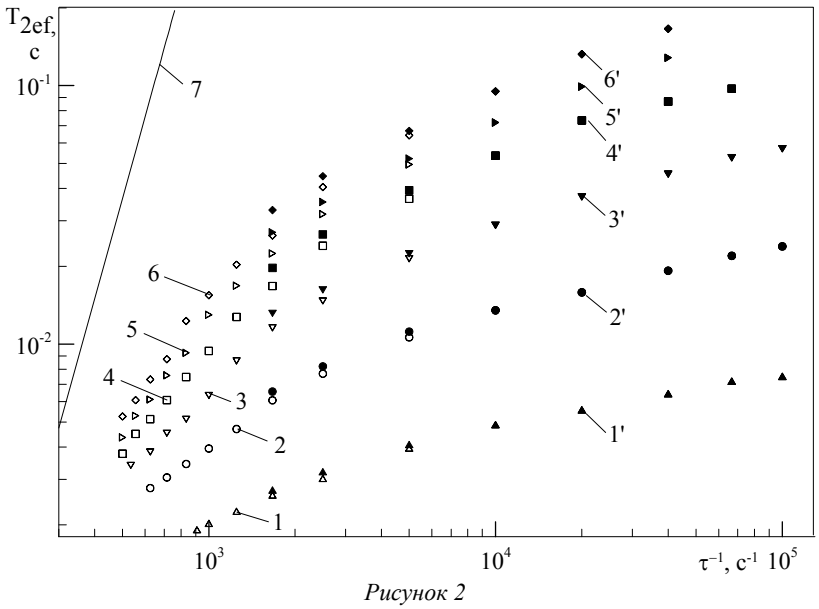


Рисунок 2

$$T_{2ef}^{-1} = \sigma^2 \int_0^\infty G(\tau_c)\tau_c\left(1-\frac{\mathrm{th}(\tau/\tau_c)}{\tau/\tau_c}\right)d\tau_c + T_н^{-1}, \qquad (1)$$

в котором учтено наличие спектра времен корреляции (СВК) $G(\tau_{c0})$ или F(S), если ввести величину $S=\ln(\tau_c/\tau_{c0})$, где τ_{c0} – наиверотнейшее время корреляции. Полученные высокотемпературная (открытые кружочки) и низкотемпературная (заполненные кружочки) ветви объединенной дисперсионной кривой для образца 1 изображены на рис. 3. Там же приведены дисперсионные кривые, рассчитанные по подобранным спектрам для высокотемпературной (1) и низкотемпературной (2) ветвей. Время τ_{c0} для температуры 20°С было получено согласно принципу температурно-частотной суперпозиции из сдвига дисперсионных кривых, снятых для образца 1 при 20 °С и СКИ-3 при 22 °С, для которого время τ_{c0} известно из условия минимума ($3{,}9\cdot10^{-9}$ с). На рис. 4 приведен полученный

СВК для низких температур (сплошные линии) в образце 1 (1) и СКИ-3 (2) и для высоких температур (точечные линии) в образце 1 (3) и СКИ-3 (4). В высокочастотной части он представляет собой спектр Фуосса-Кирквуда с параметром ширины β=0,80 и затуханием на крыле, осуществляемым по закону $F(S)\sim e^{-0,80S}$. При S=9,6 для низких температур (правой ветви ОДК) и S=10,2 для высоких (левой ветви ОДК) – спектр изменяет закон затухания на $F(S)\sim e^{-0,39S}$.

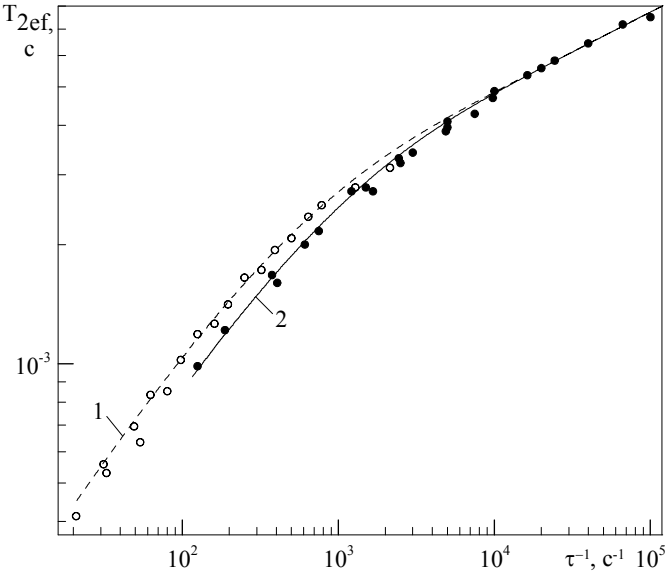


Рисунок 3

Поочередное совмещение подгоночной ОДК с экспериментальными дисперсионными кривыми дало значения τ_{c0} для температур, при которых были сняты эти кривые. На рис. 5 приведены температурные зависимости наивероятнейшего времени корреляции τ_{c0} в аррениусовых координатах как в исходном линейном полимере СКИ-3 (кривая 1), так и в вулканизованном образце 1 (кривая 2). Сдвиг кривой 2 относительно 1 указывает на общее замедлении движений при образовании сетки химических сшивок. Уменьшение наклона зависимостей 1 и 2 с повышением температуры свидетельствует об уменьшении энергии активации при увеличении температуры полимерного образца, что находится в соответствии с принципом Вильямса-Ланделла-Ферри [6]. Из рис. 4. видно, что СВК сетчатого полимера отличается от линейного тем, что в нем участок затухания крыла спектра, определяющийся законом $F(S)\sim e^{-0,39S}$, имеет меньшую интенсивность. Множитель 0,39 в показателе степени этого закона близок к множителю 0,25, предсказываемому рептационной моделью движения молекул [7], чем к множителю 0,8 в ренормированной модели Рауза или к множителю 0,67 в дважды ренормированной модели Рауза [8].

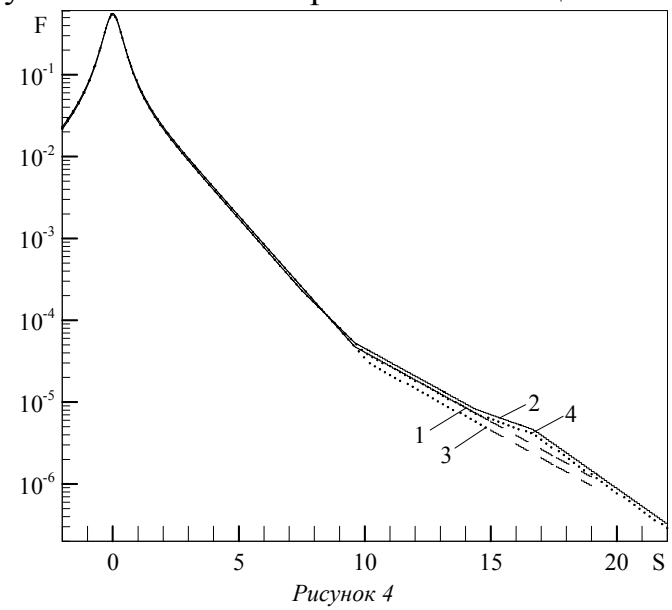


Рисунок 4

Тот факт, что при высоких температурах большая часть СПН близка по форме к гауссовой функции, свидетельствует о распределении локальных

полей, близкому к гауссовому. Это является следствием хаотического характера расположения ядерных спинов, а, следовательно, и содержащих их молекул. В итоге можно констатировать, что в данных системах хаотическая структурная организация молекул сочетается со вполне определенной системой движения этих же молекул.

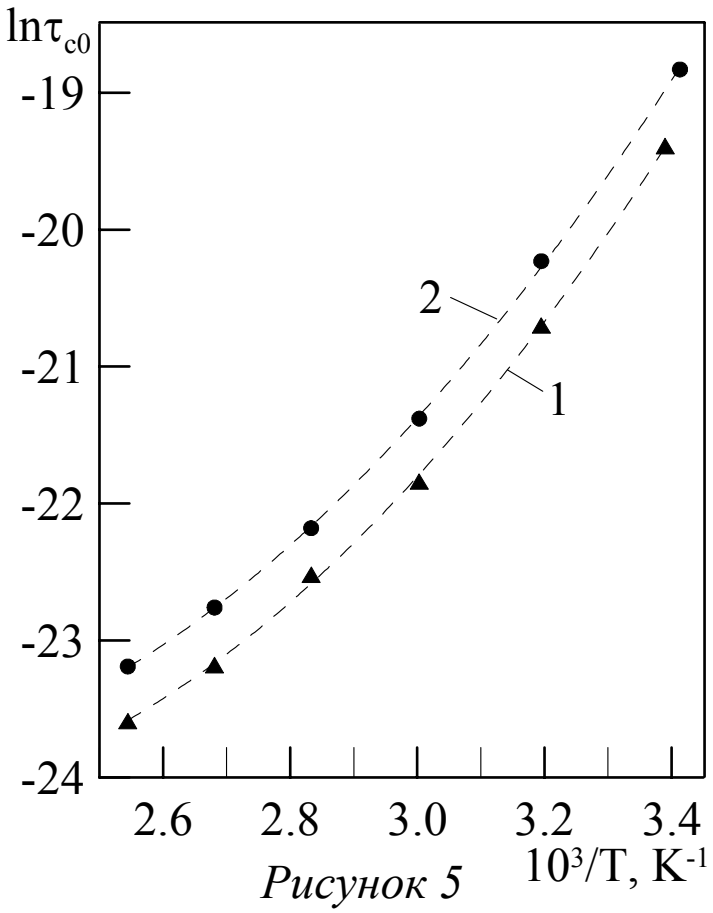


Рисунок 5

[1] P.T.Callaghan, E.T.Samulski, Macromolecules **30**, 113 (1997).
[2] P.Mansfield, D.Ware, Phys. Rev. **168**, 318 (1968).
[3] В.М.Чернов Ядерная магнитная релаксация и молекулярные движения в аморфных полимерах, канд. дисс., Казань (1980).
[4] В.Е.Зобов, Ю.Н.Москвич, А.А.Суховский, Г.И.Доценко, Сб. статей “Радиоспектроскопия твердого тела” **2**, 16 (1976).
[5] V.M.Chernov, Mol. Mat. **3**, 245 (1994).
[6] Дж.Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, Москва (1963).
[7] P.-G.de Gennes, J. Chem. Phys. **55**, 572 (1971).
[8] R.Kimmich, N.Fatkullin, Adv. Polym. Sci. **170**, 1 (2004).

Нелинейные свойства винтовой неустойчивости в кремниевых осциллисторах

В.И.Гаман, П.Н.Дробот
Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: dpn@mail.tsu.ru

С фундаментальной точки зрения экспериментальные исследования винтовой неустойчивости (ВН) полупроводниковой плазмы дают знания для развития теории этого сложного и красивого явления в надпороговой области возбуждения ВН, где проявляются ее нелинейные свойства и где эта теория еще очень слабо развита.

Нами проведено комплексное исследование электрических характеристик и параметров ВН в кремниевых стержнях с широким набором расстояний d_z=(0.025÷1.23) см между торцевыми инжектирующими контактами ($n^+-\pi-p^+$-структуры) при изменении температуры T в диапазоне (77–444) К. Некоторые результаты этого исследования обсуждаются ниже.

Все исследованные образцы имели близкие значения поперечных размеров d_x и d_y, в основном около 1 мм и их поверхность обрабатывалась одинаковым образом. Напряжение U прикладывалось к торцам образца в пропускном направлении и напряженность электрического поля $\mathscr{E}$ в образце, направленная вдоль оси 0z, была параллельна индукции внешнего магнитного поля B, необходимого для возбуждения ВН.

ВН имеет пороговый характер возбуждения: начиная с определенных пороговых значений $\mathscr{E}_п$ и $B_п$ ламинарное течение плазмы нарушается возникновением винтовой волны плотности носителей заряда, что приводит к колебаниям потенциала на боковых гранях образца и к колебаниям тока в цепи, содержащей образец. На пороге возбуждения колебания близки к гармоническим и описываются пороговой частотой $\omega_п$. При значительном выходе за порог наблюдается хаотическое искажение формы колебаний («шумы»), что может быть связано с возбуждением высших угловых гармоник ВН. Благодаря способности генерировать колебания образцы с ВН были названы осциллисторами, а ВН еще называют осциллисторным эффектом.

Нелинейные явления проявляются в надпороговой области при $\mathscr{E}>\mathscr{E}_п$ или $B>B_п$, но для их понимания необходимо кратко рассмотреть условия возбуждения и пороговые параметры ВН.

В исследованных структурах электронно-дырочная плазма формируется за счет двойной инжекции из торцевых контактов. Зависимости плотности прямого тока от напряжения U и длины образца $J(U)$ и $J(d_z)$ подчиняются закономерностям, которые следуют из теории двойной инжекции носителей заряда в полупроводник в чисто дрейфовом

приближении, либо с учетом диффузионных поправок, либо с учетом как дрейфовой, так и диффузионной составляющих тока в зависимости от величины d_z.

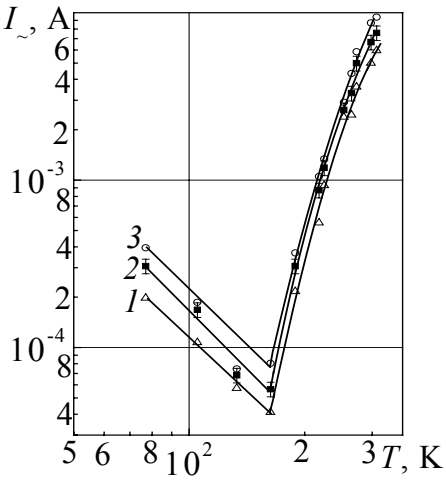
При любых значениях T и d_z ВН возникает в квазинейтральной плазме при высоком уровне инжекции, что в совокупности с большим значением скорости поверхностной рекомбинации S создает большой перепад концентрации плазмы в направлении, перпендикулярном оси $0z$. В этих условиях возникает объемно-винтовая неустойчивость (ОВН), поэтому анализ экспериментальных пороговых характеристик проведен на основе линейной теории ОВН, разработанной для образцов конечной длины в случае слабого магнитного поля и не имеющей ограничений на величину поперечного градиента плотности плазмы χ и соотношение подвижностей носителей заряда μ_n и μ_p [1].

В целом в области температур, для которых хотя бы приблизительно выполняется условие слабого магнитного поля, зависимости основных пороговых параметров ($U_\text{п}$, $J_\text{п}$, $\mathscr{E}_\text{п}$, $\omega_\text{п}$) от различных внешних факторов (T, d_z, B, $\mathscr{E}$) непротиворечиво описываются на основе теории ОВН [1] и экспериментальных данных о вольт-амперных характеристиках (ВАХ). При низких температурах не выполняется критерий слабого магнитного поля, при котором справедлива теория [1]. Установлено качественное соответствие пороговых характеристик предсказаниям теории ОВН в сильном магнитном поле [2].

Вытекающие из теории [1] зависимости $\mathscr{E}_\text{п}(T)$ и $\omega_\text{п}(T)$ хорошо соответствуют результатам экспериментов в области температур, для которых хотя бы приблизительно выполняется условие слабого магнитного поля. В этой области температур экспериментальные и расчетные значения $\omega_\text{п}$ удовлетворительно совпадают. Заметное расхождение хода расчетной и экспериментальной кривых $\omega_\text{п}(T)$ при температурах ниже (250 – 270) К ($\mu_n B \geq 0.2$) может быть связано не только с нарушением критерия слабого магнитного поля, но и с изменением природы процессов, определяющих пороговую частоту в коротких образцах.

При выходе за порог возбуждения амплитуда и частота колебаний тока ($I_\sim$ и ω) или потенциала ($\varphi_\sim$ и ω_φ) на гранях образца увеличиваются при увеличении $\mathscr{E}$ или B выше своих пороговых значений. В ряде случаев кривые $I_\sim(\mathscr{E})$ и $\omega(\mathscr{E})$, $\varphi_\sim(\mathscr{E})$ и $\omega_\varphi(\mathscr{E})$ при $B = \text{const}$ и $I_\sim(B)$ и $\omega(B)$ при $\mathscr{E}$, $I = \text{const}$ (I – сила тока) выходят на насыщение или имеют тенденцию к насыщению. Нелинейная теория ВН оперирует с понятием надкритичности, описывающей степень выхода за порог по $\mathscr{E} - \Delta_\mathscr{E} = (\mathscr{E} - \mathscr{E}_\text{п})/\mathscr{E}_\text{п}$ или по $B - \Delta_B = (B - B_\text{п})/B_\text{п}$. Поэтому анализ нелинейных параметров (амплитуды, частоты) проведем в зависимости от надкритичностей $\Delta_\mathscr{E}$ и Δ_B.

Установлено, что при всех температурах кривые $I_{\sim}(\mathscr{E})$ и $\omega(\mathscr{E})$, $\varphi_{\sim}(\mathscr{E})$ и $\omega_{\varphi}(\mathscr{E})$, $I_{\sim}(B)$ и $\Delta\omega(B)$ описываются одним или двумя участками степенной зависимости ($\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{п}}$ – нелинейный сдвиг частоты). При $T\approx$(77-180)К после участка степенной зависимости обычно имеется тенденция к насыщению или следует участок насыщения, которые иногда могут отсутствовать и тогда зависимость представляется одной прямой линией. При высоких температурах (T>250К) после первого участка следует участок с показателем степени в несколько раз большим, чем на первом участке, а затем имеется выход на насыщение или тенденция к насыщению. Определены значения показателей степенных зависимостей для различных значений d_z и B=const или $\mathscr{E}$, I=const. В зависимостях $I_{\sim}(\Delta_{\mathscr{E}})$, $I_{\sim}(\Delta_B)$ первый участок, соответствующий малым значениям $\Delta_{\mathscr{E}}$ и Δ_B, является степенной функцией с показателем 0.5 и с показателем 1.0 для зависимости $\Delta\omega(\Delta_B)$. В соответствии с нелинейной теорией [3] это означает наличие мягкого режима возбуждения ОВН:



$$|I_{\sim}| = \sqrt{2\gamma_1/\alpha}\,, \qquad (1)$$

где γ_1=const·($\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\text{п}}$) [или γ_1=const·($B-B_{\text{п}}$)] - инкремент нарастания колебаний, α>0 - постоянная Ландау.

На рисунке представлена зависимость $I_{\sim}(T)$ при B=1 Тл и различных надкритичностях $\Delta_{\mathscr{E}}$ (*1*–0.1; *2*–0.2; *3*–0.3) для образца с d_z=850 мкм. Для образца с d_z=0.238 см эта зависимость, измеренная при T>273 К, аналогична. При изменении T от 370 до 77 К при B=1 Тл, наблюдается переход от слабого магнитного поля ($\mu_{n,p}B$<<1) при $T\geq$293 К к сильному ($\mu_{n,p}B$>>1) при T=77 К. Инкремент неустойчивости, а значит и амплитуда колебаний, описываются различными выражениями в слабом и в сильном магнитном поле. Анализ зависимостей $I_{\sim}(T)$ проводился на основе выражений для γ_1, следующих из теории [2] при равных плотностях носителей заряда n=p для условий $(\mu_{n,p}B)^2$<<1 и $(\mu_{n,p}B)^2$>>1. Для этих случаев амплитуды имели обозначения $|I_{\sim}|_0$ и $|I_{\sim}|_B$. В кремнии $\mu_{n,p}(T)\sim T^{-2.33}$ и, если α=const, то, в соответствии с теорией, $I_{\sim}$ в каждом случае должна уменьшаться с ростом T по закону $I_{\sim}\sim T^{-0.66}$. При этом оказывается, что отношение $|I_{\sim}|_0/|I_{\sim}|_B$ не зависит от номера гармоники s и имеет вид

$$|I_{\sim}|_0/|I_{\sim}|_B = k/k_z\,, \qquad (2)$$

$k_{x,y,z}=2\pi s/d_{x,y,z}$-компоненты волнового вектора k вдоль соответствующих осей координат; $s=1,2,\ldots$-номер пространственной гармоники ОВН.

Эксперимент качественно подтверждает предсказания теории. При $T=77\div163$ К [$(\mu_n B)^2$ изменяется от 9.0 до 0.3] $I_\sim$ убывает с ростом T по степенному закону, но по закону более сильному, чем $I_\sim\sim T^{-0.66}$, а именно $I_\sim\sim T^{-2.5}$. При $T=163\div300$ К $(\mu_n B)^2$ изменяется от 0.3 до 0.02, что соответствует переходу от относительно сильного к слабому магнитному полю, $I_\sim$ резко увеличивается на два порядка. Тогда как, в соответствии с выражением (2), $I_\sim$ в образце с $d_z=850$ мкм должна увеличиться всего лишь в 1.55 раза. Столь резкое отличие результатов эксперимента от предсказаний теории вероятно связано с тем, что выражение (2) получено для случая $n=p=$const. В реальности $I_\text{п}$, а значит и плотность плазмы, практически не меняются при $T=77\div163$ К и резко увеличивается при $T=163\div300$ К приблизительно на два порядка, как и $I_\sim$. Чем больше плотность плазмы с ростом T, тем больше носителей заряда вовлекается в ВН при $\Delta_\mathscr{E}=$const, тем больше должна быть $I_\sim$. Разница приблизительно в четыре раза между экспериментальным и теоретическим показателями зависимости $I_\sim(T)$ в интервале $T=77\div163$ К может быть связана с неучетом возможной зависимости $\alpha(T)$. Кроме того, при $T=77\div135$ К $I_\text{п}$ уменьшается в 1.4 раза, что может усиливать спад в зависимости $I_\sim(T)$. К тому же, при $T=77\div163$ К не строго выполняется условие $(\mu_p B)^2>>1$, при котором получена формула для $\left|I_\sim\right|_B$, что также может приводить к отклонению экспериментальной зависимости $I_\sim(T)$ от теоретической ($I_\sim\sim T^{-0.66}$).

Зависимость $I_\sim(d_z)$ различная в слабом и в сильном магнитном поле. Эксперимент качественно подтверждает выводы, следующие из теории [2], о том, что в области слабых магнитных полей должна наблюдаться слабая зависимость $I_\sim(d_z)$. В области сильных магнитных полей и теория, и эксперимент дают одинаковый результат: $I_\sim\sim d_z^{-1}$.

Наблюдалось значительное увеличение сопротивления образцов R в полях выше пороговых. При $\mathscr{E}$, $I=$const $R(B)$ увеличивается в 1.2–2 раза при $T=293$К и в 1.2–4 раза при $T=77$К вследствие сворачивания основной массы носителей заряда в винт конечной амплитуды. Это вызывает: а) отжатие носителей заряда от оси образца к поверхности, где они гибнут вследствие поверхностной рекомбинации; б) увеличение длины пути носителей заряда между контактами. Еще одна причина роста R это возникновение обратного тока возмущенной плазмы в собственном электрическом поле возмущения.

[1] Б.И.Каплан, В. К.Малютенко, А.И.Щедрин, ФТП **25**, 2011 (1991)
[2] Е.З.Мейлихов, ФТП **4**, 237 (1970)
[3] Л.Д.Ландау, ДАН СССР, **44**, 339 (1944)

Термодинамический анализ условий получения монокристаллических слоев и пленок CdS из газовой фазы

Р.М.Казимагомедов, М.Р.Рабаданов, Р.А.Рабаданов
Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия
e – mail: aymaumahi@mail.ru

Из соединений типа $A^{II}B^{VI}$ кадмий сернистый был первым материалом, полученный в ориентированном виде и использованным для приготовления достаточно эффективных пьезопреобразователей [1], сублимат – фосфоров [2]. Они представляли собой поликристаллические текстуры с удельным сопротивлением $\rho>10^4$ Ом·см.

Более или менее большие кристаллы CdS, обладающие фотопроводимостью и люминесценцией, могут быть получены из расплава в камерах высокого давления. Известные ныне методы высокого давления являются далеко не простыми, а сами кристаллы, полученные этим методом, не столь чисты и совершенны по структуре [3]. Поэтому существует необходимость в разработке метода получения CdS в монокристаллическом состоянии в контролируемых условиях.

Для достижения такой цели, как нам представляется, наиболее перспективным является метод, в основе осуществления которого используется следующая термохимическая реакция:

$$CdS_{(т)} + H_{2(Г)} \rightleftarrows Cd_{(Г)} + H_2S_{(Г)} \qquad (1)$$

Данная реакция протекает в области температур гораздо меньшей температуры конгруэнтного плавления CdS (T = 1748 K) с поглощением тепла и с увеличением числа молей в газовой фазе на единицу. Она является обратимой и может осуществлена в условиях близких к равновесным.

Для таких реакций путем общего термодинамического анализа могут быть установлены зависимости константы равновесия k (p, T) от давления p и температуры T. Они имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial p}k(p,\mathrm{T})_T = -\frac{1}{p}, \quad \frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}k(p,\mathrm{T})_\mathrm{P} > 0$$

Из данных соотношений следует, что с увеличением давления в системе константа равновесия реакции (1) уменьшается, причем тем сильнее, чем ниже давление, а с увеличением температуры константа равновесия смещается в сторону больших её значений.

На данном основании можно констатировать, что при получении CdS по реакции (1) можно управлять процессом роста слоев и пленок в монокристаллическом состоянии, изменяя в системе давление, температуру и разбавляя водород инертным газом. Также заметим, что при указанных выше воздействиях на реакцию (1) химический состав активных компонентов её в системе остается неизменным.

Таким образом, ясно, что для определения меры того или иного типа воздействия на реакцию (1) должны быть выполнены термодинамические расчеты. Для выполнения таких расчетов удобным является метод абсолютных энтропий [4,5], поскольку необходимые для этой цели стандартные теплоты образований, энтропии, теплоты фазовых переходов и температурные зависимости теплоемкостей компонентов элементарных реакций, суммой которых является реакция (1), в литературе имеются [6,7].

По данным литературы и данным предварительного эксперимента определяется и рабочий температурный интервал расчета. Он не ниже температуры плавления кадмия и не выше температуры сублимации CdS.

Существенно отметить то, что в данном интервале температур кадмий переходит в газовую фазу с поверхности CdS в необратимых условиях. Поэтому теплота перехода ΔH_{Cd} одной моли кадмия с поверхности CdS в газовую фазу должна быть определена экспериментальным путем. С такой целью нами были определены скорости восстановления CdS в атмосфере водорода при температурах 900, 950 и 1000 К.

Результатом такого эксперимента следует считать установление температурной зависимости ΔH_{Cd} в виде соотношения

$$\Delta H_{Cd} = 55334 - 2{,}09\,T \qquad (2)$$

Температурная зависимость изменения энтропии этого же процесса, рассчитанная по обратимому циклу (нагревание моли Cd до температуры кипения, испарение его при температуре кипения, охлаждение атомного газа кадмия до температуры T), имеет следующий вид

$$\Delta S_{Cd} = 81{,}01 - 4{,}96\,\ln T \qquad (3)$$

На основании справочных данных [6,7] и соотношений (2) и (3) установленная температурная зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG реакции (1) представляется в виде следующего выражения

$$\Delta G = 88402 + 4{,}72\,T\ln T + 1{,}17\cdot10^{-3}\,T^2 + 6\cdot10^{3}\,T^{-1} - 119\,T \qquad (4)$$

Температурная зависимость константы равновесия реакции (1) может быть получена подставкой (4) в формулу $\ln K(p,T) = -\Delta G/RT$

Данная зависимость представляется в виде выражения

$$\ln k(p,T) = 60{,}1 - 2{,}38 \ln T - 5{,}9\cdot 10^{-4} T - 44647\, T^{-1} - 3030\, T^{-2} \qquad (5)$$

Выражение (5) дает возможность определения парциального состава газовой фазы при известных значениях p и T в системе, поскольку константа равновесия K (p,T) реакции (1) выражается через парциальные давления компонентов газовой фазы в виде

$$K(p,T) = p_{Cd} \cdot p_{H_2S}/p_{H_2} \qquad (6)$$

где p_{Cd} и p_{H_2S} - равновесные парциальные давления кадмия и сероводорода при данных p и T в системе;

p_{H_2} - парциальное давление водорода при тех же условиях.

Если исходный газ (водород) находящийся над CdS нагрет до T, то в системе установится равновесное состояние с числом мольных долей кадмия в газовой фазе *x*. В этом случае, согласно реакции (1), парциальные давления p_{Cd}, p_{H_2S} и p_{H_2} будут определятся соотношениями

$$p_{H_2} = p\frac{1-x}{1+x},\ p_{Cd} = p\frac{x}{1+x},\ p_{H_2S} = p\frac{x}{1+x}, \qquad (7)$$

где P- сумма парциальных давлений компонентов газовой фазы реакции (1).

Подстановкой соотношений (7) в (6) удается определить температурную зависимость мольной доли выхода кадмия в газовую фазу в виде выражения

$$x = \left(K/p + K\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (8)$$

Значения X, рассчитанные по формуле (8) при данных p,T позволяют определить состав газовой фазы. По данным расчета технически приемлемый выход кадмия в газовую фазу наблюдается в интервале температур от 820 до 1000 K. В другой зоне, находящейся в непосредственном контакте с первой зоной с температурой T_1 (зона подложки или затравки), обеспечивающей относительное пресыщение

$$Q = \frac{p_{Cd}(T_1)}{p_{Cd}(T_2)} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

до 10% наблюдается осаждение CdS.

По расчетным данным такой величины пресыщение над растущим CdS наблюдается, если температура зоны подложки T_1 меньше температуры зоны тигля T_2 на 60-90 K, то есть при соблюдении равенства $T_2 - T_1 = \Delta T = 60\text{-}90$ K.

Таким образом, рабочий реактор, удовлетворяющий расчетным требованиям получения CdS по реакции (1), должен допускать откачку до $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па, установку давления водорода до $3 \cdot 10^5$ Па, нагревание зон тигля и подложки до 1000 K, сохранение заданного перепада температур между зонами тигля и подложки (затравки).

Практическое создание такого реактора и систематические исследования зависимостей совершенства структуры и физических свойств пленок от таких параметров процесса их осаждения, как температура тигля и подложки, ориентация и природа подложки, давление водорода в системе и скорость роста, позволили установить: пленки CdS толщиной $t<1$ мкм, полученные в самых оптимальных условиях роста обладают мозаичной структурой и степень их мозаичности тем выше, чем тоньше пленка. Пленки большой толщины ($t>2 - 3$ мкм), полученные в таких же условиях более совершенны (на их электронограммах, состоящих из небольшого количества ярких точечных рефлектов, присутствуют слабые полосы и линии Кикучи). Механизм формирования толщины пленок определяется не только ориентацией и природой подложки, но и условиями восстановления ориентирующей способности поверхности подложки после ее механической обработки.

Пленки CdS толщины $t \sim 2 - 6$ мкм, полученные данным методом, обладают люминесценцией, слабой фотопроводимостью, а также удельным сопротивлением $\sim 10^4 - 10^5$ Ом·см.

[1] З.А.Магомедов. Получение и исследование текстурированных эпитаксиальных пленок CdS. Дис. канд. физ.-мат. наук ИКАН СССР.М. : 1968г. 210с.
[2] Кристаллизация из газовой фазы. Сб. статей. М. : Мир 1965г. 65с.
[3] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. Пер. с англ. Под ред. Проф. С.А.Медведева. М.: Мир 1970г. 76-84с.
[4] М.Х.Каранетьянц . Химическая термодинамика. М.: Химия 1975г.
[5] Р.А.Свелин. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М.: Металлургия 1968г. 361с.
[6] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В.Новоселовой. М.: Наука 1979г.
[7] К.Е.Уик, Ф.Е.Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Атомиздат. 1965г.

УДК 621. 983. 044.

Аналитический подход к расчету эксплуатационной стойкости материалов в условиях воздействия кавитации

И.М.Абачараев
Институт физики ДагНЦ РАН
e-mail: abacharaev@kaspiysk.ru

Кавитация создается в локальных объемах потока жидкости при изменении в них барротермических условий. Например, в местах сужения жидкого потока резко возрастает скорость и квадратично ей падает давление, что приводит к местным разрывам, образованию пустот, пузырьков. В последующем эти пузырьки, попадая в область повышенного давления, смыкаются, сокращаются, вызывая мощный локальный гидравлический удар. Если это смыкание происходит на твердой поверхности, то под действием многократных микрогидравлических ударов эта поверхность интенсивно разрушается. Позже установили, что в природе нет материалов способных противостоять кавитационному разрушению. Кавитация сопровождается не только силовым воздействием, она вызывает химическую активацию жидкости, сопровождается характерным свистом [1].

Первоначально с кавитационными разрушениями пытались бороться по типу защиты от коррозии. Но эффект получался отрицательным [2]. Так как не был установлен ведущий критерий борьбы с кавитационной эрозией, длительное изучение явления кавитации и поведения материалов с различными физико-химическими-механическими свойствами при кавитационном воздействии не дало положительных результатов. Были предложены различные параметры кавитационной стойкости, в которых за меру этой стойкости пытались принять твердость [3,4], прочность [5], ударную вязкость [6], химическую стойкость [2]. Но ни одному исследователю не удалось создать валидного критерия, который позволил бы проектировать кавитационностойкие материалы исходя из предопределения необходимых свойств. Не была также разработана стратегия предсказания (расчета) срока стойкости этих материалов. Поэтому проблема создания кавитационностойких элементов в судостроении, дизелестроении, гидро- , энергомашиностроении оставалась нерешенной.

Базируясь на результатах ранее проведенных исследований по определению влияния структурных факторов сплавов, их микро- и макросвойств на кавитационную стойкость нами была предложена модель параметра кавитационной стойкости, надежность которой подтверждена

обширными лабораторными и натурными испытаниями [7]. Параметр кавитационной стойкости включает в себя три основных показателя качества: структурный, физико-механический и электрохимический, которые в полной мере отражают степень сопротивления материалов кавитационному воздействию. При этом было принято во внимание то обстоятельство, что кавитационное разрушение начинается и развивается в тонких поверхностных слоях в местах скопления дислокаций, вакансий и других несовершенств структуры, и возможную связь кавитационной стойкости сплавов следует искать со строением и свойствами этих зон. Естественно, такие тонкости структурного строения трудно учитывать в математической модели критерия кавитационной стойкости.

На наш взгляд, введя в ее состав величину склонности сплава к деформационному упрочнению с соответствующими показателями и коэффициентами для разных групп материалов, можно достаточно четко отразить роль структурного критерия качества и создать реальную модель определяемого параметра.

Количественная оценка роли электрохимической коррозии в кавитационном разрушении весьма затруднена, ввиду непрерывного изменения состояния эродируемой поверхности. Большинство исследователей избегают эту сложность и в своих моделях параметра кавитационной стойкости [4-6] опускают коррозионный фактор, что и приводит к противоречивым результатам.

По данным статистической обработки значительного числа литературных источников и по результатам проведенных собственных многочисленных исследований нами предложена математическая модель критерия кавитационной стойкости G, отражающая все три выше названные показатели качества материалов [1].

$$G=(1-q)\lg(H_0 * \Delta H^b), \qquad (1)$$

здесь q – коэффициент коррозионной активности материала в кавитирующей среде (по нашим измерениям для различных материалов q=0,05÷0,5; q=0,05 – значения для коррозионнопассивных, а q= 0,5 – для коррозионноактивных материалов).

H_0 – исходная микротвердость;

ΔH – величина деформационного упрочнения ($\Delta H=H_{max}-H_0$);

H_{max} – микротвердость «насыщения».

b – показатель степени склонности материала к деформационному упрочнению (по данным различных исследований b=1,0÷1,8).

Для широкого ассортимента материалов в таблице приведены значения скорости эрозии ($V_{кв}$ мг/ч) и расчетной величины G по формуле (1). Из таблицы видно, что эти величины имеют прямую корреляцию.

Значения критерия кавитационной стойкости G получены по данным краткосрочных магнитострикционных испытаний, увеличивающих интенсивность механического фактора в 10^2 ... 10^3 раз [6] и тем самым снижающих учет роли коррозии в кавитационных разрушениях.

В зависимости от интенсивности кавитации и длительности эксплуатации в натурных условиях ведущая роль в кавитационной эрозии может перейти к коррозии и эту особенность должен учитывать критерий кавитационной стойкости.

Аналитические расчеты и статистическая обработка результатов исследований по установлению поправки к критерию G, определяющей роль длительности эксплуатации, позволяет представить модель параметра кавитационной стойкости в виде:

Таблица 1

Экспериментальные данные расчет G для различных материалов.

№	Материал	Микротвердость, МПа			$V_{кв}$ мг/ч	G
		H_0	H_{max}	ΔH		
1	Нитинол (Ni-Ti)	2000	6000	4000	0,2	9,04
2	Сталь 12Х18Н10Т	1750	3400	1650	2,1	8,32
3	Сталь 30Х10Г10	2000	5000	3000	1,4	8,26
4	Титан	1400	2600	1200	1,8	8,21
5	Сталь Н36	1900	3100	1200	6,6	8,14
6	Сталь Г38	2000	5700	3700	4,0	8,09
7	Сталь У8	2750	3500	750	14,7	7,19
8	Сталь У5	1600	2400	800	20,1	6,97
9	Медь	530	940	410	62,5	6,71
10	Алюминий	210	370	160	145,6	6,40
11	Свинец	60	70	10	962,4	2,42

$$G\tau = G - (1/\Delta\varphi)\lg\tau, \qquad (2)$$

где: τ – время испытаний;

$\Delta\varphi$ – величина поляризационного сопротивления.

Такая корректировка имеет существенное практическое значение и позволяет объяснить наблюдаемое несоответствие результатов лабораторных и натурных испытаний. Например, в работе [8] отмечается, что при лабораторных испытаниях кавитационностойкая сталь 30Х10Г10 имеет в 10 раз большую стойкость по сравнению с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т, а в натурных условиях, после года эксплуатации изделия из

последней стали были менее разрушены кавитацией, чем изделия из первой.

Расчеты по уравнению (1) показывают, что при краткосрочных испытаниях величина G для стали 30Х10Г10 равна 8,97, а для стали 12Х18Н10Т – 7,98, т.е. подтверждается более высокая стойкость деформационноупрочняемой стали по сравнению с коррозионностойкой, менее деформационноупрочняемой.

Но, если расчет производить по уравнению (2), например, для 10 000 часов эксплуатации, то картина становится обратной: сталь 30Х10Г0 имеет $G\tau=6,97$, а сталь 12Х18Н10Т – $G\tau=7,18$, т.е. более кавитационностойкая по результатам краткосрочных испытаний деформационноупрочняемая сталь 30Х10Г10 становится менее стойкой по сравнению с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т, отличающейся от первой меньшей склонностью к деформационному упрочнению, но большей коррозионной стойкостью. Подобные случаи часто наблюдаются на практике, но аналитически объяснены нами впервые.

[1] Абачараев М.М. Кавитация и защита металлов от кавитационных разрушений. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1990. – 176 с.
[2] Пылаев Т.К. Влияние интенсивности кавитации на стойкость материалов. – Энергомашиностроение, 1964, №10.
[3] Шелканов А.Ф. Влияние твердости и структуры стали на сопротивление гидроабразивному износу и кавитации. – М.: Машиностроение, 1965, с 45-51.
[4] Ряжская Т.К. Кавитационная стойкость сплавов. – Металлург, 1939, №2.
[5] Шульман З.П. Сравнительные испытания эрозионной стойкости некоторых марок чугуна и ста ли. – Энергомашиностроение, 1958, №4.
[6] Кнепп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация. Перевод с английского под редакцией Полежаева В.И. – М.: Мир, 1974. – 687 с.
[7] Абачараев М.М., Абачараев И.М. Научный подход к разработке параметра кавитационностойких материалов и покрытий. – Сб. трудов 5-го Собрания металловедов России. Краснодар, 2001, с. 190-192.
[8] Турецкий Я.Ш. Кавитационная стойкость деталей машин из метастабильных сталей. – М.: НИИИНФОРМТЯЖМАШ, 1970. – 49 с.
[9] Турецкий Я.Ш. Коэффициент относительной кавитационной стойкости. – Энергомашиностроение, 1974, №4, с. 44-45.
[10] Рождественский В.В. Кавитация. – Л.: Судостроение. – 247 с.
[11] Тирувенгадам А.А. Обобщенная теория кавитационных разрушений ТОАИМ: Техническая механика, том 65, серия Д, 1963, №3, с. 48-63.

Влияние водорода на получение термостабильных, прозрачных и проводящих слоев оксида цинка

Б.М.Атаев, М.Б.Атаев, А.М.Багамадова, В.В.Мамедов,
С.Ш.Махмудов, А.К.Омаев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: crystal@dinet.ru

К настоящему времени проводящие и прозрачные слои (ППС) на базе оксида цинка, легированных металлами 3 группы, находят применение в устройствах опто- и акустоэлектроники. Освоено получение пленок ZnO:Me различными методами (см., например, [1]), способных заменить широко используемые в технике слои двойного оксида индия-олова (ITO). При этом особое внимание привлекают слои ZnO, легированные Al (1-2 вес.%) [2], как по высоким электрофизическим и оптическим параметрам, так по доступности и меньшей токсичностью материала.

В то же время в [3,4] показаны трудности при легирования Al слоев ZnO методом химических транспортных реакций (ХТР) в атмосфере H_2, хотя получение ZnO:Ga в тех же условиях не составляет проблем. Метод ХТР, во-первых, более технологичен в массовом производстве, во-вторых, позволяет получать совершенные по структуре слои ZnO:Me, по сравнению с другими методами. Для получения слоев ZnO:Al в настоящее время в основном используются различные модификации методов магнетронного распыления (ММР) или разбрызгивания растворов с последующим термическим разложением компонентов. Известно [3, 4], что слои, полученные этими методами, отличаются существенно меньшей устойчивостью электрических свойств к последующим технологическим процедурам, в частности, к термоциклированию в атмосфере различных газов и это является серьезным ограничением для успешного практического применения ППС ZnO:Al.

Ниже мы сообщаем первые результаты по модификации метода реактивного магнетронного распыления с целью увеличения стабильности электрофизических свойств слоев ZnO:Al и приводим результаты сравнительных исследований с ППС ZnO:Me, полученных другими методами.

В наших экспериментах использовалась модифицированная система реактивного магнетронного распыления на постоянном токе, в которой на высоте ~6 см параллельно катоду-мишени располагалась такая же мишень под потенциалом анода, а подогреваемая подложка помещалась под углом 45° к поверхности мишени вне зоны (off axis) высокоэнергетических частиц разряда. В качестве подложек использовались сапфир базисной ориентации и стекло марки Corning 1736. Рабочими газами были: Ar, $Ar:O_2$, $Ar:H_2$. В качестве проводящих мишеней использовали таблетки

ZnO:Al диаметром 40 мм и толщиной 3 мм, изготовленные следующим образом. В порошок ZnO чистоты ОСЧ добавлялся 1-2% Al_2O_3 по весу, смесь тщательно перемешивалась и после прессования полученная таблетка отжигалась при температуре 1100 °C в течение 10-12 час. с целью получения монолитной высокопроводящей мишени. Ток разряда во время магнетронного распыления не превышал 110 мА при напряжении 320-360 В и температуре подложки 300-500 °C, толщина слоев контролировалась по времени распыления и составляла порядка 0.2-1 мкм. Слои, полученные в атмосфере чистого Ar и смеси $Ar:O_2$, отжигались в потоке H_2 в течении 30 мин. при температуре 550 °C с целью повышения проводимости и увеличения термостабильности. Удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда изучались компенсационным холловским методом. Стабильность электрических параметров изучалась следующим образом. Образцы отжигались при соответствующей температуре в течение 1 часа на воздухе, затем плавно охлаждались до комнатной температуры, после этого измерялось их сопротивление. Структурное совершенство слоев контролировалось рентгенодифракционным и электронографическим анализами. Пропускания в видимой области спектра оценивалось с помощью спектрофотометра СФ - 201.

Следует отметить, что ориентация слоев не зависела от материала и ориентации подложек (сравнивались слои, полученные на подложках сапфира (0001), (1120) и стекла), и в изученном интервале температур осаждались текстуры базисной ориентации. Увеличение температуры подложек от 300 до 500 °C приводило лишь к уменьшению размеров зерен примерно в два раза.

Электрические свойств ZnO:Al сохраняются без изменения по крайней мере в течение года. Разброс электрических параметров для слоев, полученных в идентичных условиях, не превышал 4%, а коэффициент неоднородности по поверхности 3-5%. Слои ZnO:Al, полученные в атмосфере чистого Ar и $Ar:O_2$, отличались существенно большим удельным сопротивлением по сравнению с $Ar:H_2$. При оптимальных условиях (температура подложек 350 °C, состав газа $Ar:H_2$ = 4:1) были получены слои ZnO:Al с удельным сопротивлением 1.3×10^{-4} Ω cm. В таблице приведены обобщенные результаты электрических свойств слоев ZnO:Al и нелегированного ZnO, полученных при одних и тех же технологических условиях.

Можно видеть, что концентрация носителей заряда в легированном ZnO:Al на 3 порядка выше, чем в чистом, в то время как холловская подвижность уменьшается примерно в 2 раза. Очевидно, что высокая концентрация связана с ионами Al^{3+}, замещающими ионы Zn^{2+} в узлах решетки, а уменьшение подвижности – с увеличением рассеяния на границах зерен.

Таблица. Электрические свойства слоев чистого ZnO и легированных оптимальной концентрацией примеси.

Образец	ρ, Ω cm	N_d, cm^{-3}	μ, $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
Нелегированый ZnO	1.6×10^{-1}	2×10^{17}	73
ZnO + 1.5 вес.% Al_2O_3	1.3×10^{-4}	3×10^{20}	34

Результаты специального изучения стабильности электрических свойств при термоциклировании в диапазоне температур до 900 K на воздухе представлены на рис. 1. Кривые 1-3 соответствуют слоям, полученным ММР: 1 – в атмосфере Ar:O_2, 2 – в чистом Ar и 3 – в Ar:H_2, кривая 4 – слоям ZnO:Ga, выращенным методом ХТР в водороде [4].

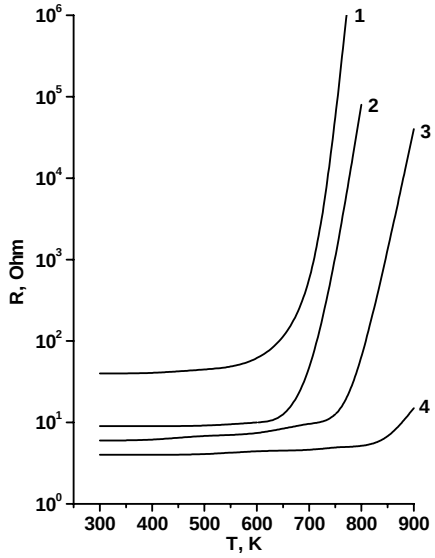


Рис.1. Зависимость электро-сопротивления слоев ZnO:Al (2%) (кривые 1-3) и ZnO:Ga (2%) (кривая 4) от термоциклирования на воздухе.

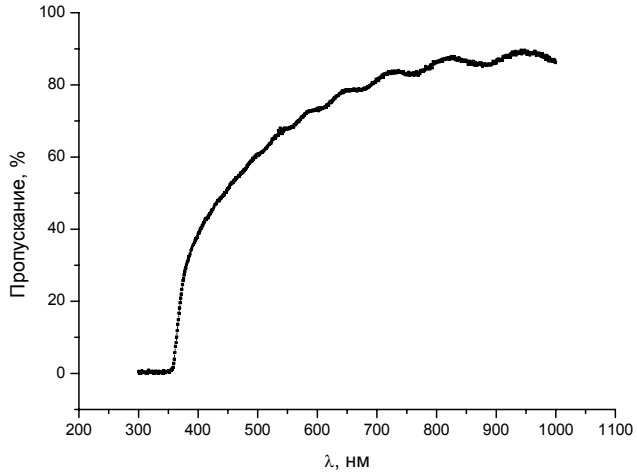


Рис.2. Зависимость интенсивности пропускания (T) от длины волны слоев ZnO:Al на подложках из стекла Corning 1736.

Рисунок 1 наглядно демонстрирует как высокую устойчивость электрического сопротивления слоев ZnO:Al, полученных в Ar:H_2 (кривая 3), так и больший диапазон температурной стабильности их сопротивления по сравнению с пленками, полученными в чистом Ar или Ar:O_2. Слои ZnO:Al, полученные ММР в смеси Ar:H_2, по своей термостабильности приближаются к ХТР-слоям ZnO:Ga. Следует также отметить, что отжиг слоев, полученных в чистом Ar или Ar:O_2, при 500 °C в атмосфере H_2

течение 30 мин. приводил к существенному улучшению стабильности электросопротивления при термоциклировании. В работе [5] отмечалось, что обработка ZnO в H_2 не вызывает эффекта пассивации глубоких ловушек в отличии от других полупроводников. По нашим данным, даже в специально легированных донорной примесью Al слоях ZnO влияние водородной обработки значительно (концентрация равновесных носителей заряда увеличивалась примерно в 2 раза). Такое увеличение концентрации равновесных носителей заряда коррелирует с подобным увеличением интенсивности линии 3.35 eV связанного экситона и позволяет предположить, что типы мелких доноров, возникающих при водородной обработке, те же самые, что и в исходных образцах. Из сравнения их с уровнями мелких доноров в нелегированном ZnO можно ассоциировать с донорами с уровнями залегания ниже зоны проводимости на 37 meV и связать с водородом или его комплексом с собственными дефектами в оксиде цинка. На рис. 2 приведена зависимость пропускания от длины волны в области 0.4-1 μm. Прозрачность слоев достигала 85% и не уменьшалось при оптимальной концентрации легирования.

Таким образом, нами показана возможность получения методом реактивного магнетронного распыления ППС ZnO:Al с высокими основными параметрами (проводимость и прозрачность) и их устойчивостью к последующему термоциклированию на воздухе. Изучено влияние состава газовой атмосферы (Ar, $Ar:O_2$, $Ar:H_2$) на формирование ППС с высокими параметрами. Установлена роль водорода при получении прозрачных и высокопроводящих покрытий ZnO:Al методом реактивного магнетронного распыления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 05-02-16636.

Список литературы

[1] R. Schropp, A. Madon, J. Appl. Phys. **66**, 51171 (1989).
[2] Y. Igasaki, H. Saito, J. Appl. Phys. **70**, 3613 (1991).
[3] Б.М. Атаев, А.М. Багамадова, А.М. Джабраилов, В.В. Мамедов, Письма в ЖТФ **21**, 92 (1995).
[4] Б.М. Атаев, А.М. Багамадова, В.В. Мамедов, А.К. Омаев, Неорг. мат. **36**, 282 (2000).
[5] S. Pearton, D. Norton, K. Ip *et al*, Progress in Materials Science **50,** 293 (2005).

Неравновесные фазовые переходы в квазидвумерной сверхрешетке с «параболическим» законом дисперсии

Т.А. Горшенина, Г.М. Шмелев
Волгоградский Государственный Педагогический Университет, Волгоград, Россия
e-mail: shmelev@fizmat.vspu.ru

Низкоразмерные полупроводниковые структуры (квантовые ямы, проволоки, кольца, точки, сверхрешетки и др.) в настоящее время привлекают значительное внимание. Одна из причин состоит в том, что такие системы начинают проявлять нелинейные и неравновесные свойства в сравнительно слабых полях. Другой быстро развивающейся областью современной физики является теория неравновесных фазовых переходов (НФП). Поэтому вполне естественным выглядит объединение этих двух направлений и появление работ, посвященных НФП в низкоразмерных структурах. В работах [1-3] была установлена принципиальная возможность НФП в квазидвумерном квадратно-модулированном электронном газе. Такой электронный газ существует в квазидвумерной полупроводниковой сверхрешетке (2СР), в которой кристаллический потенциал дополнительно периодически промодулирован (например, технологическим способом) в двух направлениях, а движение электронов в третьем направлении локализовано. Параметром порядка в НФП служит поперечное (по отношению к протекающему в образце току j_x) спонтанное электрическое поле E_y, а управляющими параметрами могут быть тянущее поле E_x, температура образца T или конечное сопротивление внешней цепи в OY-направлении. При этом неравновесный электронный газ проявляет свойства, характерные для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков.

Отметим, что описанное выше явление аналогично экспериментально подтвержденному многозначному эффекту Сасаки в многодолинных полупроводниках [4].

В упомянутых выше работах [1-3] отправным пунктом являлся косинусоидальный закон дисперсии минизоны вдоль главных осей простой квадратной решетки (в приближении сильной связи). Здесь мы показываем, что для существования НФП выбор такого закона дисперсии не является принципиальным, и в качестве доказательства этого в докладе рассматривается «параболический» закон дисперсии для квазидвумерной сверхрешетки (см. [5]):

$$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_0 + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}, \quad -\pi\hbar/d < p_{x,y} < \pi\hbar/d, \qquad (1)$$

$\vec{p}$ – квазиимпульс, d-период решетки, $\varepsilon_0 = \text{const}$. Из (1) следует, что ширина минизоны равна $\Delta = \pi^2\hbar^2/2md^2$. В случае, когда тянущее поле направлено, скажем, вдоль OX, плотность тока j_x рассчитана в [5].

В системе координат, повернутой на 45^0 относительно системы, связанной с главными осями квадратной 2СР, плотность тока (в единицах $j_0 = 4ne\Delta d/\pi^2\hbar$) равна

$$j_y = E_y - \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\text{sh}\left(\pi/(E_y + E_x)\right)} + \frac{\pi}{\text{sh}\left(\pi/(E_y - E_x)\right)}\right), \qquad (2)$$

здесь единицей измерения напряженности поля является величина $E_0 = \sqrt{2}\hbar/ed\tau$, τ - время релаксации электрона по импульсу, n – концентрация электронов. Формула (2) справедлива при $kT/\Delta << 1$, T – температура образца, k – постоянная Больцмана. Выражение для j_x имеет вид (2) с заменой $x \leftrightarrow y$.

Пусть в направлении OY образец гальванически разомкнут:

$$j_y = 0 \qquad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получаем уравнение для спонтанного поперечного поля E_y, устойчивые решения которого имеют вид (см. рис.1, кривая a, соответствующая знаку «+» в (4)):

$$E_y \equiv E_{ys} = \begin{cases} 0, & 0 \le |E_x| < E_c \\ \pm\sqrt{E_x^2 - E_c^2}, & |E_x| \ge E_c \end{cases}. \qquad (4)$$

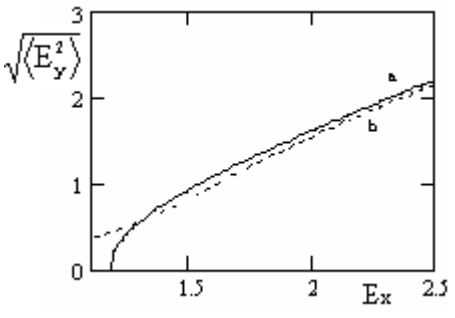


Рис.1

Отметим, что точка бифуркации $E_c = 1.174$ в точности совпадает с положением максимума функции (2) при $E_y = 0$ [5].

Условие устойчивости полученных решений определяется неравенством

$$\frac{\partial j_y}{\partial E_y} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_y^2} > 0, \qquad (5)$$

где $\Phi = \int j_y dE_y + const$ - синергетический потенциал. Условие (5) выполняется при $E_y = E_{ys}$, и, стало быть, решения (4) соответствуют минимумам потенциала Ф. Таким образом, здесь мы имеем дело с НФП второго рода.

Далее мы схематично представляем флуктуационную теорию данного НФП.

При учете флуктуаций тока ($\delta j_y(t)$) условие разомкнутости по полному току в OY-направлении принимает вид

$$\frac{dE_y}{dt} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\frac{\partial \Phi}{\partial E_y} - \frac{4\pi}{\varepsilon}\delta j_y(t) \qquad (6)$$

ε - диэлектрическая проницаемость. Токовая корреляционная функция для теплового (аддитивного и некоррелированного) шума равна [6]

$$\left\langle \delta j_y(t)\, \delta j_y(t') \right\rangle = \frac{2kT\sigma}{V}\delta(t - t') \qquad (7)$$

Далее, переходя от уравнения Ланжевена (6) к эквивалентному ему уравнению Фоккера – Планка для функции распределения случайной величины E_y [7]

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E_y}(j_y f) + \theta(T)\frac{\partial^2 f}{\partial E_y^2} \qquad (8)$$

где $\theta(T) = \dfrac{4\pi\sigma kT}{\varepsilon V}$, находим стационарную функцию распределения

$$\bar{f}(E_x^2, E_y^2) = Ae^{-\alpha\Phi} \qquad (9)$$

здесь A - постоянная нормировки, $\alpha = \varepsilon V / 4\pi kT$.

Функция (от E_x) $\sqrt{\langle E_y^2 \rangle}$ для $\alpha = 50$ представлена кривой b на рис.1

При отсутствии тянущего поля ($E_x = 0$) имеем $\langle E_y^2 \rangle = E_0^2/(\alpha - 3)$. Данный результат несколько отличается от стандартной формулы Найквиста [6] ($\langle E_y^2 \rangle = E_0^2/\alpha$), это означает, что предлагаемая теория справедлива только при $\alpha >> 3$.

Спонтанное поперечное поле E_{ys} влияет на вид вольт-амперной характеристики сверхрешетки. Подставляя (4) в выражение для j_x, находим зависимость $j_x = j_x(E_x)$, которая представлена на рис.2. Пунктирная кривая соответствует ненулевому решению E_{ys}, а сплошная – нулевому (формула (4)). Отметим, что первая более устойчива, чем вторая при $|E_x| > E_c$.

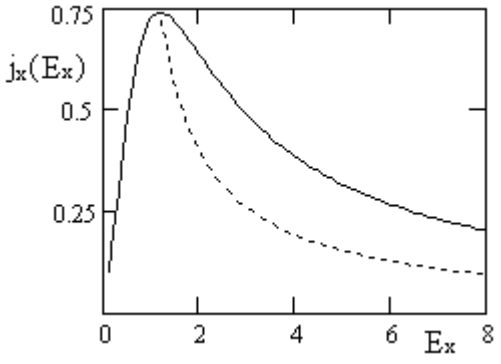


Рис.2

Численные оценки сводятся, в основном, к оценке величины E_c. При $d = 10^{-7}$ см, $\tau = 10^{-12}$ с величина $E_c \approx 900$ В/см.

Авторы благодарны Д.В. Завьялову за помощь в численных расчетах.

Литература.

[1] Эпштейн Э. М., Шмелев Г. М., Маглеванный И. И. // ФТТ, **38**, 3478 (1996)
[2] G.M. Shmelev and I.I. Maglevanny. // J. Phys.: Cond. Mat., **10**, 6995 (1998)
[3] E.M. Epshtein, G.M. Shmelev and I.I. Maglevanny. // Phys. Lett. **A254**, 107 (1999)
[4] M. Asche, H. Kostial, O.G. Sarbey // J.Phys. C: Solid St. Phys., **13**, L 645 (1980)
[5] Ю.А. Романов // ФТТ, **45**, 529 (2003)
[6] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М., «Наука», 1979, 528 с.
[7] Н.Г. Ван Кампен Стохастические процессы в физике и химии. М., «Высшая Школа», 1990, 376 с.

Электрические свойства $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ и $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ при давлениях 15ГПа-45ГПа

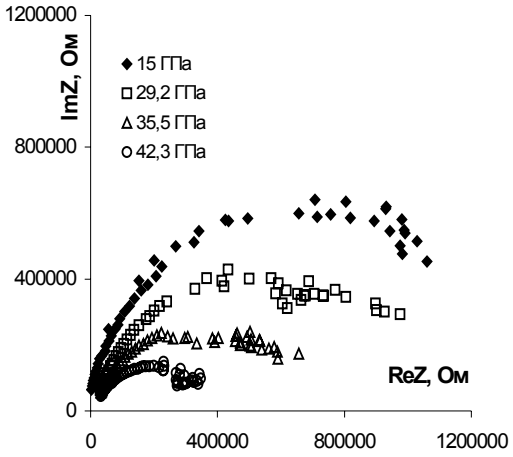
О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, О.А.Шабашова
Уральский Государственный Университет им А.М.Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: OLGASH2004@yandex.ru

В последние годы в Лаборатории Физики экстремальных воздействий на вещество УрГУ были синтезированы разнообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди и проведены их исследования [1-3]. Среди исследованных халькогенидов были обнаружены ионные проводники с низкими температурами начала ионного переноса, сегнетоэлектрики и т.д. Однако свойства сложных халькогенидов при высоких давлениях практически не изучены.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств халькогенидов $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ и $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ методом импедансной спектроскопии при давлениях 10ГПа-45ГПа при Т=300К. Такое исследование представляет большой практический интерес и необходимо для уточнения областей возможного применения этого соединения.

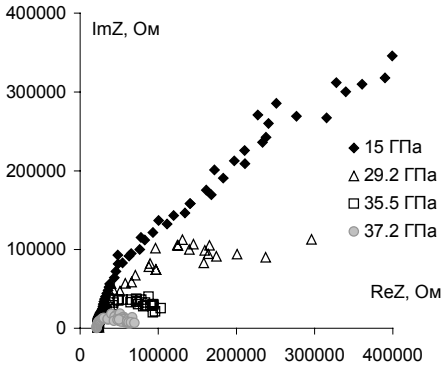
Для генерации давлений до 45ГПа использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закруглённый конус - плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Эти камеры были впервые предложены для создания статистических давлений мегабарного диапазона Верещагиным Л Ф. и Яковлевым Е.Н. [4]. Синтетические поликристаллические алмазы “карбонадо” вследствие особенностей синтеза хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу. В экспериментах была использован закругленный конус с радиусом приблизительно 1 cm. Диаметр контактного пятна составлял приблизительно 0.2 mm. Толщина образца находится в диапазоне 2 - 15 μм. Ошибка не превышает 15 % от измеренного давления в диапазоне 15-50ГПа. Для исключения электрического пробоя напряжение на выборке не превышало 20 mV. Электрические свойства исследовались методом импедансной спектроскопии в области частот $1\text{-}10^5$ Гц на установке Solartron FRA 1174.

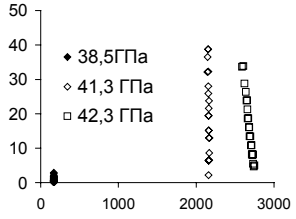
Были получены годографы импеданса $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ и $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ при давлениях 15ГПа-45ГПа и исследованы зависимости проводимости от частоты. Исследован гистерезис проводимости при постепенном снятии нагрузки с образца. Было проанализировано влияние границы электрод/образец при различных давлениях. Из данных проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь получены области существования фазовых переходов в образцах. Проанализировано влияние состава на свойства соединений.



Высокочастотная часть каждого годографа импеданса для соединения $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ может быть аппроксимирована полуокружностью. Из годографов импеданса видно, что с увеличением давления сопротивление уменьшается. Однако, каких либо резких изменений вида годографов не наблюдается. Вид годографов при снятии нагружения с образца совпадает с видом годографов при нагружении, однако кривая нагружения лежит ниже чем кривая разгрузки.

Из годографов импеданса $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ видно, что с увеличением давления сопротивление уменьшается. Процесс нагружения образца и снятие нагружения различны: при нагружении радиус намного больше, чем при снятии нагружения. При давлении 38.5 ГПа происходит резкое изменение вида годографов импеданса, что говорит о возможности существования фазового перехода в области давлений 35.5 – 38.5 ГПа. При изменении давления от 35.5 ГПа до 38.5 ГПа сопротивление уменьшается более чем в 10 раз. Годографы импеданса при снятии нагружения лежат выше, чем при увеличении давления только для давлений ниже 38,5 ГПа.





Реальная часть импеданса $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ при разных значениях частот с увеличением давления сначала практически не изменяется от 15 ГПа до 31.4 ГПа, а затем плавно уменьшается с 220 кОм до 170 кОм. С уменьшением давления до 35.5 R резко увеличивается до 220 кОм, а затем плавно снижается до 100 кОм.

Тангенс угла диэлектрических потерь $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ с увеличением давления образца немонотонно возрастает. При снятии нагружения при давлении 35.5 ГПа происходит резкое уменьшение значения тангенса.

Для образца $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ в области давлений 40 ГПа происходит резкое уменьшение сопротивления как при высоких так и при низких частотах. При уменьшении давления кривые характеризуются большим (приблизительно в 2 раза) сопротивлением, чем при нагружении.

На графиках тангса угла диэлектрических потерь $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ наблюдается максимум. Как при нагружении так и при снятии нагружения максимум приходится на давление 40 ГПа.

При анализе годографов можно определить значения тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta=ReZ/ImZ$). Если на зависимости $tg\delta$ от внешних параметров наблюдается максимум, то это свидетельствует об увеличении, в области максимумов, подвижности ионов кристаллической решетки и связанного с этим, изменения электронной структуры. Появление максимумов диэлектрических потерь принято интерпретировать как свидетельство о наличии в области максимумов фазовых переходов или наличии резонансных явлений. В случае наличия максимумов при разных частотах, когда резонансные явления можно исключить, по наличию максимума можно говорить о существовании в области максимума тангенса фазового перехода.

В результате работы были сделаны следующие выводы:

1. Обнаружен фазовый переход в соединении $AgGeAsS_{1.8}Se_{1.2}$ при давлениях 37-40ГПа. Так как вид всех кривых при нагружении качественно совпадает с видом кривых при снятии нагружения, но значения параметров отличаются в несколько раз, переход является частично обратимым.

2. Исследованы свойства халькогенида $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$. По данным исследования можно сказать, что фазового перехода в области давлений 10-45 ГПа нет.

3. Проводимость соединения $AgGeAsS_{1.2}Se_{1.8}$ при давлениях 10-20 ГПа по порядку величины такая же, как у соединения, содержащего сурьму вместо мышьяка. Однако такая замена приводит к исчезновению фазового перехода при давлениях 25-27ГПа. Увеличение доли серы (уменьшение доли селена) в образце от 1.2 до 1.8 приводит к появлению фазового перехода при давлениях 37-40ГПа.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-X1), гранта CRDF и Министерства Образования РФ (BRHE, Post Doctoral Fellowship, award EK-005-X1, annex 7, Y1-05-09).

[1] E.R.Baranova, V.L.Kobelev, O.L.Kobeleva et.al.// Solid State Ionics, 146 (2002), p. 415
[2] Мельникова Н.В., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я..// Письма в ЖТФ. 1995. Т.21. с.9
[3] E.R.Baranova et.al.// Solid State Ionics. 1999. V.24. p.255
[4] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Т.Н.Степанов, К.Х.Бибаев, Б.В.Виноградов.// Письма в ЖЭТФ, Т.16, №4, 1972, стр.240

Поперечные электрические флуктуации в проводниках с ГЦК решеткой

Ю.Н.Юдина, Г.М. Шмелев
Волгоградский Государственный Педагогический Университет, Волгоград, Россия
e-mail: shmelev@fizmat.vspu.ru

В ряде работ (см., например, [1-3]) теоретически исследовались поперечные (по отношению к протекающему в образце току (j_x)) флуктуации электрического поля (E_y) в электронном газе в проводниках с ОЦК решеткой. Особенности этих флуктуаций связаны с существованием спонтанного поперечного электрического поля E_y в достаточно сильном тянущем электрическом поле ($|E_x| > E_0$).

В настоящем сообщении показывается, что неравновесные поперечные флуктуации отличны от джонсоновских даже в случае, когда поперечное поле отсутствует. Основным условием этого обстоятельства является неаддитивность электронного энергетического спектра. Таков, например, спектр (в приближении сильной связи) в проводниках с ГЦК решеткой:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_0 - \Delta\left(\cos\frac{p_x d}{\hbar}\cdot\cos\frac{p_y d}{\hbar} + \cos\frac{p_x d}{\hbar}\cos\frac{p_z d}{\hbar} + \cos\frac{p_y d}{\hbar}\cos\frac{p_z d}{\hbar}\right), \quad (1)$$

где $\mathbf{p}$ -квазиимпульс, 6Δ-ширина разрешенной зоны, d-постоянная решетки, оси координат направлены вдоль главных осей кристалла. Рассматривается квазиклассическая ситуация, когда $6\Delta >> \hbar/\tau$; $|eE|d$ (τ – время релаксации по импульсу), и функцию распределения электронов по импульсу можно искать с помощью кинетического уравнения Больцмана с интегралом столкновений в τ – приближении. В данном случае это уравнение (для однородного электронного газа) решается точно, и в результате стандартной процедуры для плотности тока имеем:

$$j_y = \sigma E_0^2 E_y\left(\left(E_0^2 + E_y^2 - E_x^2\right)W^{-1} + 2W_1^{-1}\right)/4,$$
$$W\left(E_x^2, E_y^2\right) = \left[\left(E_0^2 + E_x^2 + E_y^2\right)^2 + 4E_x^2E_y^2\right], \quad W_1\left(E_x^2, E_y^2\right) = \left(E_y^2 + E_0^2\right), \quad (2)$$

где $\sigma = C_{11} n e^2 \Delta d^2 \tau / \hbar^2$-проводимость в слабых полях, $E_0 = \hbar / ed\tau$, n-концентрация электронов, а $C_{11}(T) \equiv \left\langle \cos\frac{p_x d}{\hbar} \cos\frac{p_y d}{\hbar} \right\rangle_0 = \left\langle \cos\frac{p_y d}{\hbar} \cos\frac{p_z d}{\hbar} \right\rangle_0$ - среднее по равновесному распределению. В (2) предполагается, что $\mathbf{E} = (E_x; E_y; 0)$.

Пусть в OY-направлении образец гальванически разомкнут:

$$j_y = 0, \tag{3}$$

тогда, подставляя (2) в (3), находим уравнение для определения величины спонтанного поперечного электрического поля. Решения этого уравнения (в единицах E_0) имеют вид:

$$4E_y^2 \equiv 4E_{ys}^2 = \begin{cases} 0, \\ 3E_x^2 - 4 \pm \sqrt{E_x^4 - 32E_x^2}, \quad (E_x^2 \geq 32). \end{cases} \tag{4}$$

Эти решения представлены на рис. 1. Кроме нулевого устойчивыми относительно малых флуктуаций электрического поля являются решения представленные, на рис.1 ветвями a, b. Отметим, что вероятности тепловых переходов системы «0→a», «0→b» и «a↔b» , рассчитанные с помощью стационарной функции распределения флуктуаций поля E_y ($\bar{f}$, см. ниже), для реалистических ситуаций крайне

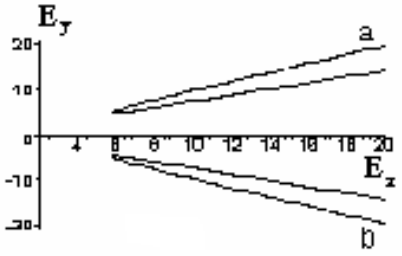


Рис.1

ничтожны, это значит, что поперечного электрического поля практически нет, и, стало быть, фазовые переходы в данной системе отсутствуют. Тем не менее, поперечные флуктуации чувствуют тянущее поле E_x посредством функции $\bar{f}$. Эта функция отыскивается стандартным образом [4].

При учете флуктуаций тока ($\delta j_y(t)$) условие (3) следует заменить на условие разомкнутости по полному току в OY- направлении:

$$\frac{dE_y}{dt} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{\partial \Phi}{\partial E_y} - \frac{4\pi}{\varepsilon} \delta j_y(t), \tag{5}$$

где ε - диэлектрическая проницаемость, а

$$\Phi\left(E_x^2, E_y^2, T\right) = \int j_y dE_y + \text{const} \qquad (6)$$

- синергетический потенциал, ($j_y = \partial\Phi / \partial E_y$). В нашем случае

$$\Phi = \sigma(\ln(W) + 2s\ln(W_1))/8 + \text{const} \qquad (7)$$

На рис.2 изображен потенциал Φ для случая E_x =15.

Уравнению Ланжевена (5) эквивалентно уравнение Фоккера-Планка :

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E_y}\left(j_y f\right) + \theta\frac{\partial^2 f}{\partial E_y^2}, \qquad (8)$$

где для теплового (аддитивного и некоррелированного) шума $\theta = 4\pi\sigma kT/(\varepsilon V)$, V-объём системы. В стационарном случае из (8) следует:

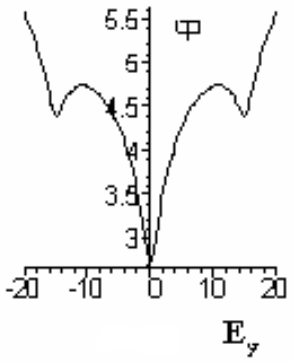


Рис.2

$$\bar{f}\left(E_x^2, E_y^2\right) = A\exp\left(-\alpha(\ln W + 2s\ln W_1)\right), \qquad (9)$$

где $\alpha = \varepsilon V E_0^2/(32\pi kT)$, A определяется из условия нормировки, для рассматриваемого случая s=1.

Средний квадрат флуктуаций поперечного поля вычисляется по формуле

$$\left\langle E_y^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} E_y^2 f\left(E_x^2, E_y^2\right) dE_y \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(E_x^2, E_y^2\right) dE_y \qquad (10)$$

Результат интегрирования (10) выражается через гипергеометрические функции, мы, однако не приводим его ввиду громоздкости, а ряд частных случаев иллюстрируем на рисунках. При $E_x = 0$ из (10) получается $\left\langle E_y^2 \right\rangle = (8\alpha - 3)^{-1}$, и при $\alpha >> 3/8$ имеем формулу Найквиста $\left\langle E_y^2 \right\rangle_N = (8\alpha)^{-1}$.На рис.3

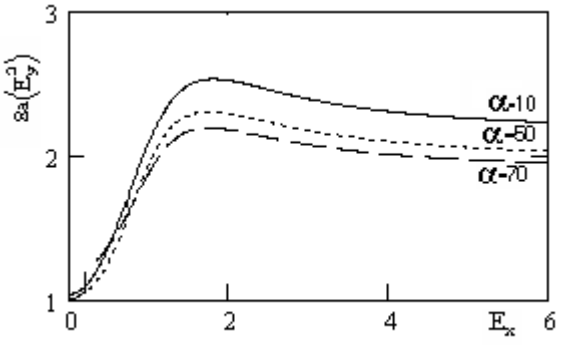


Рис.3

представлено отношение $\langle E_y^2 \rangle / \langle E_y^2 \rangle_N$ как функция тянущего поля E_x для различных значений α. Характерно, что при $|E_x| > 5$ данное отношение перестает зависеть от напряженности тянущего поля.

На рис.4 для $\alpha = 40$ представлен коэффициент экстинкции $r(E_x) = \langle E_y^4 \rangle / \langle E_x^2 \rangle^2 - 3$, характеризующий степень отклонения флуктуаций от гауссовских, для последних $r = 0$. Рис.4 показывает, что рассмотренные здесь флуктуации значительно отличаются от гауссовских.

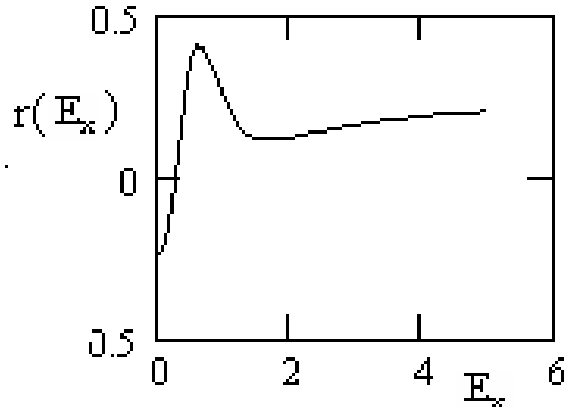


Рис.4

В заключение отметим, что потенциал (7) при $s \neq 1$ описывает ряд других возможных ситуаций. Например, при s=0 (7) содержит неравновесные фазовые переходы второго рода в проводнике с ОЦК решеткой. В случае, когда последний замкнут на конечное нелинейное сопротивление в OY-направлении , s<0.125. Это же условие имеет место и в случае когда проводник с ОЦК решеткой содержит несколько групп носителей заряда (дырки, электроны других подзон, носители в пространственно отделенной системе и др.). При этом потенциал (7) описывает и неравновесные фазовые переходы первого рода [5,6].

[1] Г.М.Шмелев, А.С.Матвеев, А.С.Булыгин, Сб. трудов меж. конф. « Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, с.275-278 ,(2002).
[2] Г.М.Шмелев, Э.М.Эпштейн, И.А.Чайковский, А.С.Матвеев, Изв РАН., сер. физ.**67,** 1110,(2003).
[3] G.M.Shmelev, E.M.Epshtein, T.A.Gorshenina, ArXiv: cond-mat/0503092. (2005).
[4] Н.Г. Ван Кампен Стохастические процессы в физике и химии. М., «Высшая Школа», 1990, 376 с.
[5] Э.М.Эпштейн, Г.М.Шмелев, И.И.Маглеванный, ФТТ, **38,** 3478,(1996).
[6] I.I.Maglevanny, G.M.Shmelev, E.M.Epshtein, Phys. Stat. sol.**(**b**), 204**, 737, (1997).

Явление контактного плавления в бинарных металлических системах с химическим взаимодействием компонентов

М.Р.Хайрулаев
Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия
e-mail: khairulayev@ mail.ru

Системы с химическим взаимодействием компонентов имеют интересную особенность, отличающую их от других систем с иными диаграммами состояния: КП в них при определенных условиях (при контактировании предварительно нагретых до определенной температуры образцов, «импульсный нагрев») [1,2] сопровождается так называемым ΔТ- эффектом КП [3]. Этот эффект состоит в образовании жидкости в контакте разнородных материалов при температурах в печи ниже температур плавления соответствующих наинизших эвтектик ($\Delta T = T_{эв} - T_{КП}$). В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм ΔТ - эффекта КП в системах, на диаграммах, состояния которых имеются конгруэнтно плавящиеся соединения.

Прежде всего, рассмотрим случай КП простых эвтектических систем, где ΔТ-эффект не наблюдается. Исследования при этом проводились для разнородных материалов при разных скоростях и режимах нагрева контакта, начиная с комнатной температуры.

Процесс КП в таких системах осуществляется в соответствии с равновесной диаграммой состояния: при установлении физического контакта через граничную поверхность начинают протекать диффузионные процессы, приводящие к последовательному росту фаз согласно диаграмме состояния. Жидкость в контакте при этом появляется при температуре, соответствующей температуре плавления наинизшей эвтектики или чуть выше. Тут авторы единодушны относительно механизма КП и считают его сходным с механизмом КП в системах эвтектического типа. В таких системах эффект КП объясняется образованием дефектов и локальных неоднородностей структуры, возникновением по этим неоднородностям микрообластей эвтектического состава или областей с пересыщенными твердыми растворами, появлением жидкой фазы в этих областях и дальнейшим растворением твердых компонентов в образовавшейся жидкости. При этом уменьшение межфазного поверхностного натяжения границы соприкосновения твердых тел при ее плавлении может быть одной из движущих сил КП [4].

Разногласия возникают при описании механизма КП, когда жидкость в контакте появляется при температуре в печи ниже температуры наинизшей эвтектики, т.е. когда имеет место ΔТ -эффект.

В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм понижения температуры КП в системах, на диаграммах состояния которых имеются интерметаллические соединения.

1. Температура КП оказывается ниже наинизшей эвтектической температуры вследствие образования в контакте метастабильной легкоплавкой эвтектики. Необходимым условием проявления эффекта понижения температуры КП является очень быстрый нагрев контакта образцов, или

контактирование при установившейся температуре («импульсный» режим нагрева).

2. Одной из причин появления жидкой фазы в контакте при температуре печи, меньшей наинизшей эвтектической температуры, может быть локальное повышение температуры в контакте образцов в результате протекания экзотермической реакции образования интерметаллидов. Однако в этом случае в действительности не наблюдается снижения температуры появления жидкости в контакте, то есть фактически ΔТ-эффект отсутствует, хотя и создается видимость его наличия. Поэтому появление жидкости в контакте образцов при температуре печи ниже наинизшей эвтектической при локальном разогреве контакта за счет экзотермической реакции образования интерметаллидов назван «ложным» ΔТ-эффектом [5].

3. Причиной "преждевременного" появления жидкости в контакте металлов может быть наличие малых примесей в контактирующих компонентах [6].

Из рассмотрения кривых свободной энергии для системы Pb-Bi, Bi-Sn, Sn-Pb, Cd-Bi, Sn-Cd, на диаграммах состояния которых имеется по одному промежуточному соединению, образующемуся по перитектическим реакциям, в работе [7] делается вывод о том, что предположение о возможности КП при температуре, более низкой, чем температура плавления наиболее низкой диаграммной эвтектики, является ошибочным.

В работе [8] сообщается, что обнаружен ΔТ-эффект в перитектической системе Ti-AI, причем под ΔТ-эффектом автор подразумевает появление жидкости в контакте материалов, в данном случае образующих систему, имеющую диаграмму состояния перитектического типа, при температуре печи, которая значительно ниже наинизшей температуры плавления, указанной на диаграмме состояния (это температура плавления алюминия). Автор [9] объясняет возникшую ситуацию саморазогревом смеси порошков Ti и AI до температуры плавления алюминия за счет тепла, выделяющегося при образовании интерметаллидов. Полученные результаты дают автору [9] основание считать, что ΔТ-эффект, строго говоря, в природе не существует, и отвергают выдвинутое многими авторами предположение о «метастабильной» природе этого эффекта. Температуры образования расплавов в зоне контакта систем с интерметаллидами в пределах точности измерений совпадают с температурами плавления сплавов соответствующего состава. Более того, выделение теплоты в результате синтеза интерметаллидов не только объясняет причину появления жидкой фазы в зоне контакта эвтектических металлов при температуре окружающей среды ниже точки плавления эвтектики, но и указывает на путь поиска ответа на вопрос, почему диффузионная подвижность атомов в растущих интерметаллических фазах и соединениях оказывается повышенной.

Опираясь только на факты саморазогрева спрессованных порошков, автор [9] приходит к ошибочному выводу. Дело в том, что случай, описанный в [8], и подобные ему случаи были в [5] названы «ложным» ΔТ-эффектом. Но ведь есть еще и истинный ΔТ-эффект, когда жидкость фиксируется в контакте при температуре контакта именно ниже наинизшей

температуры плавления, указанной на диаграмме состояния. Эти факты автор [9] игнорирует, что и приводит его к неправильному выводу.

Из анализа многочисленных исследований проведенных на кафедре теоретической физики и технических дисциплин ДГПУ можно сделать следующие выводы:

1. В зависимости от типов диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием компонентов, от выбранных режимов и условий нагрева КП может протекать в соответствии как со стабильными, так и с метастабильными диаграммами состояний.

2. Причинами ΔТ-эффекта при КП в системах с химическим взаимодействием компонентов могут являться:

а) протекание процессов КП с образованием в зоне контакта легкоплавких метастабильных состояний;

б) влияние малых примесей неосновных компонентов, которые скапливаются на границе и могут быть причиной «преждевременного» появления жидкости в контакте веществ.

Преобладание доли той или другой причины появления ΔТ-эффекта, видимо, зависит от многих физико-химических факторов.

3. Может наблюдаться и “ложный” ΔТ-эффект, то есть повышение температуры в зоне контакта в результате протекания экзотермических реакций образования химических соединений. Необходимым условием для реализации такой возможности должна быть высокая скорость образования промежуточных соединений, чтобы в начальный момент времени скорость выделения тепла превышала скорость его рассеивания;

4. В комбинированных системах для появления ΔТ-эффекта, вызванного протеканием метастабильных процессов, необходимо наличие на стабильной диаграмме состояния хотя бы одного устойчивого конгруэнтно плавящегося соединения. При наличии двух или более таких соединений возможно образование нескольких метастабильных состояний.

5. В системах, где химические соединения образуются только по реакциям перитектических превращений, ΔТ-эффект не наблюдается

[1]. М.Р. Хайрулаев, Дисс…канд. физ.-мат. наук. КБГУ Нальчик, , (1979).

[2]. М.Р.Хайрулаев., Л.С. Пацхверова., П.А. Савинцев, Изв. ВУЗов. Физика, (1974).

[3]. А.А.Шебзухов., П.А. Савинцев, деп. в ВИНИТИ, №22350-70, 18с.ЖФХ. (1971).

[4]. Л.С Палатник, Дисс.докт. физ.- мат. наук. ХГПИ Харьков:, (1952).

[5]. М.Р. Хайрулаев, Материалы международной конференции «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах». ДНЦ. Махачкала, (2000).

[6]. М.М. Байсултанов, Ахкубеков А.А, Савинцев П.А, Физика межфазных явлений. КБГУ, Нальчик. (1985).

[7]. Г.А. Сахно, И.М Селезнева. Физическая химия поверхности расплавов Мецниереба,Тбилиси. (1977).

[8]. А.П.Савицкий, Н.Н.Бурцев, В.В.Жданов.Порошковая металлургия, (1981).

[9]. А.П. Савицкий. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Наука, Новосибирск, (1991).

Механизм формирования ориентированных пленок ZnO на ориентирующих и не ориентирующих поверхностях подложек, полученных ионным распылением

А.И.Гарунов, А.М.Исмаилов, М.Р.Рабаданов, Р.А.Рабаданов
Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия
e – mail: garunov_ai@mail.ru

В настоящее время оксиды различных металлов с диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами широко используются в технике изготовления систем отображения информации. На их основе могут быть изготовлены и системы переработки и передачи информации акустоэлектронными методами. Для применения в этой области техники уникальными свойствами обладает оксид цинка.

Для его синтеза в виде ориентированных пленок исследователями были использованы различные распылительные методы. Такую проблему они решали исходя из опыта синтеза других материалов. Теперь известно, что им удалось решить лишь частные задачи по получению поликристаллических текстур ZnO в слабо контролируемых условиях.

В работе [1] теоретическими и экспериментальными исследованиями впервые установлено, что известные трудности получения ZnO в монокристаллическом состоянии с воспроизводимыми свойствами обусловлены анизотропией его структуры. Показано, что для ZnO стехиометрического состава более естественно нахождение в поликристаллическом состоянии.

Для реализации монокристаллического состояния ZnO необходимо выполнения одного из двух условий:

а) изменение величины внутреннего потенциала взаимодействия между подслоями ионов цинка и кислорода двойных слоев его структуры [2];

б) сообщение растущей цинковой поверхности (0001) оксида цинка отрицательного заряда.

Для удовлетворения первого требования достаточно в растущий кристалл или слой ZnO ввести донорную примесь до концентрации большей $2 \cdot 10^{21}$ $м^{-3}$, а второе условие удовлетворяется при сообщении поверхности отрицательного заряда, плотность которого больше $\sigma^{-} \approx 3$ $Кл/м^2$ [1].

В общем случае между плотностью отрицательного заряда, необходимого сообщить поверхности растущего слоя, и ретикулярной плотностью самой поверхности роста имеется однозначное соответствие.

Реальность указанных выше научных результатов нами еще раз подтверждена получением ориентированных пленок Pt, Au, Ag, Mo, W и

оксидов типа NiO, TiO_2, ZnO как на ориентирующих, так и на не ориентирующих подложках.

Для постановки такого эксперимента была использована распылительная установка, снабженная магнетронным катодом. Коаксиально симметричное магнитное поле катода позволяет локализовать плазму разряда над распыляемой мишенью. Изменением места положения (угол наклона подложки относительно нормали к плоскости мишени, расстояние от подложки до активной зоны распыления мишени) при определенном токе разряда всегда можно подобрать величину отрицательного потенциала на подложке (плавающий потенциал электрода в плазме) равной 8 В. Потенциалу 8 В на подложке соответствует плотность заряда $\sigma^{-}\approx 3$ Кл/м^2. В условиях получения высокоориентированных пленок ZnO, изготовления затравок для последующего разращивания, применением метода химических транспортных реакций, величина плавающего потенциала подложки может принимать значения от 8 до 12 В.

Далее, когда на заряженную поверхность подложки попадают мономеры, составляющие структуру того или иного кристалла, между ними и подложкой неизбежно возникают две силы: сила притяжения мономера к подложке и сила взаимного их отталкивания (координирующая сила). Данным силам соответствуют определенные энергии: энергия связи мономера с подложкой E_u и энергия активации диффузии мономеров по поверхности подложки E_d.

В таких условиях существует возможность выбора температуры подложки $T_п$ такой, чтобы выполнялось условие

$$E_u > kT > E_d$$

В таком случае на поверхности подложки мономеры вынуждены локализоваться в местах минимума потенциальной энергии и принять на себя роль центров зародышей ориентированного роста.

Таким образом, можно сказать, что в случае получения эпитаксиальных и одноосно ориентированных пленок ZnO температура и потенциал подложки являются технологическими параметрами. При $T_п$=700°C и $U_п$=8÷12 В скорость роста ZnO может быть доведена до 7 нм $\cdot$ с$^{-1}$.

Исследование пленок ZnO толщиной 3 мкм, полученных при токе разряда 100 мА и оптимальном потенциале на поверхности аморфных веществ (плавленый кварц, пленки Ta_2O_5 на плоскости (111) Si) показали, что между размерами и формой кристалликов пленки, температурой ее осаждения и удельным сопротивлением имеется однозначная связь.

Пленки полученные в области температур подложки от 600 до 700°С, состоят из кристалликов столбчатой формы. Они стыкуются между собой через тонкий дефектный слой. Пленкам такой структуры соответствуют точечные электронограммы. Удельное сопротивление таких пленок составляет ~1 Ом·см. Отметим, что такого же порядка удельным сопротивлением обладают пленки ZnO, полученные осуществлением метода химических транспортных реакций [1].

С понижением температуры подложки до 500°С удельное сопротивление пленок увеличивается до 10^3 – 10^4 Ом·см. На электронограммах от них появляются тяжи. С дальнейшим уменьшением температуры подложки длина тяжей увеличивается с одновременным увеличением аморфного фона на дифракционной картине.

С понижением температуры подложки до 300°С удельное сопротивление пленок возрастает до $10^7 \div 10^8$ Ом·см и одноосная эпитаксия переходит в одноосную текстуру, т. е. к азимутальной разориентации кристалликов пленки в виде чешуи добавляется и аксиальная разориентация. При этом наблюдается значительное уменьшение аморфного фона, что свидетельствует об уменьшении толщины дефектного переходного слоя между кристалликами пленки.

Дальнейшие исследования показали, что для _эпитаксиальных пленок ZnO, полученных в тех же_ условиях на $(1\bar{1}20)$ Al_2O_3, растущих с сопряжением плоскостей $(1\bar{1}20)$ Al_2O_3//(0001) ZnO, наблюдается точно такая же, как описанная выше зависимость удельного сопротивления пленок от температуры. Прослеживается также идентичные изменения в форме тяжей дифракционных рефлексов и аморфного фона на дифракционных картинах в температурной области от 600 до 500°С. В области температур от 500 до 300°С эпитаксия переходит в одноосную текстуру с большей аксиальной разориентацией кристалликов по сравнению с пленками на аморфной подложке [3].

[1] Р.А.Рабаданов. Получение, реальная структура, некоторые объемные и поверхностные свойства монокристаллического оксида цинка. Дис. док. физ.-мат. наук, Махачкала, 358с. (1997).

[2] А.Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.:Мир,Т1, с.300 – 310 (1988).

[3] А.М.Исмаилов. Совершенство структуры и свойства пленок оксида цинка, полученных ионным распылением. Дис. канд. физ.-мат. наук, Махачкала, 134с. (2000).

Исследование структурно-динамических свойств водных растворов методом комбинационного рассеяния света

А.Р.Алиев, С.В.Ларин, М.М.Гафуров, М.Б.Атаев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: analit@dinet.ru

В наших предыдущих работах было обнаружено влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на колебательные спектры солевых систем [1 – 3]. Следует обратить внимание на то, что для регистрации спектра нам требуется время порядка нескольких минут, то есть на много больше, чем характерные времена молекулярной релаксации в конденсированных средах (10^{-9} – 10^{-12} с). Тем не менее, мы уверенно регистрировали изменения колебательных полос в активированных состояниях солевых систем по сравнению с неактивированными.

Естественным продолжением наших работ явилось исследование воздействия ВИЭР на колебательные спектры ионных растворов. Целью настоящей работы является исследование влияния активации ВИЭР на спектры комбинационного рассеяния (КР) насыщенного водного раствора нитрата натрия ($NaNO_3/H_2O$).

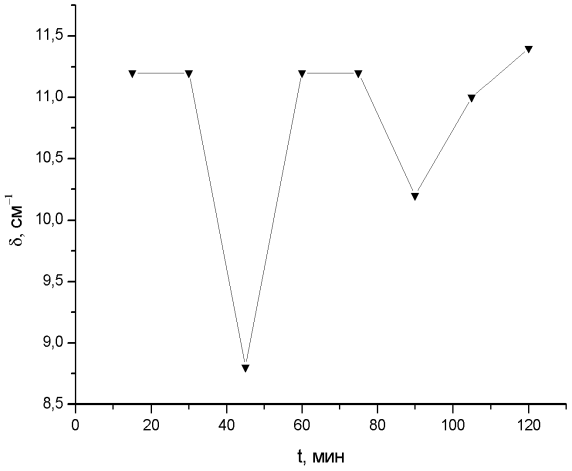
Спектры КР регистрировались спектрометром ДФС-24 по стандартной 90-градусной методике [4] при ширине входной и выходной щели монохроматора 100 – 200 мкм. Соответствующая оптическая ширина щели равнялась 1.7 – 3.4 $см^{-1}$. Источником возбуждения спектров КР являлся аргоновый лазер ЛГН-503. При этом использовалась лазерная линия с длиной волны λ=488 нм. Лазерный луч проходит через призму Глэна – Томсона, затем через оптический фильтр, не пропускающий излучение с λ>488 нм и фокусируется на кювету с раствором.

Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода и натрий азотнокислый марки «ХЧ» (содержание $NaNO_3$ 99.8 %).

Спектры КР $NaNO_3/H_2O$ регистрировались в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)\approx1050$ $см^{-1}$ нитрат-иона NO_3^-. Исследованный спектральный интервал составил от 1000 до 1100 $см^{-1}$. Время записи одного спектра равнялось 15 мин. Температура раствора поддерживалась постоянной при помощи высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 с точностью $\pm1^0$C и измерялась отградуированной термопарой «хромель – алюмель». Точность определения положения максимума ν колебательной полосы составляет ±0.5 $см^{-1}$, а соответствующая величина для ширины δ колебательной полосы равна ±0.1 $см^{-1}$.

Для исследования влияния активации ВИЭР на спектральные свойства растворов в данной работе был использован высоковольтный импульсный электрический разрядник [1]. Выходное напряжение разрядника может

регулироваться в пределах от 5.8 до 12.1 кВ. Основной рабочий конденсатор разрядника (КБГ-II, 0.1 мкФ, 15 кВ) разряжается через два платиновых электрода, которые опускаются в кювету с раствором. Расстояние между электродами в растворе составляет несколько миллиметров. В результате разряда рабочего конденсатора, через раствор проходит импульсный электрический разряд. Объем раствора примерно 1 мл.



На рисунке показана зависимость ширины δ колебательной полосы от времени *t*. Первые две точки получены без приложения электрического поля. Затем через раствор пропускался электрический разряд. Напряжение разряда составляло 12.1 кВ. Сразу после разряда регистрировался спектр КР. Как видно из рисунка, ВИЭР приводит к уменьшению ширины спектральной полосы.

В дальнейшем величина δ возвращается к своему первоначальному значению. Аналогичная картина повторяется и в дальнейшем при активации ВИЭР.

Ширина δ колебательной полосы обратно пропорциональна времени τ релаксации колебательно-возбужденных состояний молекул: $\tau=(\pi\delta c)^{-1}$. Уменьшение ширины колебательной полосы в результате активации ВИЭР говорит о том, что скорость молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора уменьшается, по сравнению с нормальным состоянием.

Изменения спектральных параметров наблюдались нами и при исследовании влияния ВИЭР на спектры расплавов. В расплавленных солях ширина колебательной линии повышается в активированном состоянии, по сравнению с неактивированным [1].

Для того чтобы глубже понять причины уменьшения скорости молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора необходимо более подробно рассмотреть возможные в этой системе релаксационные процессы. Как известно, молекулярная релаксация может быть разделена на колебательную и ориентационную. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных, диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами и внутримолекулярный распад колебательных состояний. Учитывая все это

ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [5, 6]:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{or}. \quad (1)$$

Здесь δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счет колебательной дефазировки; δ_{dd}, δ_{id}, δ_{rep} – вклады за счет диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – вклад за счет резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – вклад за счет процессов внутримолекулярного распада колебательно-возбужденных состояний; δ_{or} – вклад в ширину за счет процессов ориентационной релаксации.

Проанализируем формулу (1) применительно к спектрам КР в области ν_1(A) аниона NO_3^- в $NaNO_3/H_2O$. Линия ν_1(A) резко поляризованная (степень деполяризации 0.06). Поэтому переориентация NO_3^- не дает непосредственного вклада в величину δ в изотропном спектре КР: δ_{or}=0. Вероятность резонансной передачи колебательных квантов мала (δ_{res}=0), так как ближайшими соседями нитрат-иона в растворе являются катионы Na^+, а не идентичные с ним анионы. Мы можем пренебречь также и вкладом за счет процессов внутримолекулярного распада колебательно-возбужденных состояний (δ_{imp}=0), так как разница между ν_1(A) и ближайшим к нему внутримолекулярным колебанием ν_2(A)≈810 $см^{-1}$ нитрат-иона составляет величину порядка 250 $см^{-1}$. Поэтому процесс распада колебания ν_1 с последующим возбуждением ν_2 требует диссипации на трансляционные степени свободы весьма значительной энергии, что, очевидно, представляется маловероятным. Актуальными для нитрат-иона в водном растворе являются ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, так как в растворе имеет место искажение формы аниона NO_3^- и у него появляется отличный от нуля дипольный момент. Следует отметить, что влиянию ион-дипольных взаимодействий нитрат-ион подвергается со стороны катионов Na^+, а диполь-дипольных – со стороны молекул воды. В силу того, что ион-дипольные взаимодействия сильнее диполь-дипольных, вклад первых в ширину колебательной полосы больше, чем вклад вторых. Для линии ν_1(A) актуальными являются также уширения за счет отталкивательных взаимодействий и процессов колебательной дефазировки, которые имеют универсальный характер.

Теперь мы можем записать ширину спектральной полосы в виде:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep}. \quad (2)$$

Для того, что бы анализировать изменения вкладов, входящих в формулу (2), под действием ВИЭР необходимо принять определенную модель строения раствора. По нашему мнению, солевая система (раствор или расплав) состоит из ионно-ассоциированных комплексов (ИАК) [1]. В результате разряда под воздействием мощного гидравлического удара ИАК могут частично разрушаться и перестраиваться. Скорость

колебательной релаксации может, как увеличиться, так и уменьшиться, в зависимости от характера перестройки ИАК. Можно предположить, что ВИЭР приводит к более однородной структуре раствора, к частичному разрушению и перестройке ИАК. При этом среди ближайших соседей нитрат-иона увеличивается доля молекул воды и уменьшается доля катионов Na^+. Соответственно величина δ_{dd} увеличивается, а δ_{id} уменьшается. Однако вклад ион-дипольных взаимодействий в ширину колебательной линии больше, чем вклад диполь-дипольных взаимодействий. Поэтому уменьшение δ_{id} более существенно будет влиять на величину δ, чем увеличение δ_{dd}. В результате ширина δ уменьшается после ВИЭР. В проводимых нами ранее исследованиях влияния ВИЭР на колебательные спектры солевых расплавов величина δ, как правило, увеличивалась после разряда [1]. В расплаве ближайшими соседями анионов являются катионы. Это справедливо как для нормального, так и для активированного состояния расплава. В тоже время, при активации ВИЭР и частичном разрушении ИАК происходит существенное увеличение скорости фазовой релаксации, что и является причиной увеличения ширины колебательных линий в расплавах [1].

Отметим, что уменьшение числа катионов Na^+ и увеличение количества молекул воды среди ближайших соседей нитрат-иона в результате активации ВИЭР $NaNO_3/H_2O$ может привести к уменьшению скорости колебательной дефазировки. Это обстоятельство также способствует уменьшению ширины спектральной линии $\nu_1(A)$ при переходе раствора в активированное состояние.

Таким образом, активация насыщенного водного раствора нитрата натрия высоковольтным импульсным электрическим разрядом приводит к такому (активированному) состоянию этой системы, которое характеризуется более однородной микроструктурой солевой системы и большей подвижностью ионов, по сравнению с неактивированным состоянием.

После разряда солевая система постепенно приходит в нормальное состояние. Однако то, что время такого восстановления исчисляется минутами, не находит своего объяснения в рамках существующих представлений и остается одной из актуальных проблем молекулярной физики солевых систем.

Настоящая работа выполнена на оборудовании АЦКП ДНЦ РАН при поддержке РФФИ 03-03-33013 и РФЦП «Интеграция» 4.15 Ч 0009/935.

[1] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. Расплавы № 1, 30 (1992).
[2] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов. ЖПС **62**, 151 (1995).
[3] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chem.Phys.Lett. **353**, 270 (2002).
[4] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Mol. Phys. **100**, 3385 (2002).
[5] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. ЖФХ **75**, 477 (2001).
[6] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chem.Phys.Lett. **359**, 262 (2002).

Влияние динамической и статической деформации на характер протекания структурных фазовых превращений в монокристаллах кремния

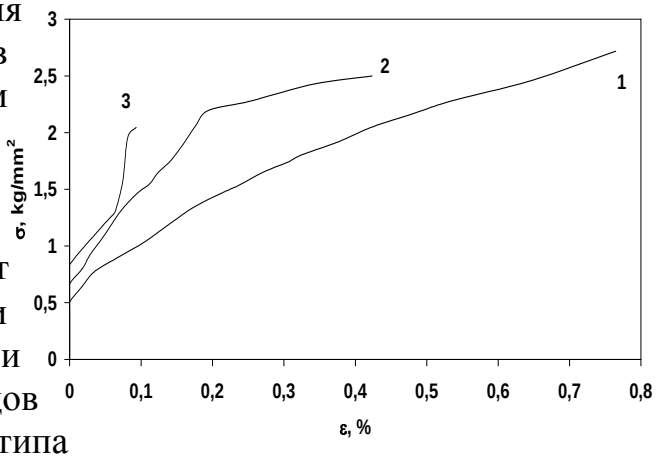
М.А.Алиев, А.Р.Велиханов
Институт физики Дагестанского научного центра РАН
e-mail: zagira@iwt.ru

Исследования по структурным превращениям при различных способах и режимах пластического деформирования на монокристаллах кремния представляют наряду с фундаментальным и практический интерес, прежде всего потому, что кремний является базовым материалом для современной микроэлектроники. Самое большее внимание физиков в последние десятилетие привлекает эффект электропластичности в кристаллах ввиду его прикладного характера применения [1,2]. Начало исследованиям электропластичности положили теоретические работы профессора В.Я. Кравченко, который сделал первые оценки силы, действующей на дислокацию со стороны движущихся электронов проводимости [3]. Использование направленного потока заряженных носителей в качестве управляющего параметра возбуждения дислокационной системы кристалла, как показали наши исследования, позволяют влиять и на морфологию, и на характер распределения дефектной структуры. В частности, процесс перестройки структуры кристалла при пластической деформации проходит все пути фазового перехода первого рода [4]. Пластически деформируемый кристалл можно в какой-то мере уподобить химическому реактору, содержащему множество взаимодействующих компонентов, вклады которых в общее поведение системы очень трудно, а иногда и невозможно, вычленить [5]. Сейчас появилась новая волна интереса к дислокациям и фундаментальные знания о них и других дефектах вновь понадобились, но уже на новом уровне понимания. Установлено, что дислокации используются как эффективные сборщики паразитных примесей. Свойства примесей на дислокациях – очень интересная фундаментальная проблема с очевидным прикладным значением [6]. Экспериментально установлено, что очаги локализации структур определяются законом деформационного упрочнения, то есть зависимостью коэффициента деформационного упрочнения от деформации $\gamma(\varepsilon)$.

В приведенной работе изучается влияние особенностей нового методико-технологического способа деформирования кристаллов, в частности электропластического – в режимах динамического и статического - на структурные их превращения с учетом одного из многопараметрических параметров внешнего воздействия - скорости нагружения кристаллов при деформировании. Объектами исследования

были монокристаллы кремния дырочного типа проводимости в виде параллелепипеда размером 17x10x5 мм^3. Датчиками служат для записи усилия – тензодинамометр, для перемещения – индуктивный преобразователь. Сжатие проводилось вдоль (110) при сдвиговом напряжении $\sigma = 0 \div 40$ MPa, температуре T = 1000 K, в течении t=15 мин, в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

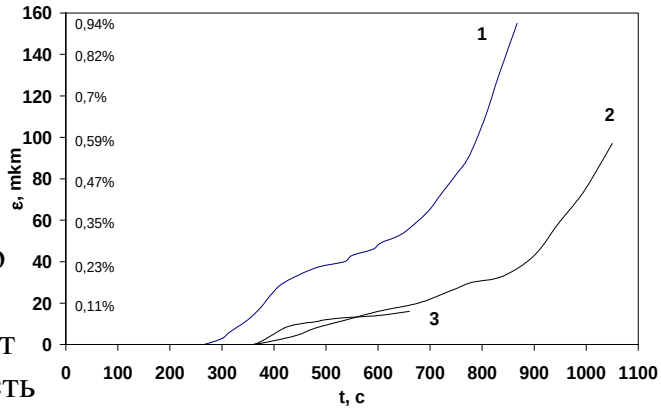
Ниже приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния динамического и статического режимов деформирования на структуру и пластические свойства монокристаллов кремния. Зависимость параметров кривых сжатия от скорости нагружения и различных способов деформирования не исследованы. В настоящей работе изучены зависимости коэффициента упрочнения γ, величины деформации ε, скорости деформирования $\dot{\varepsilon}$ и величины упругой области от скорости нагружения деформируемого кристалла в динамическом и статическом режимах нагружения.



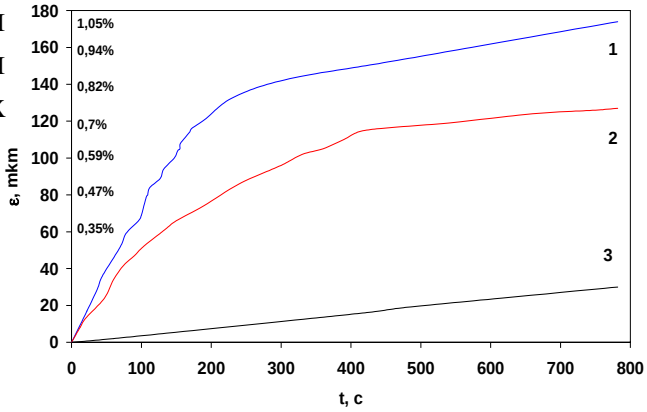
На рис. 1-3 (кр.1-3) приведены зависимости величины деформации от сдвигового напряжения $\sigma(\varepsilon)$ и величины деформации от времени $\varepsilon(t)$ для трех образцов монокристаллического кремния p-типа проводимости с тремя различными скоростями нагружения в динамическом (рис.1,2) и статическом (рис.3) режимах деформирования.

Как видно из рис. 1-2 (кр.1-3) с увеличением скорости нагружения уменьшается не только продолжительность преодоления упругой области, но и сама величина предела текучести. Вычисленные из кривых 1-3 (рис.1-3) параметры деформационного процесса приведены в таблице. Анализируя ход кривых рис.1 (кр.3) в динамической области нагружения замечаем, как изменяется для самой малой скорости нагружения коэффициент упрочнения от γ_1=7,8 на первом участке ступенчатого его поведения до самого большого на втором участке γ_2=33 упрочнения. Обращает на себя внимание отсутствие ступеньки на участках упрочнения на кривой 1 (рис.1), полученной при самой большей скорости нагружения. Его упрочнение характеризуется самым малым значением γ=2,3. Что касается кривой упрочнения полученной для средней величины скорости нагружения – кривая 2 (рис.1), то его значение составляет γ=12. Отличительным признаком поведения такой кривой для средней скорости нагружения является проявление *разупрочнения* на второй ступеньке, в отличие от появления *упрочнения* для малых скоростей нагружения (см. рис.1 – кр.2,3).

На рис.2 приведены кривые зависимости ε(t), в динамическом режиме деформирования. Этот режим характеризуется изменяющимся усилием во времени. Из рис.2 (кр.1-3) видно, что, несмотря на малые значения усилия, во всех случаях наблюдали незавершенность деформационного процесса. Изменение угла наклона к оси времени характеризует ступенчатость, прерывистость процесса и подтверждает смену дислокационных структур.



Статический режим (рис.3), следующий сразу после динамического, характеризуется постоянным значением усилия во времени. При малых усилиях и больших временах деформирования, наблюдаются две ступени с различными скоростями деформирования (см. рис.3 – кр.1,2 и табл.).



Таблица

			Скорость деформирования по участкам $\dot{\varepsilon}$ =dε/dt, c^{-1}			Время деформации, с		Величина деформации ε, %	
			дин.	стат.		дин.	стат.	дин.	стат.
1	2,7	200	1. $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ 2. $6 \cdot 10^{-6}$ 3. $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ 4. $4 \cdot 10^{-5}$	1. $4 \cdot 10^{-5}$ 2. $4 \cdot 10^{-6}$	1. 2,3	867	803	0,9	1,1
2	2,5	150	1. $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ 2. $2{,}1 \cdot 10^{-5}$	1. $3 \cdot 10^{-6}$ 2. $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ 3. $2{,}3 \cdot 10^{-6}$	1. 12 2. 0,41	1050	1050	0,5	0,8
3	2	100	1. $1{,}7 \cdot 10^{-5}$	1. $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ 2. $1{,}8 \cdot 10^{-6}$	1. 7,8 2. 33	720	1560	0,1	0,3

Скорость деформирования $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}$ в отличие от коэффициентов упрочнения претерпевает значительные изменения в зависимости от скорости нагружения и от режимов деформирования. Замечаем, как при малых скоростях нагружения в динамическом режиме практически отсутствует ступенчатый переход в структурной перестройке (рис.2 – кр.3). В то же время при средних и больших скоростях нагружения (см.рис.

2,3 – кр.1-2) как в динамическом, так и в статическом режимах деформирования проявляются две и более ступеньки, различающиеся по величине $\dot{\varepsilon}$ более чем на порядок. Общая достигнутая суммарная (динамическая + статическая) деформация коррелирует с величиной приложенного усилия – чем больше усилие, тем больше и величина деформации. Правда и здесь обнаруживаются свои особенности. Несмотря на одинаковое время деформирования в обоих режимах, большая часть ε приходится на статический режим (см.табл.).

Применение нетрадиционного нового методико-технологического способа к проблеме пластичности при изучении взаимосвязи между структурой, составом и свойствами в алмазоподобных полупроводниковых структурах, позволило получить результаты, существенно отличающихся от термопластического способа деформирования. В частности, ЭПД способ позволил значительно понизить температуру деформирования, стартовые напряжения, верхний предел текучести, а также привели к увеличению общей величины пластичности при значительно меньших параметрах воздействия. Обнаружено появление ступенчатости протекания деформационного процесса, а также и появление новых участков упрочнения и разупрочнения. Среди особенностей присущих поведению образца, деформированного с большей скоростью, замечаем его высокую податливость. Как видно из рис.1 (кр.1) при усилии $\sigma = 1{,}5$ кг/мм^2, величина деформации $\varepsilon=0{,}4\%$, тогда как для кривой 2 величина деформации $\varepsilon=0{,}1\%$, а для кривой 3 - $\varepsilon=0{,}07\%$.

Наблюдаемые экспериментально изменения кривых зависимости $\sigma(\varepsilon)$ с различными коэффициентами упрочнения свидетельствуют об образовании различных структур, совершающих фазовые переходы.

Литература

[1] Ю. В. Баранов, О.А. Троицкий, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин, Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы, МГИУ, Москва (2001).
[2] М.А. Алиев, В.В. Селезнев, Электропластический способ деформации полупроводниковых кристаллов, Препринт Института физики ДНЦ РАН, Махачкала (1989).
[3] В.Я. Кравченко, ФТТ 8, 3 (1966).
[4] В.И. Владимиров, А.Е. Романов, Дисклинации в кристаллах, Наука, Ленинград (1986).
[5] Л.И. Дунин-Барковский, ПерсТ 15, 16 (2001).
[6] В.В. Кведер, ПерсТ 8, 12 (2003).

Спектры поглощения в УФ- и видимой области водных растворов солей переходных металлов при воздействии импульсного электрического разряда

М.М.Гафуров, М.Б.Атаев, А.Р.Алиев, С.В.Ларин
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: analit@dinet.ru

Важное место в исследованиях ионных растворов занимают спектроскопические методы. Особо следует отметить исследования спектров ИК и КР ионных систем в условиях воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) [1–6], в которых убедительно показан сложный характер типов межионных координаций и их чувствительность к внешним воздействиям. Однако, на наш взгляд, изменения микроструктуры ионной жидкости в сильных электрических полях должны проявляться не только в колебательных, но и в электронных спектрах ионов.

В настоящей работе мы представляем первые результаты экспериментальных исследований влияния ВИЭР на электронные спектры водных растворов некоторых солей меди, никеля и кобальта. Эти элементы с незаполненными d-орбиталями характеризуются многократно вырожденными d-электронными уровнями, переходы между которыми дают четкие полосы поглощения в УФ и видимой области спектра. Согласно теории поля лигандов, расщепление d-электронных уровней центрального иона связано со снятием вырождения под воздействием окружающих его лигандов. Иными словами, изменение локального окружения иона переходного металла в растворе должно в той или иной мере отражаться на спектрах электронных переходов. Так, например, у иона Cu^{+2} пятикратно вырожденный 3d-уровень энергии под влиянием поля лигандов в зависимости от образуемой ими конфигурации может расщепляться по разному. При тетраэдрическом, кубическом и октаэдрическом окружении расщепление приводит к появлению двух, а при тетрагональном окружении – четырех подуровней, т.е. в первом случае (высокосимметричное окружение) в спектре поглощения должна наблюдаться одна полоса, а во втором три полосы [7]. Таким образом, по числу полос в электронном спектре поглощения ионов переходных металлов можно судить о структуре сольватированного иона.

В рамках высказанных выше суждений попытаемся прокомментировать некоторые результаты наших спектроскопических экспериментов. Измерения спектров поглощения водных растворов солей $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $CoSO_4$ и $Co(NO_3)_2$ проводились на спектрофотометре СФ-201 в диапазоне 190 – 1100 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Активация раствора ВИЭР (до 12.1 кВ) проводилась в специально сконструированном стакане из нержавеющей

стали. Раствор после активации переливался в стандартную измерительную оптическую кварцевую ячейку (объем ячейки 400 мкл, общая толщина 3 мм, толщина раствора ~1 мм). Необходимость такой процедуры обусловлена тем, что оптические ячейки не выдерживают гидравлического удара, возникающего в растворе при прохождении мощного (~10^6 Вт) ВИЭР. Минимальное время регистрации спектра поглощения после прохождения высоковольтного импульсного электрического разряда составляло величину порядка 3 – 5 минут. Поэтому спектр поглощения фиксировал лишь постактивационные изменения в водно-солевом растворе. Концентрация раствора подбиралась такой, чтобы обеспечить четкую регистрацию спектра поглощения в области электронных переходов иона металла и высокую электропроводимость раствора, которая обеспечивала возникновение электрического разряда. При небольших концентрациях (низкая проводимость) невозможно обеспечить возникновение мощного импульсного электрического разряда, способного вызвать изменения микроструктуры раствора.

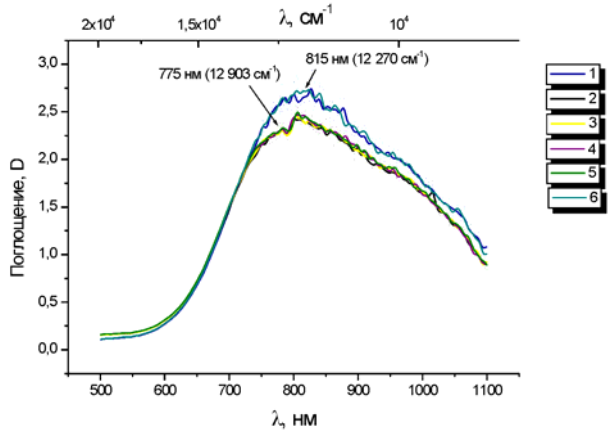


Рис. 1. Спектры водного раствора $CuSO_4$ концентрацией 100 г/Л до и после активации.
1 – без разряда;
2 – спустя 3 мин. после разряда;
3 – 33 мин. после разряда;
4 – 1ч. 03 мин после разряда;
5 – 1ч. 43 мин после разряда;
6 – 1 сутки после разряда

Спектры поглощения водных растворов солей меди, никеля и кобальта зарегистрированные до и после активации ВИЭР представлены на рисунках 1 – 5. Остановимся более подробно на анализе изменений спектров в результате воздействия ВИЭР. Спектр поглощения неактивированного водного раствора $CuSO_4$ с концентрацией C=100г/л регистрируется в виде широкой полосы (λ=5060 $см^{-1}$) сложной формы (рис. 1, спектр *1*) с двумя максимумами при 10300 $см^{-1}$ и 12270 $см^{-1}$. Результаты проведенных ранее спектроскопических исследований комплексообразования в растворах хлороформа, диоксана, диметилформамида и диметилсульфоксида показали наличие одной широкой полосы средней интенсивности с максимумом в интервале волновых чисел 12500–16700 $см^{-1}$, которая относится к электронным переходам d-d иона Cu^{+2}.

В отличие от растворов органических растворителей, спектр, отвечающий d-d электронным переходам иона Cu^{+2} в водном растворе имеет более сложную структуру. Согласно теории поля лигандов [2], расщепление d-электронного уровня центрального иона в комплексообразующих растворах связано со снятием вырождения под

воздействием окружающих лигандов. Очевидно, что в органических растворителях ион меди имеет более высокосимметричное окружение, чем в водном растворе. Не вдаваясь в подробности описания типов межчастичных координаций в растворе $CuSO_4/H_2O$, которые на самом деле могут обеспечить тетраэдрическое, кубическое, октаэдрическое, тетрагональное и другие типы окружения сольватированного иона перейдем к анализу изменений спектра d-электронных переходов иона Cu^{+2} после активации ВИЭР. Контур полосы поглощения раствора $CuSO_4/H_2O$, зарегистрированный через 3–4 минуты после активации исследуемого раствора 5 импульсами ВИЭР (U=12.1 кВ) представлен также на рис. 1 (спектр *2*). Как видно, активация ВИЭР $CuSO_4/H_2O$ приводит к заметным изменениям спектра d-электронных переходов иона меди. Прежде всего, заметно расщепление высокочастотной компоненты на две составляющие с максимумами при 12903 $см^{-1}$ и 12350 $см^{-1}$. Кроме того, интенсивность поглощения в максимуме полосы уменьшается более чем на 10% по сравнению с исходным спектром. Эксперимент показал, что эти изменения в спектре поглощения сохраняются достаточно длительное время (спектры *2–5*). Спектр оставался неизменным в течение нескольких часов, и лишь через сутки восстановился в первоначальном (неактивированном) виде (спектр *6*). Иными словами, процессы постактивационной структурной релаксации раствора $CuSO_4/H_2O$ носят достаточно длительный характер. Такая ситуация, возможно обусловлена тем, что механизмы перестройки локального окружения иона Cu^{+2} требует определенных энергетических затрат, что в отсутствие внешней активации происходит за длительный промежуток времени.

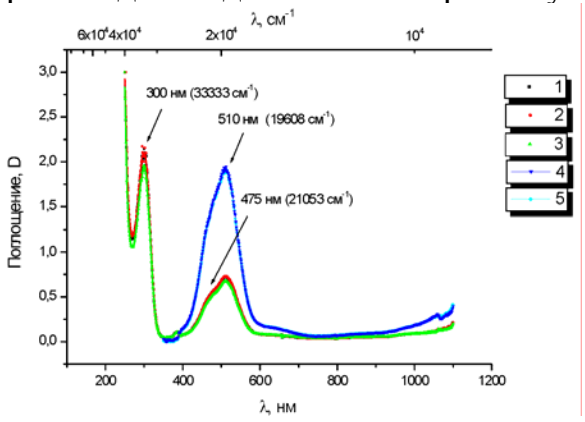


Рис. 2. Спектры водного раствора $Co(NO_3)_2$ до и после активации. 1-й раствор С=354г/л; 2-й раствор С=1100г/л. 1 – 1-й раствор до разряда; 2 – 1-й раствор после 1-го разряда; 3 – 1-й раствор после 10-ти разрядов; 4 – 2-й раствор до разряда; 5 – 2-й раствор после 5-ти разрядов.

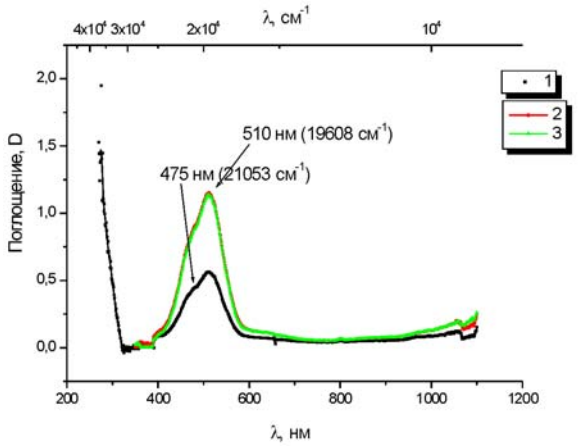


Рис. 3. Спектры водного раствора $CoSO_4$ до и после активации. 1-й раствор – концентрация 330 г/л; 2-й раствор – концентрация 857 г/л. 1 – 1-й раствор до разряда; 2 – 2-й раствор до разряда; 3 – 2-й раствор после 5-ти разрядов.

Спектры нитратов кобальта $Co(NO_3)_2$ и никеля $Ni(NO_3)_2$, сульфата кобальта $CoSO_4$ и хлорида никеля $NiCl_2$, представленные на графиках 2–5, очень схожи между собой. Все они (кроме раствора $CoSO_4$) имеют очень узкий интенсивный пик в УФ области. Небольшое отличие в положении и в величине У $Co(NO_3)_2$ данный пик находится при 33333 $см^{-1}$ и он более

интенсивный, но с менее выраженным левым краем. Возможно, это связанно с достаточно заметным не нулевым поглощением молекулами воды УФ излучения в данной области. У солей никеля наблюдается более четко выраженный, но менее интенсивный пик в области ~ 22200 – 22500 $см^{-1}$. Отсутствие данного узкого интенсивного УФ пика в спектре $CoSO_4$ возможно связано с тем, что он находится левее (т.е. в области меньших длин волн) по отношению к пику $Co(NO_3)_2$, за пределами спектрального диапазона данного спектрометра (190 – 1100 нм), либо он просто теряется на фоне интенсивного поглощения молекулами воды УФ излучения в этой области. Кроме того, на всех спектрах, как кобальта, так и никеля присутствует одна широкая полоса в видимой области, состоящая из двух пиков. У солей кобальта она имеет вид основного пика с λ=19608 $см^{-1}$ с небольшим уступом в области λ=21053 $см^{-1}$, тогда как у никеля полоса сдвинута в сторону больших длин волн и расстояние между максимумами несколько больше (λ= 13888 $см^{-1}$ и λ ~ 15174 $см^{-1}$).

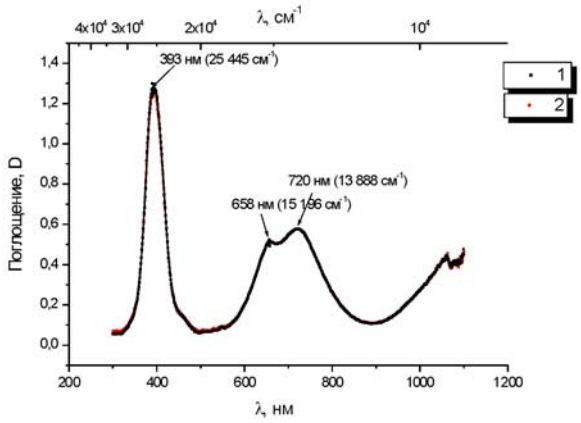


Рис. 4. Спектры водного раствора $NiCl_2$ концентрацией 110г/л до и после активации. 1 –до разряда; 2 –после 5-ти разрядов.

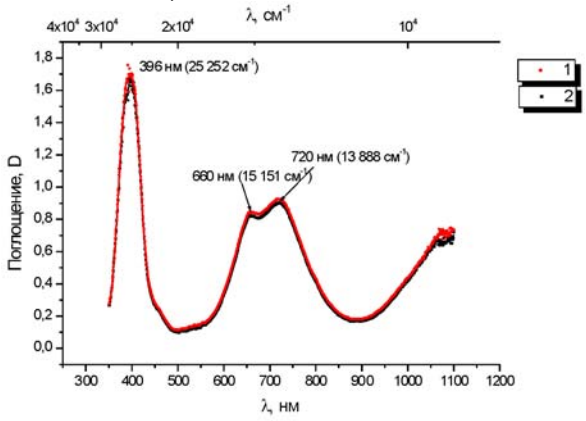


Рис. 5. Рис. 5. Спектры водного раствора $Ni(NO_3)_2$ концентрацией 855 г/л до и после активации. 1 – после 5-ти разрядов; 2 – до разряда.

Но главное сходство на рис. 2 – 4 состоит в том, что воздействие ВИЭР на растворы солей кобальта и никеля не привело к изменению данных спектров. Т.е. активации данных солей не произошло. Это свидетельствует о гораздо более сильных, устойчивых связях металл – лиганд, для разрушения которых требуется более высокие энергии. Подтверждением этого являются узкие интенсивные пики, лежащие в УФ области на спектрах растворов солей никеля и кобальта.

Работа выполнена на оборудовании АЦКП ДНЦ РАН при поддержке РФФИ 03-03-33013 и РФЦП «Интеграция» 4.15 Ч 0009/935.

[1] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. Расплавы № 1, 30 (1992).
[2] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов. ЖПС **62**, 151 (1995).
[3] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Т.С.Меджидов ЖСХ **42**, 509 (2001).
[4] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chem.Phys.Lett. **353**, 270 (2002).
[5] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chem.Phys.Lett. **378**, 155 (2003).
[6] А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. ЖФХ **79**, 1091 (2005).
[7] Р.Драго. Физические методы в химии. Мир, Москва (1981).

Оценка параметра порядка в ферромагнетиках и упорядочивающихся сплавах по термической деформации

Ж.Х.Мурлиева , Д.К.Палчаев, М.М.Маангалов, Ф.А.Акаев, М.Э.Исхаков
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: zhariyat@mail.dgu.ru

Большинство фазовых переходов характеризуются появлением отличных от нуля значений некоторой величины в упорядоченной фазе – параметра порядка. В ферромагнетиках - это спонтанная намагниченность, в сегнетоэлектриках – спонтанная электрическая поляризация. Определение такой величины для упорядочивающихся сплавов не столь однозначно [1].

Эмпирически установлено [2,3], что электросопротивление ферромагнетиков и сплавов в упорядоченной фазе убывает с увеличением дальнего порядка (η) в расположении атомов как

$$\rho \sim 1-\eta^2 \qquad (1)$$

В ферромагнетиках ниже температуры Кюри (T_C) металлическая связь усиливается s-d взаимодействием, которое приводит к спонтанной намагниченности. В этой фазе электросопротивление формируется за счет рассеяния электронов на фононах и магнонах. Зависимость (1) справедлива для магнонной составляющей электросопротивления, которая непосредственно определяется изменением параметра порядка. Усиление металлической связи с возрастанием намагниченности приводит к снижению потенциала рассеяния электронов, при прочих равных условиях.

Связь η с электросопротивлением (1) для сплавов объясняется тем, что рост атомного порядка с понижением температуры приводит к возрастанию плотности упаковки, в то же время, уменьшение межатомного расстояния благоприятствует дальнейшему упорядочению твердого раствора. Появление в сплаве дальнего порядка уменьшает степень отклонения потенциала, создаваемого кристаллической решеткой, от периодичности, что снижает вероятность рассеяния. Возрастание плотности упаковки, в свою очередь, предполагает уменьшение максимальной амплитуды колебаний атомов сверх той меры, которая определяется потенциалом межатомного взаимодействия для неупорядоченного твердого раствора при той же температуре.

Выражение (1) для ферромагнетиков, Юдиным [2] представлено в виде:

$$\rho_m = \frac{3\pi m_э V_0 \sigma |D_0|^2}{8e^2 \varepsilon_F \hbar}\left(1-\eta^2\right) \qquad (2)$$

где V_0 – объём элементарной ячейки, σ – спин электрона, D_0 – парамагнитная энергия s-d обменного взаимодействия. Ранее на примере никеля мы показали [4], что коэффициент пропорциональности в (2) зависит от температуры. Это связано с тем, что парамагнитная энергия s-d взаимодействия – функция, явно зависящая от температуры. Причем, ее температурная зависимость хорошо аппроксимируется выражением:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp(-T / T_C), \qquad (3)$$

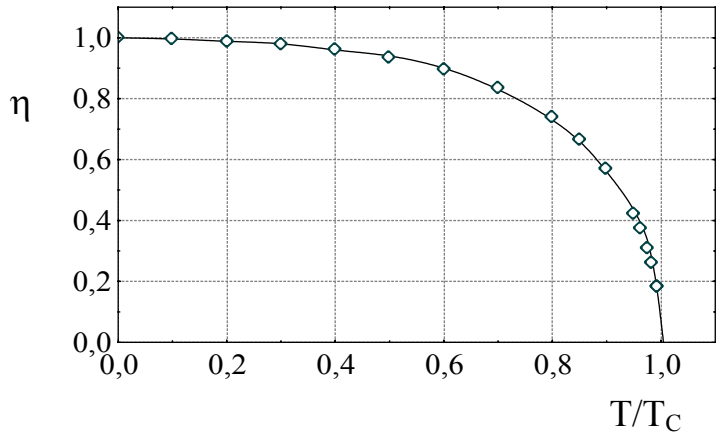
где D_0 совпадает со значением, приводимым в работе А.А. Юдина [2]. Магнонная, так же как и фононная, составляющая электросопротивления никеля линейно связана с относительной термической деформацией [5], где β=(∂V/∂T)(1/V) - коэффициент теплового расширения (КТР)

$$\rho = 6{,}15 \cdot 10^{-6} \cdot \beta T \qquad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (2), можно получить выражение для расчета параметра порядка по данным относительной изобарной термической деформации:

$$\eta = \sqrt{1 - \frac{\beta T}{\beta_C T_C \exp\left[2(T_C - T)/T_C\right]}} \qquad (5)$$

Вывод выражения (5) произведен с учетом того, что при температуре Кюри электросопротивление, согласно (4), определяется как $\rho_C = 6{,}15 \cdot 10^{-6} \cdot \beta_C T_C$, а $D(T_C) = D_0/e$.



Сравнение зависимости $\eta=f(T/T_C)$ для никеля (◇), рассчитанной по этой формуле, с зависимостью параметра η, построенной по данным [6] спонтанной намагниченности (линия) показывает их прекрасное совпадение.

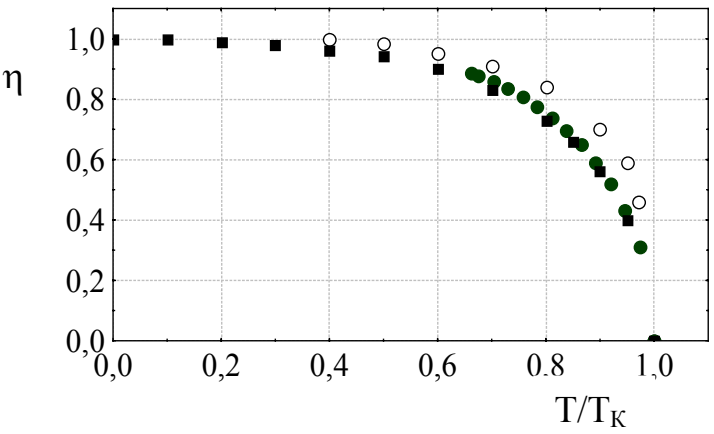
В сплавах атомное упорядочение предполагает возникновение оптической ветви колебаний. В случае неискаженной структуры с двумя атомами разного сорта на элементарную ячейку оптические колебания дают в рассеяние электронов вклад «нулевого порядка» [7]. Поэтому в упорядоченной фазе температурная зависимость электросопротивления определяется особенностями рассеяния электронов акустическими фононами и изменением вклада в рассеяние от соответствующих статических искажений структуры. Зависящий от температуры вклад в электросопротивление β-латуни ниже T_K описывается выражением [8]:

$$\rho = 0{,}855 \cdot 10^{-6} \cdot \beta T \qquad (6)$$

Из выражений (1) и (6) следует, что параметр порядка можно определить через относительную изобарную термическую деформацию

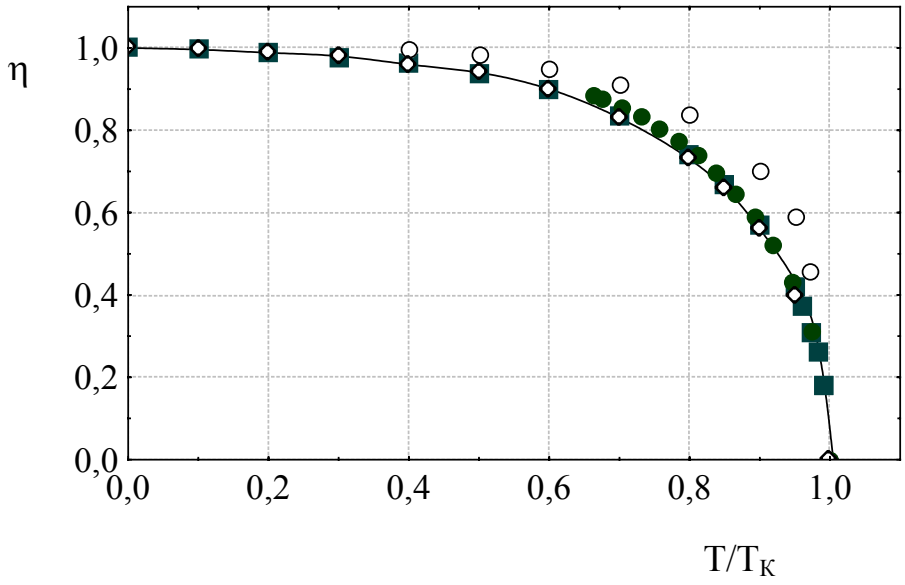
$$\eta = \sqrt{1 - \beta T / \beta_K T_K} \qquad (7)$$

где α_K - коэффициент теплового расширения при температуре Курнакова (T_K). На рисунке приведена температурная зависимость параметра порядка (●) рассчитанная по формуле (7).



Как видно, она совпадает с теоретическими значениями, (■) [3] . Данные, из экспериментов по анализу структуры для β - латуни(о) [9] выше всех приведенных на рисунке. В том числе и значений, рассчитанных по модели Изинга даже с учетом сжимаемости решетки. На основании чего делается вывод [10] о том, что использованное выражение для энергии конфигурации неприемлемо для β-латуни. Однако необходимо обратить внимание на существование проблемы выбора частоты рентгеновского излучения при оценках упорядочения в случае β-латуни [11]. В связи, с чем для сплавов простым и чувствительным методом определения перехода порядок - беспорядок считается метод измерения электросопротивления. Хотя количественное соотношение между ρ и η в деталях не установлено.

Выражения (5) и (7), полученные в результате анализа данных по ρ и КТР следует, что параметр порядка в ферромагнетиках и упорядочивающихся сплавах связан с относительной изобарной термической деформацией, т.е. связь η с βT универсальна (см. рисунок, обозначения те же, что и на предыдущих). Следует ожидать аналогичную зависимость для параметра порядка в сегнетоэлектриках.



[1] Р. Уайт, Т. Джебелл, Дальний порядок в твердых телах, Мир, Москва (1982).
[2] А.А. Юдин, Вестник московского университета, №3 81 (1958).
[3] М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов, Теория упорядочивающихся сплавов, Физ-мат. Лит., Москва (1958).
[4] Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, и др. Сб. тр. VI м/н сем., Махачкала, 56 (2004).
[5] Ж.Х. Мурлиева, Д.К. Палчаев, Е.Д. Борзов, П ЖТФ, 28 48, (2002).
[6] О.А., Шматко, Ю.В. Усов, Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов (Справочник), Наукова Думка, Киев (1987).
[7] Дж. Займан, Электроны и фононы, Ин. Лит., Москва (1962).
[8] Ж.Х. Мурлиева, Е.Д. Борзов, Ф.А. Акаев и др. Сб. тр. м/н конф. по ФП и кр. явл., Махачкала 363 (2004).
[9] D.R.Chipman, C.B.Walker, Phys.Rev.Lett., 26, 233 (1971)
[10] A.Z.MünsterPhys.Cheem. (Frankfurt) 86, 230 (1973)
[11] Н. Парсонидж, Л.Стейвли Беспорядок в кристаллах Мир, Москва (1982)

Обоснование эмпирической закономерности, связывающей электросопротивление металлов с термической деформацией

Д.К.Палчаев, Ж.Х.Мурлиева, К.К.Казбеков
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: dairpalchaev@mail.ru

Достичь количественного описания температурной зависимости электросопротивления металлов путем микроскопических вычислений, основывающихся на результатах исследования энергетических спектров фононов и электронов, пока не удается [1,2]. При интерпретации электросопротивления (ρ), обусловленного рассеянием электронов на фононах, обычно используется формула Блоха–Грюнайзена, [1], вывод которой основывается на неадиабатичности колебаний атомов. Причем колебания при этом считаются гармоническими. Термическая деформация в этих формулах учитывается линейной поправкой на интегральное изменение объема. Однако в работах [3-5] указывается, что в формировании температурной зависимости электросопротивления, изменение объема металла играет важную роль.

Эмпирически установлено [6,7], что ρ 26 чистых металлов в интервале от ~ 10К до температуры плавления прямо пропорционально безразмерному термодинамическому комплексу $\beta T=(\partial V/\partial T)_P T/V \equiv(\partial \ln V/\partial \ln T)_P$

$$\frac{\rho_1^{ph}}{\beta_1 T_1}=\frac{\rho_2^{ph}}{\beta_2 T_2}=...=\frac{\rho_D^{ph}}{\beta_D T_D}=...=\frac{\rho_m^{ph}}{\beta_m T_{пл}}=\rho^*=\text{const} \qquad (1)$$

где ρ_1^{ph}, ρ_2^{ph}, ….., ρ_D^{ph},…, ρ_m^{ph} и β_1, β_2,…., β_D,…, β_m – удельные фононные электросопротивления и коэффициенты теплового расширения (КТР) при температурах T_1, T_2, …, Дебая (T_D),…,температура плавления (T_m) соответственно. Компактно эту закономерность можно представить как:

$$\frac{\rho^{ph}}{\beta T}=\frac{\rho(T)-\rho_0}{\beta(T)T}=\rho^*=\text{const}, \qquad (2)$$

где $\rho(T)$ и $\beta(T)$ – экспериментальные значения ρ и КТР; ρ_0 - остаточное электросопротивление, обусловленное рассеянием электронов на статических дефектах; ρ^* - константа для каждого металла, имеющая размерность удельного электросопротивления. В области температур ниже ~10К, согласно [2], следует ждать конкуренцию электрон - фононного и

межэлектронного механизмов столкновений. Заметим, что ρ и комплекс βT от ~10К до T_m являются весьма сложными функциями температуры, т. е. $\rho \sim T^{(< 5 \div 1)}$, а $\beta \sim T^{(> 3 \div 0)}$. Их численные значения для некоторых металлов изменяются на 5 порядков и более. Причем, изобарная термическая деформация - $(\partial V/\partial T)_P$ изменяется ~ на три порядка, что превосходит изменение температуры, которое составляет примерно два порядка в интервале от ~ 10К до T_m. Изменение интегрального объема ($\Delta V/V$) при этом составляет всего ~ 10%. Этот факт указывает на то, что при формировании общего потенциала рассеяния электронов на фононах существенны не интегральные [3-6], а дифференциальные изменения объема [8,9]. Значения дифференциальной термической деформации конденсированных сред однозначно определяются [10] характерным для каждого равновесного состояния асимметричным результирующим потенциалом межатомного взаимодействия. Этим же потенциалом, задающим значение полной энергии колебаний атомов [1-5], определяется сечение рассеяния электронов на динамических дефектах. Кроме того, из теоремы вириала для конденсированных сред [11]

$$3PV=2E_k+E_p \qquad (3)$$

где P- давление системы атомов, находящейся в равновесии со внешней средой, следует, что относительные изменения полной энергии этой системы пропорциональны относительным термическим деформациям для каждого из i-тых состояний, определяемых внешними параметрами

$$[\partial \ln(E_k+E_p)/\partial \ln T]_i \sim [(\partial V/\partial T)_P T/V]_i \qquad (4)$$

Т.е. связь ρ_i^{ph} с параметром $(\beta T)_i$ не случайна. Изменение соотношения (3) в пользу увеличения амплитуды колебаний приводит к росту сечения рассеяния электронов на фононах [11], т.е. определяет соответствующую вероятность рассеяния электронов упругой волной известной амплитуды. Увеличение амплитуды, следовательно, полной энергии приводит к возрастанию относительной термической деформации. Когда отклонение атома из положения равновесия максимально, $\beta(T)T \to 1$ (для идеального газа $\beta T=1$) – ρ стремится к максимуму; при минимальном отклонение атома из положения равновесия, $\beta T=0$ и $\rho=0$.

В неравновесной термодинамике плотность тока (j) пропорциональна градиенту потенциала (φ) внешнего поля

$$j = - \sigma \, \mathrm{grad}\varphi, \qquad (5)$$

где σ - коэффициент электропроводности. Конечность σ обусловлена тем, что потоку электронов проводимости, движущихся под действием внешнего поля E, препятствует внутреннее поле $\widetilde{E}$, возникающее в момент включения внешнего поля, из-за рассеяния электронов, в том числе, на решетке ионов [1,2]. Условие устойчивости системы при отсутствии градиента потенциала (т.е. при $\Delta\varphi=0$) приводит к равенству средних элементарных объемов электронного газа (усредненных по всем локальным колебаниям электронной плотности):

$$\overline{V}(P',S') = \overline{V}(P',S), \qquad (6)$$

поэтому никаких устойчивых потоков заряда не возникает. При наложении внешнего поля $\Delta\varphi \neq 0$, из-за разности потенциалов на концах образца условие (6) будет нарушаться, что неизбежно приведет к зависимости (увеличению) энтропии системы от величины x ($\Delta S/\Delta x > 0$), вдоль приложенного поля. В свою очередь, градиент концентрации электронов порождает поток заряда, вызывающий обратную зависимость (уменьшение) энтропии по x ($\Delta S/\Delta x < 0$). Таким образом, согласно [12] устойчивое, стационарное состояние системы при $\Delta\varphi\neq 0$ выводит ее энтропию на некоторую экстремаль, на которой выполняется равенство

$$dS(x)/dx=0. \qquad (7)$$

В нашем случае энтропия S электронного газа квазичастиц является функцией φ, температуры T и давления P. При заданной температуре T, энтропия электронов S = S(φ, P). Тогда условие (7) можно представить как

$$\frac{dS}{dx} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_P \frac{d\varphi}{dx} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dx} = \frac{C_P}{T}\frac{d\varphi}{dx}\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dx} = 0, \qquad (8)$$

Здесь $C_P = T\left(\partial S/\partial T\right)_P$, V – объем рассматриваемой системы. При этом в линейном приближении градиент концентрации электронов - величина постоянная, определяемая полем $\widetilde{E}$

$$dn/dx = -k\widetilde{E}, \qquad (9)$$

где k – положительная константа. Рассеиваемая энергия на расстоянии dx будет равна $VdP = Ne\widetilde{E}dx$, откуда

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{Ne}{V}\widetilde{E}, \qquad (10)$$

Тогда выражение (8), с учетом (10), можно представить в виде

$$-\frac{d\varphi}{dx}=\frac{e\tilde{E}}{c_P\tau_\varphi}\beta T, \qquad (12)$$

где c_p – теплоемкость электронного газа; β – КТР кристалла, так как в кристаллах изменение объема подсистемы может быть связано только с изменением атомного объема системы; $\tau_\varphi \equiv (\partial T/\partial\varphi)_p$ – фактор температурного согласования системы, учитывающий изменение температуры металла (за счет выделения джоулева тепла) под действием внешнего поля. Из выражений (5) и (11), для чистых металлов следует феноменологическое соотношение, связывающее σ с βT при любом T

$$\sigma^{-1}\equiv\rho^{ph}=\left(\frac{e\tilde{E}}{jc_P\tau_\varphi}\right)\beta T \qquad (12)$$

В частности, когда $\beta T\to 1$ (предел термической прочности металла), согласно условию (12) по Ландау [12]**,** удельное сопротивление $\rho^{*}=\left(e\tilde{E}/jc_p\tau_\varphi\right)^{*}$ в пределе является характеристическим. Выражение (12), по сути, является обоснованием эмпирической закономерности (1) и указывает на то, что для количественного согласия теории с экспериментом потенциал возмущения, вызывающий рассеяние, нельзя рассматривать как линейную функцию смещений ионов из положения равновесия.

[1] Дж. Займан Электроны и фононы. Ин. Лит. Москва (1962)
[2] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон, Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках, Наука, Москва (1984)
[3] С.П. Шубин. ЖЭТФ **3**, 461 (1933).
[4] П.С. Зырянов ЖЭТФ **29**, 333 (1955).
[5] P.G. Klemens Thermal Conductivity **14**, 137 (1976)
[6] R.A. Matula, P.G. Klements. High Temp. – High Press **10**, 105 (1970).
[7] Б.П. Пашаев, Д.К. Палчаев ИФЖ **41**, 4, 717 (1981)
[8] К.К. Казбеков, Ж.Х.Мурлиева, Д.К Палчаев. ПЖТФ 29, 19 (2003)
[9] Ж.Х. Мурлиева, Д.К. Палчаев, Е.Д. Борзов. ПЖТФ **28**, 48 (2002).
[10] Дж. Рейсленд. Физика фононов. Мир Москва (1975)
[11] Д. Слэтр. Диэлектрики, полупроводники, металлы Мир, Москва (1969)
[12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Гидродинамика. Наука, Москва (1986)

К вопросу о возникновении спонтанных биопотенциалов в нервно-мышечной системе

З.Х.-М. Хашаев
Институт проблем передачи информации РАН, Москва, Россия

Понимание физико-химической природы генерации нервного сигнала, путей передачи информации с одной нервной клетки на другую или на мышечную клетку позволит вплотную подойти к объяснению механизма деятельности нервной системы. Нервные клетки передают информацию с помощью сигналов, представляющие собой электрические токи, генерируемой поверхностной мембраной нейрона.. Эти токи возникают благодаря движению зарядов, принадлежащих ионам натрия, калия, кальция и хлора. От наружной среды внутреннее пространство нейрона отделено клеточной мембраной, которая является плохим изолятором и допускает нрекоторую утечку ионов в обоих направлениях. Внутри нейронов относительно высока концентрация ионов K^+, но мало ионов Na^+ и Cl^-, снаружи больше натрия и хлора и мало калия. В состоянии покоя мембрана более проницаема для ионов K^+ чем для ионов Na^+. Поэтому ионы калия стремятся выйти из клетки по градиенту концентрации, заставляющий выходить ионы K^+ наружу. Если бы мембрана была проницаема только для ионов калия, разность потенциалов на ней могла бы достигать величин, определяемой уравнением Нернста (1) для калиевого электрода.

$$V_K = \frac{RT}{F} \ln \frac{[K]_н}{[Na]_в}, \qquad (1)$$

где V_K - равновесный потенциал для ионов K^+, $K_Н$ и $K_В$ – активность калия снаружи и внутри волокна, R - газовая постоянная, T – абсолютная температура и F – постоянная Фарадея. По данным различных авторов, эта величина соответствует 70-75 мВ. Для объяснения реверсии мембранного потенциала (МП) во время развития импульса предполагается, что на гребне спайка мембрана избирательно проницаема для ионов Na^+. Разность потенциалов при этом выражается формулой Нернста для натриевого электрода:

$$V_{Na} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Na]_н}{[Na]_в}. \qquad (2)$$

Снижение потенциала покоя (ПП) до определенной величины ведет к проницаемости мембраны к ионам натрия, которые входя в клетку вызывают

дальнейшее снижение ПП. Повышенная проницаемость мембраны к ионам Na^+ сменяется повышением ее проницаемости к ионам K^+. При этом последние выходят из клетки и в результате чего происходит восстановление ПП клетки. Эти изменения разности потенциалов и создают электрический импульс, распространяющийся по нервному волокну. Эксперимент с двумя электродами, введенными в одиночное волокно аксона кальмара, позволил вплотную подойти к вопросу о природе энергии, необходимой для изменения знака потенциала на мембране. Один электрод служит для пропускания тока, другой - для измерения разности потенциалов на мембране. Показано, что если ток течет через мембрану внутрь волокна, то разность потенциалов увеличивается и возбуждения нет. Ток, направленный наружу, также не вызывает возбуждения. Однако, генератор срабатывает каждый раз, когда напряжение на мембране уменьшается ниже определенной величины, которую принято называть порогом возбуждения. Нервный импульс возникает только в том случае, если вызванное возбуждение любым способом изменяет напряжение мембраны за пороговую величину, которая обычно равна 10-15 мВ. Суммируя вышесказанное можно предположить, что передача электрических сигналов в нервных сетях основан на изменении МП в результате прохождения относительно небольшого числа ионов через мембранные каналы. В результате открывания и закрывания натриевых каналов нервный импульс распространяется вдоль нервного волокна, пока не достигнет его окончания - места контакта с мышечной клеткой или, как принято называть, «концевой пластинкой». В концевой пластинке под действием нервного импульса открываются потенциал-зависимые кальцевые каналы, и ионы Ca^{2+} входят в нервное окончание, в результате чего нервная клетка освобождает медиатор - ацетилхолин (АХ).

Применение микроэлектродной техники отведения спонтанных биопотенциалов концевой пластинки позволило определить пороговую чувствительность синаптической области мышечной мембраны путем нанесения незначительного количества АХ. Показано, что АХ в количестве 10^8-10^9 молекул уже вызывает деполяризацию мышечной мембраны в области наружной поверхности синапса. Сама же мембрана является непроницаемой для АХ. При введении АХ внутрь мышечных волокон в районе концевой пластинки, никаких электрических изменений не наблюдалось.

Многочисленными работами показана необходимость притока ионов Ca^{2+} в окончание аксона для синаптической передачи. Показано, что если во внеклеточной среде кальций отсутствует, АХ не освобождается и передача сигнала не происходит и, во-вторых, если искусственно ввести Ca^{2+} в наружную среду, омывающий нервно-мышечный препарат при помощи микроаппликации, выход нейромедиатора происходит спонтанно.

Во множестве животных клеток ион Ca^{2+} служит универсальным посредником, передающим внутриклеточным механизмам сигналы, поступившие к клетке извне. Для регуляции уровня кальция в клетке имеются такие механизмы, которые управляют движением ионов Ca^{2+} через клеточную плазматическую мембрану и саркоплазматического ретикулума, являющиеся своеобразными емкостями для хранения запасов кальция. Чувствительность клетки к очень небольшим изменениям концентрации Ca^{2+} обусловлена тем, что его нормальная внутриклеточная концентрация очень мала (не более 10^{-7} М), в то время как вне клетки его концентрация выше 10^{-3} М. Благодаря способности кальция передавать внутриклеточным биохимическим системам сигналы, которые в форме электрических импульсов или фармакологических соединений поступают извне ему отдана роль «вторичного мессенджера», обладающего способностью прочно и с высокой специфичностью связываться со своим белком-мишенью. В результате этого связывания конформация молекулы белка-мишени изменяется так, что он переходит из неактивного состояния в активное или наоборот. Входящий кальциевый ток оказывает клетке значительное воздействие. При таком концентрационном градиенте, когда снаружи кальция больше чем внутри через открытые каналы внутрь аксона переходит достаточно ионов Ca^{2+}. Это необходимо для того, чтобы концентрация ионов Ca^{2+} внутри окончания увеличилась на 1-2 порядка, в результате чего клетка начнет выделять нейромедиатор. Концентрация свободных ионов Ca^{2+} возрастает лишь на короткое время, так как Са-связывающие белки и митохондрии быстро поглощают кальциевые ионы перешедшие в нервное окончание. Согласно описанной схеме, в процессе передачи информации от клеточной поверхности внутрь клетки, кальций действует как простой переключатель, который создает только два состояния системы: «включено» и «выключено», что особенно проявляется при секреции медиатора. Лауреат Нобелевской премии - сэр Бернард Катц с сотрудниками обнаружили, что медиатор выделяется из нервных окончаний порциями (квантами). Было отмечено, что каждая освободившаяся порция вызывает на мембране мышечной клетки слабое изменение потенциала в сторону деполяризации, часто называемыми миниатюрными потенциалами концевой пластинки (МПКП). Выяснено, что нейромедиатор хранится в секреторных пузырьках в плотноупакованном виде, находящихся внутри нервного окончания около пресинаптической мембраны. В нашей лаборатории установлено, что МПКП возникают только под воздействием целой порции медиатора и эта порция должна быть сильно сконцентрирована и выброшена очень близко к рецепторам в случайные моменты времени по типу «все или ничего». Известно, что один квант медиатора - АХ открывает около 1000 каналов ионной проводимости. Изучение длинных последовательностей до нескольких тысяч МПКП показало, что распределение интервалов τ между

вокруг среднего значения τ^x симметрично, а частота, с которой встречаются интервалы τ, следуют простому экспоненциальному закону, характерному для случайного процесса.

$$P_\tau = e^{\frac{\tau}{\tau_x}} \qquad (3)$$

По нашим данным амплитуда МПКП имеет величину порядка 1 мВ и заметно колеблется от 0,1 до 4 мВ. Этот разброс связан, прежде всего с тем, что места возникновения МПКП находятся на разном расстоянии от регистрирующего электрода. МПКП регистрируются внеклеточным микроэлектродом от наружной поверхности мышечных мембран, от различных, но строго локальных участков синапса, что свидетельствует о выделении АХ не диффузно, а в определенных активных точках. При изучении возникновения постсинаптического потенциала концевой пластинки (ПКП) многие исследователи пришли к выводу, что ПКП возникает вследствие резкого увеличения частоты МПКП и, что между частотой и силой поляризующего тока имеется линейная зависимость. Деполяризация пресинаптических окончаний на 60 мВ увеличивает частоту в 10^4 раз, что вызывает появление ПКП. В нормальных условиях такой ПКП состоит из более чем из сотни наложенных друг на друга МПКП. Если предположить, что ПКП состоит из спонтанно возникающих МПКП, то их число в одиночном ПКП должно испытывать отклонения от среднего значения, которые описываются формулой Пуассона. Допустив, что среднее число МПКП в ПКП равно m, тогда вероятность P_x наблюдать ПКП, содержащей x МПКП, будет

$$P_x = \frac{m^x}{X!} e^{-m}, \qquad (4)$$

где x – порция и m – среднее число порций, освобождаемых при одном импульсе. В виду того, что вероятность отклонений x от m для больших значений мала, возникла необходимость снизить квантовый состав ПКП за счет снижения концентрации Ca^{2+} и повышения концентрации Mg^{2+}. Однако, в последние годы появилось много убедительных данных, в которых показано, что временное распределение интервалов не подчиняется закону Пуассона.

Механизмы переноса заряда и тепла в расплавах полупроводников.

Я.Б.Магомедов, Г.Г.Гаджиев, Ш.М.Исмаилов, З.М.Омаров
Институт Физики ДНЦ РАН, г.Махачкала
E-mail: gadjiev@mail.ru

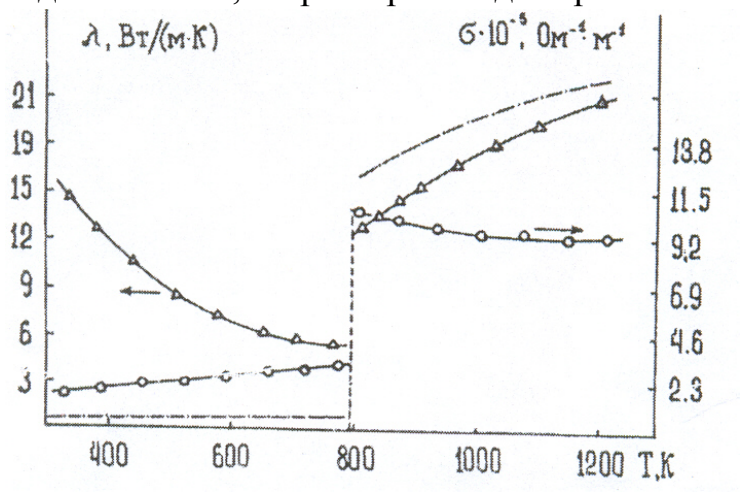
Существующая теория кинетических явлений в металлах и полупроводниках исходит из представления о строгой периодичности кристаллической решетки и вытекающей из него зонной схемы энергетических состояний носителей заряда. Однако, экспериментальное исследование электрических свойств металлических и полупроводниковых расплавов и стекол показывает, что основные условия существования и движение носителей заряда сохраняются и при структурном разупорядочении, если ближний порядок при плавлении существенного изменения не претерпевает.

Полученные в последные годы экспериментальные данные по кинетическим свойствам многих полупроводниковых расплавов с малой длиной свободного пробега носителей тока находятся в явном противоречии друг с другом и в рамках существующей теории не возможно объяснить. Для теоретического объяснения поведения кинетических параметров структурно неупорядоченных полупроводников были предложены несколько моделей, наиболее удачным из которых оказалась теоретическая модель Мотта [1]. Фундаментальной предпосылкой этой модели является экспериментальный факт, что ход плотности энергетических состояний электронов в структурно разупорядоченном состоянии вещества не сильно отличается от соответствующего хода в кристалле, только плотность состояний в расплавах или в стеклах является непрерывной функцией энергии и в запрещенной зоне появляются энергетические состояния электронов, плотность которых зависит от степени изменения ближнего порядка и в виде хвостов уменьшается с увеличением энергии.

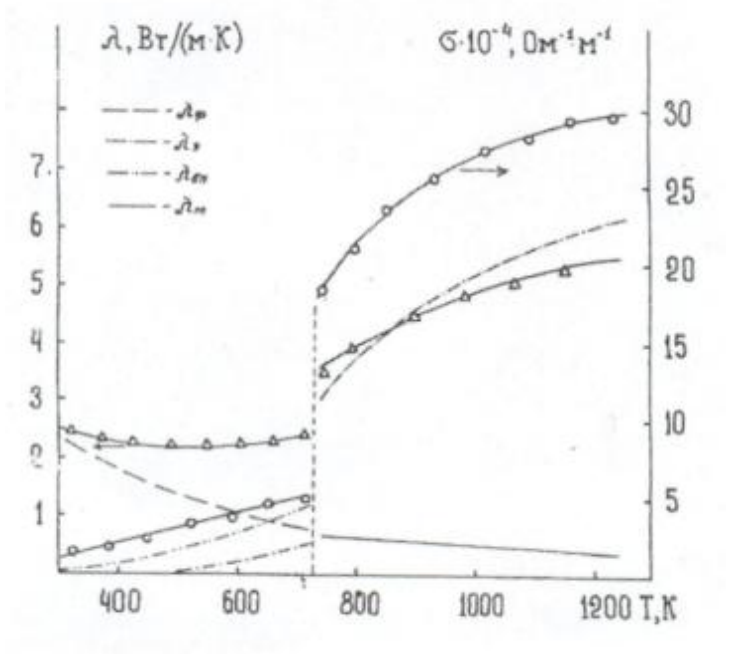
Для объяснения влияния структурного разупорядочения на электрические свойства полупроводников Мотт предлагает три возможных варианта трансформации плотности энергетических состояний электронов при их плавлении. Расположив расплавы исследованных к тому времени полупроводников по убывающей величине электропроводности Оллгайер [2] выделил три группы расплавов, которые соответствуют трем вариантам трансформации плотности энергетических состояний электронов при структурном разупорядочении полупроводников по Мотту.

В первую группу из исследованных нами соединений можно включить германий, кремний и антимониды индия и галлия, плавление которых сопровождается значительным изменением структуры и ближнего

порядка. На рис.1 представлены температурные зависимости электропроводности и теплопроводности антимонида индия в твердом и расплавленном состояниях. При плавлении теплопроводность и электропроводность полупроводников этой группы скачком увеличиваются. По литературным данным [3] скачком изменяются при плавлении их плотность, координационное число, коэффициент Холла, термоэдс и другие свойства до величин, характерных для расплавов металлов [4].



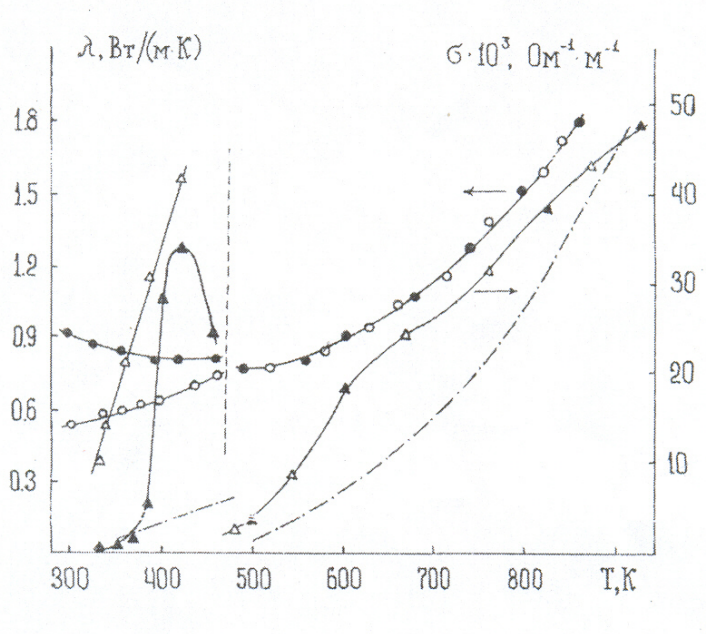
Теплопроводность расплавов этих соединений с температурой растет, а электропроводность в определенном интервале температур после плавления слабо зависит от температуры. Основными механизмами теплопроводности в твердом состоянии являются фононный ($\lambda_Ф$), электронный ($\lambda_э$) и биполярный ($\lambda_{бп}$), а в расплаве величина и температурная зависимость теплопроводности определяется законом Видемана-Франца с числом Лоренца, близким к значению для случая вырожденного электронного газа. Электронный механизм теплопроводности в согласии с большой величиной и температурной зависимостью электропроводности, малой величиной и отрицательным знаком термоэдс и коэффициента Холла, большим координационным числом свидетельствует о металлической природе расплавов Ge, Si, InSb и GaSb. При плавлении эти соединения металлизуются.



Вторую группу составляют расплавы полупроводников, ближний порядок в которых при плавлении изменяется также, но несущественно. Ко второй группе из исследованных нами объектов можно отнести теллур, сплавы теллура с

малым содержанием селена, некоторые соединения с теллуром, соединения типа $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ и другие соединения, электропроводность которых после плавления составляет 500-5000 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Для иллюстрации на рис.2 представлены полученные нами данные по температурной зависимости электропроводности и теплопроводности теллура в твердом и жидком состояниях. Качественно такая же зависимость наблюдается и для других полупроводников этой группы.

Электропроводность и теплопроводность этих полупроводников увеличиваются при плавлении скачком и после плавления продолжает расти с температурой. В литературе [3] имеются данные для некоторых расплавов этой группы и по другим свойствам (коэффициент Холла, термоэдс, плотность, координационное число), которые близки по величине к параметрам расплавов металлов [4]. Основным механизмом теплопроводности в расплавах этой группы является электронная теплопроводность, которая определяется законом Видемана-Франца. Это свидетельствует о металлической природе этих расплавов. Однако, величина и температурная зависимость электропроводности и теплопроводности, завышенные по сравнению с расплавами металлов значения постоянной Холла, величина и температурная зависимость числа Лоренца и другие аномалии показывают, что металлизация в расплавах этой группы является неполной. Такая неполная металлизация свидетельствует о наличии минимума функции плотности энергетических состояний электронов в том интервале энергий, где имеется запрещенный зазор в кристаллическом полупроводнике. С наличием квазизазора в функции плотности энергетических состояний и его постепенным замытием с повышением температуры следует связывать положительный температурный коэффициент электропроводности, температурные зависимости и величины постоянной Холла и числа Лоренца и другие аномалии, не характерные для расплавов чистых металлов. Расплавы этих полупроводников являются плохими металлами.



Особый интерес для теории неупорядоченных систем представляют полупроводники, которые при переходе в структурно неупорядоченное состояние сохраняют

характерный для кристаллического состояния ближний порядок. Из исследованных нами полупроводников к этой группе можно отнести расплавы соединений систем $As_2C_3^{VI}$, $TlB^VC_2^{VI}$ их сплавы, расплавы и расплавы многих полупроводниковых соединений, электропроводность которых не превышает (30-500) $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Эти соединения имеют сложную слоистую или цепочечную структуру, между структурными единицами которых внутри цепей или слоев действуют ковалентные, а между атомами в цепях слабые молекулярные связи. Для иллюстрации механизма переноса тепла и заряда в полупроводниках этого класса мы выбрали тройное соединение $TlAsTe_2$, температурная зависимость электропроводности и теплопроводности которого представлена на рис.3. При плавлении этих полупроводников кинетические свойства изменяются незначительно; величина, температурная зависимость электропроводности и теплопроводности в расплавах в основном сохраняются, а в электропроводность заметный вклад вносит движение носителей тока по локализованным состояниям (прыжковая проводимость). Электронная и биполярная, доли теплопроводности, вычисленные с учетом зонной электропроводности, вместе с фононной теплопроводностью хорошо объясняют экспериментальные данные по теплопроводности для твердого состояния. При переходе в жидкое состояние теплопроводность заметно не изменяется. Вычисленная по экспериментальным данным электропроводности сумма $\lambda_э+\lambda_{бп}$, превышает экспериментальные данные теплопроводности в расплавах сразу после плавления. Учитывая, что в перенос тепла электроны, двигающиеся по локализованным состояниям, не вносят заметного вклада, была оценена зонная электропроводность по данным $\lambda_{бп}$. Вычисленные по данным зонной электропроводности значения $\lambda_э+\lambda_{бп}$ в сумме с молекулярной теплопроводностью [4] объясняют экспериментальные данные теплопроводности расплава. Расплавы полупроводников этой группы являются жидкими полупроводниками.

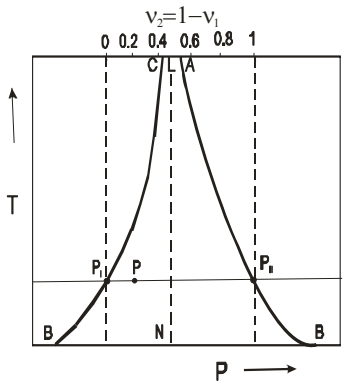
Работа поддержана РФФИ гран № 04-02-16314

[1] Мотт.Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1974. 472С.
[2] Оллгайер Р.С. Модель жидких полупроводников. В кн. Труды IX Межд. конф. по физ. полупр. Т.2. Л.:Наука. 1969. С1348.
[3] Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники М.: Наука, 1967, 244с.
[4] Филиппов Л.П. Измерения тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М.: Изд. МГУ, 1967, 300с.

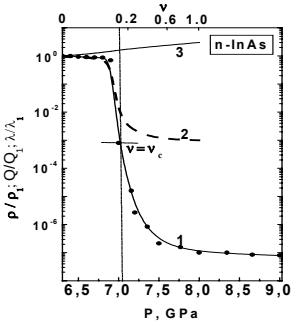
О кинетических коэффициентах в области фазовых превращений в твердых телах

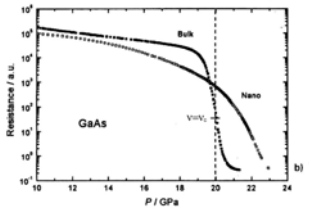
И.К.Камилов, М.И.Даунов, Р.К.Арсланов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
E-mail: kamilov_i@iwt.ru

В работах [1, 2] на основе термодинамического анализа был сделан вывод о том, что при фазовых переходах первого рода к линии равновесия по обе стороны примыкают области сосуществования фаз, ограниченные линиями абсолютной неустойчивости фаз. Вариант модельной Т-Р диаграммы приведен на рис. При фиксированной температуре в интервале давлений (P_I, P_{II}) реализуется устойчивое двухфазное метастабильное равновесие. Степень превращения в области сосуществования фаз определяется положением точки Р относительно P_I и P_{II} и при фиксировании термодинамических условий достигается весьма быстро и далее остается неизменной при сколь угодно длительной выдержки.



Резистометрические (рис.) исследования наглядно подтверждают этот вывод. Аналогичным образом протекают фазовые переходы второго рода в неупорядоченных системах, например, в ферромагнитном сплаве и керамических высокотемпературных сверхпроводниках. В частности, сверхпроводниках об этом свидетельствует появление «избыточной» проводимости вблизи критической температуры. Усиление беспорядка введет к уширению области фазового превращения. Эффект этот четко наблюдается в экспериментах при высоких давлениях, при которых однородность давления, воздействующего на образец, зависит от устройства аппарата высокого давления, среды, передающей давление (жидкость, твердое тело), скорости генерирования давления и.т.д. [3]. На примере GaAs [4] наглядно видно как расширяется область превращения при переходе от объемного кристалла к наноструктуре рис. Отметим, что из-за флуктуации температуры, давления и наличия дефектов различной природы в реальных твердых телах всегда присутствует беспорядок той или иной степени. Итак, фазовые переходы в твердом теле, как правило, протекают таким образом, что сначала в исходной фазе возникают зародыши новой фазы, которые растут, взаимодействуют и образуют





сложную гетерофазную структуру. Уместно отметить, что возникновение бесконечного кластера и последующая его эволюция в теории протекания напоминает поведение параметра порядка фазового перехода второго рода при понижении температуры, например, спонтанную намагниченность в ферромагнетиках и поляризацию в сегнетоэлектриках [5].

Очевидна актуальность разработки модели, позволяющей рассчитать эффективные кинетические коэффициенты в области превращения и определить характеристические параметры перехода. Очевидно также, что подобная модель должна являться синтезом метода эффективной среды, адекватной вдали от критической области, и теории протекания, которая является асимптотически точной [5, 6].

Для математического описания фазового перехода диэлектрик (низкопроводящая фаза *I*) - металл (высокопроводящая фаза *II*) (термины «диэлектрик» и «металл» условны) предлагается использовать модифицированный метод эффективной среды и теорию протекания. В качестве характеристического экспериментального параметра выбрана электропроводность, так как методика измерения и задача о вычислении электропроводности являются простейшими. Будем исходить из известных выражений для удельного сопротивления, теплопроводности и термоэдс полученные для гетерогенных систем [7-10]:

$$\rho = \frac{\sum_i \rho_i \cdot \nu_i \cdot f_i}{\sum_i \nu_i \cdot f_i}, \quad f_i = \frac{3 \cdot \rho}{A_i \cdot \rho + (3 - A_i) \cdot \rho_i}, \tag{1}$$

$$\lambda^{-1} = \frac{\sum_i \cdot \nu_i \cdot \lambda^{-1} \cdot f_i(\lambda)}{\sum_i \cdot \nu_i \cdot f_i(\lambda)}, \quad f_i(\lambda) = \frac{3\lambda_i}{A_i \nu_i + (3 - A_i)}, \tag{2}$$

$$Q = \frac{\sum_i \cdot \nu_i \cdot Q_i f_i \cdot \lambda^{-1} f_i(\lambda)}{\sum_i \cdot \nu_i \cdot f_i \lambda^{-1} f_i(\lambda)} \tag{3}$$

Здесь i -номер фазы, A_i – коэффициенты, учитывающие конфигурацию включений фаз, ρ_i, λ_i, Q_i и ν_i – соответствующие удельные сопротивления, теплопроводности, термоэдс и объемные относительные доли фаз. При коэффициенте A_i равном соответственно 0, 3 и 1 конфигурация фаз нитевидная (параллельное электрическое соединение фаз), слоистая (последовательное электрическое соединение фаз) и сферическая. Предполагается, что коэффициенты A_i различны для разных фаз и зависят от степени превращения, возмущающее воздействие носит изотропный характер, фазовое превращение в кристалле происходит без нарушения сплошности и пластической деформации кристаллической решетки, образец является микроскопически однородным (отсутствует корреляция в распределении неоднородностей). В двух компонентной системе при фазовых превращениях $I \rightleftarrows II$ в начальный момент для зародышей фаз *II (I*

→II) и *I (II→I)* адекватным является сферическое приближение и A_{II}=1, *(I→II)*, A_I=1 *(II→I)*. Очевидно также, что при A_I=3 *(I→II)* и A_{II}=0 *(II→I)* формируются соответственно электроизолирующие слои перпендикулярные и электропроводящие каналы параллельные электрическому полю. Таким образом, на границах превращения при *I→II* A_I=3, A_{II}=1 и при *II→I* A_I=1, A_{II}=0 между граничными значениями для коэффициентов A_I и A_{II} использована линейная аппроксимация, которая в случае коэффициента A_{II} усилена введением подгоночного параметра *n*, учитывающего вероятность формирования бесконечно протяженной области пространства высокопроводящей фазы (бесконечного кластера). С учетом вышесказанного для 0≤α≤1 и 0≤ν≤1, где $\alpha=\sigma(I)/\sigma(II)$, $\sigma(I)$ и $\sigma(II)$ - удельные электропроводности I и II фаз, ν - объемная относительная доля высокопроводящей фазы II, имеем:

$$A_I=1+2\cdot(1-\alpha)\cdot(1-\nu);\quad A_{II}=\alpha+(1-\alpha)\cdot(1-\nu)^n \tag{4}$$

Используя соотношения (1) и (2), получим уравнения:

$$(3-k)y^2-By-k\alpha=0, \tag{5}$$

$$kx^2+Bx+(k-3)\alpha=0,$$

где $y=\sigma/\sigma(II)$, $x=\sigma(I)/\sigma$, $B=3\nu-k+\alpha[3\cdot(1-\nu)-k]$, $k=(1-\alpha)\cdot[(1-\nu)^{n+1}-2(1-\nu)^2+(1-\nu)]+1$.

Согласно выражениям (4) - (5) в критической точке при α=0 коэффициенты $A_{II}=(3-A_I)\nu_c(1-\nu_c)^{-1}$ и $(1-\nu_c)^{n+1}=2\nu_c$, B=0 и k=3ν_c. Отметим, что величина подгоночного параметра n определяется топологией системы и не зависит от отношения электропроводностей исходной и конечной фаз. В различных континуальных задачах теории протекания и при применении различных численных методов расчета в критической точке ν_c=0.17±0.01 [6]. Положив ν_c=0.17, определим величину подгоночного параметра *n*=14.3. Пороговая величина эффективной проводимости при 0≤α≤1 определяется выражением:

$$y_c=\frac{\alpha(2-k_c)+\sqrt{[\alpha\cdot(2-k_c)]^2+4\cdot\alpha\cdot k_c\cdot(3-k_c)}}{2(3-k_c)} \tag{6}$$

При увеличении α от 0 до 1 пороговые величины y_C и x_C также растут от 0 до 1. При $0\le\alpha<<1$ в критической точке коэффициент $B\cong0$. Учитывая это, можно получить аналитическое выражение для проводимости в критической точке, справедливое для $\alpha<0.1$: При ν_c=0,17

$$y_C\cong\sqrt{\alpha}\sqrt{\nu_c/(1-\nu_c)}\approx0.45\sqrt{\alpha}, \tag{7}$$

$$x_C\cong\sqrt{\alpha}\sqrt{(1-\nu_c)/\nu_c}\approx2.21\sqrt{\alpha}$$

По аналогии с теорией фазовых переходов II рода и с теорией протекания [5, 6] можно ввести критические индексы также для фазовых переходов I рода, в частности, для полиморфных превращений под

давлением, воспользовавшись моделью ГСЭС. В частности, критический индекс электропроводности t можно определить из соотношения

$$y = A(v - v_c)^t (1 - \alpha) + y_c , \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет ввести критический индекс t для $0 \le \alpha \le 1$. Известно, что в отличие от фазовых переходов II рода, при которых параметр порядка изменяется непрерывным образом от нулевой величины, при фазовых переходах первого рода параметр порядка (в данном случае доля классически доступного пространства, занятого областью инфинитивного движения) изменяется скачком от нулевого значения. В рамках модели ГСЭС можно учесть данное обстоятельство, увеличив величину подгоночного параметра n в (5).

Предлагаемая модель ГСЭС носит универсальный характер и может быть применена для математического описания фазовых переходов в динамике по резистометрическим данным и другим кинетическим коэффициентам различных физических систем, а также для контроля в технологических процессах. Поскольку структурные фазовые переходы диэлектрик-металл в твердом теле происходят в широком диапазоне давлений, давление $P=P_c$, где $\nu=\nu_c$, на кривой $\rho(P)$ наблюдается точка перегиба, которую предлагается определить как давление фазового перехода, что актуально при использовании полупроводников в качестве резистометрических датчиков давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №05-02-16608) и Президиума РАН (Программа: «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблема внутреннего строения Земли и планет»).

[1] Ройтбурд,. УФН, **113**, **1**, 69 (1976).
[2] В.Н. Козлов, Т.Р. Умаров, А.А. Фирсанов. ФТВД, **23**, 9 (1986).
[3] М.И.Даунов, И.К.Камилов, С.Ф.Габибов. ФТП, **35**, 1, 59 (2001).
[4] J.Z. Jiang, J.Stoun Olsen, L.Gerward, S.Steen Strup. J. High Pressure Research, **22**, 395 (2002).
[5] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М: Наука, 415с. (1979).
[6] Г.Забродский, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Электронные свойства неупорядоченных систем. С - Петербург: Наука, 70с. (2000).
[7] В.И. Оделевский. ЖТФ, **21**, 6, 667 (1951).
[8] С.В. Айрапетянц. ЖТФ, **27,** 3, 478 (1957).
[9] Б.Я. Балагуров. ЖТФ, **85**, 2(8), 568 (1983).
[10] R.L. Mc Culough. Compos. Sci. Tech., **22**, 1, 3 (1985).

О фазовых превращениях в магнитном полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$

А.Ю.Моллаев[1], И.К.Камилов[1], Р.К.Арсланов[1], У.З.Залибеков[1],
С.Ф.Маренкин[2], В.М.Новоторцев[2], С.Г.Михайлов[2]
[1] *Институт физики ДагНЦ, Махачкала, Россия*
e-mail: a.mollaev@mail.ru
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия*

Введение

Исследование новых функциональных магнитных материалов для спинтроники входит в число важнейших направлении современной техники полупроводников. Настоящая работа является продолжением цикла исследований новых магнитных полупроводниковых материалов на базе тройных полупроводников $A^{II}B^{VI}C_2^{V}$, которые являются кристаллохимическими аналогами соединений $A^{III}B^{V}$.

В работах [1, 2] были обнаружены и исследованы структурные фазовые переходы при высоком гидростатическом давлении в магнитном полупроводнике $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ с различными *x*. Увеличение процентного содержания марганца в соединении $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ сдвигает положение фазового перехода на шкале высоких давлений в сторону больших давлений. Измерены температурные зависимости удельного электросопротивления, коэффициента Холла и термо-ЭДС (T=77÷410 K), из которых были определены некоторые зонные параметры этого соединения. $CdGeP_2$ привлекает внимание высокой фоточувствительностью и в обычных условиях имеет тетрагональную структуру типа халькопирита $GaFeS_2$. Фазовые равновесия в $CdGeP_2$ изучены методом закалки до P~9 ГПа и 1200 C [3]. При P=5 ГПа и T=900 C Фаза I переходит в стеклообразную фазу возникающую при быстром охлаждении из расплава. При P=5÷7 ГПа и температуре T>700 C $CdGeP_2$ разлагается на Cd_3P_2+GeP+P (черный). При P>7 ГПа и T=500÷1200 K фаза I разлагается на Cd+GeP_2, структура GeP_2 не определена.

Однако до последнего времени марганец как потенциальный член твердого раствора $CdGeP_2$ не рассматривался [4]. Малые концентрации марганца как легирующей примеси согласно [5] не показали каких-либо примечательных магнитных и других свойств.

Представлялось интересным продолжить исследование на базовом образце $CdGeP_2$ и образцов $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ с различным процентным содержанием марганца.

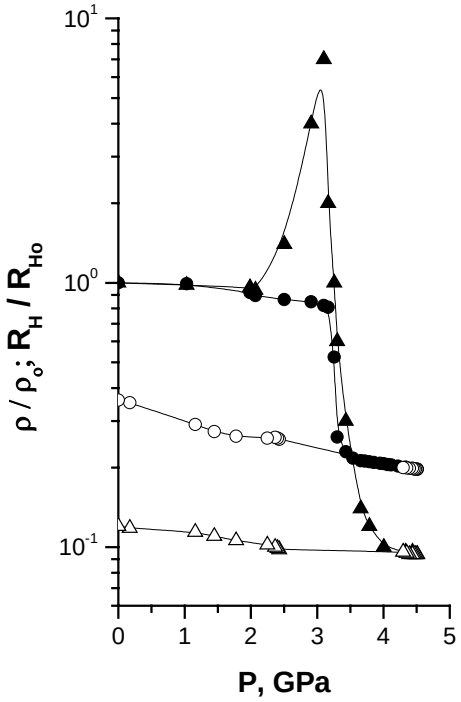
Методика и техника эксперимента

Измерения проводились в аппарате высокого давления типа наковальня с лункой ("Тороид") при гидростатических давлениях до 7 ГПа. "Тороид" помещался в многовитковый соленоид, который генерировал

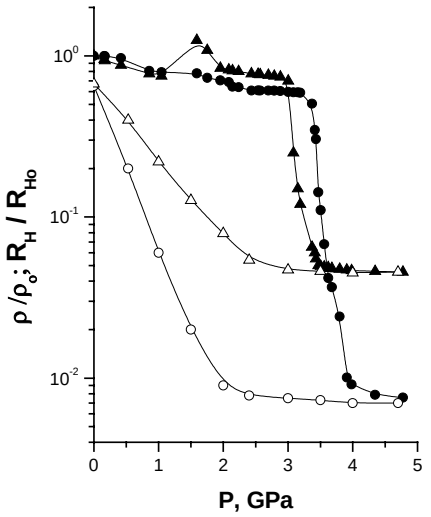
магнитное поле напряженностью H≤5 кЭ образцы шлифовались, травились и имели размеры 3x0.8x0.8 мм. Точечные контакты наносились оловом. Погрешность измерений удельного электросопротивления, коэффициента Холла и давления составляла ± 3, 3.5 и 3%. Более подробно методика измерений изложена в работах [6, 7].

Эксперимент

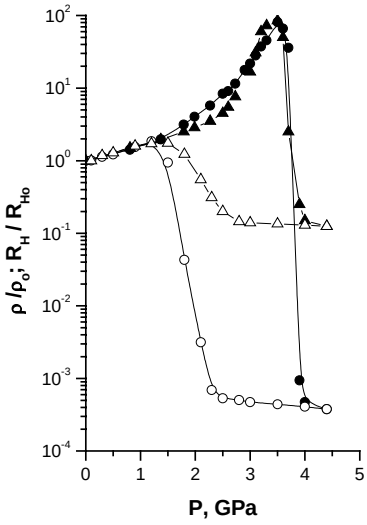
При высоких гидростатических давлениях до 5 ГПа при подъеме и сбросе давления в области комнатных температур измерены удельное электросопротивление ρ и коэффициент Холла R_H на базовом образце $CdGeP_2$ (образец №1) и на образцах $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ с x=2 % (образец №2) и x=4.56 % (образец №3).



Из рисунка здесь и ниже (темные точки компрессия, светлые – декомпрессия) видно, что в образце №1 удельное электросопротивление (здесь и ниже кружки) очень медленно падает и при давлении P=3.2 ГПа ρ(P) резко падает почти на порядок, наступает фазовый переход. При давлении P≥4 ГПа кривая ρ(P) выходит на насыщение, фазовый переход заканчивается. То что ρ(P) до фазового перехода растет слабо вероятно можно объяснить тем, что с ростом давления происходит взаимокомпенсация изменения концентрации и подвижности носителей заряда. Прямая линия при декомпрессии указывает на то, что происходит разложение $CdGeP_2$ на Cd_3P_2+GeP+P (черный) аналогично как в работе [3]. В области насыщения электропроводность σ = 43 $Ом^{-1}·см^{-1}$, что характерно для вырожденных полупроводников. Коэффициент Холла (здесь и ниже треугольники) до давлений P≈ 2 ГПа не меняется и при P > 2 ГПа резко возрастает (в 7 раз), при P≈ 3 ГПа наступает фазовый переход, затем падает приблизительно в 70 раз и при P≈ 4.3 ГПа ρ(P) выходит на насыщение, концентрация носителей составляет ~ $1.5·10^{19}$ $см^{-3}$. Такие значения электропроводности σ= 40 $Ом^{-1}·см^{-1}$ и концентрации носителей p=$1.5·10^{19}$ $см^{-3}$ позволяют утверждать, что в $CdGeP_2$ имеет место фазовый переход полупроводник-полупроводник.



В образце №2 (x=2%) удельная электропроводность слабо падает до давлений P≈ 3.3 ГПа, при давлении P ≈ 3.3 ГПа резко падает почти на 2 порядка, начинается фазовый переход, и при P>3.5 ГПа выходит на насыщение, электропроводность в области насыщения σ=290 $Ом^{-1}·см^{-1}$. Коэффициент Холла до давлений P<3.5 ГПа также падает, однако при P ≈ 2 ГПа на кривой Rx(P) имеется максимум. При давлениях P>3.3 ГПа коэффициент Холла резко падает, больше чем на порядок. Начинается фазовый переход. При P≈4 ГПа кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение, в области насыщения $n=6.2·10^{19}$ $см^{-3}$. Значение концентрации $6·10^{19}$ $см^{-3}$ и электропроводности ≈300 $Ом^{-1}·см^{-1}$ позволяют утверждать, что происходит фазовый переход полупроводник-полупроводник.



В образце №3 удельная электропроводность и коэффициент Холла до давлений P=3.5 ГПа и P=3.4 ГПа, возрастают с различными барическими коэффициентами, достигают максимума P=3.5 ГПа и затем резко падают (удельное электропросопротивление почти на 6 порядков а коэффициент Холла на 2 порядка), наступает фазовый переход . При давлениях P > 4 ГПа фазовый переход заканчивается, в области насыщения концентрация и подвижность носителей составляют ≈ 10^{19} $см^{-3}$ и ≈ 500 $см^2·В^{-1}·сек^{-1}$, что характерно для вырожденного полупроводника. Таким образом, в образце №3 происходит фазовый переход полупроводник-полупроводник.

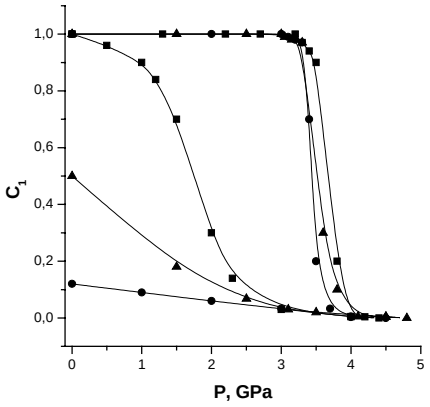
Теперь рассмотрим обратный ход кривых ρ(P) и $R_H(P)$ для образцов №1-3. В образце №1 он имеет вид прямой. По аналогии с [3] и результатами, полученными нами для образцов $CdSnAs_2$ [8], можно сделать вывод о том, что при приложении давления в $CdGeP_2$ происходит необратимый фазовый переход с разложением вещества на рефлексии.

Из кривых ρ(P) и $R_H(P)$ для образца №2 видно, что при сбросе давления имеет место фазовый переход при P=2.3 ГПа. Однако, так как значение ρ(P) и $R_H(P)$ до приложения и снятия давления несколько разнятся, мы делаем вывод, что имеет место необратимый фазовый переход с частичным разложением вещества.

В образце №3 значения ρ(P) и $R_H(P)$ до приложения давления и после приложения давления совпадают, т.е. имеет место обратимый структурный

фазовый переход. При декомпрессии при P=2.3 ГПа наблюдается четкий фазовый переход.

Динамика изменения исходной фазы C_1 с давлением рассчитана на основе модели гетерофазная система – эффективная среда [9]. Точками обозначены данные, полученные для образца №1, треугольники – образец №2, кубики – образец №3. из рисунка видно, что исходная фаза C_1 в образце №1 восстанавливается на 10%, в образце №2 на 50% и в образце №3 – полностью, т.е. процесс является обратимым.



Заключение

В заключении можно констатировать, что в образцах $CdGeP_2$ и $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ имеет место структурный фазовый переход, который сдвигается в сторону высоких давлений с увеличением процентного содержания марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №05–02–16608) и проекта Президиума РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества и проблем внутреннего строения Земли и планет”.

[1] А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов, У.З.Залибеков, С.Ф.Маренкин, В.М.Новоторцев, С.Г.Михайлов, А.В.Молчанов, Фазовый переход в новом ферромагнетике $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ при высоких давлениях (0.9-4.7 ГПа), Неорганические Материалы **41**, №1, 11 (2005).

[2] А.Ю.Моллаев, И.К.Камилов, Р.К.Арсланов, А.Б.Магомедов, У.З.Залибеков, С.Ф.Маренкин, В.М.Новоторцев, С.Г.Михайлов, Фазовые переходы в магнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ и $Cd_{1-x}Cr_xGeAs_2$ при гидростатических давлениях до 9ГПа, ФТВД **15**, №1, 102 (2005).

[3] Н.А.Горюнова, С.В.Попова, Л.Г.Хвостанцев, ДАН СССР, **186**, 592 (1969).

[4] Г.А.Медведкин, Т.Ишибаши, Т.Ниши, К.Сато, Новый магнитный полупроводник $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$, ФТП **35**, 305 (2001).

[5] Landolt-Börnstein. Semiconductors: Physics of Ternary Compounds, ed by O.Madelung, Berlin-Heidelberg, Springer Verlag, **17h** (1985).

[6] L.G.Khvostantsev, V.A.Sidorov, Phys. Status Solidi **A64,** 379 (1981).

[7] А.Ю.Моллаев, Л.А.Сайпулаева, Р.К.Арсланов, С.Ф.Маренкин, Неорганические Материалы **37**, 403 (2001).

[8] А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов, М.И.Даунов, Л.А.Сайпулаева, ФТВД **13**, №1, 29 (2003).

[9] М.И.Даунов, А.Б.Магомедов, А.Ю.Моллаев, С.М.Салихов, Л.А.Сайпулаева, Сверхтвердые материалы **3**, 3 (1992).

Эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного н-гептаном и диоксидом углерода в интервале температур 290-370К и давлении 10МПа

Г.Г.Гусейнов, Э.Г.Гусейнов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: guseinovgg@mail.ru

Развитие науки и техники требует основательного и всестороннего изучения пористых материалов, насыщенных жидкостью или газом.

Одной из важных задач при их изучении является исследование их теплофизических свойств, в частности, коэффициента теплопроводности.

Исследования теплопроводности (λ) в пористых материалах необходимы для моделирования и построения физической картины механизмов теплопередачи в неоднородных средах, и возможностей применения результатов исследований в народном хозяйстве.

Пористые среды, насыщенные флюидами недостаточно экспериментально изучены в широкой области параметров состояния [1-4].

Хотя на сегодняшний день и имеется в литературе теоретические разработки и формулы, по которым можно рассчитать эффективную теплопроводность ($\lambda_{эфф}$) пористых сред, насыщенных жидкостью или газом, остается актуальной задача их экспериментального исследования, т.к. они дают более конкретные и точные значения теплопроводности.

Работа была проведена с целью изучения поведения $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного н-гептаном (C_7H_{16}) и диоксидом углерода (CO_2), в широкой области параметров состояния. Кроме того, ставилась задача определения влияния разнородных по массе и структуре молекул C_7H_{16} и CO_2, находящихся внутри пор, на $\lambda_{эфф}$ пористого стекла.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые спеченные материалы из стекла, имеющие твердый каркас и взаимопроникающие поры, которые являются модельными объектами исследования – они однородны и могут быть использованы как модели различных гетерогенных сред. В работе использованы пористые стекла - стеклянные фильтры ФКП40-Пор16 ХС ГОСТ 25336-86. Фильтры класса Пор16 имели средний размер пор $16*10^{-6}$ м, среднюю пористость 40%, диаметр $42*10^{-3}$ м., толщину $3055*10^{-6}$ м., изготовлены из химически стойкого стекла ХС3 марки Л80 следующего состава: SiO_2-71,5%; NaO-14,5%; CaO-6,5%; Al_2O_3-2,5% и др.

Другими объектами исследования были выбраны чистые вещества: н-гептан и диоксид углерода, у которых теплопроводность достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния [5].

Н-гептан и диоксид углерода, в исследованной области температур и давлений, стабильны и не разлагаются. Эти вещества в жидком состоянии хорошо смачивают стекло.

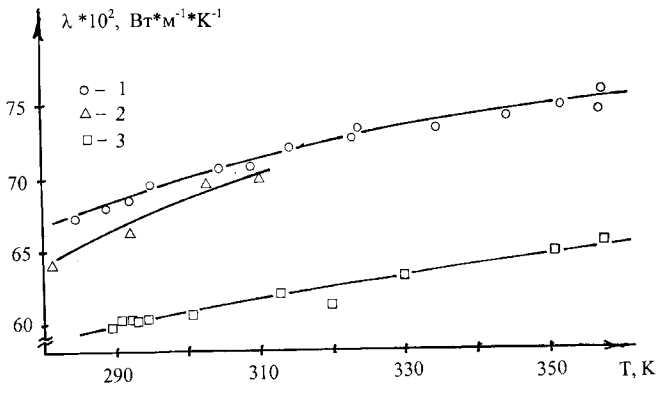
Измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя при помощи высокоточных устройств [6,7], с погрешностью, не превышающей 1,2%.

Подробности о насыщении образца флюидом, конструкции устройств, и методики определения теплопроводности можно найти в работе [8].

Приводятся результаты экспериментального исследования $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного н-гептаном и диоксидом углерода, в интервале температур 290-370К и давлениях 0.1-10МПа – Рис., где 1,2,3 – соответственно: $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного н-гептаном при давлении 10МПа, 0.1МПа, и диоксидом углерода при давлении 10МПа.

Из графика (см. рис.) видно, что с увеличением температуры $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного н-гептаном и диоксидом углерода, растет. Кроме того, она растет и с увеличением давления от 0.1МПа до 10МПа.

Рост $\lambda_{эфф}$ в зависимости от температуры, для пористого стекла, насыщенного н-гексаном и диоксидом углерода составляет, соответственно 11,03% и 10,08%. Кроме того, в одном и том же образце, и при одних и тех же параметрах, $\lambda_{эфф}$ в насыщенных н-гексаном образцах больше, чем в образцах с диоксидом углерода (см.рис). В интервале температур 290-370К оно достигается 15,27%, в то время, как разница между теплопроводностью C_7H_{16} и CO_2 в свободном состоянии, при тех же параметрах, составляет 46-244%.



Из Рис. видно, что рост $\lambda_{эфф}$ происходит почти по линейному закону.

Это соответствует утверждению Киттеля [9], что в аморфных материалах при комнатных и более высоких температурах теплопроводность определяется соотношением: $\lambda = const*T$

Пористые стекла, насыщенные флюидом представляют систему, состоящую из многих фаз – (твердое тело, жидкость и газ) [10].

В пористом стекле, насыщенном н-гептаном и диоксидом углерода, тепло передается через скелет каркас (зерно), контактные пятна, молекулами газа или жидкостью, и излучением:

$$Q = Q_{кондук} + Q_{конвек} + Q_{рад} \qquad (1),$$

где $Q_{конд.}$, $Q_{конв.}$, $Q_{рад.}$, соответственно, кондуктивная, конвективная и радиационная составляющие передачи тепла.

Радиационная составляющая теплопроводности оценена по формуле [11]:

$$\lambda = 2\varepsilon^2 * \sigma * T^3 * h \qquad (2),$$

где ε - степень черноты поверхности поры; h - в некотором приближении, размер поры; σ – постоянная Стефана-Больцмана; Т – температура поверхности стекла. Для кварцевого стекла: ε=0,03 – нормальная спектральная степень черноты кварцевого стекла марки КИ (при 20°С), заимствована из работы [11], Т=300К, $h=16*10^{-6}$м, $\sigma=5{,}67*10^{-8}$ [Вт*м$^{-1}$*К$^{-1}$], тогда радиационная составляющая теплопроводности ($\lambda_{рад}$) равна: $\lambda_{рад}=44092{,}408*10^{-12}$[Вт*м$^{-1}$*К^{1}], что составит от $\lambda_{эфф}$ пористого стекла: $(\lambda_{рад}*\lambda_{эф}^{-1})*100\%=12968355*10^{-5}\%$, и от теплопроводности плавленого кварца: $(\lambda_{рад}*\lambda_{кварц}^{-1})*100\%=33403*10^{-6}\%$.

Проведенный расчет показывает, что $\lambda_{рад}$ мала и достигает $13*10^{-6}\%$ от $\lambda_{эфф}$ для пористого стекла, и $\approx 3*10^{-6}\%$ от величины молекулярной λ кварцевого стекла ($\lambda_{кварц}$), и ею можно пренебречь.

Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микрозазоров на стыке частиц, что препятствует возникновению конвекции под воздействием градиента температур. Передача тепла в пористом стекле, насыщенного C_7H_{16} и CO_2, в основном осуществляется λ основы-скелета, и имеет место фононный механизм передачи тепла.

Факт того, что $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного н-гептаном и диоксидом углерода, меньше λ стекла матрицы (λ=1.1066Вт*м$^{-1}$*К$^{-1}$), можно объяснить возникновением теплового сопротивления, искривлением линий теплового потока и их стягиванием к микропятнам касания зерен - механизм рассеяния фононов на неоднородностях.

Результаты экспериментального исследования $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2, мы решили сравнить с вычисленными значениями $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2, полученным по известным из литературы уравнениям, и сделать соответствующие выводы. Для этого, воспользовавшись известными в литературе формулами для расчета λ стекла, мы вычислили $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2, и сравнили рассчитанные и экспериментальные значения λ.

Для использованного в нашей работе пористого стекла доли компонентов таковы: $P_{SiO2}=0{,}715$; $P_{Na2O}=0{,}145$; $P_{CaO}=0{,}065$; $P_{Al2O3}=0{,}025$.

Тогда можно определить теплопроводность материала матрицы пористого стекла при помощи формулы Миснара [4], зная доли компонентов пористого стекла:

$$\lambda = 9{,}3*10^{-2} * n * M^{-5/6} * (T_{пл} * \rho)^{1/2} \qquad (3),$$

тогда $\lambda_{эф(ст\ ..матрицы)} = 1{,}1066$(Вт*м^{1}*К^{1}).

В литературе имеется множество формул, которые используются для расчета теплопроводности пористых материалов [1,3,4,12].

Для вычисления $\lambda_{эфф}$ пористых стекол насыщенных газом или жидкостью мы выбрали формулу из работы [12]:

$$\lambda_{эф} / \lambda_{тв} = (1-P)*(1-P)^{1/2} + P^{1/4} * \gamma \qquad (4),$$

где соответственно: $\lambda_{эф}$, $\lambda_{тв}$, $\lambda_{пор}$ - теплопроводность пористого материала, материала матрицы и вещества внутри пор; $\gamma = \lambda_{пор} / \lambda_{тв}$; P - пористость.

Рассчитаем $\lambda_{эфф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2, при T=300K по формуле (4). Тогда, учитывая, что: $\lambda_{тв.}$=1,1066(Вт*м$^{-1}$*K-^{1}), P=0,4; $\lambda_{CO2\ (T = 300\ К,\ P = 10МПа)}$= 0,0874 (Вт*м$^{-1}$*K^{-1}), получим:

$\lambda_{эф} = \lambda_{тв} * (1 - P) * (1 - P)^{1/2} + P^{1/4} * \lambda_{CO2}$

Что соответствует $\lambda_{эф(пор.стекло+CO2)}$= 0,591223 (Вт*м$^{-1}$*K^{-1}).

Итак, расчетное значение $\lambda_{эф}$ = 0,591223 (Вт*м$^{-1}$*K^{-1}).

Найденное же нами экспериментальное значение:

$\lambda_{эф\ (пор.\ стекло + CO2),\ T= 300\ К,\ P = 10МПа}$ = 0,5961 (Вт*м$^{-1}$*K^{-1}).

Расхождение составляет (- 0,818151 %).

Проведенные исследования показывают, что передача тепла в пористых материалах, в основном, осуществляется по скелету–матрице, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

[1] А.Ф.Чудновский, Теплофизические характеристики дисперсных материалов, ГИФМЛ, Москва (1962).

[2] И.Д. Морохов, Л.И.Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Энероатомиздат, Москва (1984).

[3] Г.Н.Дульнев, Ю.П.Заричняк, Теплопроводность смесей и композиционных материалов, Энергия, Ленинград (1974).

[4] А.Миснар, теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, Мир, Москва (1968).

[5] Н.Б.Варгафтик, Л.П.Филиппов, А.А.Тарзиманов, Справочник по теплопроводности жидкостей и газов, Энергоатомиздат, Москва (1990)

[6] Патент Российской Федерации № 2096773 кл. 6 G 01 N25/20. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. – Бюллетень. Изобретения. ВНИИПИ. М. 1997. № 32. Ч.2. с.345

[7] Патент Российской Федерации № 2124717 кл. 6 G 01 N25/18. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. – Бюллетень. Изобретения. ВНИИПИ. М. 1999. № 1. с.414

[8] Г.Г.Гусейнов, Разработка измерительных устройств и исследование теплопроводности водных растворов кислот, щелочей и пористых материалов, насыщенных флюидом, Дисс., к.т.н., Махачкала (2002).

[9] C.Kittel, Phys. Rev., **75**, 972 (1949).

[10] Л.И.Хейфец, А.В.Неймарк, Многофазные процессы в пористых средах, Химия, Москва (1982)

[11] А.А.Мень, З.С.Сеттарова, ТВТ **10,** 273 (1972).

[12] Е.Я.Литовский, Известия АН СССР Неорг. материалы, **16**, 559 (1980).

Тепловые свойства доломита и песчаника при высоких давлениях и температурах

Э.Н.Рамазанова, С.Н.Эмиров, Х.А.Гаирбеков, З.З.Абдулагатова, А.Г.Халилов
Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: werdi@iwt.ru

Описанию характера температурной зависимости теплопроводности твердых тел посвящены работы Дебая [1] и Пайерлса [2], показывающие, что теплопроводность кристаллических твердых тел обратно пропорциональна температуре:

$$\lambda = CT^{-n}, \qquad (1)$$

где n- показатель степени, описывающий степень кристаллизации вещества. Если рассматривать зависимость теплопроводности аморфных веществ от температуры, то их теплопроводность с температурой увеличивается и значение n носит положительный характер [3].

Наряду с температурой давление также является параметром, влияющим на величину теплопроводности. Однако, процесс исследования барической зависимости теплопроводности связан с экспериментальными трудностями в получении высоких и стабильных давлений. Для выяснения закономерности изменения теплопроводности под давлением многие авторы берут за основу формулу Лейбфрида - Шлеймана [4]. Этот анализ показывает, что давление должно приводить к линейному росту теплопроводности за счет увеличения максимальной частоты колебания атомов и неразрывно связанной с ней температурой Дебая.

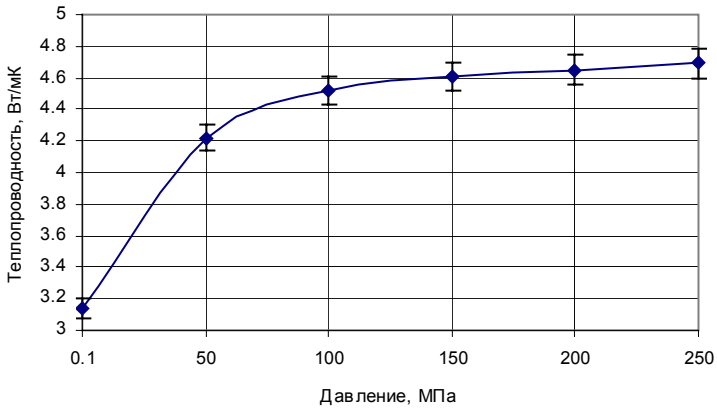
Для исследования теплопроводности горных пород в условиях высоких гидростатических давлений (до 400 МПа) в области температур 275-523К нами был применен один из вариантов абсолютного стационарного метода плоского слоя. Подробное описание методики с подсчетом погрешности измерения представлено в работах [5.6].

Для экспериментальных исследований нами были взяты образцы доломита (глубина залегания 4247-4248м) с открытой пористостью 1-2% из коллекции представительных образцов горных пород, полученных из скважины Д-44 Димитровского газоконденсатного месторождения, расположенного на участке приморской равнины между Каспийским морем и предгорьем.

Образцы доломита имеют плотность ρ= 2,70 10^3 кг/м^3 и представляют из себя известковый, плотный, микро-тонко-зернистый материал со слабым взаимодействием на соляную кислоту и состоит в основном из неправильных зерен (0,01-0,03мм). В основной доломитовой массе равномерно распределена мелкоалевритовая (0,03-0,05мм) терригенная примесь кварца и тонкорассеянный пирит. В породе

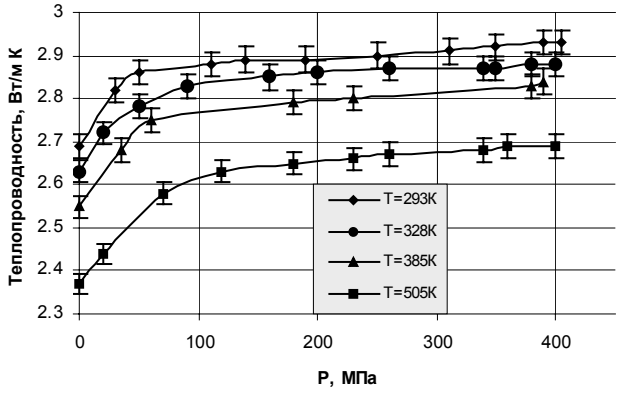
присутствуют мелкие прерывистые, извилистые трещины и стилолитовые швы, заполненные глинистым пиритизированным материалом.

Экспериментальные данные по влиянию температуры на теплопроводность образцов доломита, показывают, что среднее значение теплопроводности по результатам всех измерении равна λ=3,14 Вт/мК и пределах погрешности измерении при атмосферном давлении не меняется с ростом температуры до 523К. Видимо, образцы доломита, отобранные в зоне, близкой к тектоническим нарушениям надвигового характера, содержат в своей структуре компоненты кристаллического и аморфного состояний. Можно предположить, что аморфной структурой в образцах доломита может обладать терригенная примесь кварца. Аналогичная слабая зависимость теплопроводности от температуры отмечена у образцов карбонового хандрита (из Мексики) и андезита (из Японии) [7,8,9], у образцов горных пород центральной части украинского щита таких как пироксениты, чарнокиты и габбро в работах [9,10], у образцов андезита из Саатлинской СГ [11,12,13]



Под действием гидростатического давления наблюдается нелинейное увеличение теплопроводности образцов доломита, когда максимальный рост происходит в области до Р=100МПа и соотношение λ_p/λ_0=1,49.

Экспериментальные данные по влиянию давления до 400 МПа в области температур 275-523К на теплопроводность образцов песчаника (месторождение – РД, Солончак-34, глубина залегания 3925-3941м, открытая пористость 13%, плотность 2,18г/см^3, размеры зерен от 0,5 до 3 мм) представлены на рисунке 2.



Полученные экспериментальные данные по исследованию температурной зависимости теплопроводности показывают, что рост температуры приводит к уменьшению теплопроводности

песчаника, что свидетельствует о том, что в его структуре преобладает содержание вещества в кристаллическом состоянии.

С увеличением давления до 400 МПа теплопроводность песчаника увеличивается на 8%. Рост теплопроводности под давлением носит нелинейный характер, когда максимальный рост наблюдается до Р=100 МПа.

Гидростатическое давление значительно ослабляет температурную зависимость теплопроводности образцов песчаника.

P, МПа / T,K	**0,1**	**20**	**50**	**100**	**150**	**200**	**250**	**300**	**350**	**400**	$\lambda\delta / \lambda_{0_0}$
275	2,71	2,82	2,86	2,89	2,90	2,91	2,92	2,93	3,93	2,94	1,08
323	2,63	2,73	2,77	2,84	2,85	2,86	2,87	2,88	2,88	2,89	1,10
373	2,56	2,65	2,72	2,77	2,78	2,79	2,81	2,82	2,83	2,84	1,14
423	2,49	2,57	2,64	2,72	2,73	2,74	2,75	2,76	2,77	2,79	1,12
473	2,42	2,49	2,56	2,67	2,68	2,69	2,70	2,71	2,72	2,73	1,13
523	2,34	2,41	2,48	2,61	2,62	2,64	2,65	2,66	2,67	2,68	1,14
n	0,189	0,2192	0,180	0,144	0,144	0,143	0,148	0,138	0,1306	0,129	
C	7,886	9,689	7,927	6,570	6,573	6,528	6,790	6,428	6,298	5,231	
$\lambda_{275} / \lambda_{523}$	1,16	1,17	1,15	1,11	1,11	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	

Так, согласно таблице приведенных значений теплопроводности, уменьшение теплопроводности с ростом температуры при атмосферном давлении составляет $\lambda_{275} / \lambda_{523} = 1.16$, то при Р=400 МПа $\lambda_{275} / \lambda_{523} = 1.10$. При этом рост давления до 400 МПа приводит к нелинейному уменьшению показателя степени n в равенстве (1) от 0,19 до 0,13, что может указывать на то, что под давлением возникают процессы дополнительного рассеяния фононов.

Общая зависимость теплопроводности песчаника от температуры может быть описана равенством

$$\lambda = C(P)T^{-n(P)}, \qquad (2)$$

где значения C(P) и n(P) представлены в таблице.

Выводы:

1. Показано, что давление может значительно ослаблять характер температурной зависимости теплопроводности песчаника.

2. Нелинейный рост теплопроводности образцов песчаника и доломита, как и большинство других горных пород, под действием гидростатического давления может свидетельствовать о том, что наряду с процессами захлопыванием микропор под давлением могут возникать процессы неравновесного возбужденного состояния границ блоков и зерен.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №05-02-17586).

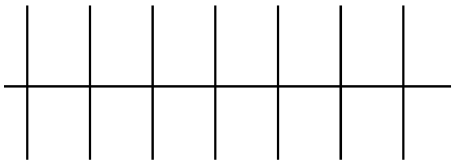
[1] Debye P. Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat. Berlin, 1914.
[2] Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.М.: И.Л., 1956. 324 с.
[3] Ziman J.M. Electrons and ponons. The Theory of transport phonons in Solids. Ox Ford. 1960. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах. М. 1962. 488 с.
[4] Leibfrid G., Schloeiman E. Nach. Acad. Wiss.Gotingen Nat. Physik. 1954, K.1. 2a. P.71-76.
[5] Абдулагатов И.М.. Эмиров С.Н., Цомаева Т.А., Гаирбеков Х.А., Аскеров С.Я. Теплопроводность пористого стекла при высоких давлениях и температурах. ТВТ. 1998. Т.36. №3. С.401-405.
[6] Abdulagatov I.M., Emirov S.N., Tsomaeva T.A., Gairbekov Kh.A. Thermal conductivity of fused quartz end quartz ceramic high temperatures and high pressures. J.Phys. and Chem. Solias. 2000. P.779-787.
[7] Horai K., Susaki J. The effect of pressure on the thermal Conductivity of Silicate rocks up to 12 kBar.// Physics of the Earth and Planetary Interiors.-V.55. 1989
[8] С.Н.Эмиров. Влияние давления на температурную зависимость теплопроводности горных пород и пористых сред. Сб.научн.трудов «Тепловое поле Земли и методы его изучения». М. Изд-во Ун.др.народов. 2000. С.241-245.
[9] Лебедев Т.С., Шаповал В.И., Температурные измерения коэффициента теплопроводности. Петрофизические исследования при высоких РТ-параметрах. 1988. Киев. Науково думка. 248С.
[10] Лебедев Т.С., Шаповал В.И., Корчин В.А., Правдивый А.А. Определение теплопроводности минерального вещества по акустическим измерениям в различных термобарических условиях. 1980. Геофизический журнал. Т.1. №5. С.33-39.
[11]Эмиров С.Н. Зависимость тепловых и упругих свойств андезитовых пород от давления. 1991.Геотермия. В.1.М. Наука. С.137-139.
[12] Efimova G.A., Zhukov J.V., Kalinin G.A. Spectral approach to determination of longitudinal elastic wave attenuation in rocks at pressures up to 1,5 GPa. High Pressure Investigations in Geosciences. Ak.Ver.Berlin. 1989. P.9-14.
[13] Сидоров А.М., Дучков А.Д., Тимофеев В.В.Тепловые свойства расплавов горных пород. 1979, Геология и геофизика. Сиб.отд. АН СССР. №8. С.114-119.

Subdiffusion on comb structure and in layered systems

V.E.Arkhincheev [1,2], V.V.Zaiganova [3]
[1] *Buryat Science Center of SBRAS , Ulan-Ude, Russia*
[2] *Federal Urdu University of Arts, Science & Technologies, Karachi, Pakistan*
[3] *Buryat State University, Ulan-Ude, Russia*
e-mail: varkhin @yahoo.com

As well known the random walks have the anomalous character in the case of the strongly inhomogeneous medium as fractals due to twist ness of percolating ways and due to existence of the impasses - “dead ends” on the percolating clusters [1,2]. The last mechanism was take account by the introducing the comb model [3,4]. The exact solution of this comb model was obtained in the work [5]. Recently it was shown that diffusion on the conducting strip of the width $2a$, emerging in the badly conducting medium, has the anomalous sub-diffusion character also [6]. It is easy to see that the strip model is the generalization of the comb model for a finite width backbone of the comb structure. The aim of the article is to establish the physical mechanisms of the anomalous diffusion and to deduce the fractional temporal diffusion equations, using the microscopic models with anomalous diffusion.

Recently to study the diffusion on the percolation clusters the microscopic model of the comb model was proposed [3]. It consists of the backbone and the fingers of the infinite lengths, attached to the back bone – see fig.



The feature of the diffusion in this model is that the displacement along the X-direction is possible only along backbone. In other words, the diffusion coefficient D_{xx} has nonzero value only at the y=0:

$$D_{xx} = D_1\delta(y), \qquad (J_x = -D_{xx}\frac{\partial N}{\partial x}) \tag{1}$$

The diffusion along fingers is usual: $D_{yy} = D_2$. So the diffusion on the comb structure is described by the tensor of the diffusion coefficient [4]:

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} D_1\delta(y) & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} \tag{2}$$

The corresponding diffusion equation has the form:

$$(\frac{\partial}{\partial t} - D_1\delta(y)\frac{\partial^2}{\partial x^2} - D_2\frac{\partial^2}{\partial^2 y})N(x,y,t) = 0 \tag{3}$$

Let's use the Fourier transformation on the x coordinate and on the time and let's to find the solution (the Green function) of the equation (3) in the form:

$$G(\varpi,k,y)=g(\varpi,k)\exp(-\lambda\,|\,y\,|) \tag{4}$$

Inserting the solution (4) in the equation (3) we obtain the expressions for the parameter λ and for the function $g(\varpi,k)$:

$$\lambda=\sqrt{\frac{i\varpi}{D_2}},\qquad g(\varpi,k)=\frac{1}{2D_2\lambda+D_1k^2} \tag{5}$$

So the Green function in the (x,y,t)- representation is equal to:

$$G(x,y,t)=\int_0^\infty\exp(-\frac{x^2}{4D_1\tau}-\frac{D_2(\tau+y)^2}{4t})\frac{\partial\tau}{\sqrt{\pi t\tau^3}} \tag{6}$$

Let's study the random walks along the axis of the structure. Firstly to find the Green function at the backbone $G(x,0,t)$:

$$<G(x,0,t)>=\int_0^\infty G(x,0,t)dx=\frac{1}{\sqrt{D_2t}} \tag{7}$$

This quantity isn't equal to 1, because it is describe only the probability to find the diffusing particle at the backbone of the structure. It means that this problem is the problem with non-conserving number of particles. Taking account it let's to calculate the root square displacement along axis:

$$<x^2(t)>=D_1\sqrt{\frac{t}{D_2}} \tag{8}$$

It depends on the time by sub-diffusion way. Let's discuss the equation for the function $G(x,0,t)$. As follows from (5) in the (ϖ,k)-representation it has the form:

$$[(i\varpi)^{\frac{1}{2}}+\frac{D_1}{2\sqrt{D_2}}k^2]N(\varpi,k)=0 \tag{9}$$

The generalized diffusion equation for particles, diffusing along the backbone of the structure, is followed:

$$(\frac{\partial^{\frac{1}{2}}}{\partial t^{\frac{1}{2}}}-D\frac{\partial^2}{\partial x^2})N(x,t)=0 \tag{10}$$

Here the definition of the temporal derivative of fractional order is used [5]. The integral-differential form of the diffusion equation (10) reflects the anomalous character of the random walks along axis of the structure.

Below we generalize the comb model for case of the finite case of the backbone. And we will obtain the anomalous diffusion along the strip - backbone of the structure. The diffusion coefficient for the medium with strip of width $2a$ has the form:

$$D(y)=\frac{D_1+D_2}{2}+\frac{D_1-D_2}{2}(\theta(y+a)-\theta(y-a)),$$

Here y is the coordinate, which directed cross the strip and the function

$$\theta(y)=\begin{cases}1, y>0\\ 0, y=0\\ -1, y<0\end{cases}$$ is the step-like function.

So the diffusion equation in the mixed (s,k,y) – representation has the form:

$$[s+D(y)k^2-D(y)\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{2}(D_1-D_2)(\delta(y+a)+\delta(y-a))]N(s,k,y)=0 \qquad (11)$$

The solution of this equations we will find in the exponential form:

$$N(s,k,y)=f(s,k)[\exp(-\lambda\,|\,y+a\,|)+\exp(-\lambda\,|\,y-a\,|)] \qquad (12)$$

The parameter $\lambda=\sqrt{\frac{s+D_1q^2}{D_1}}$ is determined from corresponding diffusion equations. And from boundary conditions the expression for the function f (s,k) is followed:

$$f(s,k)=\frac{M_0}{(s+D_2q^2)\frac{sh(2\lambda a)}{\lambda}+\lambda D_1 ch(2\lambda a)} \qquad (13)$$

Here $M_0=\int_{-a}^{a}N_0(y)dy$ - is the number of the particles at the initial moment of the time, $ch(x)$ is the hyperbolic function. In the approximation $\lambda a<<1$ this formula (130 is coincides with analogous expression of the work [6]. But above mentioned formula of the work [6] is approximate and our expression is correct at all times. From (13) it is easy to obtain the sub-diffusion dependence for root mean square displacement:

$$<x^2(t)>\sim\sqrt{t} \qquad (14)$$

The physical mechanism of the sub-diffusion is connected with constant returning of the diffusing particles on the good conducting strip after some time. It leads to the anomalous sub-diffusion of the particles.

The work is partially supported by the Russian Foundation for Basic Researches (grant 05-02-97201)

[1] M.B.Isichenko, Reviews in Modern Phys., **64**, 961 (1992)
[2] R. Metzler, J Klafter, Phys. Reports, **339**, 1 (2000)
[3] S.R.White, M.Barma, J. Phys. A. **17,** 2995 (1984)
[4] В.Е.Архинчеев, Э.М. Баскин, ЖЭТФ,**100**, 293 (1993)
[5] “Applications of fractional calculus…” by Ed. R.Hilfer, World Scientific, Singapore, 2000
[6] А.М.Дыхне, И.Л.Дранников П.С.Кондратенко, А.В.Попов, Препринт ИБРАЭ N IBRAE-2001-11.2001

Фазовые переходы в интеркалированном соединении $TiSe_2 – (CoC_{10}H_{10})_{0.25}$ при высоком давлении до 20 ГПа

В.В.Щенников *, С.В.Овсянников, А.Н.Титов, Н.А.Шайдарова
Институт физики металлов УрО РАН,, Екатеринбург, Россия
* *e-mail: highpressgroup@mail.ru*

Введение

Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов титана представляет собой стопку моноатомных ГПУ слоев титана между двумя слоями халькогена, разделённых Ван-дер-Ваальсовыми щелями, в которые могут быть внедрены различные объекты [1,2]. Внедрение атомов магнитных металлов, окруженных органическими молекулами, предотвращает непосредственное перекрытие 3d-орбиталей, которое обычно приводит к исчезновению магнитных свойств [3]. В настоящей работе впервые синтезированы кристаллы $TiSe_2$ [4], интеркалированного металлоценом $CoC_{10}H_{10}$ и проведены их термоэлектрические исследования при воздействии внешнего давления. Структура кобальтоцена $CoC_{10}H_{10}$ представляет собой два параллельных инвертированных пентагона, с группами CH в вершинах, и атом кобальта, находящийся в центре между ними, т.е. атом кобальта окружен органическими молекулами. Цель работы – исследовать электрофизические свойства синтезированных кристаллов $TiSe_2$-$CoC_{10}H_{10}$ при высоком давлении. Термоэлектрические исследования при высоких давлениях позволят наблюдать фазовые превращения в микрообразцах широкого класса материалов и получать информацию об электронной структуре и ее изменениях под давлением [5].

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использованы $(CoC_{10}H_{10})_{0.25}$ и диселенид титана в виде порошка [4]. Интеркалирование проводили в растворе металлоценов в тетрагидрофуране ТГФ, чтобы облегчить ионизацию молекул металлоцена. Состав материала, находящегося в равновесии с кобальтоценом, был определён методом микрозондового анализа спомощью микроскопа JEOL-733 по отношению концентраций тяжелых атомов Ti и Co. Полученный состав получился равным 0.25 ± 0.03. Структурные исследования были выполнены с помощью дифрактометра ДРОН-3М, ($Cu_{K\alpha}$ - излучение, Ni – фильтр). Для контроля магнитных свойств образца проводились измерения на SQUID-магнетометре в диапазоне температур 2 – 300 К.

Измерения термоэдс $S(P)$ и электросопротивления $R(P)$ микрообразцов (~ 0.2×0.2×0.05 мм) проводились с помощью камер из проводящих синтетических алмазов [5]. Давление в сжимаемой прокладке

из литографского камня определялось с помощью градуировочных зависимостей, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах ZnSe, CdTe, и т.д. с погрешностью ~ 10 % [5]. Методика измерений $S(P)$ и $R(P)$ соответствовала описанной в [5]. Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, сигнала от образца [5]. Одновременно с измерением термоэлектрических свойств регистрировалось сжатие образца Δx под давлением с помощью электронного и механического дилатометров [5].

Результаты и их обсуждение

На рентгенограмме интеркалированного образца удалось выделить линии семейства (00l), соответствующие отражению от базисных плоскостей $TiSe_2$. Линий исходных соединений не наблюдалось.

Интеркалирование приводило к увеличению постоянной решётки c_0=11.701 Å в направлении, перпендикулярном слоям $TiSe_2$. Полученное увеличение ширины ван-дер-Ваальсовой щели Δc_0 ≈5.693 Å близко к средней величине 5.5 Å, наблюдающейся в случае интеркалирования металлоценов в слоистые материалы. Плоскости пентагонов C_5H_5 ориентированы при этом перпендикулярно слоям $TiSe_2$ [6,7].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца $TiSe_2$-$(CoC_{10}H_{10})_{0,25}$ аппроксимировалась стандартной формулой Кюри-Вейсса. Внедрение $CoC_{10}H_{10}$ в $TiSe_2$ приводило к уменьшению примерно втрое эффективного магнитного момента кобальтацена от 1.81 $\mu_Б$ до 0.54$\mu_Б$, где $\mu_Б$ – величина магнетона Бора. Температурно-независящий вклад магнитной восприимчивости увеличивался при интеркалации в ~50 раз по сравнению с исходным $TiSe_2$. Все это указывает на перенос заряда от кобальтоцена к дисселениду титана. Электронная структура диселенида титана в модели “жестких зон” изменяется в основном вследствие смещения уровня химпотенциала и изменения концентрации носителей заряда [2], что проявляется в магнитных и электронных свойствах.

По сопротивлению R были видны две аномалии под давлением, которые можно приписать фазовым превращениям (рис.1). Первая наблюдается при давлении P≈1.5±0.5 ГПа, когда происходит резкое снижение величины R, а вторая особенность связана со значительным возрастанием барического коэффициента R в интервале давлений от ~10 до ~ 15 ГПа (рис.1). На зависимости деформации образца Δx от давления (вставка на рис.1) видны аномалии в области $P \geq 10$ ГПа (рис.2, и вставка на рис.3, где для большей наглядности линейный вклад вычтен). Указание особенности воспроизводились при двух циклах повышения давления (кривые 1 и 2 на рис.1). Низкие значения R и барического коэффициента

d*R*/d*P* выше ~ 15 ГПа (рис.1) позволяют предположить металлический тип проводимости.

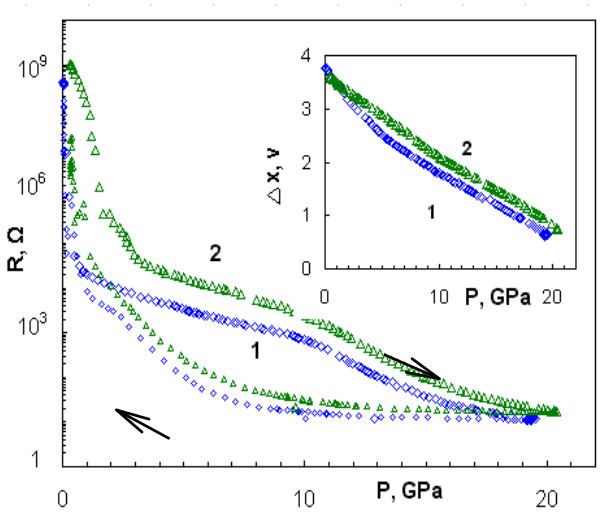


Рис. 1

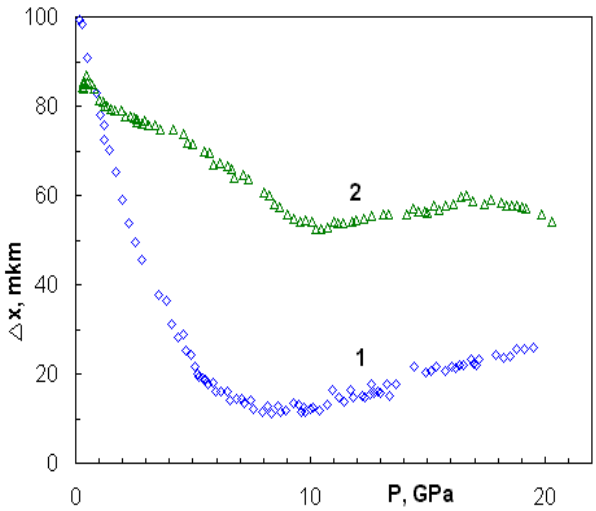


Рис. 2

Поведение термоэдс *S* под давлением (рис.3) подтверждает это предположение, поскольку выше ~ 15 ГПа значения /*S*/ ~ 1 мкВ такие же низкие, как у типичных металлов. В области второй аномалии сопротивления наблюдался также рост барического коэффициента /*S*/ (рис.3). Вид кривой *S*(*P*) и, в частности, максимум *S* при ~ 10 ГПа свидетельствует о конкурирующих электронном и дырочном вкладах в проводимость. До ~8-10 ГПа доминирует электронная проводимость, а затем - дырочная (рис.3). По совокупности поведения кривых *R*(*P*) и *S*(*P*) можно полагать, что выше ~10 ГПа начинается фазовый переход типа “полупроводник-металл”, который завершается выше ~15 ГПа. Поведение деформации образца Δ*x* под давлением (рис.2 и вставка на рис.3) свидетельствует об уменьшении сжимаемости в этой области давлений, что может быть связано с переходом в новую фазу.

Немонотонное поведение сопротивления и термоэдс под давлением можно связать с трансформацией кристаллической структуры - изменения взаимной ориентации молекул или “замораживания” вращения пентадиенильных колец [7]. Согласно расчётам [8], взаимодействие молекул металлоценов приводит к наличию нескольких устойчивых положений, отличающихся расстоянием между молекулами и их взаимной ориентацией. В интеркалированном образце ориентационные превращения в слоях $CoC_{10}H_{10}$ и соответствующие изменения химических связей со слоями $TiSe_2$, могут вызвать трансформацию кристаллической структуры, наблюдаемую по изменению электронных свойств *R*(*P*) и *S*(*P*) (рис.1-3). Полученные зависимости *R*(*P*) и *S*(*P*) (рис.1-3) несут информацию о

поведении электронной структуры интеркалированного соединения с ростом давления.

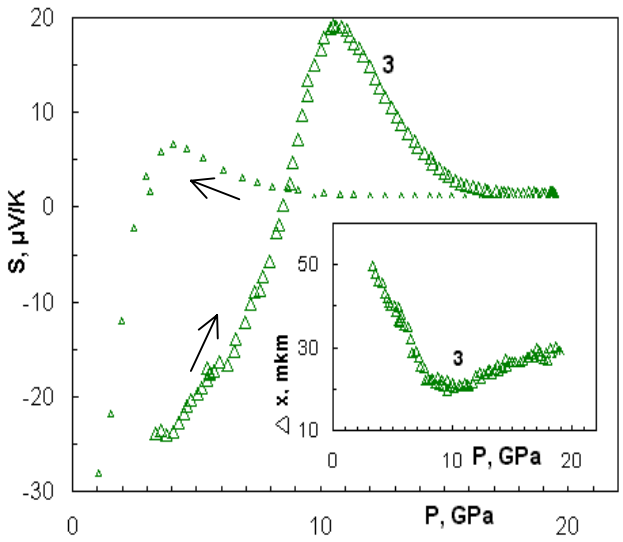


Рис. 3

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16178.

Литература

[1] M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (Eds), Intercalation Chemistry, London,: Acad. Press 1982 p. 567.
[2] В.А. Кульбачинский Двухмерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. М., Физический факультет МГУ, 1998. с. 164.
[3] A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, A.N. Titov, N.V. Baranov, L.S. Krasavin Phys. Solid State. **42**, 2089 (2000).
[4] A. N. Titov, A. V. Kuranov, V. G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, A. V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, and E. Z. Kurmaev, Phys. Rev. B **63**, 035106 (2001)
[5] С.В. Овсянников, В.В. Щенников, Письма в ЖЭТФ **80**, 41 (2004).
[6] R.H. Friend, A.D. Yoffe, Adv. Phys. **36**, 1 (1987)
[7] И.Б. Рабинович, В.П. Нистратов, В.И. Тельной, М.С. Шейман Термодинамика металлоорганических соединений, Изд-во Нижегородского ун-та, Нижний Новгород, 1996, с. 203.
[8] Е.М. Шусторович, М.Е. Дяткина, Журн. Структ. Химии **2**, 49 (1961).

Фазовые переходы и термоэлектрические свойства легированных монокристаллов Si при сверхвысоком давлении

С.В.Овсянников, В.В.Щенников [*], Н.А.Шайдарова, Вс.В.Щенников [1], A.Misiuk [2], D.Yang [3]

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[*] e-mail: highpressgroup@mail.ru
[1] Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Institute of Electron Technology, Warsaw, Poland
[3] State Key Lab of Silicon Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou, China

Введение

В настоящее время пластины кремния для изготовления устройств микроэлектроники и интегральных схем приготавливают из монокристаллов, выращенных, в основном, методом Чохральского (Cz-Si) [1]. Кремний, полученный этим методом, содержит в междоузлиях остаточный кислород (O_i), который может влиять на электрические, механические и термические свойства. Добавление атомов азота в Cz-Si увеличивает механическую прочность кристаллов за счет блокирования дислокаций. Азот может образовывать N-O комплексы, подавляющие создание дефектов (из-за увеличения энергии активации) и влияет также на процесс образования при отжиге преципитатов кислорода (размерами до ~ 1 мкм) [1-4]. Легирование азотом также препятствует образованию и росту дефектов в процессе выращивания Cz-Si [1]. Таким образом, легирование азотом активно используется при выращивании монокристаллов Cz-Si большого диаметра для микроэлектроники [1,4].

Чтобы снизить концентрацию остаточного кислорода, стержни Cz-Si обычно отжигают при повышенных температурах T [1-4]. При термообработке кислород образует электрически активные кластеры (термодоноры), а также собирается в электрически неактивные сферические преципитаты SiO_{2-x}, связанные со структурными дефектами [3,5-10]. Повышенное давление P стимулирует процесс преципитации кислорода [3]. Cz-Si:N содержит больше центров преципитации, чем кристаллы Cz-Si без азота, вследствие образования N-O пар и N_2 комплексов, и поэтому из Cz-Si:N при отжиге удаляется больше кислорода в виде O_i [3].

Термоэлектрические свойства очень чувствительны к особенностям кристаллической и электронной структуры полупроводниковых материалов [5-10]. Зависимость термоэдс от условий предварительной обработки может дать информацию о носителях заряда и дефектах [5].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать влияние легирования азотом N и предварительной термобарической обработки P-T

на термоэлектрические свойства и фазовые переходы в Cz-Si при высоком давлении до 20 ГПа.

Эксперимент

Образцы размерами ~ 200×200×20-50 μм были отрезаны от пластин Cz-Si:N (111), выращенных методом Чохральского (концентрация N была $C_N \leq 5x10^{14}$ см$^{-3}$) (Табл.1). Использованный метод термоэлектрических исследований при высоком давлении в камерах с синтетическими алмазными наковальнями описан в работах [5-10].

Концентрация носителей заряда (электронов) и их подвижность при комнатной температуре в исходном Cz-Si:N (*№1*) были n=5,4x10^{15}cm^3 и μ=1380 см^2/(Вс), соответственно. Некоторые образцы были подвергнуты отжигу при высокой температуре T=957 (*№2*) и 1130°C (*№3*) при нормальном и высоком давлении *P* (~1 ГПа) (*№4*) в атмосфере аргона. В течение 5 часов этот отжиг считается оптимальным для формирования кислородных преципитатов в Cz-Si:N [1,2].

Результаты и их обсуждение

Зависимости *S*(*P*), полученные для первого цикла повышения давления, представлены на рис.1. Элемент V-группы N является донором для Si, что объясняет отрицательный знак термоэдс для всех образцов Cz-Si:N (рис.1). При давлении $P_t \approx$(6.9-10.4) ГПа в образцах Cz-Si:N происходит фазовый переход полупроводник-металл (П-М), сопровождающийся падением в ~30-40 раз величины *S* (рис.1, вставка). Фазовый переход П-М соответствует структурному превращению из структуры алмаза в объемно-центрированную тетрагональную решетку (*β*-Sn), а затем в орторомбическую и простую гексагональную выше 12 и 16 ГПа [5-10]. При снятии давления происходит переход в орторомбическую фазу Si-XII (*r8*) около 9-11.5 ГПа и в Si-III (*bc8*) фазу с объемно-центрированной кубической структурой около 2-3.5 ГПа при этом; значение термоэдс оставалось положительным.

Легирование азотом (образца *№1*) приводит к сдвигу перехода П-М к более высоким значениям давления по сравнению с нелегированным Cz-Si [5-10]. По-видимому, сдвиг P_t можно объяснить эффектом возрастания механической прочности и твердости слоев Cz-Si, легированных азотом N [1-11] Сдвиг кривых *S*(*P*) для различных образцов (рис.1) может быть обусловлен условиями предварительной термической обработки.

Отжиг при высоких температурах приводит к немонотонному снижению концентрации c_O остаточного кислорода O_i (в междоузлиях) в Cz-Si [1,8-10]. Процесс осложнен инверсиями доминирующего типа носителей заряда (так, нелегированный монокристалл Cz-Si *p*-типа, после отжига при 450 °C становится – *n*-типа, после отжига при 600 °C – опять *p*-типа, и т.д.) [5-10]. Предварительная P-T обработка при повышенном

давлении приводит к дополнительному снижению значения c_O : 8,3x10^{17} см$^{-3}$ (№2), 7x10^{17} см$^{-3}$ (№3), 6,2x10^{17} см$^{-3}$ (№4).

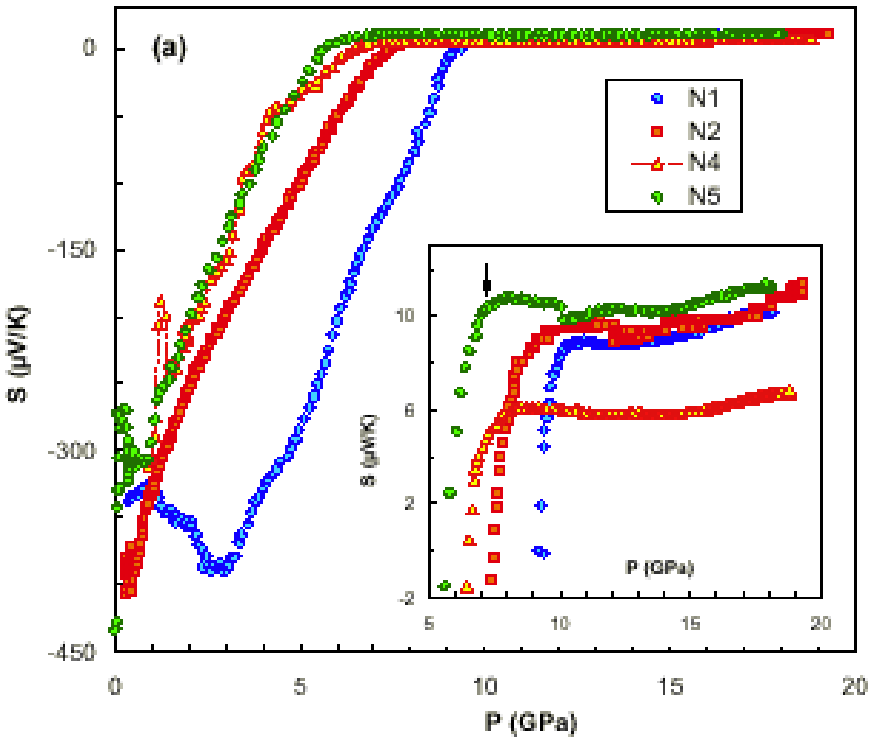


Рис. 1

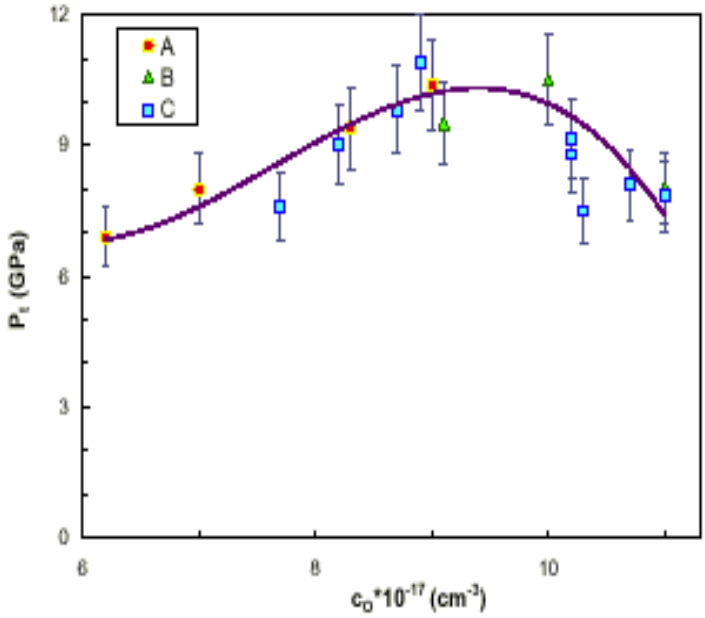


Рис. 2

Зависимость давления фазового перехода П-М (P_t) от концентрации остаточного кислорода O_i (c_O) для образцов Cz-Si:N (A) и Cz-Si (B и C) [5-7] и [8-10] при T=293 K показаны на рис. 2. Зависимость имеет максимум при $c_O \sim 9\times10^{17}$ см$^{-3}$. Можно заключить, что P_t в Cz-Si можно изменять в диапазоне давлений ~ (7–11) ГПа. Влияние таких факторов,как легирование и отжиг при повышенном давлении на P_t и термоэдс происходит через изменение c_O. Вероятно, максимум P_t связан с низкой концентрацией центров кристаллизации при фазовых переходах [12].

В металлической фазе высокого давления поведение термоэдс Cz-Si:N было примерно таким же, как для нелегированного Cz-Si *n*-типа (полученного 10-ти часовым отжигом при 450 °C из Cz-Si *p*-типа) [8-10]. Но для металлической фазы высокого давления, а также для орторомбической Si-XII (ниже ~ 9 ГПа) и объемо-центрированой кубической Si-III фазы (метастабильное давление ниже 2 ГПа) знак термоэдс становится положительным как для Cz-Si:N (данная работа), так и для Cz-Si, не содержащего азот [8-10], что указывает на существенное изменение типа связи в решетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16178.

Литература

[1] Nakai K, Inoue Y, Yokota H, Ikari A, Takahashi J, Tachikawa A, Kitahara K, Ohta Y and Ohashi W 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4301
[2] Cui C, Yang D, Yu X, et al 2003 *Microelectronic Engineering* **66** 373
[3] Misiuk A, Surma B, Yang D et al 2004 *J. Phys. Cond. Matt.* **16** 473
[4] Orlov V I, Iunin Y L, Badylevich M V, Lysytskiy O and Richter H 2004 *Solid State Phen*. **95-96** 465
[5] Shchennikov V V, Popova S V and Misiuk A 2003 *Technical Physics Letters* **29** 598
[6] Shchennikov V V, Gudina S V, Misiuk A et al 2003 *Physica B* **340-342** 1026
[7] Shchennikov V V, Gudina S V, Misiuk A, Shamin S N and Ovsyannikov S V 2004 *Eur. Phys. J: App. Phys.* **27** 145
[8] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V and Misiuk A 2004 *JETP Letters* **80** 405.
[9] Shchennikov V V, Ovsyannikov S V, Misiuk A and Shchennikov V V Jr 2004 *phys. stat. sol. (b)* **241** 3242
[10] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Misiuk A and Shchennikov V V Jr 2004 *Solid State Comm*. **132** 545
[11] Brinkevich D L, Vabishchevich S A, et al 1999 *Inorganic materials* **35** 1207
[12] Tolbert S H, Herhold A B, Brus L E and Alivisatos A P 1996 *Phys. Rev. Lett*. **76** 4384

Особенности формирования потока при осаждении тонких плёнок полуметаллов методом МЛЭ с “hot-wall”

В.К.Бабков , М.В.Свяжина
Физико-технический ин-т АН РТ, Душанбе, Таджикистан
e-mail: babkov@ac.tajik.net

Локальный эффективный вакуум (ЛЭВ) [1-3], возникая в результате столкновений между частицами расширяющегося потока и молекулами фона остаточной атмосферы (P_o), позволяет при росте тонких плёнок использовать вместо дорогостоящих установок молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ $P_o \leq 10^{-10}$ torr) серийное вакуумное оборудование ($P_o \leq 10^{-6} – 10^{-7}$ torr), получая эквивалентные по чистоте условия осаждения. Чистота потока испаряемого материала при вакуумной конденсации является важнейшим требованием и при МЛЭ обеспечивается предельным понижением P_o, причём скорость роста (v_i) и парциальное давление паров (P_i) обычно составляют $v_i \approx 0{,}1\text{-}0{,}15$ нм/сек, $P_i \approx 10^{-2}$ torr [4]. При $P_o \approx 10^{-10}$ torr плотность фона $n_o = 3 \cdot 10^6 см^{-3}$, частота столкновений частиц фона с подложкой $\nu_o = 4 \cdot 10^{10}$ $см^{-2}с^{-1}$; что обеспечивает $v_i >> v_o$ (v_o - скорость роста монослоя фона). Однако молекулярный поток легко проницаем и при длительном времени осаждения вблизи подложки возникает градиент плотности молекул фона [5]. В результате конденсация происходит при активном взаимодействии с молекулами остаточной атмосферы, что приводит к селективному фоновому легированию [6,7]. Снижение P_o и ν_o всегда целесообразно, но реально достижимое значение P_o, ограничено техническим пределом ($\lim P_o \approx 10^{-13}$ torr), что стимулирует поиск иных методов. При лазерном испарении, а также электрическом взрыве $v_i >> v_o$, и как следствие, известно возникновение "эффективного" вакуума (ЭВ) [8], причём условие классической схемы МЛЭ $P_o \leq 10^{-10}$ torr становится не обязательным. При МЛЭ с «hot-wall» ЭВ, возникая внутри потока, локален и имеет в корне отличную от условий ЭВ [8] физическую природу. Режим ЛЭВ наиболее оптимально реализуем при достаточно низких температурах фона (T_f) и повышенных плотностях частиц потока (n_i). Однако эти условия внутренне противоречивы и повышение температуры испарения (T_i) из-за радиационного нагрева ($\sim T_i^4$) вызывает рост T_f и объёмного газовыделения. Целью работы является анализ механизма формирования потока и получение для полуметаллов численных оценок температурных границ ЛЭВ с учетом нелинейного изменения длины свободного пробега частиц потока (λ) вследствие взаимного притяжения.

Методами моделирования показано, что направленное движение частиц возникает при значениях числа Кнудсена $0{,}1 < K_n < 0{,}5$ и при этом соударения преимущественно парные (90%) [9] ($K_n \equiv \lambda/L$, где: λ – длина свободного пробега, L – характерный размер, диаметр испарителя - d). В

начале цикла испарения по мере роста T_i, n_i и числа столкновений частиц (ν_i) наличие пространственного градиента ν_i приводит к вытеснению частиц фона из объёма испарителя (рис.1, где: 1 – испаритель, 2 – контактное кольцо, 3 – шихта, 4 – вращающаяся кассета, 5 – кварцевый датчик толщины) и при $P_i \geq P_o$ поток самоочищается от частиц фона, что характерно для недорасширенных течений [10,11]. Пары висмута содержат моноатомы (Bi1) с примесью димеров (Bi2), (50% при 850К и 20% при 1200 К), мышьяк испаряется в виде комплексов As4, пар Sb имеет сложный состав: (Sb1-Sb2-Sb4) [12]. Комплексы атомов менее подвижны $(\sim m)^{-1/2}$ и в начале цикла (при $K_n>1$) возникает несколько взаимопроникающих потоков, имеющих разные скорости. При росте T_i и ν_i, начиная с $K_n<0,5$ скорости выравниваются и поток в рамках модели невязкого газа описывается уравнением Гюгонио, позволяющем выявить влияние формы испарителя: $(1- M^2)dV/V= dF/F$, где: M – число Маха, V-скорость потока, F – площадь сопла). Если сечение испарителя постоянно, то $(dF/F)=0$ и $M\leq 1$. Поток дозвуковой и ламинарный, диффузия и теплообмен малы и возможны только у стенок в тонком слое с толщиной и вязкостью $\sim T^{\omega}_w$, (T^{ω}_w – температура стенок испарителя, $0,5<\omega<1$). Предельный угол разлёта частиц ограничен: $\Theta_m \leq 180^o$ при M=1. Основная масса газа (>90%) сосредоточена внутри $\Theta_m/2$ и поверхность камеры ниже уровня устья остаётся чистой, но поток заполняет всю камеру при переходе к турбулентности, возникающей в струях несжимаемых жидкостей и газов возникает при числе Рейнольдса $Re_{cr}\geq 2300$ (газ считается несжимаемым до $M<0,3$). При мощном внешнем теплопритоке вблизи стенок возникает градиент T по радиусу (ΔT_r) и струя имеет вязкую оболочку, повышающую её стабильность ($Re_{cr}>>2300$) [15]. Для Bi при $Re_{cr}=2300$ соответствует расчётное $T_{cr}\approx 1541$К, но переход к турбулентности наблюдался при $T>> T_{cr}$, что указывает на возникновение в ламинарном потоке вязкой оболочки при $(T_{or} - T_i) \approx 600$-800K, имеющей динамическое происхождение (T_{or} – температура устья). Оболочечная модель струи объясняет рост направленности потока в зависимости от глубины уровня расплава при $(h/d)>(h/d)_{cr}$ [15,16]. При теплопритоке и $T_{or}<T_w$ (“холодном” устье) T_{max} находится в области расплава и M>1, поток будет сверхзвуковым [14]. Однако поток будет однороден только вблизи сопла, где он является естественным продолжением течения внутри испарителя. Если $T_{or}\leq T_{melt}$ (T_{melt} – температура плавления), то на стенках вблизи устья отлагается конденсат, его сечение подобно соплу Лаваля, что соответствует максвелловскому распределению частиц по скоростям. В поток между устьем и подложкой могут проникнуть только достаточно

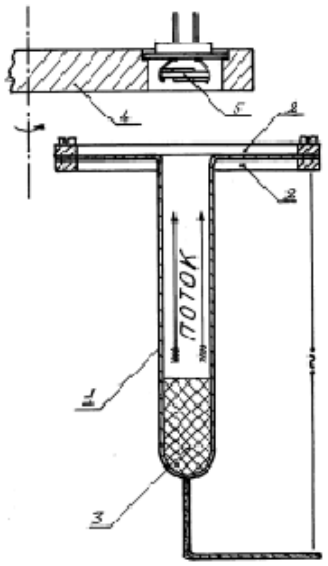
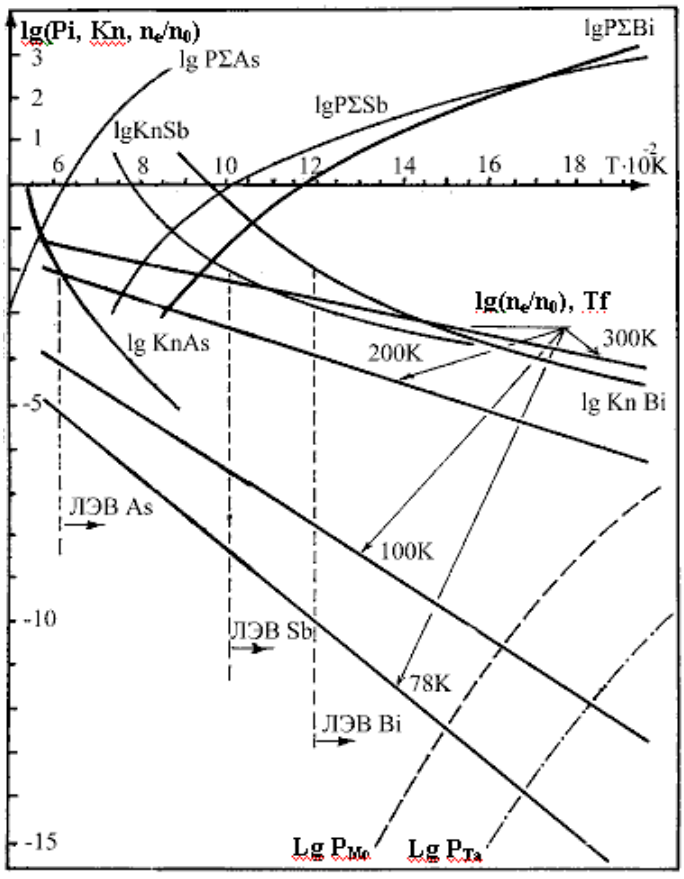


Рис. 1

“энергичные” частицы фона с n_e и E_f больше средней тепловой энергии частиц потока (E_i), что определяет механизм возникновения ЛЭВ (P_{ef}), оцениваемого как отношение $(n_e/n_o)=(P_{ef}/P_o.)$ [1]. Откуда: $P_{ef}=P_o(n_e/n_o)$, и интегрируя распределение Максвелла по радиусу, имеем:

$$(n_e/n_o)<\exp[(-3/2)(T_i/T_f)],$$

где: T_i –температура потока, а T_f – фона. Зависимость параметров ЛЭВ от T_i для паров Bi1, As4 и Sb(1-2-4) при $K_n\leq 0{,}01$ приведена на графике, где достижимые значения P_{ef} ограничены давлением паров материала испарителя - $P_{Ta}(T)$, $P_{Mo}(T)$ [12]. Так как Bi, Sb и As не взаимодействуют с Ta и Mo [17], фольга Ta и Mo была взята для изготовления резистивных испарителей с прогреваемым устьем. Такая конструкция обладает малой тепловой инерцией по сравнению с BN-испарителями МЛЭ [18], легко изменяема и позволяет осуществлять крекинг комплексов As_4 и Sb_4 до димеров, имеющих большую подвижность и легче встраивающихся в кристаллическую решётку [19]. Значение $(n_e/n_o)=\exp[(-3/2)(T_i/T_f)$ сильно зависит от T_f и поэтому криоохлаждение (до 78K) экранов испарителей и стенок вакуумной камеры заметно улучшает расчётные значения P_{ef} и ν_o. При $K_n\leq 0.01$ минимальное понижение ν_o в зависимости от T_f составляет:



10^{-1}см$^{-2}$с$^{-1}\leq\nu_{oAs}\leq 10^{-5}$см$^{-2}$с$^{-1}$,
10^{-2}см$^{-2}$с$^{-1}\leq\nu_{oSb}10^{-8}$см$^{-2}$с$^{-1}$,
10^{-2}см$^{-2}$с$^{-1}\leq\nu_{oBi}\leq 10^{-10}$см$^{-2}$с$^{-1}$.

Если 10^{-6}torr$\leq P_o\leq 10^{-7}$torr, то: 10^{14}см$^{-2}$с$^{-1}\leq\nu_o\leq 10^{13}$см$^{-2}$с$^{-1}$ и для Bi при T_f=200K значения ν_o будут меньше, чем при МЛЭ:

10^{10}см$^{-2}$с$^{-1}\leq\nu_{oBi}\leq 10^{9}$см$^{-2}$с$^{-1}$.

Длина пробега частиц зависит от n_i и взаимного притяжения, увеличиваясь с ростом T_i: $\lambda=\lambda_o/(1+T_\lambda/T_i)$, где T_λ – константа Сазерленда, λ_o – максвелловская (при $T=\infty$) длина свободного пробега. По Фогелю $T_\lambda=1{,}47T_b$ (T_b - температура кипения) [20]; $T_{\lambda,Bi}\approx 2683$K, $T_{\lambda,Sb}\approx 2803$K. Но As сублимирует и $T_{\lambda,As}$ находим по температуре при $P_{As}(T)$=760torr (888K): $T_{\lambda,As}$=1305K [21]. Для нижних границ ЛЭВ газодинамического потока имеем:

560K $<T_{i,As}\leq$ 620K, 1050K$\leq T_{i,Bi}\leq$1170K, 900K $<T_{i,Sb}\leq$ 1030K, (K_n=0.01)

Градиент столкновений и направленность движения частиц сохраняются до $0,5 \leq K_n \leq 1$ [9,11], что позволяет снижать T_i до значений переходных режимов ($0,05 < K_n < 0,1$), а критерием выбора T_i при заданном P_{ef} будет допустимая глубина проникновения. Заметим, что при $K_n \geq 0,5$ давление паров $P_i(T) \approx 10^{-2}$ torr, что соответствует началу заметного осаждения [13], и температурная граница начала ЛЭВ чётко контролируется на мониторе по изменению АЧХ кварцевого датчика толщины [22].

Выводы:

1.В условиях возникновения локального эффективного вакуума учёт взаимного притяжения частиц потока при расчёте длины свободного пробега позволяет, используя переходные режимы, снизить температуру испарения, а также радиационный нагрев вакуумной камеры в 1,5-2 раза при сохранении эквивалентных МЛЭ по чистоте потока условий осаждения.

2. При “hot-wall” в ламинарном потоке по мере его движения от расплава до устья испарителя происходит возникновение кольцевой оболочки, температура и вязкость которой динамически растут, что позволяет объяснить повышение направленности потока при увеличении глубины уровня расплава.

Литература

[1] В.К.Бабков, Т.Х.Салихов, ДАН РТ **45** (№ 10), 95 (2002)
[2] V.K.Babkov, 12th EURO-MBE Abstract Book, Austria, P2.09 (2003)
[3] В.К.Бабков, Тез. “ФОТОНИКА”, ИФП РАН, Новосибирск, 99 (2003)
[4] Молекулярно-лучевая эпитаксия, Мир, Москва (1989)
[5] Г.Нёллер, Сб. Динамика разряжённых газов, Мир, Москва (1976)
[6] Н.Н.Лойко, Введение в МЛЭ, Изд. МИФИ, Москва (2000)
[7] Б.З.Кантер, А.И.Никифоров, О.П.Пчеляков. ПЖТФ **24 (**в. 3) 24 (1998)
[8] С.В.Пляцко, ФТП **32** (в. 3), 257 (1998).
[9] Ю.М. Печатников, ЖТФ **73** (в. 12), 20 (2003)
[10] С.Ф.Чекмарёв, Импульсные течения газа, ИТФ, Новосибирск (1990)
[11] В.Г.Дулов, Г.А.Лукьянов, Газодинамика, Наука, Новосибирск(1984)
[12] Ан. Н.Несмеянов, Давление паров, Наука, Москва (1961)
[13] А.С.Палатник, Материаловедение, Энергия, Москва (1978)
[14] Г.Г.Чёрный, Газовая динамика, Наука, Москва (1988)
[15] Г.А.Лукьянов, Гр.О.Ханларов, ПЖТФ **24** (№9) 61 (1998)
[16] М.С.Александров, Газодинамические пучки, СПБ, Наука (1990)
[17] Binary Alloy Phase Diagrams, **v.2a**, Metalls Park, ASM, Ohio (1986)
[18] М.Херман, Полупроводниковые сверхрешётки, Мир, Москва (1989)
[19] А.Н.Семёнов, В.С.Сорокин, ФТП, **38** (в. 3), 278 (2004)
[20] С.Бертшнайдер, Свойства газов и жидкостей, Химия, Москва (1966)
[21] Физические величины, Энергоатомиздат, Москва (1991)
[22] В.К.Бабков, Тез. докл. IX НКРК, Изд. ИК РАН, Москва 339 (2000).

Кластерообразование в аморфном твердом и жидком состояниях металлов

А.Г.Пономарев [1], А.Г.Чирков [2]
[1] *Физико-технический институтУрО РАН, Ижевск, Россия*
e-mail: ponomaryev#xps@fti.udm.ru
[2] *Удмуртский Государственный Университет, Ижевск, Россия*
e-mail: xps@fti.udm.ru

Введение

Целью работы является экспериментальное и теоретическое решение фундаментальных проблем физики конденсированного состояния: изучение кластерной структуры переходных металлов в расплаве и наследование этой структуры в аморфном состоянии.

Основной трудностью исследования структуры в металлических расплавах является ограниченная возможность экспериментальных методов изучения структуры жидких металлов и, особенно, сплавов. В основном данные о строении жидкости могут быть получены косвенными методами – на основе результатов измерения физических свойств, которые зависят от структуры. Расчеты из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей, электронов и нейтронов не могут быть однозначно интерпретированы из-за отсутствия дальнего порядка. Выводы о структуре делаются по косвенным данным о функции радиального распределения или структурном факторе с использованием 5-6 подгоночных параметров [1]. Следовательно, особенно актуальным для получения новых экспериментальных данных о структуре жидкого состояния становится развитие прямых методов исследования структуры расплавов, которые ранее традиционно использовались при изучении твёрдых тел.

Основные методы

В качестве основного экспериментального метода исследования предлагается использование метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Метод является неразрушающим, что, особенно, важно при исследовании метастабильных систем, к которым относятся изучаемые кластерные системы. Создание уникального единственного в мировой практике рентгеноэлектронного магнитного спектрометра для исследования жидких металлов позволяет проводить сравнительные исследования твердого и жидкого состояния поверхностных слоев металлических систем до температуры 2000К [2]. Одновременно предполагается проведение расчетов электронной и атомной структуры методом TB-LMTO-ASA [3], первопринципной [4] и обычной молекулярной динамики (MD) [5].

В настоящее время стали доступны новые универсальные методы моделирования структуры жидких металлов. Одним из них является метод первопринципной MD. Такой подход позволяет одновременно рассчитать атомную и электронную структуру исследуемых объектов, но этот метод требует очень больших вычислительных затрат, поэтому число атомов в

моделируемой системе обычно невелико. В связи с этим традиционные методы MD продолжают оставаться основными методами исследования структуры, а метод первопринципной MD используется для контроля получаемых результатов и для нахождения параметров межатомного взаимодействия.

В нашей работе для изучения атомной структуры используется комбинация метода MD моделирования с расчетами электронной структуры жидких металлов. Поэтому в MD моделировании используется как традиционный парный потенциал [6], так и несферический многочастичный потенциал Satton-Chen [7]. Кроме того, нами предлагается идентифицировать структуру жидкости и ее эволюцию, полученную в результате машинного эксперимента на ЭВМ исходя из анализа координат атомов в графической форме. Преимущества – не используется a priori никаких модельных представлений.

Основной расчет электронной структуры выполняется зонным методом линейных маффин-тин орбиталей в приближении атомной сферы TBLMTO-ASA в обратном пространстве. Этот метод позволяет учитывать ковалентный характер связи и несферическое распределение электронной плотности.

Результаты и обсуждение

Впервые проведены сравнительные экспериментальные и теоретические исследования атомной и электронной структуры в кристаллическом и жидком состояниях металлов Ni и Cu.. Результаты, полученные по MD моделированию, находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента. Структура жидкого никеля состоит из множества кластеров атомов Ni и пор. Расстояние между атомами в кластерах на 15-20% меньше, чем в кристаллическом состоянии. Координационное число, полученное путем интегрирования первого пика ФРРА, равно 13.5±0.5. Расчет электронной структуры жидких меди и никеля выявил сильное перераспределение электронной плотности между соседними атомами в отличие от локализации d-электронов в окрестностях своих атомов в кристаллическом состоянии. Форма рентгеноэлектронного спектра и кривых полной и парциальных плотностей состояний показали хорошее согласие. Показана сильная гибридизация p- и d-электронов на атомах жидких меди и никеля. Появление мультиплетного расщепления в спектре Cu3s в жидком состоянии свидетельствует о наличии неспаренных 3d-электронов и атомного магнитного момента ~ 1 $\mu_Б$.

Сравнение формы валентной полосы расплава со спектрами валентных полос ультрадисперсных частиц никеля с различным размером показало идентичность их спектрам ультрадисперсных частиц размером несколько десятков ангстрем. Эти данные дают размер кластеров в расплаве никеля. Полученные экспериментальные результаты по размеру кластеров находятся в хорошем согласии с МД расчетами, показавшими, что в жидком состоянии никеля непосредственно наблюдалось появление линейных и плоских скоплений атомов размером 50-100 Å и пор, относительное количество которых из-за разницы свободных энергий

различное при различных внешних параметрах. Для жидких и аморфных плотноупакованных сред представление структуры в виде одно- и двухмерных скоплений атомов и пор используется только в наших работах. В этом смысле они являются приоритетными.

Выводы

Таким образом, результаты, полученные за последние годы, позволили найти основные закономерности формирования кластерной структуры систем на основе переходных металлов в жидком состоянии и наследование этой структуры в аморфном состоянии. К таким закономерностям относятся:

1. Форма и размер кластеров определяется необходимостью образования микрогруппировок с прочным межатомным взаимодействием и зависит от состава сплава. Для случая жидких металлов (Cu, Ni) найдена структура кластеров в виде линейных и плоских скоплений атомов размером 5-10нм.
2. Изменение химической связи между атомами в жидком состоянии по сравнению с кристаллическим может изменить число нескомпенсированных d-электронов на атомах переходного металла и, следовательно, атомный магнитный момент. Развитие методики идентификации мультиплетного расщепления в рентгеноэлектронных спектрах внутренних уровней позволяет определить спин d-электронов. Предварительно показано, что в жидкой меди появляется атомный магнитный момент.
3. Полученные результаты корректирует дальнейшее развитие кластерной модели структуры металлических жидкостей.

Литература

[1] Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высоко-температурных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
[2] Шабанова И.Н., Добышева Л.В. Варганов Д.В. и др. Новые автоматизированные рентгеноэлектронные магнитные спектрометры: спектрометр с технологическими приставками и манипуляторами, спектрометр для исследования расплавов. – Изв. АН СССР, Сер.физ.,1986, т.50, №9, с.1677-1682.
[3] Andersen O.K., Pavlovsku Z., Jepsen O. //J. Phys. Rev. B. – 1986, **34**, № 8, p.5253
[4] Car R., Parinello M., Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985)
[5] Дядин В.М., Чудинов В.Г., Гондарева И.Л., Бычков Д.А. Программа метода молекулярной динамики, ориентированная на моделирование физических процессов в ВТСП. М., 1991. Деп. в ВИНИТИ, № 1537-В-91.
[6] Межчастичные взаимодействия в жидких металлах. М., Наука, М. с.1-195.
[7] Satton A.P.,.Chen J, Phil. Mag. A., 50, 45 (1984)

Тепловая неустойчивость и «отрицательная теплоемкость» в локально-неравновесной среде с источником энергии

О.Н.Шабловский
Гомельский государственный технический университет, Гомель, Белоруссия
e-mail: shabl@gstu.gomel.by

Введение. Неравновесные тепловые процессы в конденсированных средах отличаются многообразием закономерностей развития пространственно-временных структур. Релаксационная модель Максвелла переноса тепла в неподвижной среде состоит из уравнения для теплового потока и уравнения баланса энергии:

$$q + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x},\ c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = q_\upsilon, \qquad (1)$$

где t – время, x – декартова координата, T – температура, q – удельный тепловой поток, c – объемная теплоемкость, λ - коэффициент теплопроводности, γ - время релаксации теплового потока, q_υ - мощность внутренних источников энергии. Современные методы нелинейного анализа уравнений (1) изложены в [1]. В данной работе указаны два примера неклассического поведения локально-неравновесной теплофизической системы «среда – источник энергии».

Тепловая неустойчивость. Пусть процесс обладает реономными свойствами: $\lambda = \lambda_0 l(t)$, $c = c_0 h(t)$, $\gamma = \gamma(t)$, $q_\upsilon = (T - T_0)Q(t)$. Все эти функции аргумента t – ограниченные, непрерывно дифференцируемые и такие, что их первые производные асимптотически стремятся к нулю при $t \to \infty$; $\lambda_0, \mathrm{c}_0, T_0 - const$. Проводя аналитические преобразования, имеющие целью разделение переменных x и t, получаем:

$$q(x,t) = \dot{p}(x)B(t),\ T - T_0 \equiv \theta(x,t) = p(x)D(t),\ -\infty < x < \infty,\ t \ge 0;$$

$$D = -(B + \gamma \dot{B})/(\lambda_0 l);\ p = A\sin(x\sqrt{-\mu} + \beta);\ \beta, A - const;$$

$$\ddot{D} + n\dot{D} + \omega^2 D = 0, \qquad (2)$$

$$n = \gamma^{-1} + (\dot{h}/h) - Q/(c_0 h),\ \omega^2 = -(Q + \gamma\dot{Q} + \lambda_0 \mu l)/(c_0 h \gamma) > 0,$$

где точка над символом функции означает дифференцирование по ее аргументу. Условие $\omega^2 > 0$ обеспечивается подходящим выбором константы $\mu < 0$. Далее для краткости записи приведем результаты,

полученные при $Q \equiv const$. Рассмотрим процесс, для которого при $t = 0$ функции $l(t), h(t), \gamma(t)$ резко изменяются: начинается переключение (параметрический переход) с одного режима на другой. Значит, в окрестности $t = 0$ имеем близкое к скачкообразному изменение теплофизических свойств среды. Эта ситуация ассоциируется с разрывом температурных зависимостей c, λ, γ при фазовом переходе. Например: $h = h_0 + h_1[1 - \exp(-k^2 t)]$, $h(t = 0) = h_0$, $h_\infty = h(t \to \infty) = h_0 + h_1$ и т.п. Данное тепловое поле – периодическое по координате, а его эволюция во времени определяется уравнением (2). Важно, что период колебаний $2\pi / \sqrt{-\mu}$ взаимосвязан с временными свойствами поля посредством константы μ. Отметим еще, что $q_\upsilon(T = T_0) = 0$; источник энергии может быть знакопеременным, при этом велика роль производной dq_υ / dT.

Достаточное условие устойчивости решения уравнения (2) имеет, согласно [2], вид

$$\Omega + 2n\omega^2 \geq 0,\ \Omega(t) = d\omega^2 / dt. \qquad (3)$$

Основной интерес представляет случай, когда (3) выполнено при $t = 0$, а в дальнейшем, спустя конечное время $t_* > 0$, оно нарушается , наступает параметрический резонанс. Пусть $\Omega(0) \geq -2n(0)\omega^2(0) > 0$. Например, это возможно, если $n(0) < 0$ за счет $Q > 0$, $\dot{h}(0) < 0$ и, кроме того, $\dot{l}(0) > 0$, $\dot{\gamma}(0) \leq 0$. Тогда $t_* > 0$ существует, поскольку $\Omega(t \to \infty) = 0$.

Для системы «среда – источник энергии», которая закончила параметрический переход $(t \to \infty)$, оценка (3) имеет вид $(c / \gamma)_\infty \geq (dq_\upsilon / dT)_\infty$. Это условие всегда выполнено, если $dq_\upsilon / dT < 0$ либо если процесс близок к равновесному $(\gamma_\infty << 1)$. Итак, отношение $(c / \gamma)_\infty$ является верхней границей значений производной $(dq_\upsilon / dT)_\infty$, для которых при $t \to \infty$ выполнено достаточное условие устойчивости колебаний (3).

«Отрицательная теплоемкость». Явление «отрицательной теплоемкости» (ОТ) состоит в том, что подвод (отвод) тепла вызывает снижение (рост) температуры. Такое аномальное поведение температурного отклика наблюдалось экспериментально в двухкомпонентных жидкостях. Библиография этой проблемы и примеры решений задач конвенции стратифицированных двухкомпонентных жидких сред в поле силы тяжести даны в [3]. Рассмотрим некоторые аспекты ОТ с позиций теории локально-неравновесного теплопереноса.

Допустим, что q_υ и квадрат скорости распространения тепла линейно зависят от плотности энергии u: $q_\upsilon = q_\upsilon^0 + k_\upsilon u$, $\lambda / (c\gamma) \equiv w^2 = B_0 + B_1 u$;

$\gamma, q_\upsilon^0, k_\upsilon, B_0, B_1 - const$; $du/dT = c$. Локальное по координате x точное решение строим в конечной форме: $u = u_0(t) + xu_1(t)$, $q = q_0(t) + xq_1(t)$, $t \geq 0$. Тогда получаем

$$u_1 = u_{10}\exp(k_\upsilon t),\ u_{10} \equiv const,\ k_\upsilon < 0;\ \dot{q}_0 + (q_0/\gamma) = -u_1(B_0 + B_1 u_0);$$

$$q_1 = q_{10}\exp(-t/\gamma) - \frac{B_1 u_{10}^2}{(2k_\upsilon + \gamma^{-1})}[\exp(2k_\upsilon t) - \exp(-t/\gamma)],\ q_{10} \equiv const;$$

$$\dot{u}_0 = q_\upsilon(u_0) - q_1,\ q_\upsilon(u_0) = q_\upsilon^0 + k_\upsilon u_0,\ u_0(0) = u_{00}. \qquad (4)$$

Равновесное (при $t \to \infty$) значение плотности энергии такое: $u_\infty = u_{0\infty} = q_\upsilon^0/(-k_\upsilon) > 0$, $q_\upsilon(u_\infty) = 0$. Ясно, что $q_1 = \partial q/\partial x$ проявляет сильную зависимость от $|gradT|$ и от нелинейных свойств среды при $|u_{10}| >> 1$, $|B_1| >> 1$; направление вектора $gradT$ не влияет на $\partial q/\partial x$; значение константы q_{10} - существенное. Обсудим локальные свойства теплового поля в окрестности $x = 0$, применяя уравнение (4).

Пусть $q_\upsilon(u_{00}) > 0$, $q_\upsilon(u_{00}) - q_{10} < 0$; это говорит о том, что при подводе энергии, когда $dq_\upsilon/dt > 0$, идет убывание функции $u_0(t) = u(x = 0, t)$. Таким образом, имеем при $x = 0$ два конкурирующих процесса: взаимодействуют тепловыделение (за счет q_υ) и теплоотвод (за счет $\partial q/\partial x$). Пусть $q_\upsilon(u_{00}) < 0$, $q_\upsilon(u_{00}) - q_{10} > 0$, тогда $\dot{u}_0(0) > 0$, т.е. возрастает функция $u_0(t)$, и увеличивается по модулю отрицательная величина $k_\upsilon u_0$. Это значит, что усиливается отвод энергии источником. Следовательно, в обоих вариантах наблюдаем ОТ. Константу q_{10} естественно назвать параметром конкурента источника энергии.

В линейном случае, когда $B_1 = 0$, оказывается, что при $\gamma \to 0$, т.е. в отсутствие релаксации, исчезает влияние параметра конкурента q_{10}. Значит, в линейной среде ОТ обусловлена локальной неравновесностью, которая проявляется на фоне неоднородного по координате x теплового потока.

Перейдем к нелинейной среде, взяв $B_1 \neq 0$. Для большей выразительности примем $q_{10} = 0$. Покажем, что эффект ОТ может появиться в ходе эволюции теплового поля. В начальном состоянии имеем $\dot{u}_0(0) = q_\upsilon(x = 0, t = 0)$, что соответствует классической ситуации. В уравнении (4) функция $q_1(t)$ конкурирует с источником $q_\upsilon(x = 0, t \geq 0)$. Масштаб времени, характерный для источника энергии, равен $(-1/k_\upsilon)$.

Отношение времени релаксации к этому масштабу равно $m = -\gamma k_\upsilon > 0$. Будем говорить, что источник «быстрый», если $m > 1$; источник «медленный», если $0 < m < 1$. Функция $q_1(t)$ имеет экстремум при $t = t^*$:

$$t^* = [\gamma/(2m-1)]\ln(2m),$$

$$q_1(t^*) = -\gamma B_1 u_{10}^2 y^*/(1-2m),\ y^* = (2m)^{\frac{2m}{1-2m}} - (2m)^{\frac{1}{1-2m}}.$$

Если $2m > 1$, то $y^* < 0$, если $0 < m < 1/2$, то $y^* > 0$. Поэтому при всех $m > 0$ получаем $y^*/(1-2m) > 0$. Знак $q_1(t^*)$ противоположен знаку параметра B_1, который несет информацию о нелинейных свойствах среды. Вид экстремума: максимум при $B_1 < 0$; минимум при $B_1 > 0$.

Пусть имеем подвод энергии, $q_\upsilon(u_0) > 0$. Конкуренция появляется, если на некотором отрезке времени будем иметь $q_1(t) > 0$ - положительную функцию, принимающую достаточно большие значения. Таким образом, эффект ОТ получим при $q_1(t^*) > 0$, т.е. при $B_1 = dw^2/du < 0$. Точно так же при отводе тепла, $q_\upsilon(u_0) < 0$, для получения ОТ надо иметь $B_1 > 0$. В обоих случаях в окрестности $t = t^*$ возможна ситуация (при подходящем выборе u_{10}^2), когда тепло подводится, но $du_0/dt < 0$ либо тепло отводится, но $du_0/dt > 0$. Механизм конкуренции обусловлен нелинейностью среды (параметр B_1) и большим градиентом температуры (параметр u_{10}^2).

Если $m >> 1$, то $t^*/\gamma << 1$. Если $0 < m << 1$, то $t^*/\gamma >> 1$. Значит, чем «быстрее» источник энергии, тем скорее в ходе релаксационного процесса появится ОТ.

Заключение. Получен достаточный критерий отсутствия параметрического резонанса для реономной среды, совершающей переход из одного состояния в другое. Установлено, что эффект ОТ в локально-неравновесной системе «среда – источник энергии» появляется необходимым образом при больших градиентах температуры на фоне сильной нелинейности в уравнении состояния среды.

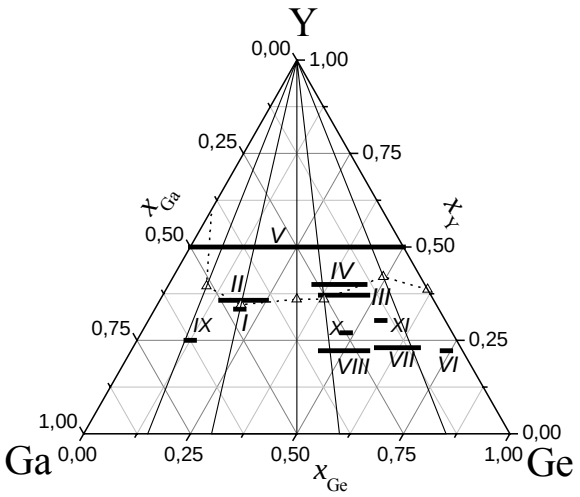
[1] О.Н.Шабловский, Релаксационный теплоперенос в нелинейных средах, ГГТУ имени П.О.Сухого, Гомель (2003).
[2] Н.Н.Моисеев, Асимптотические методы нелинейной механики, Наука, Москва (1969).
[3] Л.Х.Ингель, УФН **172**, 691 (2002).

Crystallization of ternary intermetallics in Ga–Ge–Y system

D.S.Kanibolotsky [1,2], O.A.Bieloborodova [1], V.V.Lisnyak [1]
[1] *Chemical Department, Kiev National Taras Shevchenko University, Kiev,Ukraine*
e-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua
[2] *Biophysical Department, Academician Peter Bogach Institute, Kiev, Ukraine*

Multicomponent alloys of gallium and germanium with rare-earths are of high actuality due to possible application in production of novel magnetic materials. Molten gallium is used as a solvent for the synthesis of rare-earth intermetallides containing germanium and transition metals. Substitution of magnetic elements (*i.e.* rare-earth or transition metals) by non-magnetic dilutor such as yttrium, results in a change of magnetic properties of the compounds. Consequently, the Ga–Ge–Y is of considerable interest as a boundary ternary system of the quaternary Ga–Ge–Y–TR ones (TR is rare-earth or transition metal).

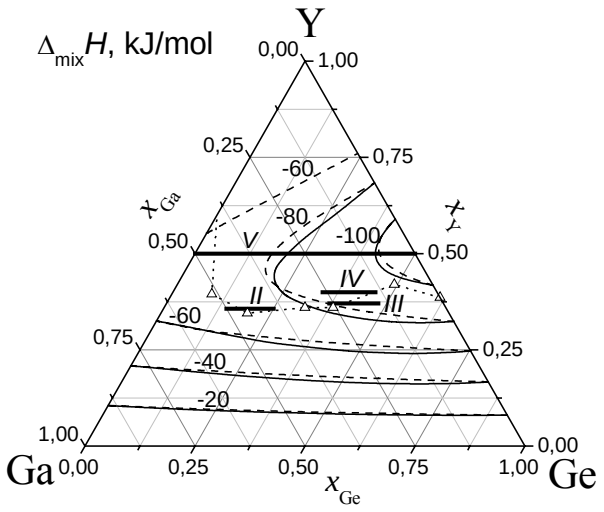
Crystal structures of intermetallide compounds, which form in the Ga–Ge–Y system, have been examined by X-ray powder diffraction using Rietveld refinement [1,2]. The isothermal sections have been studied at two temperatures: firstly at 1073 K in the region from 33.3 to 100 at. % Y [1] and later at 873 K in the region up to 37 at. % Y [2]. Four rare-earth intermetallide compounds have been found in the system at 1073 K [1], namely $YGe_{0.6}Ga_{1.4}$ (**I**), $Y(Ge_xGa_{1-x})_{1.8}$ ($0.2222 < x < 0.3889$) (**II**), $Y(Ge_xGa_{1-x})_{1.7}$ ($0.5882 < x < 0.7647$) (**III**) and $Y_2(Ge_xGa_{1-x})_3$ ($0.5667 < x < 0.7667$) (**IV**). Besides, continuous series of solid solution YGa_xGe_{1-x} ($0 < x < 1$) (**V**) form on the YGa–YGe section at 1073 K [1]. At least 8 ternary compounds are registered in the system at 873 K, *i.e.* (**I**), (**III**), $Y_2Ge_{6.66}Ga_{0.34}$ (**VI**), $Y(Ge_xGa_{1-x})_{3.34}$ ($0.7425 < x < 0.8713$) (**VII**), $Y_2(Ge_xGa_{1-x})_7$ ($0.5714 < x < 0.7143$) (**VIII**), $YGe_{0.5}Ga_{2.5}$ (**IX**), $YGe_{1.78}Ga_{0.92}$ (**X**) and $YGe_{1.8}Ga_{0.5}$ (**XI**) [2]. However, it is necessary to know the thermodynamic properties of the system in particular in the liquid state for assessment of the phase equilibria. As no systematic examinations on the thermodynamic properties of the Ga–Ge–Y system have been reported in the literature, so the present work is directed on calorimetric measurements of the enthalpies of mixing in the liquid and heterogeneous Ga–Ge–Y alloys.



The yttrium partial enthalpies of mixing ($\Delta_{mix}\ \bar{H}_Y$) and the integral enthalpies of mixing ($\Delta_{mix}H$) have been measured using a high-temperature mixing calorimeter [3] at 1760 K. The measurements have been performed under the argon at atmospheric pressure along five sections of the Ga–Ge–Y system with Ga–Ge basis. The molar ratios of x_{Ga}:x_{Ge} are 0.15:0.85, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.7:0.3 and 0.85:0.15 for $0.0 < x_Y < 0.6$. The calorimetric measurements routine has been previously reported in [4]. Plots of concentration dependence of α_Y-function:

$$\alpha_Y = \Delta_{mix}\ \bar{H}_Y/(1 - x_Y)^2$$

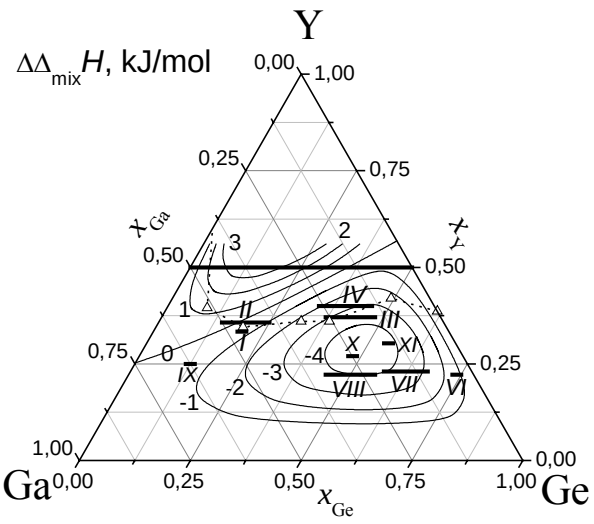
show sharp inflections (shown on the figures by triangles), which correspond to transition of the liquid alloys into heterogeneous state and can be used for determination of liquidus surface. The inflection points of the α_Y-function are in a well agreement with compositions of the ternary intermetallides reported in [1]. The inflection point on the section x_{Ga}:x_{Ge} = 0.15:0.85 can correspond to transition into the two-phase region in which the liquid alloy and solid intermetallide (**IV**) or (**V**) coexist. The inflection point found on the section x_{Ga}:x_{Ge} = 0.4:0.6 most likely corresponds to transition into the two-phase region of liquid–(**IV**) or with less probability into that of liquid–(**III**). In the second case the temperature of melting (T_m) of (**III**) should be close to the temperature of our experiment (1760 K), because the concentration corresponding to the inflection point is close to the intermetallide stoichiometry. The transition into the two-phase region, where the liquid with (**II**) or (**IV**), or less probably with (**III**) coexist, is observed on the section x_{Ga}:x_{Ge} = 0.5:0.5 at x_Y = 0.36. The inflection point registered on the section x_{Ga}:x_{Ge} = 0.7:0.3 is close to stoichiometry of (**II**). This observation can be evidence that the T_m of (**II**) is near 1760 K. The inflection point on the section x_{Ga}:x_{Ge} = 0.85:0.15 more likely corresponds to transition into the two-phase region of liquid–(**V**) than into that of liquid–(**II**).



The yttrium is mixed with the Ga–Ge–Y alloys with a significant heat evolution. The enthalpies of mixing ($\Delta_{mix}\ \bar{H}_Y$ and $\Delta_{mix}H$) become more negative from section with x_{Ga}:x_{Ge} = 0.85:0.15 to one with x_{Ga}:x_{Ge} = 0.15:0.85. The extreme of $\Delta_{mix}H$ is observed in the boundary binary Ge–Y system (–107 kJ · mol^{-1}).

Figure demonstrates, that the $\Delta_{mix}H$ values calculated from the Bonnier model (dash line) are in a well agreement with experimental data (solid line). The maximal inter-component interaction lies near the YGa–YGe section. This evidences that the YGa and YGe intermetallide compounds have large effect on the liquid phase thermodynamics with possible formation of corresponding binary clusters in the melt. The minimal contribution into the thermodynamics of the liquid is paid by the boundary Ga–Ge system, which does not form intermetallide compounds and is characterized by the phase diagram of simple eutectic type. The other intermetallide compounds, which can pay the essential contribution into the thermodynamics of liquid ternary alloys, are Ga_2Y, (II), (III) and (IV).

The difference ($\Delta\Delta_{mix}H$) between experimental and calculated by Bonnier model $\Delta_{mix}H$ possesses values from –4.5 to 3 kJ · mol^{-1} in the concentration region studied. The significant area of negative $\Delta\Delta_{mix}H$ values can be an evidence of ternary clusters presence in the liquid. As ternary intermetallides (**X**) and (**XI**) exist at concentrations close to extreme of the $\Delta\Delta_{mix}H$ function, so the most reliable composition of the ternary clusters in the melts are $YGe_{1.78}Ga_{0.92}$ or $YGe_{1.8}Ga_{0.5}$. If such clusters really exist in the liquid, the intermetallide compounds (**X**) and/or (**XI**) can melt congruently. The other possible compositions of the ternary clusters are isostoichiometric to (**III**), (**IV**), (**VII**) or (**VIII**).



[1] V.Ya.Markiv, N.M.Belyavina, M.V.Speka, J. Alloys Compd. **285**, 167 (1999).
[2] M.V.Speka, M.I.Zakharenko, V.Ya.Markiv, N.M.Belyavina, J. Alloys Compd. **367**, 41 (2004).
[3] D.S.Kanibolotsky, O.A.Bieloborodova, N.V.Kotova, V.V.Lisnyak, J. Thermal. Anal. Cal. **71**, 583 (2003).
[4] D.S.Kanibolotsky, O.A.Bieloborodova, N.V.Kotova, V.V.Lisnyak, Thermochim. Acta **408**, 1 (2003).

Влияние квантующего магнитного поля на термоэдс диска Корбино

А.К.Атаев, М.М.Гаджиалиев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: ziyav@yandex.ru

Термоэдс в поперечном квантующем магнитном поле α_{xx} узкозонных материалов (*n* - InSb, *n* - InAs) исследована в ряде работ [1–6]. Найдено, что в сильном поперечном магнитном поле α_{xx} насыщается, а в квантующем поле увеличивается. Причем, установлено, что существенная часть прироста термоэдс в магнитном поле составляет увеличение фононной доли α_{xx}.

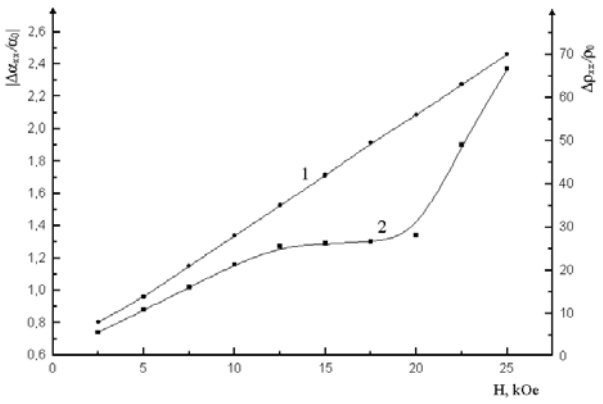
Явления переноса, в частности магнетосопротивление и магнетотермоэдс, на диске Корбино интересны тем, что реализуется случай, когда отсутствуют поле эффекта Холла и поперечный градиент температуры, следовательно, не возникает поперечная разность потенциалов, обязанная поперечному эффекту Нернста - Эттингсгаузена и, поэтому, изменение термоэдс можно наблюдать в чистом виде.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально исследовать поведение термоэдс диска Корбино из электронного антимонида индия в сильном и квантующем магнитном поле.

На рис. 1 представлены зависимости поперечного магнетосопротивления при 77,3 К и поперечный магнетотермоэдс при 80 К в поле до 25 кОе диска Корбино из *n* - InSb с концентрацией $n_{77} = 2\ \ 10^{14}$ $см^{-3}$ и подвижностью $\mu_{77} = 4{,}6\ \ 10^5$ $см^2\ В^{-1}\ с^{-1}$ носителей тока.

Видно, что магнетосопротивление (во всем интервале полей) повторяет известную зависимость от поля - линейный рост, присущий образцу, у которого длина меньше ширины [7].

Термоэдс диска Корбино в начале растет пропорционально квадрату напряженности поля (H^2), в поле H = 13,5 кОе, где выполняется условие $\hbar\Omega = 1$ ($\hbar$ - постоянная планка деленная на 2π, Ω - циклотронная частота), насыщается, а при дальнейшем росте поля (H > 17 кОе) при выполнении условия $\hbar\Omega > kT$ (k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура) растет пропорционально $H^{2,2}$.



Согласно работе [7] в области насыщения термоэдс диска Корбино выполняется равенство:

$$\alpha_{xx}^{\infty}(H) - \alpha_{xx}(0) = -2r \cdot 86\ \text{мк}B/K \qquad (1)$$

Где r - показатель степени в зависимости времени релаксации импульса от энергии электрона ($\tau \sim \varepsilon^r$), которая определяется механизмом рассеяния. Этим интересны измерения термоэдс диска Корбино - используя экспериментальное значение $\alpha_{xx}^{\infty}(H) - \alpha_{xx}(0)$ можно из приведенной выше формулы определить механизм рассеяния. Известно, что для InSb в примесной области справедлива зависимость ($\tau \sim \varepsilon^r$). Используя экспериментальную величину $\alpha_{xx}^{\infty}(H) - \alpha_{xx}(0) = 107$ мкB/K было найдено из выше приведенной формулы значение r = -0,62 < 0. Для r < 0 в InSb, в примесной области преобладает рассеяние на колебаниях решетки что соответствует теории [7].

Изменение термоэдс в квантующем магнитном поле, в поле H > 17 кОе, где выполняются оба неравенства $\hbar\Omega > 1$ и $\hbar\Omega > kT$ не представляется возможным интерпретировать теорией, поскольку теоретически не вычислено изменение термоэдс в квантующем магнитном поле в случае диска Корбино.

По экспериментальным данным (см. рисунок) термоэдс растет с полем в области H > 17 кОе, по степенному закону $\Delta\alpha/\alpha_0 \sim H^{2,2}$.

Выводы

1.Измерена термоэдс диска Корбино в сильном и квантующем магнит-ном поле.

2.По величине термоэдс насыщения вычислен r - показатель степени в зависимости времени релаксации от энергии.

[1] Амирханов Х.И., Баширов Р.И., Гаджиалиев М.М. Квантовые термомагнитные эффекты Нернста - Эттингсгаузена в n - InSb и n - InAs// ФТП, 1961, Т.3, С. 3743 - 3745.

[2] Дрычко И.Л., Мочан И.В. Исследование термоэлектродвижущей силы электронной индий - сурьмы в сильных магнитных полях // ФТТ, 1964, Т.6, С. 1902 - 1905.

[3] Риri S.M. and GebaIIe T.H. Phonon Drag in n - type InSb // Phys. Rev. 1964, V. 136, P.1767 - 1774.

[4] Риri S.M .Phonon Drag and phonon interactions in n - InSb // Phys. Rev. 1965, V. 139, P. 995 - 1009.

[5] Гаджиалиев М.М. Термоэдс n - InSb в поперечном квантующем магнитном поле и при большом градиенте температуры. // ФТП, 2000, Т. 34, С.541 - 542.

[6] Гаджиалиев М.М. Температурная зависимость термоэдс n - InSb в поперечном квантующем магнитном поле. // ФТП, 2002, Т.36, С. 282 - 283.

[7] Зеегер К. Физика полупроводников, Москва, издательство "Мир", 1977, С. 131 (615).

Результаты исследований свойств омических контактов к широкозонным полупроводникам

М.К.Гусейханов, М.А.Исаев
Дагестанский государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: obphis@mail.dgu.ru

В настоящей работе излагаются некоторые закономерности свойств омических контактов к широкозонным полупроводникам, и предлагается механизм формирования контактов такого типа. Были проведены исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) и контактных сопротивлений, применяемых в качестве омических контактов к широкозонным полупроводниковым соединениям *GaAs, GaP, SiC* и др. из металлов *In, Sn, Au-Ni, Si-Ni, In-Ni, Au-Ge-Ni, Si-Au-Ni, Ag-Ge-Sn.* Контакты наносили методом вакуумного напыления на пластины полупроводников, подогретых до 200 °С.

Результаты отработки технологических режимов создания омических контактов изложены в [1-3]. Измерения удельных переходных сопротивлений омических контактов проводили по методике, предложенной в [4,5] дифференциальные сопротивления выпрямляющих контактов определяли из ВАХ при смещениях меньших 10 мВ. Согласно теории Шотки [6], омические (антизапорные) контакты к полупроводникам n-типа проводимости образуются при использовании в качестве контактного материала металлов, у которых работа выхода электронов меньше чем сродство электрона к полупроводнику Экспериментальные результаты по контактам ко многим широкозонным полупроводникам *(GaAs, GaP, SiC)* не подтверждают эту закономерность. По теории же [7], на свободной поверхности таких полупроводников еще до контакта с металлом существуют поверхностные состояния, плотность и их энергетическое расположение которых определяют высоту поверхностного барьера на данных полупроводниках.

Анализ экспериментальных данных показал [8], что высота барьера Φ_b контакта металл-фосфид галлия связана с работой выхода электрона из металла Φ_m соотношением $\Phi_b = (0{,}27\ \Phi_m - 0{,}01)$ эВ. Для арсенида галлия эта зависимость выражена слабее $\Phi_b = (0{,}074\ \Phi_m + 0{,}49)$ эВ. По нашим данным, такая зависимость для карбида кремния имеет вид $\Phi_b = (0{,}24\Phi_m + 0{,}04)$эВ.

В широкозонных полупроводниках группы A^{IV} и соединений $A^{III}B^{V}$ *(GaAs, InP* и др.) поверхностные состояния расположены в нижней части запрещенной зоны [9-11] и для этих полупроводников и твердых растворов на их основе высота барьера определяется соотношением $\Phi_b = (2/3)\ Eg$ *(Eg* - ширина запрещенной зоны). Поверхностные состояния в фосфиде галлия расположены в середине запрещенной зоны и $\Phi_b = (l/2)Eg$ [11], а в карбиде

кремния расположены в верхней части запрещенной зоны и $\Phi_b = (2/5)Eg$. Таким образом, на контакте металлов ко многим широкозонным полупроводникам всегда существует энергетический барьер для носителей тока, высота которого в основном определяется поверхностными состояниями полупроводника. Поэтому для получения омического контакта к ним необходимо создать условия, облегчающие преодоление носителями тока этого барьера. Согласно общей теории переноса носителей заряда и получающимся из нее соотношениям [12], в [13] приведены расчетные данные для зависимостей удельного контактного сопротивления (ρ_k) от концентрации носителей заряда *(N)* в полупроводнике и температуры (T). Они показали, что для контактов к полупроводникам с низкой концентрацией носителей заряда $qE_{00} << kT$, где $E_{00} = (\hbar/2)\sqrt{N/m^*\varepsilon_0\varepsilon}$, в переносе тока преобладает термоэмиссионная составляющая и ρ_k определяется соотношением

$$\rho_k = \frac{k}{qA^*T}\exp\left(\frac{\Phi_b}{kT}\right) \qquad (1)$$

где $A^* = 4\pi q m_q^2 k^2 / h^3 = 120{,}15\, m^*/m_0$, [$А^2$/см $К^2$] - постоянная Ричардсона

Сопротивление контактов должно увеличиваться экспоненциально с ростом высоты барьера. В контактах к полупроводникам с высокой концентрацией носителей заряда, где $qE_{00} << kT$, преобладает туннельный механизм прохождения тока и $\rho_k \approx \exp\left(\Phi_b/\sqrt{N}\right)$.

Сопротивление контактов должно расти экспоненциально не только с повышением высоты барьера, но и с уменьшением концентрации носителей заряда в полупроводнике. Контактное сопротивление системы металл – полупроводник при данной высоте барьера наиболее чувствительно к изменению концентрации носителей заряда в полупроводнике.

В промежуточной области концентраций носителей заряда, где $qE_{00} << kT$, в переносе тока участвуют оба механизма проводимости и

$$\rho_k = \exp\left(\frac{\Phi_b}{\sqrt{N}\,ctg\left(E_{00}kT\right)}\right) \qquad (2)$$

Из расчетных данных следует, что увеличение концентрации носителей заряда от 10^{18} до 10^{20} $см^{-3}$, понижает удельное переходное сопротивление контактов на одиннадцать порядков (рис 1).

В термоэмиссионном интервале (10^{15} – 10^{16} $см^{-3}$) контактное сопротивление экспоненциально убывает с повышением температуры. При высокой концентрации носителей заряда (10^{18} до 10^{20} $см^{-3}$) контактное сопротивление слабо меняется с изменением температуры, что характерно для туннельного механизма проводимости.

Как правило, после нанесения традиционными методами

(вакуумным напылением, электрохимическим осаждением или другими методами) металлические контакты к широкозонным полупроводникам имели выпрямляющие свойства с большими дифференциальными сопротивлениями. Объясняется это наличием на контакте энергетических барьеров, обусловленных поверхностными сопротивлениями полупроводников. Последующая термообработка контактных систем в инертной атмосфере (вакууме или в среде инертного газа) снижает контактное сопротивление. Его зависимость от температуры термообработки для многих контактных систем имеет типичный характер (рис 2).

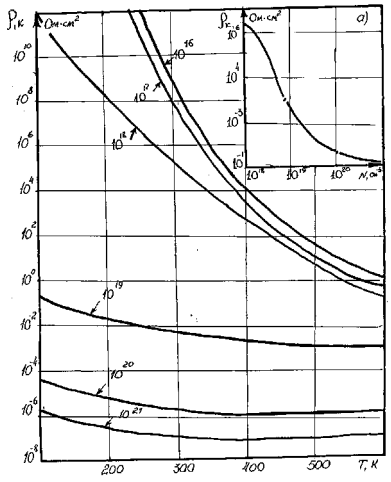


Рис.1.Зависимость удельного переходного сопротивления контактов Me-nGaP от температуры и концентрации носителей заряда в полупроводнике при T = 300 К, Φ_b =1 эВ.

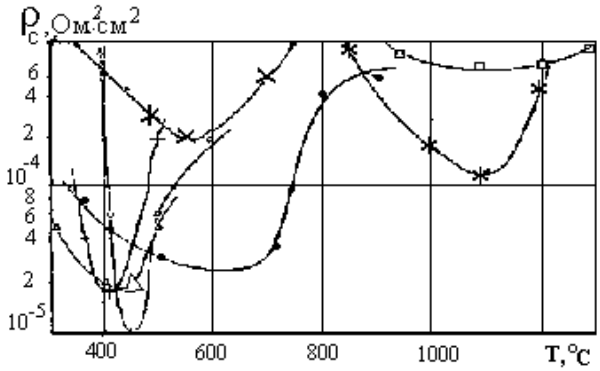


Рис2. Зависимость удельных переходных сопротивлений омических контактов от температуры термообработки
O-(Ag-Sn)-GaAs [16], x - (Au-Ge-Ni) -GaP [1], Δ - (In-Ag) -ZnO [19], + - (Au-Sn) -InP [20], * - (Ni-Au-Si) -SiC - наши данные, ● - (WSi-$In_{0,5}Ga_{0,5}$ N [17], □ - (Al-Ni)-SiC_{1-x} AIN_x[18]

С повышением температуры термообработки контактное сопротивление вначале уменьшается, достигая минимального значения при определенной температуре, затем растет. Температура, при которой получается минимальное контактное сопротивление, и ход изменения ρ_k зависят от состава контактной системы и в основном определяются свойствами полупроводника. Исследования [10, 14,15] показали, что с повышением температуры термообработки снижаются высота энергетического барьера на контакте, и происходит взаимодействие контактного материала с полупроводником. Микроструктурный анализ контакта (Ni – Au – Si) – SiC (рис. 3) и данные работ [14, 15] показывают, что под контактом при термообработке образуются соединения контактного материала с полупроводником.

Характер образующих соединений зависит от температуры термообработки контактов и состава металлического сплава. Для данной системы при определенной температуре термообработки состав

образующихся соединений определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса в результате реакций соединения $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$.

Реакции металлов с полупроводниковыми соединениями возможны, если $\Delta G_p < 0$. Например, для системы W-SiC при температуре 900 К возможна реакция типа $2SiC+3\ W \rightarrow WSi_2 + WSi$, так как для этой реакции ΔC_p = - 26,95 кДж/моль.

Для контактной системы *Au-GaAs* реакция взаимодействия типа $Au+GaAs \rightarrow AuGa+(1/4)As_4$ происходит только при температуре термообработки выше 470 К, когда становится $\Delta G_p < 0$.

[1] Мадоян С. Г., Гусейханов М К //Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, вып 5, с. 101-104.
[2] Васильев И. Г., Боева Г. Г. // Обзоры по электронной технике. Сер. Полупроводниковые приборы, М 1970, 19(212), с 52
[3] Мадоян С.Г. и др //Обзоры по электронной технике Сер Полупроводниковые приборы, М. 1975. Вып 10(328), с 64.
[4] Нисков В. Я. Дис. канд хим наук, М 1970.
[5] Мадоян С.Г., Гусейханов М. К. // Изв вузов Физика 1976 Вып 6 С 80-83
[6] Shotiky W //ZPhys 1942 Vol 118B P 539.
[7] Bardeen J II Phys Rev 1947 Vol 71 P 717.
[8] Cowley A , Sze S /I] Appl Phys 1965 Vol 36 № 10 P 3212-3220.
[9] Mead C A //Sol st Electron 1966 № 9 P 1023.
[10] Гольберг Ю.А //ФТП 1994 Т 28 Вып 10, с 1681.
[11] Царенков Б.В. и др //ФТП 1972 Т 6 Вып 4, с 710.
[12] Chang C et al //Sol st Electron 1971 Vol 14 № 7 p 541-550
[13] Гусейханов М. К //ФТП 1976 Т 10 Вып 1 С 201
[14] Adams S. Et. al. //Second International Conference on high temperature electronics Moth Caroline J 5-10 1994 Vol 1 P 13-19
[15] 15. Гусейханов М. К. и др //Электронная техника Сер 2 1979 Вып 4(130) С 3-8
[16] Комашко и др IIЭлектронная техника 1972№ 1 С 61
[17] Pearton J. Et. al //Second International Conference on high temperature electronics Noth Caroline J 5-10 1994 Vol 1 P 13-19
[18] Гусейханов М. К и др II Письма в ЖЭТФ 1996 Т 22 Вып 12 С 75-78
[19] Рабаданов Р.А. и др //Изв СКНЦ ВШ Техн науки 1984 № 4 С 3
[20] Peter A Barnes J //Second International Conference on high temperature electronics Noth Caroline J 5-10 1994 Vol 2 P 19-20

Зависимость контактного сопротивления $(SiC)_{1-x}$ $(AlN)_x$ от параметров полупроводника

М.К.Гусейханов, У.Г-Г.Магомедова
Дагестанский государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: obphis@mail.dgu.ru

В данной работе излагаются некоторые результаты исследования зависимости контактного сопротивления металлов от параметров полупроводника. При термообработке контактов между никелем и карбидом кремния образуются силициды никеля *(Ni_2Si)* [1], между фосфидом и арсенидом галлия и сплавом *Au-Ge-Ni* — соединения *AuGa* [2], между индием и арсенидом галлия образуется твердый раствор $In_xGa_{1-x}As$ [3]. В результате образования таких соединений барьер между металлом и полупроводником изменяется. Возможно, между контактирующим металлом и базовым полупроводником образуется варизонный слой соединений, в котором ширина запрещенной зоны убывает по направлению к металлу Согласно теории [4] и данным экспериментов [3, 5], контактное сопротивление систем металл - полупроводник экспоненциально понижается с уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводника. Этим мы

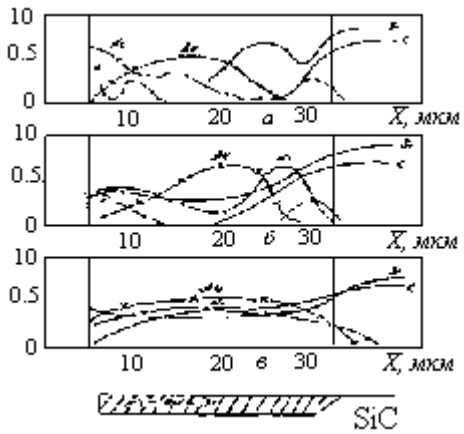


Рис 1. Профиль микроструктурного состава контакта Ni-Au-Si к карбиду кремния после
а - напыления, б - термообработки при 400 °С, *в* - термообработки при 1000 °С

объясняем начальное уменьшение контактного сопротивления с повышением температуры термообработки контактов. С ростом температуры термообработки увеличивается площадь взаимодействия. Температура термообработки, при которой наблюдается минимум контактного сопротивления, различна для разных полупроводников (рис.1) и слабо зависит от вида и состава контактного металла.

Это указывает на то, что повышение контактного сопротивления при дальнейшем увеличении температуры термообработки определяется свойствами полупроводника. Предполагается, что это обусловлено диссоциацией полупроводниковых соединений при высокой температуре термообработки с улетучиванием газовой составляющей соединения.

Температуру диссоциации соединения можно определить, приравняв ΔG_p к нулю

$$T = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0} - nR \ln P \qquad (3)$$

Например, при температуре выше 600 °С изменение свободной энергии реакции диссоциации становится отрицательным, и поэтому возможно разложение полупроводникового соединения [6] При температуре термообработки Т>550 ^{0}С начинается и рост контактного сопротивления системы *Me-GaAs* (рис 3). Аналогичная картина наблюдалась и в системах металл - фосфид галлия. Рост контактного сопротивления здесь происходит при температуре термообработки выше 550-600 ^{0}С, а при термообработке в вакууме системы Sn-GaP и при Т > 600 - 650 °С на свободной поверхности полупроводника появляются жидкие капли галлия [7].

Увеличение концентрации носителей заряда в полупроводнике от 10^{17} до 10^{18} см$^{-3}$ приводит к уменьшению сопротивления омических контактов от 10^{-2} до 10^{-4} Ом см^2 (рис 2)

Изменение контактного сопротивления соответствует увеличению концентрации носителей заряда в полупроводнике от 10^{19} до 10^{20}см$^{-3}$.

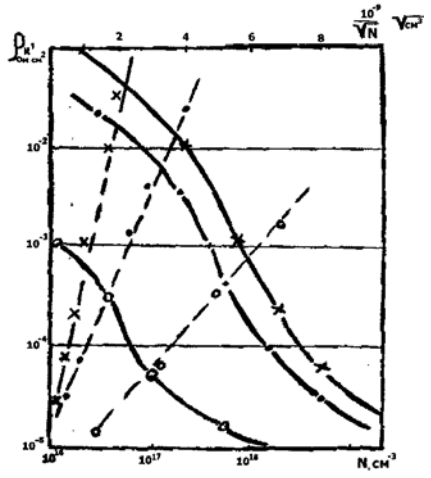


Рис 2. Зависимость удельного переходного сопротивления омических контактов от концентрации носителей заряда *x* - (Au-Ni) -nSiC
• - (Au-Ge-Ni) -nGaP,
o-(Ge-Au-Ag) nGaAs,
---- ρ_k=f(N)
-- $\ell n\ \rho_k = f(1/\sqrt{N})$

Линейная зависимость логарифма переходного сопротивления омических контактов от обратной величины квадратичного корня из концентрации носителей заряда (пунктирные линии на рис.4) объясняется туннельным механизмом переноса тока в контакте. Эти результаты позволяют предложить, что под контактом в полупроводнике возникает слой с большей концентрацией носителей заряда, чем в исходном полупроводнике. Значит, выбор режима термообработки контактных систем заключается также и в нахождении оптимальных условий легирования подконтактной области. Расчеты, проведенные для системы *Me-GaP* [8], показали, что при температуре термообработки меньше оптимальной преобладает прямая диффузия примесей в фосфид галлия из контактного материала. Такое же поведение примесей контактного сплава характерно и для других

широкозонных полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$. Например, из сплава *Au-Ge-Ni* происходит легирование германием, из сплава *Ni-Sn* – оловом. В таком случае образующие омические контакты имеют структуру типа Me-n^{+}-n (или *Me-p^{+}-p)*

Увеличение контактного сопротивления с повышением температуры термообработки [8] объясняется преобладанием при этой температуре обратной диффузии легирующих полупроводник примесей

Для проверки этого процесса к фосфиду галлия, легированного теллуром, нами получены контакты из чистого олова и сплава *Sn* + 2% *Te*. Минимум кривой зависимости контактного сопротивления от температуры термообработки для сплава Sn + 2% *Te* наблюдается при более высокой температуре термообработки. Измерения показали также, что с увеличением температуры термообработки наблюдается увеличение поверхностного сопротивления фосфида галлия. Все это подтверждает наличие обратной диффузии при высоких температурах.

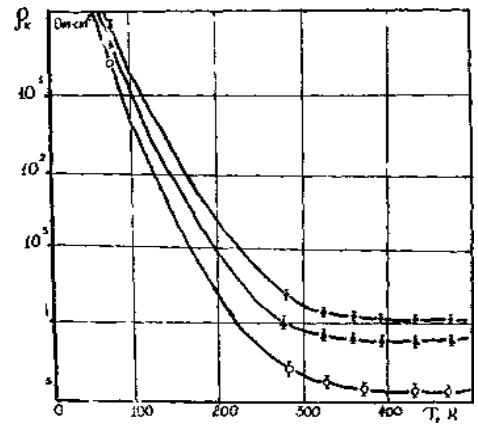


Рис 3. Зависимость удельных переходных сопротивлений омических контактов от температуры
● - (Au-Ge-Ni) -nGaP ,
○ - (Ag-Sn)-nGaAs
▲-(Ni-Au-Si) nSiC

Удельные переходные сопротивления омических контактов, полученных при оптимальных режимах термообработки, при изменении температуры среды от 300 до 500 К практически не изменяются (рис 3). Такое поведение характерно для туннельного механизма переноса тока.

Это подтверждает, что омический контакт имеет структуру типа Me-n^{+}-n. Из зависимости $p_k \approx \exp(\Delta E_a\, kT)$ рассчитана энергия активации, которая для исследованных контактов составила 0,03 – 0,04 эВ.

[1] Adams S et al //Second International Conference on high temperature electronics Moth Caroline J 5-10 1994 Vol 1 P 13-19
[2] Гусейханов М. К. и др //Электронная техника Сер 2 1979 Вып 4(130) С 3-8
[3] Гольберг Ю.А //ФТП 1994 Т 28 Вып 10 С 1681
[4] Chang C et al //Sol st Electron 1971 Vol 14 № 7 p 541-550
[5] Гусейханов М. К и др *II* Письма в ЖЭТФ 1996 Т 22 Вып 12 С 75-78
[6] Pugh J H Williams R S Hi Mater Res 1986 № 1 P 343-351
[7] Nakatsuka H et al //Sol st Electron 1971 Vol 14 № 9 P 849-853
[8] Мадоян С. Г. и др II Электронная техника Сер 2 1975 Вып 2(94) С 102

Отражение СВЧ излучения от композитных структур

Д.Е.Футерман, А.А.Федий, И.В.Бычков, В.Д.Бучельников
Челябинский государственный университет, г.Челябинск, Россия
e-mail: leon@csu.ru, prof@inbox.ru

Создание материалов с заданными коэффициентами отражения электромагнитного излучения в широком диапазоне частот имеет важное практическое значение. Известно, что такие материалы можно создавать на основе гетерогенных композиций из поглотителей излучения в смеси с диэлектриками. Изменяя содержание диэлектрика в композиционном материале можно заранее задавать эффективное значение диэлектрической проницаемости тем самым, регулируя коэффициент отражения от поверхности. В этой связи в предлагаемой работе приводятся результаты некоторых экспериментальных исследований коэффициента отражения (Г) электромагнитного излучения диапазона 8-12 ГГц от границ плоских образцов и моделей полубесконечных образцов.

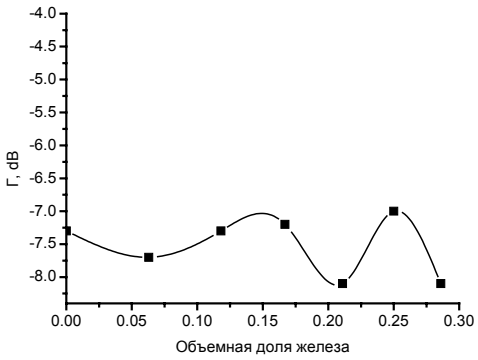
Исследуемые образцы представляли собой пористые гетерогенные среды, получаемые механическим смешиванием порошков металла (железа или хрома) с диоксидом титана и окисью магния в заданных объемных пропорциях (Vм/Vд). Кроме того, исследовалась смесь марганец цинкового феррита с рутилом. Насыпная плотность смесей составляла 1,2 – 2 г/см3 в зависимости от степени уплотнения. Средние линейные размеры частиц порошков примерно 5 – 10 микрон. Поэтому исследовавшиеся образцы можно считать однородными

Измерения коэффициента отражения проводились на панорамном измерителе КСВН в волноводе в диапазоне частот 8 – 12 ГГц. На этом же приборе измерялась эффективная диэлектрическая проницаемость рутила и оксида магния интерференционным методом [1]. Измерения диэлектрической и магнитной проницаемости проводились также по разности резонансных частот пустого резонатора и этого же резонатора с малым цилиндрически образцом.

Модель полубесконечного образца представляла собой модернизированную стандартную согласованную нагрузку, заполняемую исследуемым материалом примерно на 2 см. выше клиновидных поглотителей (исследуемые материалы в виде порошков позволяют это сделать легко). Модернизация стандартной согласованной волноводной нагрузки заключалась в том, что в волновод вклеивались дополнительные поглощающие клинья. При такой переделке нагрузки КСВН оставался меньше 1,05 и при заполнении нагрузки любым из исследовавшихся диэлектриков.

Измерения коэффициента отражения Г от границы «полубесконечного» образца из смеси железа с рутилом (обозначим ее как

рутил воздух) показали, что при объемных концентрациях железа от 0 до 0,3 коэффициент Г изменяется от –7 до –8 дБ (рис. 1).

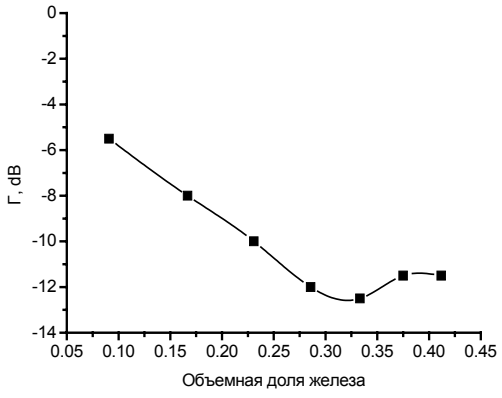


Ошибка измерений составляла не более ±0,5 дБ. Разброс значений Г при концентрациях железа от 0,12 до 0,3 обусловлен, совершенно очевидно, неодинаковой насыпной плотностью образцов.

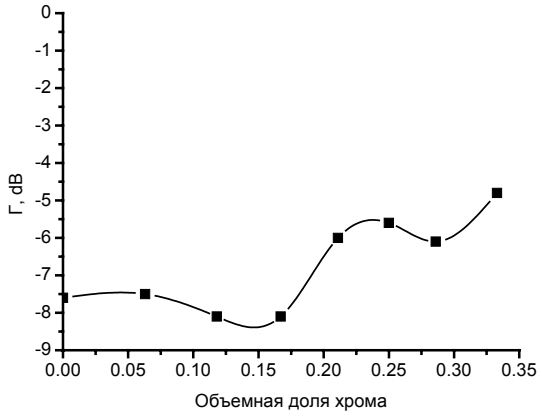
В следующей серии опытов исследовалось действие «просветляющего» покрытия. На образец TiO2+Fe с концентрацией железа 0,29 сверху добавляли смесь MgO с порошком металлического хрома (обозначим в дальнейшем эту смесь как MgO+Cr).В этих опытах менялась как концентрация хрома в смеси, так и толщина покрытия. Было установлено, что предлагаемое покрытие существенно изменяет Г. Так при концентрации хрома в покрытии 0,3 коэффициент Г=-10 дБ во всем частотном диапазоне, а при концентрации 0,2 Г=-22±2дБ в полосе от 8 до 10 ГГц. Меняя концентрацию хрома и толщину покрытия можно получить Г от-15 до –20 дБ в полосе 2-3 ГГц в любой точке используемого частотного диапазона.

Эффективная диэлектрическая проницаемость порошка рутила изменялась от 2,5 до 5,0 при изменении насыпной плотности от 1 до, примерно, 2,5. В смеси εэфф равнялось примерно 3, 3,5, а значение эффективной диэлектрической проницаемости порошка MgO лежало в пределах от 1,3 до 2,2 в зависимости от насыпной плотности. По этой причине [2] коэффициент отражения на границе воздух-смесь MgO+Cr меньше, чем на границе рутил-воздух. При прохождении слоя MgO+Cr излучение частично поглощается. На границе раздела слоев TiO2+Fe и MgO+Cr разница в значениях εэфф также мала, и, соответственно, мал коэффициент Г. Это и является основой «просветляющего» действия слоя MgO+Cr.

Коэффициент отражения от смеси рутил – железо измерялся и на тонких образцах (толщиной от 1 до 5 мм), помещенных на алюминиевую отражающую поверхность. Коэффициент линейно зависел от толщины образца. Для образцов толщиной 5 мм при увеличении объемной концентрации железа от 0 до 0,3 коэффициент отражения линейно уменьшался от –3 до –12 дБ (рис. 2).



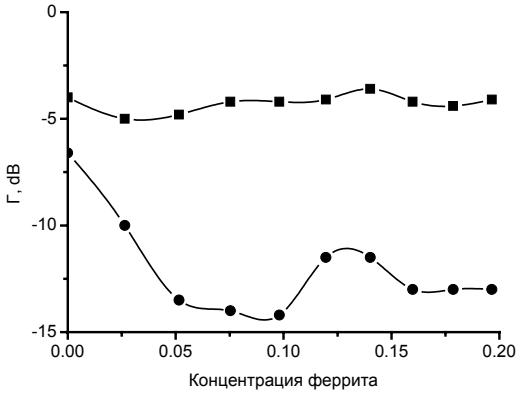
При этом во всем диапазоне частот неравномерность Г не превышала ±0,3 дБ. При больших концентрациях железа коэффициент отражения оставался постоянным, равным -12±0,4 дБ, и не зависел от частоты. Наблюдаемое поведение Г объясняется просто поглощением СВЧ мощности микрочастицами железа, а при концентрациях железа в рутиле более 0,3 образец можно рассматривать как сильно пористый кусок железа, в котором отражение происходит только от поверхностного слоя.



Подобные же измерения проводились на «полубесконечном» образце смеси рутила с хромом. Коэффициент Г слабо изменялся от –7,5 до –6 дБ при увеличении концентрации хрома от 0,05 до 0,33 (рис.3).

Просветляющее покрытие из MgO+Cr уменьшало Г до -15 — -19 дБ. Так, например, при концентрации хрома 0,33 и толщине покрытия 1мм Г=-19дБ во всем диапазоне.

Измерения Г для смеси феррита с рутилом проводились на образцах толщиной 80 мм, нагруженных на согласованную нагрузку с КСВ≤ 1,05. Коэффициент отражения измерялся для образцов с концентрацией феррита от 0 до 0,2 объемных долей.



На экране измерителя наблюдалась интерференционная картина, обусловленная отражением излучения от границ образца. Поэтому на рис.4 приведены данные Г для максимумов и минимумов.

Для концентраций феррита от 0,16 – 0,2 и более коэффициент отражения постоянен. Общее уменьшение Г, очевидно, определяется поглощением на частицах феррита. Уменьшение Г при концентрациях феррита от 0,05 до 0,09 обусловлено, по-видимому, изменением эффективного значения магнитной проницаемости феррита, а также определяется поглощением на частицах феррита.

[1] Полищук В.И. Метод и установка для измерения электрических параметров слабопоглощающих диэлектриков на базе панорамного измерителя КСВН и ослаблений., Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ, Вып. 9(413),1988, с. 52 – 56.
[2] Ландау Л.Д. , Лифшиц Е.М., Электродинамика сплошных сред (серия «Теоретическая физика», том VIII) М.: Наука, 1982

Эмиссионные спектры протонных твердых электролитов $NaHSO_4$, $RbHSO_4$ и их расплавов

С.М.Гаджиев, О.М.Шабанов, О.А.Омаров, О.Д.Щеликов, А.С.Гаджиев, М.С.Саидов
Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия
e-mail: sindbad@mail.dgu.ru

При изучении эмиссионных спектров расплавленных солей и твердых электролитов наиболее перспективными являются протонные твердые электролиты (ПТЭ) и их расплавы, так как в них температурный интервал исследования значительно ниже (423 – 523 К), чем хлоридов и даже нитратов щелочных металлов. В ПТЭ и их расплавах при высоковольтных импульсных разрядах (ВИР) также возникает свечение, как и в галогенидах щелочных металлов [1], не связанное с пробоем. Нами исследованы эмиссионные спектры гидросульфатов натрия и рубидия в твердой и жидкой фазах. Методика эксперимента описана в работе [1]. Эксперименты с $NaHSO_4$ были проведены при температурах 443 К (ПТЭ) и 463 К (расплав), а с $RbHSO_4$ – при температурах 473 К (ПТЭ) и 513 К (расплав). На образцы подавались по 20 импульсов напряжения с различными амплитудами (3 – 4 кВ). Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

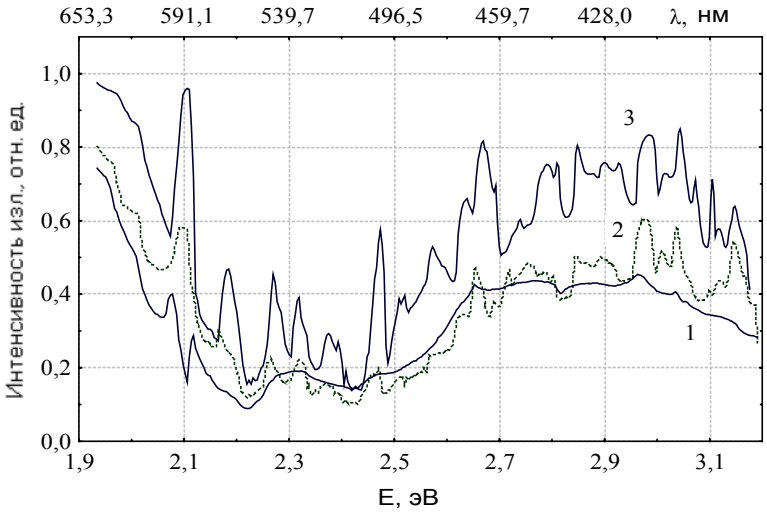


Рис.1.

Из рис.1 видно, что в жидкой фазе при амплитуде импульсного напряжения 3 кВ (спектр 1) на фоне сплошного спектра наблюдаются явно выраженные широкие максимумы излучения в трех областях спектра. Максимумы интенсивности излучения примерно приходятся на энергии 1,95, 2,3 и 2,85 эВ (650, 540 и 440 нм соответственно), полуширина которых соответственно равны 0,24, 0,23 и 0,84 эВ (80, 55 и 130 нм соответственно). Вблизи 2,107 эВ (589 нм), как и во всех солях, содержащих Na [1],

также наблюдается сильное поглощение (D – линия натрия). При увеличении амплитуды импульсного напряжения (3,8 кВ) в спектре более ярко проявляется “структура”, т.е. четко выделяются узкие полосы с максимумами излучения (спектр 2). На длине волны 589 нм вместо поглощения наблюдается интенсивное излучение (D – линия натрия).

В твердой фазе (спектр 3) наибольшая интенсивность излучения также приходится на эти области спектра, причем, их интенсивность в среднем в два раза больше, чем в жидкой фазе при одинаковых импульсах напряжения (3 кВ). В этих максимумах явно выделяются узкие полосы, большая часть которых связаны с внутрицентровыми переходами, обусловленные, в основном, дефектами структуры, так как их не удается полностью идентифицировать с элементами, входящими в состав электролита. Смещение максимумов полос излучения в ПТЭ и его расплаве не обнаруживается.

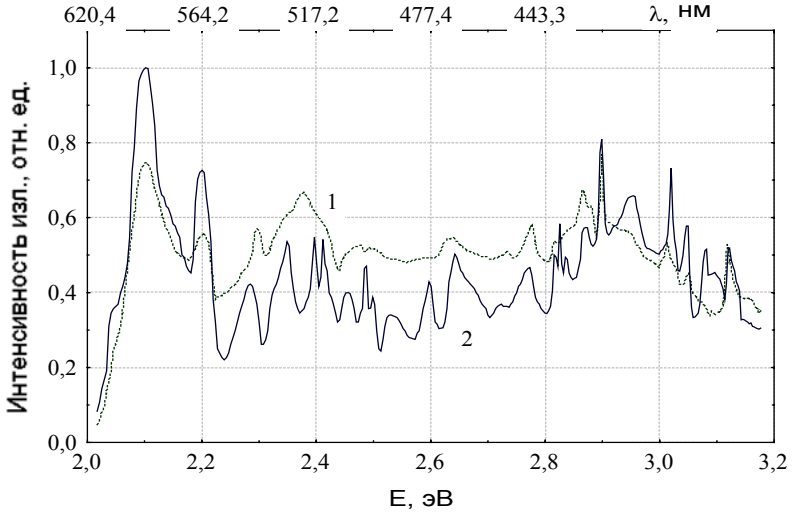


Рис.2.

Сравнивая спектры излучения ПТЭ гидросульфата рубидия и его расплава при одинаковых амплитудах импульсного напряжения (3,2 кВ) видно (рис.2), что в средней части спектра (2,2 – 2,9 эВ) интенсивность излучения в жидкой фазе больше, чем в твердой фазе. В областях спектра меньших 2,2 эВ и больших 2,9 эВ, как и в гидросульфате натрия, интенсивность излучения в ПТЭ больше.

Некоторые спектральные линии $NaHSO_4$ и $RbHSO_4$ в твердой фазе состоят из трех (по крайней мере) гауссовых полос, причем, боковые полосы (сателлиты) с относительно меньшей интенсивностью, чем центральная, расположены симметрично. Скорее всего при импульсных разрядах одновременно возбуждаются и колебательные уровни (идентифицировать

их пока не удается из-за отсутствия в литературе данных по ИК- и КР-спектрам в этих электролитах). Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые спектральные характеристики колебательных уровней *NaHSO₄* (443 К) и $RbHSO_4$ (473 К) в твердой фазе

Соль	λ, нм	E, эВ	ΔE, эВ	ν, $см^{-1}$	отн. инт - ть
$NaHSO_4$	545,6	2,275	0,013	315,6	0,23 (0,35)*
	482,2	2,574	0,019	460,3	0,41 (0,47)
	465,0	2,669	0,027	653,1	0,65 (0,69)
	417,7	2,971	0,027	653,1	0,72 (0,69)
	405,0	3,064	0,013	315,6	0,55 (0,56)
$RbHSO_4$	498,9	2,488	0,011	267,0	0,35 (0,39)
	439,3	2,826	0,011	267,0	0,50 (0,49)
	428,1	2,899	0,028	679,8	0,57 (0,58)

* - в скобках приведены относительные интенсивности антистоксовских линий.

Предварительные исследования дифференциальной яркости излучения с использованием монохроматора МДПС и ФЭУ – 79 показали, что излучение на линиях 500,7; 465,0 ; 423,6 в $NaHSO_4$ и 439,3; 428,1 нм в $RbHSO_4$ отстает от волны тока более, чем 10^{-4} с. При этом излучение является частично поляризованным, что позволяет надеяться на возможность создания высокотемпературных перестраиваемых лазеров на основе ПТЭ.

Излучение, подвергнутого ВИР расплава или ПТЭ, как и в кристаллах [2], можно рассматривать как собственную рекомбинационную предпробойную электролюминесценцию. Осциллограммы тока и напряжения ВИР показывают, что действительно пробойные явления в расплавленных и твердых электролитах отсутствуют. Для кристаллических ГЩМ собственная люминесценция состоит из двух широких полос [1]. С точки зрения зонной теории двух или трех полосные эмиссионные спектры (спектры излучения) солевых расплавов могут быть отнесены к рекомбинационной люминесценции, последующей за межзонным возбуждением из валентной зоны на экситонные уровни (полосы меньшей энергии) и зону проводимости (полоса большей энергии) при ВИР. Оба эти перехода простираются в ультрафиолетовую область.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - № 04-03-32416.

[1] О.М.Шабанов, С.М.Гаджиев, Расплавы, 49 (1990).
[2] И.К. Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. Наука, Москва (1974).

Влияние импульсных высоковольтных разрядов на поверхностное натяжение бинарной смеси $KCl – SrCl_2$

О.М.Шабанов, С.М.Гаджиев, С.А.Джамалова
Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: sindbad@mail.dgu.ru

Исследование электропроводности солевых расплавов в сильных электрических полях (СЭП) [1-3] показывает, что с ростом напряженности электрического поля (НЭП) их проводимость возрастает, достигая предельного значения, зависящего от природы электролита и температуры. Постразрядовое активированное состояние в расплавах сохраняется более 10^4 с [2]. Необходимо выяснить также влияние СЭП на такие свойства расплавленных солей, как плотность, поверхностное натяжение, вязкость, масс – перенос и др. Поверхностное натяжение является одним из структурно чувствительных параметров. В данной работе изучено влияние высоковольтных импульсных разрядов (ВИР) на поверхностное натяжение бинарной смеси $KCl – SrCl_2$.

Для исследования поверхностного натяжения расплавленных солей наиболее универсальным является метод максимального давления в газовом пузырьке [4]. При изучении влияния ВИР на поверхностное натяжение расплавов нами использован этот метод. В качестве капилляров использовали кварцевые трубки внешним диаметром 1,5 – 2 мм. Рабочим газом служил аргон. Поток газа регулировался таким образом, чтобы в течение одной минуты образовывался примерно один пузырек. Естественно, при такой скорости потока газ успевал нагреваться до температуры расплава. Величину максимального давления в момент отрыва пузырька определяли с помощью водяного манометра. Электроды для подачи высоковольтного импульса устанавливались на уровне середины расплава. При изучении кинетики изменения поверхностного натяжения расплавов во времени после ВИР существующие методики измерения разности уровней жидкости в манометре становится довольно трудоемкими. Нами использован фотоэлектрический метод регистрации разности уровней жидкости в манометре с выходом на самописец “Эндим” 621.02. Чувствительность установки при этом увеличивается более чем в пять раз. Градуировка установки производилась по коэффициенту поверхностного натяжения дистиллированной воды.

Вначале измерялось поверхностное натяжение расплавов, невозмущенных высоковольтными разрядами. Затем на расплав подавался импульс напряжения длительностью ~ 10^{-6} с определенной амплитуды. После этого следили за изменением поверхностного натяжения во времени. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 1-3.

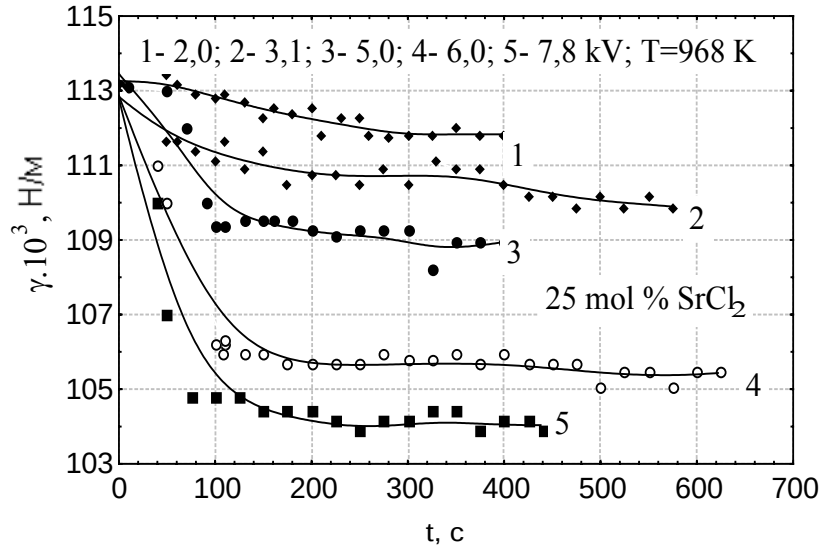


Рис.1

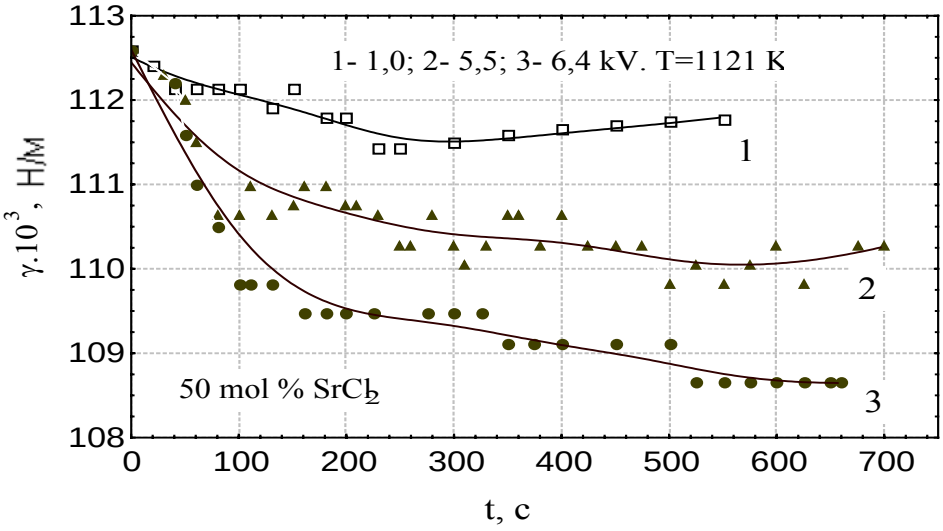


Рис.2

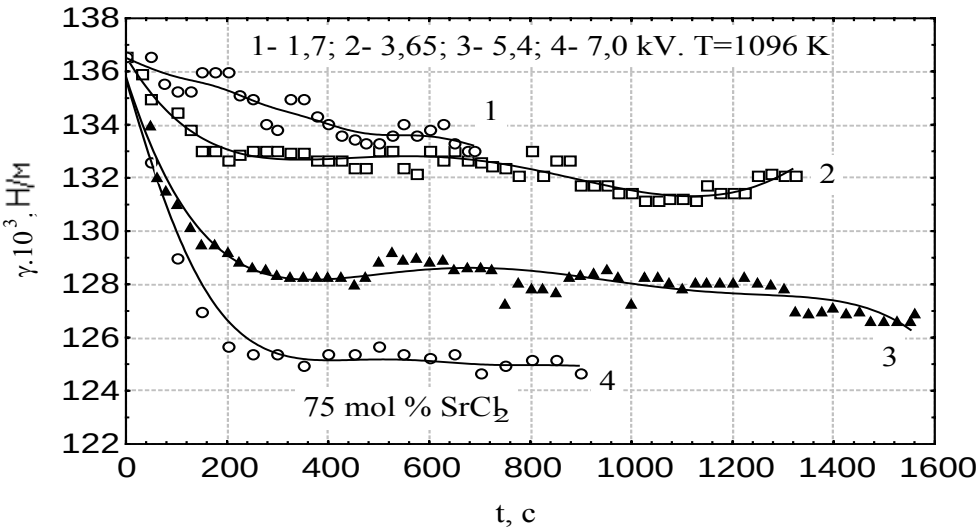


Рис.3

Из этих рисунков видно, что после подачи высоковольтных импульсов поверхностное натяжение γ уменьшается. С увеличением амплитуды импульсного напряжения относительное изменение коэффициента поверхностного натяжения увеличивается. Причем, минимальное значение γ после каждого импульса напряжения достигается через 4 – 12 минут. Эксперименты показывают, что относительное изменение поверхностного натяжения $|\Delta\gamma/\gamma|$ по величине увеличивается с ростом НЭП и оно имеет тенденцию к насыщению, подобно насыщению электропроводности [3]. Эти результаты приведены на рис.4.

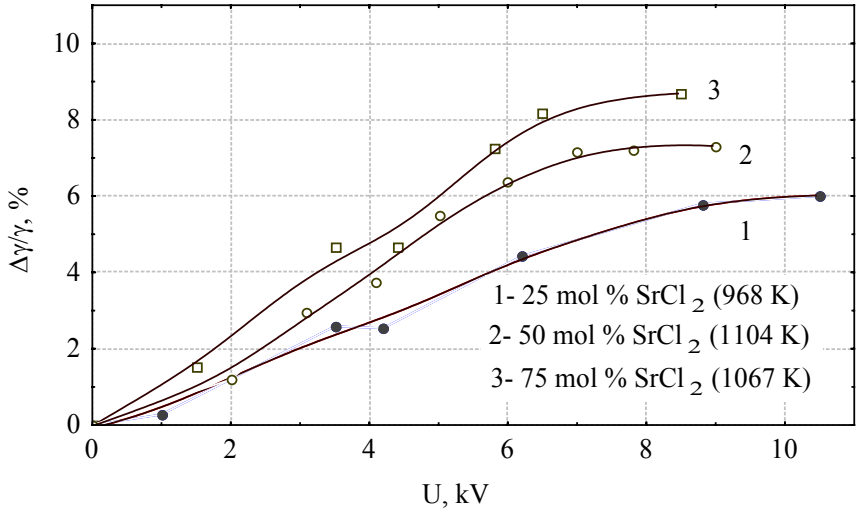


Рис.4

Из рис.4 видно, что наибольшее относительное изменение поверхностного натяжения (до 8,67 %) наблюдается в расплаве KCl – $SrCl_2$ состава с содержанием 75 мол % $SrCl_2$. Наибольшее относительное увеличение электропроводности (до 69 %) также обнаружено в расплаве этого состава [3].

В расплавах хлоридов щелочноземельных металлов существование автокомплексных анионов $MCl_n^{(n-2)-}$ является энергетически более выгодным, они существуют стабильно, четко проявляются в ИК и КР – спектрах. В качестве положительно заряженных ионов существование элементарных двухзарядных катионов в расплавах маловероятно, но могут существовать комплексные катионы MCl^+. Поэтому структурными частицами в индивидуальных расплавленных хлоридах щелочноземельных металлов являются автокомплексные катионы и анионы и их структура представляется в виде:

$$\frac{1}{n-1}MCl_n^{(n-2)-} + \frac{n-2}{n-1}MCl^+ + V^0. \qquad (1)$$

Здесь V^0 – вакансии нулевого заряда. Наиболее вероятны значения первого координационного числа n = 3, 4 и 6. В СЭП энергия поля может стать больше или равна энергии связи частиц в автокомплексах. Тогда последние частично разрушаются. В расплаве увеличивается число свободных носителей за счет того, что некоторые ионы выходят из состава автоком-

плексов, имея определенную энергию (амплитуду колебаний). Энергия этих колебаний становится группой фононов. При условии, что созданные фононы не гасятся противодействующими силами, они способны бомбардировать другие автокомплексы, в результате чего число свободных мест и фононов увеличивается. При этом, возможно, межионное взаимодействие уменьшается, что приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии, т.е. к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения. Дальнейшая рекомбинация автокомплексов приводит к восстановлению первоначального значения свободной поверхностной энергии. Примерно через 10^4 с расплав восстанавливает свои свойства. Аналогичные закономерности в нитратах щелочных металлов, связанных с изменением структуры после высоковольтных разрядов, были обнаружены ранее [5].

Задержка во времени достижение минимального значения γ с момента подачи высоковольтного импульса объясняется тем, что процесс активации всего расплава, начиная с объема межэлектродного пространства, происходит медленно и после достижения минимума поверхностное натяжение в дальнейшем начинает увеличиваться и стремиться к исходному значению. Время достижения исходного значения γ по порядку величины равно времени релаксации проводимости расплавленных солей после ВИР ($\sim 10^4$ с) [2].

Известно, что поверхностное натяжение проводящих жидкостей в электрическом поле уменьшается и относительное уменьшение пропорционально квадрату НЭП. Так как солевые расплавы обладают “памятью” электрического поля, то γ должна уменьшаться. В активированных высоковольтными разрядами расплавах, более подвижные катионы преимущественно могут быть адсорбированы на поверхности жидкости, что также приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - № 04-03-32416.

[1] О.М. Шабанов, Расплавы, **1**, вып.5, 66 (1987).
[2] С.М.Гаджиев, В.Д. Присяжный, Ионные расплавы и твердые электролиты. Наук.думка, Киев, вып.1, 21 (1986).
[3] С.М.Гаджиев, О.М.Шабанов, А.О.Магомедова, С.А.Джамалова, Электрохимия, **39**, №4, 425 , (2003).
[4] Справочник по расплавленным солям, Химия, Ленинград, **2**, 220 с, (1972).
[5] С.М.Гаджиев, В.Д.Присяжный, М.А. Гираев, Поверхностные явления на границах конденсированных фаз, Нальчик, 92, (1983).

УДК 541.133

Скачок проводимости двухфазной гетеросистемы сегнетокерамика/жидкость при структурном фазовом переходе

М.А.Гираев, О.М.Османов
Дагестанский государственный университет, г.Махачкала

В работе приведены результаты исследования проводимости сегнетокерамики $Ba_{08}Sr_{02}TiO_3$, находящегося в контакте с водным раствором электролита, вблизи критической температуры структурного фазового перехода ($T_C \approx 40°C$). Работа имеет как теоретическое так и прикладное значение, связанное с разработкой преобразователей энергии излучения [1].

В качестве рабочих электродов были использованы прессованные таблетки сегнетокерамики размером в диаметре 10 мм, толщиною 1 мм и водный раствор-электролит $NaOH$. Эксперименты проводили в термостатируемой ячейке из стекла. Методика проведения экспериментов: подготовка электродов, ячейки, растворов электролита, изменения температуры, не отличалась от той, что описаны в [2]. В ходе эксперимента измеряли полную составляющую переменному току (импеданс) с помощью моста Р5021 на частоте – 1 кГц. Рабочий потенциал – 7 мВ. В качестве контрэлектрода был использован платиновый электрод с поверхностью намного большей, чем поверхность электрода. Потенциал контролирующим электродом служил насыщенный каломелевый электрод (НКЭ).

Результаты измерения проводимости, характерные для большинства исследованных систем $Ba_{08}Sr_{02}TiO_3 / NaOH$, представлены на рис.1а. Для сравнения на рис.1б. приведена проводимость тех же образцов, но измеренная в контакте с сухой атмосферой. Видно, что вблизи T_C проводимость сегнетокерамики σ в контакте с раствором электролита с ростом температуры растет скачкообразно (в сухой атмосфере проводимость падает). Причем рост проводимости сопровождается наличием изломов и гистерезиса, не характерные для аррениусовской проводимости.

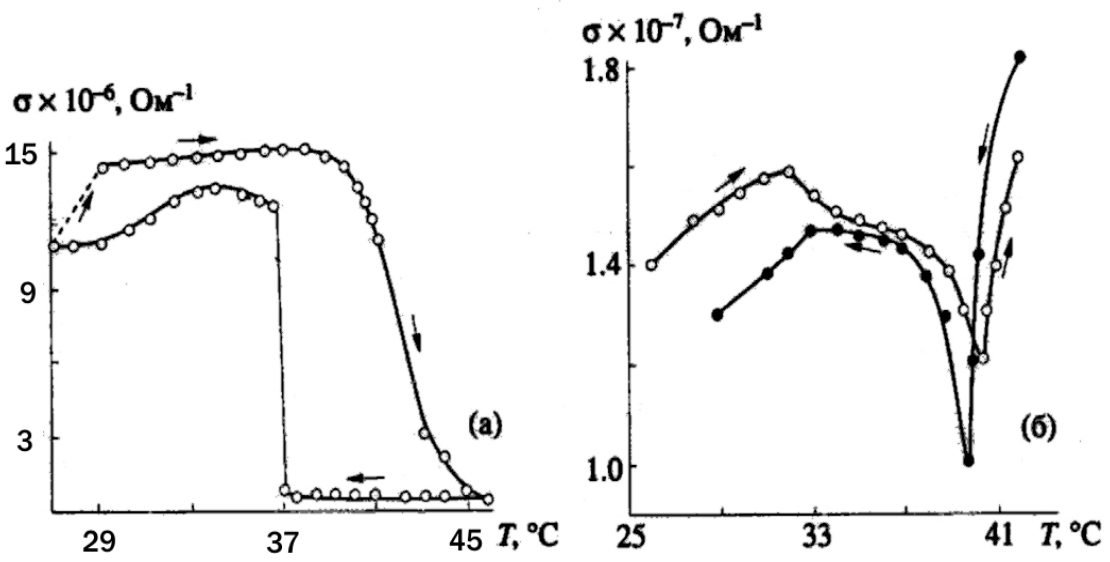


Рис.1. Температурная зависимость сегнетокерамики $Ba_{08}Sr_{02}Ti$: а – в контакте с водным раствором NaOH, б – в контакте с сухой атмосферой.

Следует отметить, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, измеренная на этих же образцах в идентичных условиях, по ходу была аналогична ходу $\sigma(T)$ (в прямом и в обратном направлениях). В контакте с сухой атмосферой ход зависимостей ($\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$) сильно расходились.

Анализ полученных результатов, характер их изменения с температурой позволяет нам считать, что основные изменения в проводимости в данном случае связано с появлением свободных протонов в кристалле сегнетокерамики. Их появление связано с распадом поверхностных гидроксогрупп $Ba(Sr)-OH$ на свободные протоны и радикалы OH^-. Дело в том, что по данным [3-5], для сегнетокерамики $Ba_X Sr_{1-X} TiO_3$ в контакте с водной средой характерна адсорбция и диффузия ионов OH^- в кислородные вакансии, образуя в кристаллических решетках (в объеме) водородные связи, а на поверхности – слой амфотерных гидрокомплексов $Ba_X(OH)_{2X} Sr_{1-X}(OH)_{2(1-X)} TiO_n$. Первый слой в этом случае представляет собой непосредственно граничная поверхность сегнетокристалла, чей контакт с водной средой приводит к образованию на поверхности электрода гидратированного слоя гидроксида $Ti(OH)_4$ очень чувствительного к внешним воздействиям. Слой этот способен легко диссоциироваться с образованием свободных протонов, внося, тем самым начальный вклад в протонную проводимость в сегнетоматериалах. Механизм возникновения протонов в приграничном

слое, очевидно, будет связан со степенью гидратации поверхности $Ba_{08}Sr_{02}TiO_3$.

Что касается ионов OH^-, диффундировавщиеся в кислородные вакансии в объеме кристалла, то они образуют водородные сверхрешетки. Такой слой кристалла с водородными связями следует рассматривать как сегнетоэлектрик, обладающий фазовым переходом типа порядок-беспорядок [6]. Механизм возникновения протонной проводимости в этом случае связан со структурным фазовым переходом сегнетокристалла и не отличается от механизма описанного, например в [7]. Согласно этим работам вблизи T_C протоны дрейфуют по позициям кислорода, вероятность их захвата носит активационный характер, а соответствующая протонная проводимость определяется следующим выражением [8]:

$$\sigma_H = \sigma_0 = \frac{A}{T}\exp(-\frac{H_a}{kT}) \qquad (1)$$

где $A = T\sigma_0 \exp(-\Delta S_a / kT)$, $\Delta S_a = \frac{\lambda}{T}\left[\frac{T_C - T}{T_C}\right]$. Здесь H_a, S_a – энтальпия и энтропия активации, соответственно, σ_0 – функция, зависящая от концентрации подвижных протонов, и частоты их колебания в равновесном положении и вероятности захвата, λ – не зависящая от температуры постоянная.

Используя приведенные выше выражения, по данным на рис.1а было оценено значение энтальпии активации вблизи T_C. Она оказалась равной 77 кДж/моль, что практически сравнимо с энтальпией теплового эффекта диссоциации воды (57.3 кДж).

На основании результатов исследований можно сделать заключение о том, что в области температуры структурного фазового перехода в гетеросистеме состоящей из сегнетокерамики $Ba_{08}Sr_{02}TiO_3$ и водного электролита появляются скачкообразные, не характерные для аррениусовской проводимости, отклонения, связанные с возникновением протонной проводимости в приповерхностном слое сегнетокерамики.

[1] Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа.(Сб. пер. ст. под ред. Шилова А.Е., Замараева К.И.). М.: Мир.1986. 632 С.
[2] Гираев М.А., Османов О.М. // Электрохимия. 1993. Т.29. С.787.
[3] Anderson J.H. and Parts G.A.// Phys. Chem. 1968. V.72. P.3662.
[4] Yen Y.C., Tseng T.V.// J. Mater. Sci. Lett. 1988. V.7. P.4948.
[5] Плакида Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т.41. С.95.
[6] Асланов Л.А. //Неорган. химия. 1991.Т.36. С.2593.
[7] Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.
[8] /под ред. Леманова В.И. и Смоленского Г.А. М.: Мир. 1981. 736 С.
[9] Баранов А.И. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1987. Т.51. С.2146.

Разработка методики рентгеноструктурного анализа для исследования фазового перехода неупорядоченного углерода в графит

Е.А Беленков, Е.В.Некраш, С.В.Опалев
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

Фазовый переход неупорядоченного углерода в графит происходит при высокотемпературной обработке углеродсодержащих материалов. Особенностью этого процесса является постепенная трансформация структуры аморфных кристаллитов в кристаллы графита с увеличением их размеров, при повышении температуры обработки в диапазоне температур от 1000 до 3000°С. Применение традиционных методик определения размеров областей когерентного рассеяния по форме рентгеновских дифракционных линий, при исследовании такого фазового превращения, дает неадекватные результаты, так как основное допущение таких методик, это постоянство параметров кристаллической решетки в кристаллах разного размера. Поэтому необходима разработка и апробация методики, которая бы позволила исследовать трансформацию структуры неупорядоченного углерода в графит и учитывала бы вышеописанные особенности углеродных материалов.

Разработанный в работе метод предполагает, что рентгеновские дифракционные максимумы углеродных материалов представляют собой результаты суммирования дифракции от кристаллов разного размера, которые имеют не одинаковые периоды кристаллической решетки. На этой основе возможен анализ формы профилей рентгеновских дифракционных максимумов методом регуляризации, с получением в итоге распределения кристаллов по размерам в исследуемых образцах. Проверка адекватности разработанной методики была выполнена на модельных дифракционных максимумах гипотетических углеродных материалов с изначально задаваемыми распределениями кристаллов по размерам. В большинстве случаев разработанная методика дает корректные результаты - на адекватность решения не оказывают заметного влияния ошибки возникающие при экспериментальной фиксации интенсивности дифракционного максимума и тип распределения кристаллов по размерам. Ошибки при применении методики могут возникнуть при ограничении интервалов съемки дифракционных максимумов и при ошибочных начальных допущениях о максимальных размерах кристаллов в изучаемых образцах, однако предложенные на основе полученных результатов рекомендации для практического применения методики позволяют избежать этих ошибок.

Влияние состава на фазовые переходы в халькогенидах серебра $AgGeAsS_{3x}Se_{3(1-x)}$ (x=0.1-0.3, 0.7-0.9) при температурах 78К-400К

О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, О.А.Шабашова
Уральский Государственный Университет им А.М.Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: olga.kobeleva@usu.ru

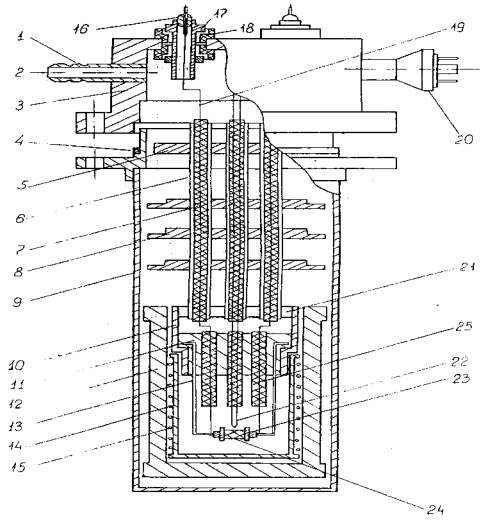
Одной из важных задач физики и химии твердого тела является получение и изучение новых полупроводниковых соединений, определяемое потребностями современной техники. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению многокомпонентных халькогенидов серебра, т.к. эти соединения обладают наряду с ионной проводимостью разнообразными интересными (сегнетоэлектрическими, оптическими, фотоэлектрическими и т.п.) и являются перспективными, но мало изученными. Особые физические свойства этих материалов открывают широкие возможности для решения ряда задач современного приборостроения (создание на основе твердых электролитов химических источников тока, аналитических датчиков различного назначения, радиоэлектронных элементов, удовлетворяющих требованиям миниатюризации электронной аппаратуры и т.д.).

В последние годы в Лаборатории Физики экстремальных воздействий на вещество УрГУ были проведены исследования разнообразных многокомпонентных халькогенидов серебра [1-4]. Наиболее интересные свойства были обнаружены у соединений $AgGeAsS_3$ (T_{ionset}=115-120K, t_i=0,997 при 300K) и $AgGeAsSe_3$. В связи с этим, для исследования возможности получения в классе сложных халькогенидов соединений, обладающих более низкими температурами начала ионного переноса были синтезированы пятикомпонентные халькогениды $AgGeAsS_{3(1-x)}Se_{3x}$ (x=0.1-0.3, 0.7-0.9) и исследованы их электрические свойства. Был проведен анализ влияния состава образцов на их электрические свойства.

Оригинальная методика синтеза сложных многокомпонентных халькогенидов с использованием современных вакуумных технологий позволяет получать однофазные соединения заданного состава. Все полученные соединения имеют серый цвет и металлический блеск. Исследование электрических свойств синтезированных соединений проводилось методом импедансной спектроскопии с использованием блокирующих графитовых и обратимых серебряных электродов. Доля ионной проводимости определялась из измерений с использованием несимметричной ячейки Вагнера и из измерений с ионными фильтрами Ag_4RbI_5.

Экспериментальная установка:

Конструкция криотермостата для исследования электрических свойств приведена на рисунке. Для измерения импеданса при фиксированной частоте переменного тока 1592 Гц использовали точный полуавтоматический мост ВМ484 производства "ТЕСЛА", который осуществляет измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости образца по параллельной схеме замещения с погрешностью не более 0,05%. При этом напряжение на образце изменяется в пределах от 0,03 В до 30В в зависимости от диапазона измерений. Измерение электрических свойств в области частот 1Гц-100кГц проводилось на установке Solartron FRA 1174 (предел рабочих частот 10^{-2}-100^{5}Гц).

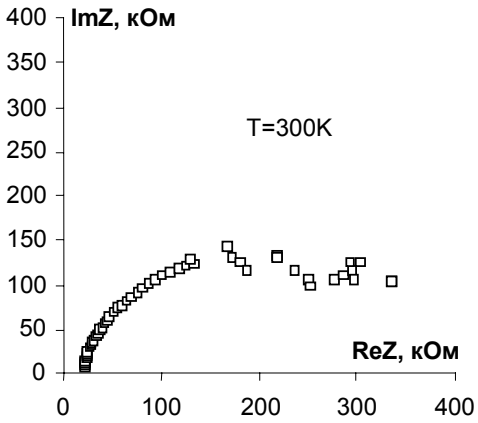


При исследовании электрических свойств существенное влияние на экспериментальные результаты оказывают процессы, происходящие на границе электрод/образец (блокирование носителей заряда на электродах, образование и релаксация объемных зарядов и др.), приводящие к искажению величины электропроводности исследуемого образца. Наиболее полно решить поставленную задачу позволяет импедансная спектроскопия (метод полного комплексного сопротивления). Преимущество указанного метода обусловлено тем, что при этом изучается реакция системы на слабое внешнее воздействие (поляризация переменным током), выводящее систему из условия равновесия. Для того, чтобы в процессе эксперимента не происходило изменение образца, подбираются малые токи, не разрушающие его. Используя результаты анализа частотных зависимостей импеданса можно определить область частот переменного тока, в которой вклад электродного импеданса в экспериментально определяемые параметры будет мал. Выбрав частоту из этой области, можно производить измерения температурной зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости и т.д., и полученный результат будет характеризовать истинные свойства самого материала.

Экспериментальные результаты

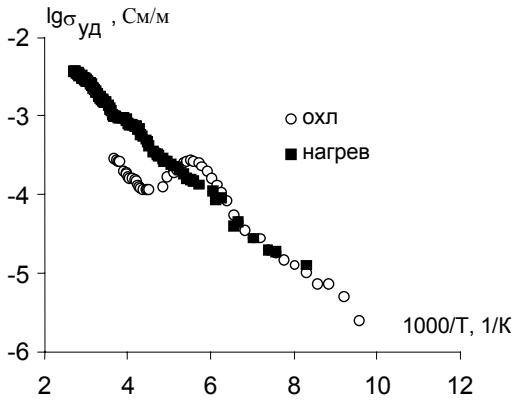
Частотные зависимости полного комплексного сопротивления соединений были исследованы при температуре 300К в диапазоне частот 100Гц-100кГц. Годограф импеданса при нормальном давлении характеризуется наличием двух четко разделяющихся областей -

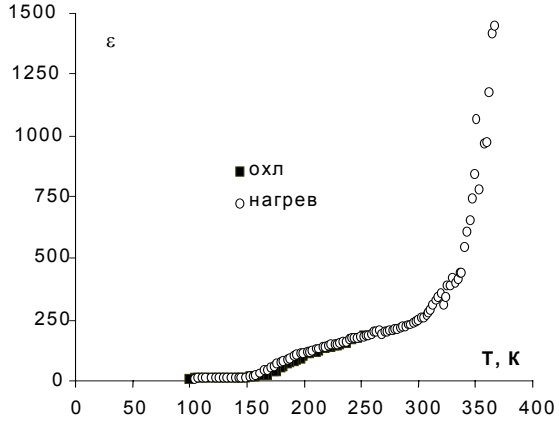
низкочастотной (электродные процессы) и высокочастотной (процессы в объеме образца). После анализа годографов импеданса для исследо-ваний электропроводности и диэлек-рической проницаемости была выбрана частота 1592Гц, которая, относится к области частот, характеризующих свойства образца. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость исследовались в ячейке с медными электродами. Диэлектрическая прони-цаемость рассчитывалась из значений емкости, измеренной по параллельной схеме замещения.



Ранее было показано, что область температур, в которой происходит изменение подвижности ионов лития в керамике $LiGeAsSi_{20}S_{3-x}O_{40-2x}$ (ЯМР исследования) совпадает с областью температур изменения энергии активации, определенной из одночастотных исследований [5]. Также было обнаружено изменение скорости распространения ультразвуковой волны в этом температурном диапазоне. Аналогичное поведение ультразвуковой волны наблюдалось в соединениях $AgGeAsSe_3$ и $CuGeAsS_3$ в температурном интервале изменения энергии активации, определенном из одночастотного метода. Следовательно, такие одночастотные исследования дают возможность установить общее поведение энергии активации проводимости и позволяют определить область температур начала ионного переноса.

На температурных зависимостях электропроводности и диэлектрической проницаемости некоторых образцов были обнаружены фазовые переходы. Зависимости для других образцов характерны для ионных проводников.





Обсуждение результатов и выводы:

В работе были исследованы электрические свойства сложных

халькогенидов $AgGeAsS_{3x}Se_{3(1-x)}$ (x=0.1-0.9) при температурах 78К-400К. Исследование частотных зависимостей проводимости позволило определить области частот, при измерении на которых вкладом проводимости границы образец – электрод в общую проводимость можно пренебречь.

На температурных зависимостях электропроводности и диэлектрической проницаемости для соединений с x=0.2, 0.3, 0.7-0.9 обнаружены фазовые переходы. Фазовые переходы связаны либо с изменением структуры образца либо с перестройкой в электронной подсистеме.

Энергия активации до фазового перехода и после него различна. Область температур резкого роста диэлектрической проницаемости частично совпадает с областью смены энергии активации. В связи с этим, смена энергии активации была интерпретирована как смена механизма проводимости с электронного (до фазового перехода) на ионный механизм проводимости. Это подтверждается измерением доли ионной проводимости по методу Вагнера при T=300К.

В результате работы были сделаны следующие выводы:

Все исследованные соединения являются ионными проводниками с областью температур начала ионного переноса 150К-310К. Доля ионного переноса сильно зависит от соотношения доли серы и селена. Проводимость исследованных соединений по порядку величины такая же, как у соединений, содержащих только серу или селен. При замене в соединениях $AgGeSbS_{3x}Se_{3(1-x)}$ сурьмы на мышьяк в образцах возникают фазовые переходы.

Прямой зависимости между долей серы и величиной проводимости, долей ионной проводимости и областью ее возникновения обнаружено не было. Возможно, отсутствие линейной зависимости свойств образца от состава связано с различием структуры синтезированных образцов. Для уточнения происходящих в образце процессов требуется провести дополнительные исследования.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-X1), гранта CRDF и Министерства Образования РФ (BRHE, Post Doctoral Fellowship, award EK-005-X1, annex 7, Y1-05-09).

[1] Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я., Перфильев М.В.// Письма в ЖТФ. 1990. Т.16. с.27

[2] Baranova E.R., Zlokazov V.B., Kobelev L.Ya., Perfiliev M.V.// Acta crystallographica. 1990.V.46. Suppl. p.363

[3] Мельникова Н.В., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я..// Письма в ЖТФ. 1995. Т.21. с.9

[4] E.R.Baranova et.al.// Solid State Ionics. 1999. V.24. p.255

[5] Горин Ю.Ф., Кобелева О.Л. и др.// ЖТФ. 1999. т.69. №5.

Получение методом селенизации и электрофизические свойства пленок $CuInSe_2$ в интервале температур 77-400К

Т.М.Гаджиев, Р.М.Гаджиева, Дж.Х.Магомедова, П.П.Хохлачев
Институт Физики ДагНЦРАН, Махачкала, Россия

Полупроводники со структурой халькопирита широко применяются в микро- и оптоэлектронике, конкурируют с кремнием и арсенидами [1,2]. Особенно важным при конструировании приборов оказалось получение пленок высокого качества на базе $CuInSe_2$.

Селенизация – это новый метод получения тонких пленок, в котором сочетаются возможности синтеза большой площади, удешевления технологии и уменьшения времени процесса [3]. В этом методе необходимо оптимизировать режимы распыления металлических мишеней, применения реакционных газов и качество селенизации в зависимости от времени и температуры.

В данной работе применялись пленки из сплава Cu+In в стехиометрии, которые магнетроном распылялись на стеклянные подложки. Разрядная камера магнетронной распылительной системы, соединенная с малибденевым кольцевым анодом и катодом, снабжается стальным вакуумным объемом с соленоидом, где продольное магнитное поле равно 0,1Т. при плотностях тока ~ 10mA/см^2 пленки растут со средней скоростью ~ 0,9нм/с при малых временах распыления, а рабочие температуры не выше 450 К позволяют оставить соотношение Cu+In в пределах стехиометрии, так как низкая температура сохраняет константы химического равновесия.

Селенизация проводилась в реакционной газовой камере с участием газа-носителя, который нагревался до 450 К. Герметический кварцевый реактор помещался в двухзонную горизонтальную печь с температурой в области селенизации 600-700К. Температура источника селена всегда поддерживалась 423К. Для защиты пленки от остаточных газов, отжиг при селенизации проводился в потоке азота, время – от 10 до 60 мин.

На первой стадии происходила реакция соединения с селеном, температура отжига равна 550-600 К. Далее пленки отжигались за 10-20 мин. при 600-700К. На этой стадии происходила реакция между индием и селенидами меди, обнаруженными рентгенографически [3].

Морфология полученных пленок наблюдалась в зависимости от температуры изохронного отжига в электронном микроскопе. При температурах отжига ниже 700К поверхность пленок покрыта ступеньками и шероховата. Их можно идентифицировать как системы ячеек, образованных плоскостями [112] Это связано с ростом поверхностной энергии при отжиге и выходом дислокаций при уменьшении термических напряжений.

При повышении температуры отжига наблюдаются морфологические изменения в связи с диффузионными процессами, рельеф сглаживается, образуются бугорки, что уменьшает поверхностную энергию при растворении селена в металле.

Структуры, подвергнутые двустадийному отжигу, имели нестабильные электрические параметры вследствие неполного протекания химических реакций, что подтверждают данные рентген анализа.

Оптимальным оказалось проведение медленного непрерывного отжига при повышении температуры от комнатной до 700К, поскольку при таких условиях пленки характеризуются однофазным составом и стабильностью электрических свойств по отношению к температуре. При проведении дополнительного гомогенизирующего отжига за 2 ч при 450К образуются островки, пленки оказываются полностью однофазными и имеют тетрагональную модификацию.

На полученных пленках $CuInSe_2$ измерялись температурные зависимости электропроводности, эффекта холла, оптическое пропускание, фототок и термоэде. Электропроводность измерялась на постоянном токе методом компенсации с применением двух зондового и четырех зондового методов.

Градиент температуры создавался пленочным нихромовым нагревателем и измерялся медь – константановыми термопарами. Коэффициент пропускания измерялся на монохроматоре МДР-2 с частотой модуляции 680 Гц. В таблице приводятся основные характеристики некоторых пленок $CuInSe_2$, полученных методом селенезации, при температурах 300 и 80 к.

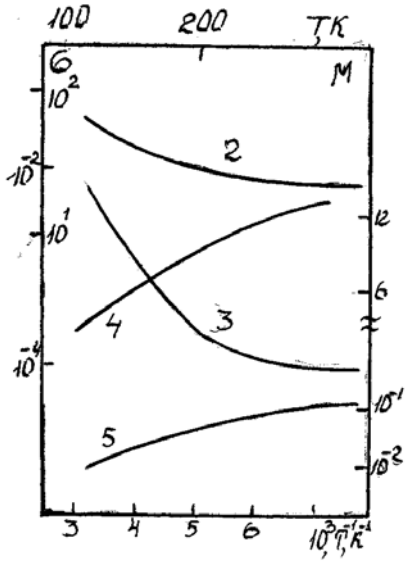
Таблица.

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Температура селенизации, К	330	360	400	380	400	400
Цвет, включения мкм	Серо-черный < 1	Серо-черный ~ 10	Серый без включе-ний	Серый 2-4	Серый -	Серо-черный
Тип проводимости 300 К	n	n	p	n	p	n
Электропроводы ом-км-1 300К/80К	24/26	45/33	$0,01/4,10^{-4}$	12/0,9	$0,04/10^{-4}$	0,5/0,1
Постоянная Холла $Rсм^3$/кул 300К/80К	0,01/0,01	0,02/0,02	0,4/130	0,8/1,6	6,5/120	0,75/140
Температура мкв/К 300К	-15	-12	230	-110	240	-85
Край поглощения, эв. 300 К	1,0	1,0	1,02	1,2	0,86	1,24

Из таблицы следует, что концентрация электронов при 300К изменятся от 10^{19} до 10^{21} $см^{-3}$, концентрация дырок - в пределах 10^{17}-4x10^{18} $см^{-3}$. Размерный эффекты не проявляются, поскольку дебаевская экранирования оказывается меньше толщины пленки.

Коэффициент оптического поглощения, вычисленный по данным пропускания, возрастает, в основном в близи фундаментального края, а величина его К~10^4 $см^{-1}$ остается высокой для всех пленок. Значение термоэде следуют классическим зависимостям от уровня Ферми, иногда ниже 200К термоэдс меняет знак.

На рисунке приводятся типичные графики температурных зависимостей электропроводности $\sigma = f\ (10^3/T)$ и подвижности $M=R\sigma = f(T)$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Кривые 2 и 5 – шкала внутри и внизу соответственно.



Из анализа графиков следует, что в области температур жидкого азота значения σ в большинстве случаев не зависят от температуры экспоненциально, такие участки наблюдаются с повышением температуры.

Выделяются наклоны 0,011; 0,22; 0,40 эв, которые обнаруживались ранее в объемных кристаллах и пленках $CuInSe_2$ и связаны с собственными дефектами. При этом наклоны σ коррелируют с предысторией образца: при больших временах отжига зависимости σ (T) более резкие. Подвижности носителей заряда в обсуждаемых образцах увеличиваются с ростом температуры и имеют значения до 16 $см^2$/В.с. Температурные зависимости подвижности связаны с рассеянием на ионах примеси и нейтральных дефектах, оказывает влияние и рассеяние на границах зерен, которое имеет корневую зависимость от температуры.

[1] Гаджиев Т.М., Хохлачев П.П., Бабаев А.А., Камилов И.К., Гаджиева Р.М.
Доклады VIII Межгосуд. Семин. Термоэлектрики и их применения. Спб. 2002 с. 226

[2] Абдуллаев М.А., Камилов И.К., Магомедова Дж.Х., Макатова Г.Б., Хохлачев П.П. Неорганич. матер., 2004 **40** с. 1181

[3] Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Гаджиева Р.М., Гаджиев Т.М., Шахшаев Ш.О. Тезисы док. IV Международный научн. конф. Химия твердого тела и современные микро – и нанотехнологии. 2004, Кисловодск с. 400

Модельное описание свойств многофазных полимерных систем

Г.М.Магомедов, Н.С.Джамаева, Х.Ш.Яхьяева
Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

Для сравнения экспериментальных значений модулей упругости композитов с расчетными использованы известные в литературе теоретические и эмпирические соотношения, основанных на двух теоретических подходах: вариационном анализе, определяющем граничные (предельные) значения упругих констант; нахождении упругих констант по данным о конкретном напряженном или деформационном состоянии одной из фаз (табл.1,2).

Таблица 1.Трансверсальные модули упругости углепластиков (Φ_A=0.7)

Уравнение расчета	E x 10^{-9}Па в стеклообразном состоянии	E x 10^{-7} Па высокоэластическом состоянии
$E_к = E_n\left(1+\frac{AB\Phi_A}{1-B\Phi_A}\right)$	10,5	11,1
$\frac{1}{E_к} = \frac{\Phi_n}{E_n} + \frac{\Phi_A}{E_A}$	9,7	9,99
$E_к = E_n\left(\frac{1+AB\Phi_A}{1-B\psi\Phi_A}\right)$	15,8	16,8
$E_к = \frac{\frac{E_n\Phi_n}{E_n+\alpha_1E_n} + \frac{E_A\Phi_A}{E_n+\alpha_1E_A}}{\frac{\Phi_n}{E_n+\alpha_1E_n} + \frac{\Phi_A}{E_n+\alpha_1E_A}}$	16,9	18,1
Эксперимент	$8,5 \pm 0,4$	120

Хорошее согласие с экспериментом, когда ПМ композита находится в стеклообразном состоянии, дает расчет трансверсального модуля упругости по модели, описываемой обратным правилом смешения, а расчет продольного модуля по модели Хашина - Штрикмана. В случае нахождения ПМ УП в высокоэластическом состоянии, когда $E_в/E_п \sim 10^3$, расчет трансверсального модуля дает большое расхождение с экспериментом.

Таблица2. Продольные модули упругости углепластиков (Φ_A=0,7)

Уравнение	Ex10^{-10}Па в стеклообразном состоянии	Ex10^{-10}Па в высокоэластическом состоянии
$E_к = E_n\left(\frac{1+AB\Phi_A}{1-B\psi\Phi_A}\right)$	17,2	5,8
$E_к = E_A\Phi_A + E_n\Phi_n$	17,6	17,5

$E_к = \dfrac{\dfrac{E_n \Phi_n}{E_A + \alpha_1 E_n} + \dfrac{E_A \Phi_A}{E_A + \alpha_1 E_A}}{\dfrac{\Phi_n}{E_n + \alpha_1 E_n} + \dfrac{\Phi_A}{E_a + \alpha_1 E_A}}$	14,14	8,85
Эксперимент	$12{,}1 \pm 0{,}4$	$10 \pm 0{,}3$

Объемное содержание металла ($\varphi_{мет}$) и органопластика ($\varphi_{орг}$) определяются на основе формул, связывающих объемное содержание внутреннего слоя и плотностей композита и компонентов, а также, исходя из толщин слоев «сэндвича», определяемых микроскопическим способом. Большое расхождения расчетов и эксперимента наблюдаются для МОП, в котором поверхностные слои являются органопластиком (табл. 3). Для МОП с поверхностными слоями ОП приемлемой для расчетов является формула:

$$E'_к = E'_{мет} \cdot \varphi^3_{мет} + E'_{орг} \cdot (1 - \varphi^3_{мет})$$

Ввиду качественности расчетов вместо статических модулей упругости нами использованы динамические модули упругости, определяемые методом вынужденных изгибных резонансных колебаний.

Расчеты динамического модуля упругости "сэндвича" типа Al+ОП+Al показывают, что наименьшее расхождение с экспериментом дает расчет характеристик на основе обратного правила смесей.

Таблица 3. Расчет упругих свойств слоистых композитов.
$E'_к = 6{,}0 \cdot 10^{10}$Па; $E'_{орг} = 3{,}0 \cdot 10^{10}$Па; $\rho_{мет} = 2{,}74 \cdot 10^3$ кг/м^3; $\rho_{орг} = 1{,}41 \cdot 10^3$ кг/м^3

№	Формула расчета	Объемное содержание компонентов		Расчетная величина $E' \cdot 10^{-10}$Па	
		По плотностиρ	По толщине h	по ρ	по h
МОП: Al+ОП+ Al. ($\rho_к = 2{,}39 \cdot 10^3$кг/м^3)					
1	$E'_к = E'_{мет} \cdot \varphi_{мет} + E'_{орг} \cdot \varphi_{орг}$	$\varphi_{мет} = 0{,}74$ $\varphi_{орг} = 0{,}26$	$\varphi_{мет} = 0{,}76$ $\varphi_{орг} = 0{,}24$	5,2	5,3
2	$1/E'_к = \varphi_{мет}/E'_{мет} + \varphi_{орг}/E'_{орг}$			4,8	4,8
3	$E'_к = E'_{орг} \cdot \varphi^3_{орг} + E'_{мет} \cdot (1-\varphi^3_{орг})$			6,0	6,0
4	эксперимент			3,6	3,6
МОП: ОП+Al+ОП ($\rho_к = 1{,}70 \cdot 10^3$кг/м^3)					
1	$E'_к = E'_{мет} \cdot \varphi_{мет} + E'_{орг} \cdot \varphi_{орг}$			3,7	4,3

2	$1/E'_к = \varphi_{мет}/E'_{мет} + \varphi_{орг}/E'_{орг}$	$\varphi_{мет} = 0,22$ $\varphi_{орг} = 0,88$	$\varphi_{мет} = 0,45$ $\varphi_{орг} = 0,55$	3,4	3,9
3	$E'_к = E'_{мет} \cdot \varphi^3_{мет} + E'_{орг} \cdot (1-\varphi^3_{мет})$			3,0	3,3
4	эксперимент			2,0	2,0

Выводы:

- Установленная экспериментально существенная анизотропия релаксационных свойств волокнистых композитов обусловлена изменением вклада компонентов: армирующих волокон, полимерной матрицы, граничных (межфазных) слоев в формирование макроскопических свойств при изменении угла между направлениями армирования и деформирования. Меняя угол между осями образца и армирующих волокон можно сделать дискретной информацию о каждом компоненте композита.
- В органопластиках установлено проявление в высокотемпературной области двух α_1-, α_2- процессов релаксации, обусловленных размораживанием сегментальной подвижности в полимерной матрице и армирующем арамидном волокне. Обнаружена «аномальная» зависимость динамического модуля упругости композитов от концентрации числа молей цепей в единице объема полимерной матрицы.
- В слоистых композитах металлоорганопластиках (алорах) металлические пластины уменьшают анизотропию релаксационных процессов, ужесточают полимерную матрицу и смещают α_1-процесс релаксации полимерной матрицы в сторону высоких температур, а α_2-процесс релаксации органических волокон – к низким температурам.
- Гибридные композиты на основе органических, стеклянных и борных волокон характеризуются более высокими упругими свойствами. Введение в органопластик стеклянных и борных волокон приводит к смещению температур проявления α_1 - и α_2 - релаксационных процессов в область высоких температур при одновременном уменьшении эффективных времен релаксации сегментов и расширению спектров времен релаксации.
- Теоретические расчеты упругих свойств композитов дают удовлетворительное согласие с экспериментом для моделей в стеклообразном состоянии. В высокоэластическом состоянии имеется существенное расхождение между моделями и экспериментом.

Литература

[1] Р.Кристенсен. Введение в механику композитов. М.: Мир.-1982. 334с.
[2] Hashin Z,.Shtrikman S.A.//J.Mech. and Phys. Solids.-1963.-V.11.-P.127.

Влияние физической модификации на релаксационные свойства многослойных печатных плат

Г.М.Магомедов [1], Е.Н.Задорина [2], Х.Ш.Яхьяева [1]
[1] *Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия*
[2] *Московский авиационный институт (Технический университет), Москва, Россия*

Многослойные печатные платы (МПП) – металлополимерные композиты, свойства которых зависят не только от структуры, состава и свойств компонентов, но и от их взаимодействия, баро – температурно-временных режимов отверждения, условия обработки термическими, электромагнитными и другими полями, радиационного облучения и других факторов. Стабильность структуры и свойств таких материалов обусловлены реакциями образования и разрушения химических и физических связей, формирующимися внутренними напряжениями, процессами молекулярной подвижности и связанными с ними релаксационными процессами.

Характеристика печатных плат в значительной степени определяется свойствами исходных материалов, в качестве которых используются как правило фольгированные диэлектрики.

Все более возрастающее применение многослойных печатных плат в компьютерной и электронной технике предполагает исследование их релаксационных свойств.

Основной задачей исследования является изучение анизотропии свойств МПП, влияние на них технологических факторов: природы компонентов, физической модификации, термомеханической предыстории.

Под физической модификацией [1] понимают направленное изменение физических свойств, посредством изменения надмолекулярной структуры полимеров воздействия на них физическими полями различной природы.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования влияния физической модификации: термостатирования, циклической термообработки, обработка токами высокой частоты (ТВЧ) на релаксационные свойства МПП и МПП радиационного отверждения.

Математическая обработка экспериментальных данных по температурным зависимостям тангенса угла механических потерь tgδ и динамических модулей упругости E' [2] математически обработанным методом скользящего суммирования через три точки. Такая обработка позволяет более достоверно выявить области проявления релаксационных процессов и уменьшить разброс тангенса угла механических потерь и динамических модулей упругости от температуры.

Эффективные времена релаксации сегментов и энергия активации релаксационных процессов определялись согласно [3]:

$$\tau = 2\pi / T_p \quad (1)$$

$$u = R \cdot T \cdot \ln(\tau/\tau_0) = R \cdot T \cdot \ln(T_p/2\pi\,\tau_0) \quad (2)$$

где: $\tau_0 = 10^{-12}$с,

T_p-резонансная частота,

R-универсальная газовая постоянная,

T-абсолютная температура.

Эффективные времена релаксации и энергия активации процессов α и α_1 релаксации при обработках МПП возрастают и особенно заметно для МПП, подвергнутых циклической термообработки.

Сравнение данных по исследованиям размероустойчивости и вязкоупругих свойств показывают, что при циклической термообработке МПП среднее значение векторов смещений и среднеквадрическое отклонение наименьшее по сравнению с другими образцами.

Более близко к ним по вязкоупругим и деформационных свойствам располагаются образцы МПП после обработки ТВЧ. Высокие механические свойства и размероустойчивость МПП после циклической термообработки и обработки ТВЧ по-видимому, связаны с благоприятными условиями для протекания релаксационных процессов, уменьшающих внутренние напряжения в системе при одновременном возрастании степени сшивания полимерной матрицы композитов. Для исходных МПП в области перехода матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние наблюдается мультиплетный размытый максимум механических потерь.

Мультиплетность более ярко проявляется в том случае, когда исследование образцов проводится в направлениях основы и утка. Под углом φ=45˚ наблюдается один размытый максимум. Максимумы дуплета для φ=0˚ проявляются при 453К и 469К, а для φ=90˚ – 469К и 487К соответственно. Обнаружена анизотропия температур проявления α и α_1 – процессов релаксации МПП.

Циклическая термообработка смещает область стеклования матрицы в область высоких температур по сравнению с нетермостатированными и термообработанными образцами МПП.

Наличие на кривых tgδ (T) мультиплетности и их размытость свидетельствует о том, что в матрице имеются области, явно различающиеся по структуре. Ими могут быть граничные слои, формирующиеся при взаимодействии полимерной матрицы со стеклянными волокнами и медной фольгой.

Выводы:

- физическая модификация МПП посредством термообработки, обработки ТВЧ, циклической термообработки позволяет изменять свойства МПП по плотности до 16%, динамическому модулю упругости до 20%, по температуре механического стеклования до 5%. В целом же физическая модификация слабо влияет на структуру и свойства МПП. Об

этом свидетельствует постоянство энергии активации и эффективных времен релаксации кинетических сегментов α и α_1 – процессов релаксации в матрице для исходного и обработанных МПП. Это связано с тем, что в материале со фольгировавшейся сеткой химических связей полимерной матрицы имеются значительные кинетические, диффузные и другие ограничения, препятствующие перестройке сетки химических связей, изменению адгезионного взаимодействия на границах фольга–полимер, волокно–полимер при воздействии факторов физической модификации.

- динамические механические свойства МПП практически одинаковы для направлений φ=0˚ и φ=90˚. В направлении φ=45˚ динамические модули в целом ниже чем в направлениях φ=0˚ и φ=90˚, т.е. анизотропия динамических свойств наблюдается в направлениях близких φ=45˚.

- наиболее высокие динамические модули упругости и плотность имеют МПП, прошедшие циклическую термообработку. Этот вид физической модификации обеспечивает высокую степень сшивания полимерной матрицы.

- обнаружена гетерогенность структуры полимерной матрицы МПП, проявляющаяся в виде мультиплетность процессов α- релаксации, а также её анизотропия.

- при всех видах модификации в материале остаются внутренние напряжения, которые возрастают и начинают проявляться в виде деформации изгиба и кручения. Внутренние напряжения меньше в МПП после циклической термообработки, а в МПП радиационного отверждения имеют самые большие значения, которые можно связать с тем, что при радиационном отверждении не до конца протекают реакции образования сетки химических связей и не протекают релаксационные процессы, способствующие их уменьшению.

- динамические механические характеристики МПП определяемые методом резонансных колебаний являются как бы эксплуатационными характеристиками этих материалов при работе в условиях вибраций и колебаний, что особенно характерно для летательных аппаратов.

Физическая модификация МПП посредством термообработки, обработки токами высокой частоты и циклической термообработки по-разному влияет на структуру свойства материала. Циклическая термообработка приводит к большому проявлению гетерогенности структуры матрицы, для которых и наблюдается меньшие внутренние напряжения и более высокие механические характеристики.

[1] В.Н. Кестельман. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия. – 1980.-224с.
[2] Г.М. Магомедов. Практикум по физике полимеров и композитов. Махачкала. ДГПУ. – 1995.-101с.
[3] Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа. – 1981.-С. 124-145.

Релаксационные переходы в жидкокристаллических сополиэфирах и композитах на их основе

А.К.Касимов, Г.М.Магомедов, Г.М.Магомедов, К.С.Дибирова
Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

Жидкокристаллические сополиэфиры (ЖКСПЭ) представляют значительный интерес для исследователей вследствие того, что они образованы при сополимеризации гибкоцепных звеньев полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и жесткоцепных звеньев оксибензойной кислоты (ОБК) [1,2,3]. В последние годы начали создавать высокопрочные, высокомодульные волокна на основе ЖКСПЭ, а также волокнистые композиты на их основе [4,5,6]. Наряду с этим ведется поиск для создания композиций ЖКСПЭ с различными термопластичными полимерами. Однако остаются недостаточно исследованными вопросы о совместимости компонентов композиции, связанные прежде всего с реакциями межцепного обмена, зависящие в свою очередь от химической природы компонентов, их объемного содержания, температурно-баро-временных условий формирования композиций. Поэтому в работе представлены результаты исследования релаксационных свойств полимерных композиций на основе полибутилентерефталата (ПБТФ) и ЖКСПЭ.

Исследования проводились методом изгибных резонансных колебаний в интервале температур от 20^0C до 190^0C и диапазоне частот от 20 до 600 Гц [9]. В процессе исследования определялись динамический модуль упругости E' и тангенс угла механических потерь tgδ . Погрешность определения E' и tgδ соответственно не превышали 3% и 5%.

Из экспериментальных данных были рассчитаны характеристики процессов релаксации. В случае простейших релаксирующих систем максимум $tg\delta_m$ достигается при условии $\omega\tau = 1$, где ω - круговая частота внешнего механического поля, τ- время релаксации. Из этого соотношения можно определить время релаксации [7]:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi \int_{\text{p}}} = \frac{T\text{p}}{2\pi} \qquad (1)$$

где f, T_p -линейная частота и период колебания, соответствующие максимуму $tg\delta_m$.

Зная времена релаксации, вычислены энергии активации релаксационных процессов U из уравнения типа Аррениуса [9]:

$$\tau = \tau_0 \, e^{U/RT} \qquad (2)$$

$$U = RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \qquad (3)$$

где: R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура. Согласно [7, 9] можно принять $\tau_0 \approx 10^{-12}$с

Были исследованы релаксационные свойства ЖКСПЭ на основе ПЭТФ (молярная доля 35%) и ОБК (65%). Расплав этого сополимера при температуре образования жидкокристаллического состояния распадается на две фазы: одна фаза обогащена последовательностями ОБ а вторая - ЭТФ [2-5].

О двухфазности сополимера свидетельствует и наличие двух температурных интервалов стеклования. Первый интервал стеклования, по результатам многих работ, находится в температурной области 52-87^{0}С, а второй - в области 149-168^{0}С, что соответствует нашим экспериментальным данным [1-3,5,7]. Максимальная ширина первого интервала стеклования согласно данным, приведенных в этих работах, не превышает 10^{0}С, а второго 5^{0}С. Различные положения интервалов на температурной шкале, определенных разными авторами, связано, с методом исследования и изготовления образцов их термической и механической предысторией.

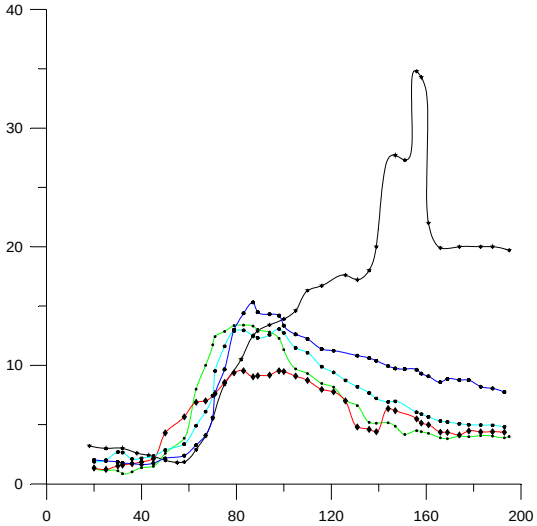
С точки зрения некоторых авторов, кроме двух интервалов стеклования сополимер имеет три температуры плавления, которые находятся в температурных областях 190-195^{0}С [7,8,9], 220-236^{0}С [1,5,9] и 247-273^{0}С [2,3,7,9]. Первую температуру плавления авторы связывают с плавлением кристаллитов полиэтилентерефталата в областях обогащенных ПЭТ, третью- с плавлением кристаллитов в фазе, обогащенной ОБК. Однако авторы работы [5] предполагают, что температурой плавления кристаллитов ОБ является найденная ими температура перехода 233^{0}С (вторая область).

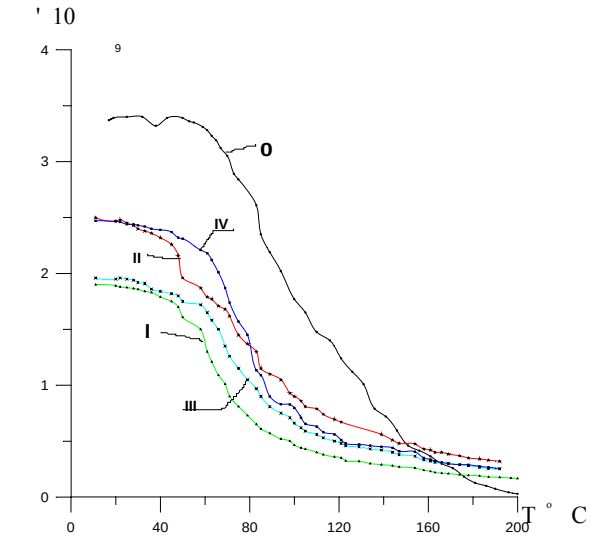
Нами были проведены эксперименты до 200^{0}С, далее образцы плавились. Установлено, что при температуре T=80^{0}С наблюдается слаборазвитый α_1-процесс релаксации, который по всей вероятности соответствует процессу стеклования сегрегированных звеньев ПЭТФ. Главный α_2-релаксационный процесс наблюдается при температуре 155^{0}С связанный размораживанием сегментальной подвижности звеньев оксибензойной кислоты. Возможно, что при этой температуре, соответствующей температуре стеклования последовательностей ОБК, начинаются процессы холодной кристаллизации ОБК. Время релаксации и энергии активации максимума α_1-процесса релаксации незначительно выше чем у полибутилентерефталата и композиции на их основе.

Для исходного ПБТФ механические потери остаются постоянными до 40^{0}С. В области температур 40-130^{0}С наблюдается α- релаксационный процесс, связанный с размораживанием сегментальной подвижности аморфных прослоек ПБТФ и переходом этой аморфной части из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура стеклования ПБТФ равна 83^{0}С [1]. Динамический модуль упругости ПБТФ в интервале температур 40-130^{0}С уменьшается от $1{,}75 \cdot 10^9$ Па до $0{,}28 \cdot 10^9$Па, что свидетельст-

вует об уменьшении эффективности межмолекулярного взаимодействия при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние, что согласуется с данными работы [1]. Дефект модуля упругости представляющий собой отношение E'_{20}/E'_{150} составляет 6,3 и является мерой уменьшения эффективности межмолекулярного взаимодействия в области α-релаксации. Время релаксации максимума α-процесса равна 12.32 с., энергия активации 16 кДж.

Были исследованы образцы ПБТФ + ЖКСПЭ (5, 10, 20 массовых %). В интервале температур 50-140^0 С для всех композиций наблюдается хорошо разрешенный дуплетный максимум механических потерь α'_1 и α''_1.Температура максимумов процесса релаксации для образцов - α''_1:II - 83^{0}С, III - 83^0 С, IV - 85^{0}С. α''_1: II - 98^{0}С, III-98^{0}С,IV-98^{0}С.(рис.1). Разница температур максимумов α'_1 и α''_2 релаксации составляет 15^{0}С. Интенсивность максимума увеличивается при увеличении концентрации ЖКСПЭ практически не меняя температуру проявления α'_1 и α''_2 процесса релаксации. Температурный интервал проявления дуплетного максимума α'_1, α''_1-релаксации незначительно уменьшается при увеличении концентрации ЖКСПЭ. Обнаруженная нами дуплетность α-процесса релаксации, по нашему мнению, возникает при переходе сходных по структуре полимерных цепей ПБТФ и составляющий ЖКСПЭ -ПЭТФ из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Небольшой интенсивности релаксационный процесс наблюдается при Т=155^{0}С, т.е. при той же температуре, что и α- процесс релаксации для исходного ЖКСПЭ. Этот релаксационный процесс, наблюдаемый и для исходного ЖКСПЭ, по-видимому, можно отнести к размораживанию сегментальной подвижности звеньев оксибензойной кислоты ЖКСПЭ. Времена релаксации и энергия активации α'_1 процесса для всех композиций меньше, чем у α''_1 процесса.





Сравнение кривых E' (рис.2) и tg δ 0, I и II, III, IV, позволяют утверждать, что данные компоненты; ПБТФ и ЖКСПЭ взаимодействуют между со-

бой и образуют структуру композиции, сходную со структурой ПБТФ. Следовательно, композиции ПБТФ и ЖКСПЭ являются частично совместимыми [1]. Действительно, анализ результатов исследования образцов композитов показывает, что 1) эта смесь частично совместима и для них характерны две близлежащие температуры стеклования. 2) Увеличение концентрации ЖКСП в композиции способствует более плотной упаковке полимерных цепей, уменьшению неоднородности структуры за счёт взаимодействия ПБТФ и сходной с ним одной из компонентов ЖКСПЭ - ПЭТФ. Времена релаксации в начале резко уменьшаются для обоих релаксационных процессов α'_1 и α''_1 при увеличении концентрации ЖКСПЭ до 10%, а затем незначительно возрастает. Аналогичным образом ведет себя и энергия активации. Нужно отметить, что динамический модуль упругости композиций в стеклообразном состояние находятся между характеристиками Е' ПБТФ и Е' ЖКСПЭ (рис.2).

Заключение

На основе экспериментальных данных можно заключить, что компоненты ПБТФ и ЖКСПЭ в композиции частичносовместимы в исследуемых областях температур т.к. для них характерны две близкие температуры стеклования (T'_1-T''_1 = 15^0C), они сохраняют свою индивидуальность компонента ЖКСПЭ - ОБК. Увеличение концентрации ЖКСПЭ в композиции способствует более плотной упаковке полимерных цепей, уменьшению неоднородности структуры за счет взаимодействия ПБТФ и одной из компоненты ЖКСПЭ - полиэтилентерефталата.

[1] В.А.Данилов, И.И.Перепечко. Высокомолекулярные соединения.-1995.-Т.36.- №1.- С.69-74.
[2] В.П. Корхов, Е.А.Файтельсон. Механика композитных материалов.-1995.-Т.31.- №2.- С.269-281.
[3] Е.М.Антипов, И.А.Валегова. Высокомолекулярные соединения. -1995.-Т. 36.- №9.- С. 1512-1528.
[4] Г.М.Магомедов, А.К.Касимов. Материалы IX Международной конф. По механике композитных материалов. Рига. Зинатне. 1995.
[5] З.Р.Раджабов, С.З.Бубман, Г.М.Магомедов, И.В.Разумовская. Механика композитных материалов.-1993.
[6] Е.М.Антипов, В.И.Волегова, С.Д.Артемонова, Е.К.Годовский. Высокомолекулярные соединения А.-1994.- Т.36.-№9.-С.1512.
[7] Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа.-1983.-300с.
[8] Р.Д.Максимов. Механика композитных материалов.-1995.-№2.-С.31 .
[9] Г.М.Магомедов Практикум по физике полимеров и композитов. Махачкала. ДГПУ.-1995.-101с.

Влияние малых добавок натрия и электрического тока на контактное плавление кадмия с оловом

А.А.Ахкубеков[1], Н.В.Далакова[2], О.Л.Еналдиева[3], Т.А.Орквасов[1], В.А.Созаев[3], Т.Х.Тамаев[1]

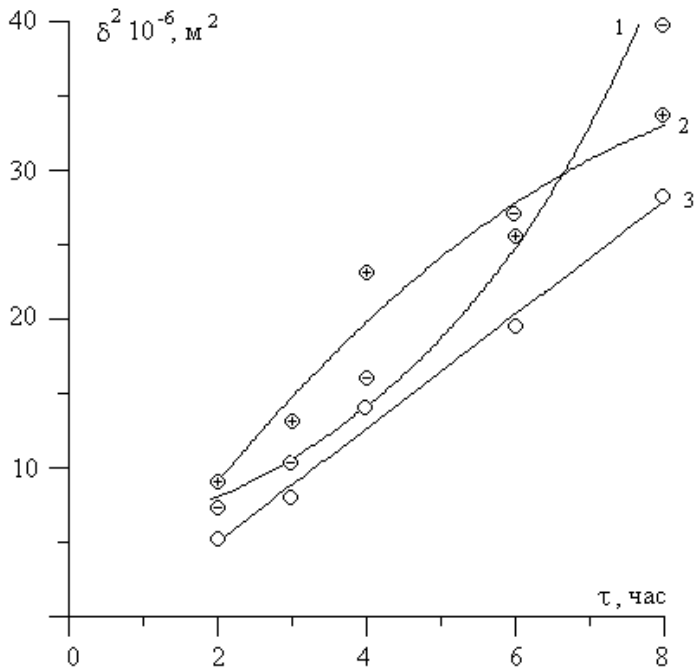
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия
[2] Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина
[3] Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ,Россия

Малыми добавками примесных атомов и пропусканием электрического тока можно управлять кинетикой контактного плавления (КП) и структурообразованием контактных прослоек, что имеет большое практическое значение, поэтому исследованиям данной проблемы уделяется существенное внимание [1,2]. Однако до настоящего времени влияние малых добавок щелочных металлов и электропереноса на кинетику КП, насколько нам известно, не изучалось. Вместе с тем добавки щелочных металлов могут изменять как величину, так и знак эффективного заряда ионов основных компонентов, участвующих в процессе КП.

В связи с этим в настоящей работе изучается кинетика КП твердых растворов Cd-Na с Sn при пропускании постоянного электрического тока через образцы.

Кадмий высокой чистоты (99.9999 мас. %) получали методом вакуумной дистилляции, разработанным Б.Н. Александровым и сотрудниками [3] в Физико-техническом институте низких температур НАН Украины. Сплавление проводили в стеклянных ампулах в атмосфере гелия [4]. Чистота натрия составляла 99.99 мас. %. В опытах использовались также олово высокой чистоты марки Sn-000 (чистота металла 99.9995 мас. %). Слитки твердых растворов (ТР) Cd-0.1 ат. % Na хранились до проведения опытов в вакуумном масле ВМ-1.

Из слитков ТР готовились образцы диаметром 2.2 мм и длиной 15 мм, которые приводились в контакт с образцами олова и затем помещались в измерительную ячейку, погруженную в термостат с силиконовым маслом. Эксперименты по КП проводились при температуре 180 ^{0}C (на 3 ^{0}C выше температуры эвтектики системы Cd-Sn). Через образцы пропускался постоянный электрический ток плотностью j = 0.53 А/мм^2. Образцы располагались вертикально, при этом сверху находилось олово, снизу – ТР Cd-0.1 ат. % Na. КП осуществлялось в нестационарно-диффузионном режиме. После КП в течение 2, 3, 4, 6, 8 часов образцы извлекались, готовился продольный шлиф, и с помощью микроскопа МБС-2 измерялась толщина контактной прослойки δ.



На рис. 1 представлена зависимость δ^2 от времени τ КП: кривая 1 – на олове отрицательный потенциал, кривая 2 – на олове положительный потенциал, и кривая 3 – бестоковый режим. Из рис. 1 видно, что в случае бестокового режима $\delta^2 \sim \tau$, что указывает на диффузионный механизм процесса. При пропускании электрического тока в обоих направлениях скорость КП увеличивалась. При этом на начальном этапе (до 6 часов) соотношение между толщинами контактных прослоек следующее: $\delta^+ > \delta^- > \delta^0$, а при $\tau > 6$ часов картина меняется и уже $\delta^- > \delta^+ > \delta^0$, что, видимо, связано с инверсией знака эффективного заряда.

Ранее при КП в трехкомпонентных системах также наблюдались случаи инверсии зарядов и связанные с ними особенности кинетики КП, но особенности кинетики КП, отраженные на рис.1, наблюдаются впервые.

Литература

[1] Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И. Влияние электропереноса на кинетику контактного плавления // Известия АН СССР. Металлы.- 1983.-№2.-с.66-68

[2] Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос при контактном плавлении: дисс. докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 2001.-312 с.

[3] Александров Б.Н., Удовиков В.И. Получение Cd и Zn высокой чистоты методом вакуумной дистилляции // Изв. АН СССР, сер. Металлы, 1973, №2, с. 17-25.

[4] Александров Б.Н., Далакова Н.В.,Москалец М.В. Растворимость щелочных и щелочноземельных металлов в некоторых твердых нормальных металлах // Изв. АН СССР, сер. Металлы, №3 ,с. 198-206.

Исследование влияния подслоя фталоцианина цинка на инжекционную деградацию кремниевых МДП-структур

Ю.Н.Касумов
Северо-кавказский горно-металлургический институт
e-mail: kasumov60@mail.ru

В современной микроэлектронике продолжается последовательное уменьшение линейных размеров элементов, что приводит к росту напряженности электрического поля в диэлектрическом слое приборных структур. Высокая напряженность поля приводит к инжекции носителей заряда из полупроводника в диэлектрик, что вызывает деградацию характеристик приборов[1]. В связи с этим является актуальным исследование базовых для современной микроэлектроники структур Si-SiO_2-металл (МДП-структуры) при высокополевых инжекционных воздействиях, а также поиск новых диэлектриков для кремния, в том числе и органических, в качестве подзатворного диэлектрика. [2,3] .

Для исследований использовались структуры, полученные термическим окислением кремния при T=1000^{O}C с добавлением паров HCl, металлические электроды наносились термическим напылением в вакууме. Контроль зарядовой нестабильности исходных и подвергавшихся инжекционному воздействию структур осуществлялся с помощью высокочастотных вольт-фарадных (C-V) характеристик. Инжекция электронов осуществлялась методом импульсной лавинной инжекции электронов. В качестве дополнительного диэлектрического слоя использовались пленки фталоцианина цинка (ZnPc) толщиной в 3 монослоя, наносимые на поверхность SiO_2 методом Ленгмюра-Блоджетт.

При проведении лавинной инжекции электронов в диэлектрический слой структур с подслоем ZnPc наблюдается резкий рост вероятности захвата электронов в диэлектрике и аномально высокая генерация “медленных” поверхностных состояний на границе раздела Si-SiO_2, по сравнению с контрольными структурами без подслоя ZnPc.

Полученные результаты согласуются с представлениями о характере генерации дефектов при инжекционных воздействиях [3], спусковым механизмом, для которой является высвобождение атомов водорода вблизи границы раздела диэлектрик-металл, при переходе электрона из зоны проводимости диэлектрика на уровень Ферми металла.

[1] DJ Dimaria, Sol.St.El.**41**,7,957 (1997)
[2] S.Han, X.Liu, J.-P.Han, C.Zhou, Appl.Phys.A,**77**,7,873 (2003)
[3] K.Xiao,Y.Liu,G.Yu,D.Zhu, Appl.Phys.A,online publication : http://dx.doi.org./10.1007/s00339-003-2169-6 (2003)
[4] С.Н.Козлов, Ю.Н.Касумов, МЭ,**22**,2,20 (1993)

Влияние давлений на электрофизические свойства сульфида кадмия

Ю.А.Кандрина
Уральский Государственный Университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: yulia_kandrina@mail.ru

Для исследования электрофизических характеристик различных систем применяют импедансную диэлектрическую спектроскопию [1-2]. Методом импедансной спектроскопии измеряют полное сопротивление системы в широком интервале частот переменного тока. Известно, что при сверхвысоких давлениях вещества претерпевают структурные превращения, радикально изменяются их электронные структуры. Превращения протекают сложным образом со значительными термическими и барическими гистерезисами. Это, как и многие другие причины, дает основание полагать, что применение методов импедансной спектроскопии может дать новую информацию о динамике превращений при сверхвысоких давлениях, условиях зарождения новых фаз, границах их устойчивости и т.п. Анализ годографов импеданса дает возможность получить данные о вкладах в полное сопротивление составляющих системы – объема, поверхности, межфазных границ, разных фаз и т.п.

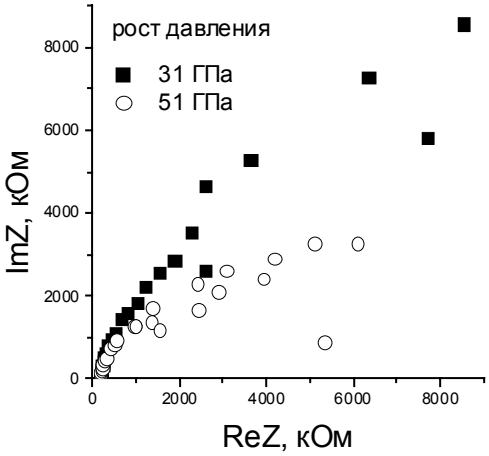
Для генерации давлений использовали камеры высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа “закругленный конус - плоскость”, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов “карбонадо” [3]. Эти алмазы представляют собой композиты, состоящие из прочно связанных между собой поликристаллических зерен алмаза. Между зернами располагаются проводящие включения, обеспечивающие проводимость материала. Наличие проводящих включений между зернами алмаза в поликристаллическом “карбонадо” позволяет без дополнительных электрических вводов исследовать электрические свойства образца, помещенного в КВД. Метод оценки давлений описан, в частности, в [4] и опробован на значительной группе материалов в широких термических и барических интервалах.
Измерения полной проводимости проводили на приборе FRA-1174 (Solartron Electronic Group) с интерфейсом ECI-1186.

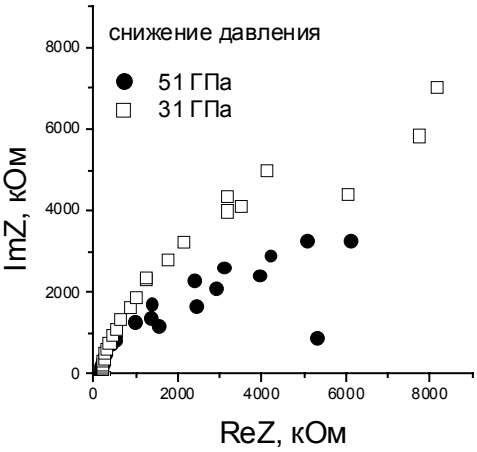
Цель работы – применение метода импедансной спектроскопии для исследования электрофизических свойств сульфида кадмия при давлениях 20-50 ГПа.

При давлениях 29-31 ГПа в CdS происходит перестройка электронной структуры, являющаяся причиной существования максимума на барической зависимости сопротивления. Обработка CdS давлением приводит к необратимому изменению его оптических и электрофизических характеристик. После воздействия давления выше 30 ГПа меняется окраска

образца CdS (от желтой до темно коричневой). Обработка CdS давлением более 35 ГПа приводит к необратимому изменению кристаллической структуры.

Были построены и исследованы графики годографов импеданса для разных давлений. Годограф импеданса CdS состоит из двух частей – высокочастотной и низкочастотной. Из годографов импеданса видно, что с увеличением давления сопротивление уменьшается. Каких либо резких изменений годографов не наблюдается. При снижении давления годограф становиться прежним. При росте давления реальные части импеданса при разных значениях частот незначительно уменьшаются и незначительно увеличиваются при снижении давления. С увеличением давления тангенс угла диэлектрических потерь образца при разных значениях частот незначительно возрастает, а при снятии нагружения тангенс незначительно увеличивается или практически не изменяется. Такое поведение полного сопротивления может быть связано с наличием в образце распределенной емкости.





[1] Б.Г. Графов, Е.А. Укше, Электрохимические цепи переменного тока, Наука, Москва, 128, (1973).
[2] Л.М. Соловьева, Аналитическое построение годографов комплексного сопротивления и проводимости электрохимических эквивалентных схем, Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах, Свердловск, 68, (1981).
[3] А.Ф. Верещагин, Е.Н Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Вибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16,** вып. 4, 240, (1972).
[4] A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F Gavrilov, J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 8659, (1993).

Тепловой эффект при контактном плавлении массивных образцов с химическим взаимодействием компонентов

В.С.Саввин[1], М.Р, Хайрулаев[1], А.Д.Айтукаев[2]
[1]*Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия*
e-mail: hairulayev@mail.ru
[2]*Правительство Республики Дагестан, Махачкала, Россия*
e-mail: aitukayev@Dagestan.ru

Контактное плавление наблюдаемое в системах, характеризуемых наличием эвтектической точки, происходящее в интервале температур от эвтектической до температуры плавления легкоплавкого компонента известно [1] и широко изучено. Значительно менее изучено появление метастабильной жидкости в контакте кристаллов при температуре ниже температуры наинизшей эвтектики, так называемое доэвтектическое контактное плавление (ДКП). Это явление наблюдается только при контактировании веществ с химическим взаимодействием.

Результатом контактирования массивных образцов, диаметром порядка 3 мм, образующих систему с возможностью синтеза интерметаллида, при температуре ниже эвтектических является быстрое (порядка секунды) и прочное спекание образцов. Такое спекание наблюдается на значительном температурном интервале ниже температуры плавления легкоплавкой эвтектики, в некоторых системах на десятки и сотни кельвин.

Внимание на возникновение метастабильной жидкой фазы при приведении в контакт образцов А и В ДКП впервые обращено в работе [2]. Выдвинуто ряд гипотез объясняющих описанное явление.

Наиболее широко распространенным объяснением появления жидкости в контакте образцов А и В при указанных условиях является так называемая тепловая гипотеза [3]. Возможной причиной ДКП здесь рассматривается разогрев области контакта до температуры плавления равновесной эвтектики в результате экзотермической реакции образования интерметаллида.

Попытки экспериментального измерения температуры контактной прослойки, в режиме реального времени, предпринимались неоднократно. При этом всегда использовались внешние термопары. Совершенствование методики развивались в направлениях уменьшения массы спая термопары и увеличения его чувствительности. Разогрева контакта не было обнаружено [4, 5, 6], либо нагрев был недостаточным для достижения эвтектической температуры [7].

Авторы ряда работ [6, 7, 8] считают, что заметный рост температуры контактной прослойки не зафиксирован из-за несоизмеримо малой массы контактного слоя по сравнению с кончиком термопары.

Учитывая изложенное и тот факт, что измерение температуры контакта при спекании образцов, приведенных в контакт при температуре ниже температур плавления равновесных эвтектик, может дать полезную информацию о природе этого явления, целью настоящей работы является измерение температуры контакта образцов.

В связи с этим нами впервые применена методика измерения температуры контактной прослойки, не связанная с использованием внешней термопары. В качестве термопары использовались исследуемые образцы [9]. Контактный слой при этом играет роль измеряющего спая термопары датчика, а часть исследуемого образца, удаленная от контакта и имеющая температуру термостата – роль спая сравнения.

Метод автотермоЭДС может быть использован при исследовании систем, представляющих собой чувствительные термопары. Это требование обусловило исследование висмутовых систем, так как висмут обладает значительным по модулю абсолютным коэффициентом термоэдс.

По методике автотермоЭДС исследованы системы: висмут-таллий, висмут-индий, висмут-свинец, висмут-кадмий. Система таллий-висмут характеризуется наличием двух конгруэнтно-плавящихся интерметаллидов. Температура плавления легкоплавкой эвтектики равна 189^{o}C. Система индий-висмут обладает конгруэнтно- и инконгруэнтно-плавящимися интерметаллидами. Легкоплавкая эвтектика плавится при 72^{o}C. Система свинец-висмут имеет один инконгруэнтно-плавящийся интерметаллид. Температура плавления эвтектики 125^{o}C. Система кадмий-висмут представляет собой простую эвтектическую систему с эвтектической температурой 144^{o}C. Данные из справочника [10].

Для эксперимента была изготовлена и отградуирована термопара таллий-висмут. Погрешность градуировки составляла 1%. Учитывая оценочный характер измерений и примерное равенство абсолютных коэффициентов термоэдс всех перечисленных металлов, контактируемых с висмутом, значение полученного при градуировке коэффициента термоэдс использовалось для оценки температуры контактной прослойки всех исследуемых систем.

Исследуемые образцы изготовлялись в виде цилиндриков диаметром 3 мм и длиной 20 мм. Их располагали в канале специальной кассеты, изготовленной из текстолита. К свободным концам цилиндриков припаивались термокомпенсационные провода, которые замыкались на измерительный прибор.

Фазовые превращения и взаимодействия, происходящие в контакте образцов и приводящие к их спеканию, нарушают тепловое равновесие системы, которое фиксируется измерительным приборам.

Результаты исследования представлены в таблице.

Измерение температуры контактной прослойки по сравнению с температурой термостата при обычном (эвтектическом) контактном плавлении показало снижение температуры контакта на величину порядка 1К.

В исследованных системах, кроме системы кадмий-висмут наблюдалось доэвтектическое контактное плавление. В системе кадмий-висмут отсутствуют промежуточные химические соединения, и, следовательно, доэвтектическое контактное плавление невозможно. В исследования эта система была включена в порядке контрольной точки.

Во всех исследованных системах, образующих интерметаллиды, контактирование приводило к повышению температуры контакта. Разогрев контакта во все случаях составлял доли кельвина.

Система, $T^{(1)}_{эв}$, К	Т,К	Результат контактирования	ΔU,К	$\tau^{(2)}_m$, с	$\tau^{(3)}$, с
Bi – Tl 461	294	нет спекания	0,30	2,2	33
	341	спекание	0,27	1,9	15
	413	спекание	0,16	1,0	12
	453	спекание	0,13	1,1	11
	468	конт. плав.	-1		
Bi – Jn 345	340	спекание	0,15	1,2	10
	353	конт. плав.	-1,3		
Bi – Pb 398	299	нет спекания	0,42	2,3	33
	354	спекание	0,30	2,2	20
	383	спекание	0,21	1,9	25
	393	спекание	0,24	2,3	25
	403	конт. плав.	-0,21		
Bi – Cd 417	413	нет спекания	0		
	423	конт. плав.	-0,7		

(1) Температура плавления наиболее легкоплавкой равновесной эвтектики.

(2) Время достижения максимального отклонения показаний гальванометра.

(3) Время температурной релаксации системы.

Характерное время достижения максимальной температуры составляет 1-2 сек. Затем происходит сравнительно медленное снижение

температуры контакта до температуры термостата. Полное время температурной релаксации системы обычно составляет 20-30 сек.

В процессе исследований наблюдалась качественная корреляция между прочностью спекания исследуемых образцов и максимальной температурой контакта. Это обстоятельство, с учетом того, что в простой эвтектической системе кадмий-висмут выделение тепла не зафиксировано, позволяет сделать вывод об однозначной связи наблюдаемого выделения теплоты со спеканием.

На основании экспериментальных данных нами сделаны следующие выводы:

1. Спекание образцов висмута с образцами таллия, индия и свинца при температурах меньших, чем температуры плавления равновесных эвтектик, сопровождается разогревом зоны контакта.

2. Температура контакта отличается от температуры термостата на доли кельвина, что недостаточно для достижения эвтектической температуры. Полученный результат свидетельствует о неправомерности тепловой гипотезы ДКП.

[1] Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев, Доклад АН СССР, (1941).
[2] Л.С.Палатник. Неравновесные и квазиравновесные состояния в сплавах: Автореф. дис… докт. физ.-мат. наук. Харьков (1952).
[3] А.П. Савицкий, Л.С. Марцунова, В.В. Жданов Контактное плавление в системах с интерметаллидами, Адгезия расплавов и пайка материалов. Наукова думка, Киев (1977)
[4] Г.А. Сахно, И.М. Селезнева, Состав и температура образования жидкой фазы при контактном плавлении, Мецниереба, Тбилиси (1977).
[5] А.Г. Михайлюк., П.А. Савинцев, Исследование закономерностей контактного плавления в висмутовых системах, //Сборник научных работ аспирантов. изд. КБГУ, Нальчик (1971)
[6] В.В. Жданов, Контактное плавление легированных металлов: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Томск (1973).
[7] М.Р. Хайрулаев, А.Н. Гусейнов, Природа контактного плавления в системе кадмий-медь //Известия АН СССР. Неорган. материалы. (1984).
[8] П.А. Савицкий и др. Образование интерметаллидов при взаимодействии твердой и жидкой фаз // Известия АН СССР. Металлы (1985).
[9] В.С. Савин, А.Д. Айтукаев, Способ исследования кинетики фазовых превращений и химических реакций, происходящих между твердыми металлическими образцами. Изобретение. Авторское свидетельство № 1497539 от 01.04.89 г. (Бюл. № 28).
[10] А.Е. Вол Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. Физматгиз М.,(1962).

Построение диаграмм контактного плавления в бинарных системах

М.Р.Хайрулаев[1], А.Д.Айтукаев[2], Д.Х.Дадаев[1]
[1]*Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия*
e-mail: hairulayev@mail.ru
[2]*Правительство Республики Дагестан, Махачкала, Россия*
e-mail: aitukayev@Dagestan.ru

Технический прогресс и достижения современной техники невозможно представить в отрыве от развития методов и приемов создания прочной связи между разнородными материалами.

Плавление при температурах ниже, чем температуры плавления чистых компонентов, можно наблюдать не только в сплавах, но и непосредственно в контакте чистых веществ, характеризуемых диаграммами состояния, имеющими минимум на линии ликвидуса. Явление плавления компонентов, в зоне их контакта, при температурах ниже температур плавления чистых веществ известно как контактное плавление (КП) и может быть использовано как технологический прием при получении достаточно прочной связи между разнородными материалами.

КП широко используется в физико-химических исследованиях [3]. Результаты этих исследований [1,2] имеют технические приложения в областях: порошковой металлургии [4], контактно-реактивной пайки [5,6], приготовлении сплавов тугоплавких веществ, увеличения прочности конструкционных материалов и т.д. Технологические приемы с использова-нием КП позволяют получать прочные соединения между тугоплавкими разнородными материалами без применения припоев и при температурах, на несколько сотен градусов ниже температуры плавления тугоплавких компонентов. Последнее обстоятельство имеет решающее значение при производстве сложных электронных систем с наличием узлов обычных бинарных соединений и узлов типа «сэндвич».

Изучение контактного плавления между сплавами и чистыми компонентами представляет практический интерес для специалистов, занимающихся получением контактных прослоек с заданными свойствами.

Учитывая прикладное значение диаграмм контактного плавления, нами предлагается способ графического изображения контактного плавления.

Исследования осуществлялись в специальной установке в водородной среде. Исследуемые образцы устанавливались в держателе с видимым зазором. Возможность появления потоков, возникающих под действием сил тяжести, исключалась тем, что образец с меньшей плотностью помещался сверху. После загрузки рабочее пространство

установки промывали водородом. Устройство позволяет контактировать образцы при достижении необходимой температуры и при необходимости перемещать их относительно друг друга. Электронагревательная печь укомплектована автоматическим регулятором температуры (АРТ). В качестве датчика температуры используется хромель-алюмелевая термопара. Температурный допуск АРТ составляет $0,1^{o}$. Контроль и запись температуры производится компенсационным методом с точностью до $0,05^{o}$.

Появление жидкой фазы фиксируется по скачку электропроводности цепи [7], в которую последовательно включены исследуемые образцы. Контактная область наблюдалась через смотровое окошко. При необходимости визуального обнаружения жидкой фазы образцы разводились на небольшое расстояние друг от друга при помощи привода.

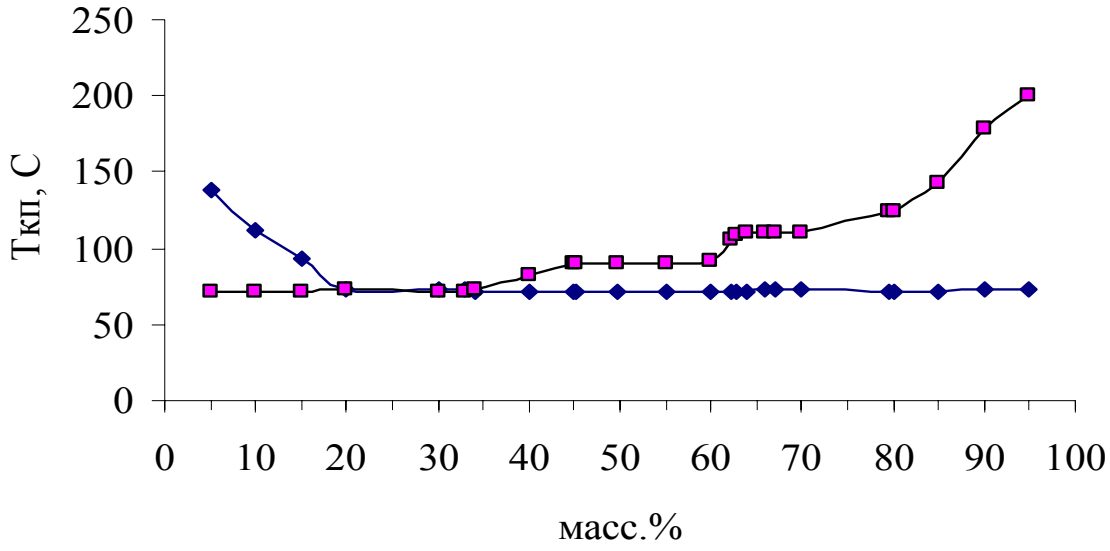
Контактируемые поверхности образцов тщательно исследовались под микроскопом до и после опыта. Чистота обработки контактируемых зон исследуемых образцов имеет принципиальное значение и влияет на чистоту эксперимента. Это обстоятельство обуславливает необходимость их тщательной шлифовки специальными мелкозернистыми абразивными порошками последующей полировкой пастой ГОИ на войлочном круге до зеркального блеска. В заключение образцы отжигались в инертной среде. Перед загрузкой поверхности образцов очищались спиртом и промывались дистиллированной водой.

Исследование КП проводилось в двух режимах нагрева образцов. Технология первого режима заключалась в следующем – образцы приводили в контакт в инертной среде при комнатной температуре, затем включали печь и нагревали их до необходимой температуры, при которой выдерживали в течении 0,1 – 3,0 часов. Согласно второму – исследуемые образцы в разведенном состоянии нагревались до необходимой температуры и затем контактировались. Условия контактного плавления во втором случае соответствуют чрезвычайно быстрому нагреву, вследствие чего этот режим нагрева контакта назван «импульсным» [8].

Предложенная методика исследования с применением двух режимов обусловлена тем, что в некоторых системах с химическим взаимодействием компонентов контактное плавление при различных режимах происходит по-разному [9]. При первом режиме нагрева в таких системах процессы контактного плавления протекают согласно равновесным диаграммам состояния. При втором – контактное плавление наблюдается при температурах ниже температур плавления наинизших стабильных эвтектик. Такое снижение температуры контактного плавления может быть объяснено протеканием процессов контактного плавления в соответствии с метастабильными диаграммами состояния.

В нашем эксперименте для построения диаграмм контактного плавления были изготовлены сплавы бинарной системы различных

концентраций с шагом в 5%. Образцы сплавов контактировались с каждым из чистых компонентов в условиях двух режимов и выявляли Ткп в системах А – (А + % В) и В – (В + % А). По экспериментальным данным строились графики состав – температура КП отдельно для каждого режима нагрева контакта образцов.

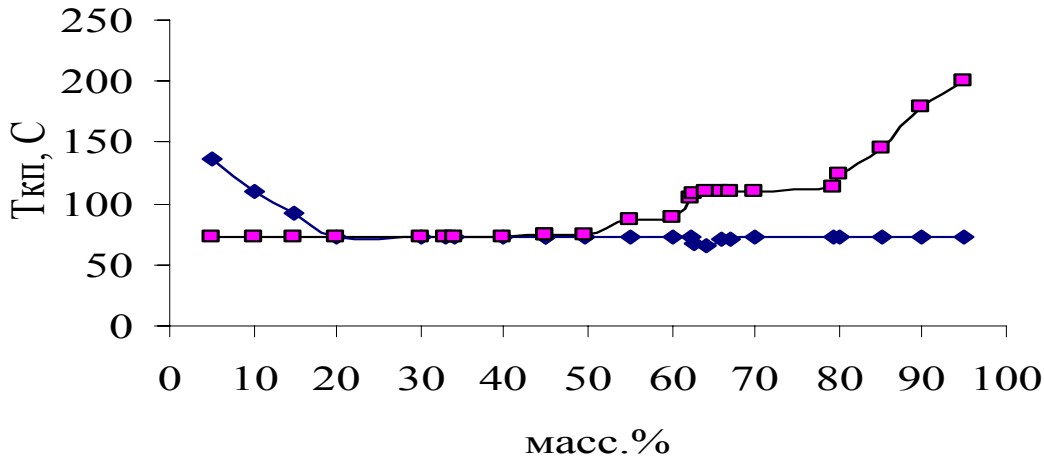


Апробация предлагаемой методики производилась на примере сплавов системы индий-висмут.

Диаграммы контактного плавления сплавов системы индий-висмут с чистыми образцами обоих элементов при первом режиме нагрева контакта образцов изображены на графике. При этом применяются следующие условные обозначения:

■ - при контактировании сплавов с чистым висмутом;

♦ - при контактировании сплавов с чистым индием.



Диаграммы контактного плавления сплавов системы индий-висмут с чистыми элементами при втором режиме нагрева контакта образцов приводятся на следующем рисунке. Здесь кривая со значком «■» получен при контактировании сплавов с чистым индием, а кривая со значком «♦» - при контактировании сплавов с чистым висмутом

В технологических процессах, когда соединение деталей должно осуществляться при относительно невысоких температурах и без применения припоев, для построения диаграмм состояния могут быть использованы системы с химическим взаимодействием компонентов. В таких системах контактирование образцов при температурах, ниже температуры плавления легкоплавкой эвтектики приводит к их быстрому спеканию, с образованием фазы метастабильной жидкости в контакте образцов.

Предлагаемая методика универсальна и с успехом может быть использована для построения диаграмм контактного плавления необходимых при выборе режимов контактно-реактивной пайки; получения прочных соединений между разнородными материалами, имеющими высокую температуру плавления и подборе сплавов для получения контактных прослоек с заданными свойствами.

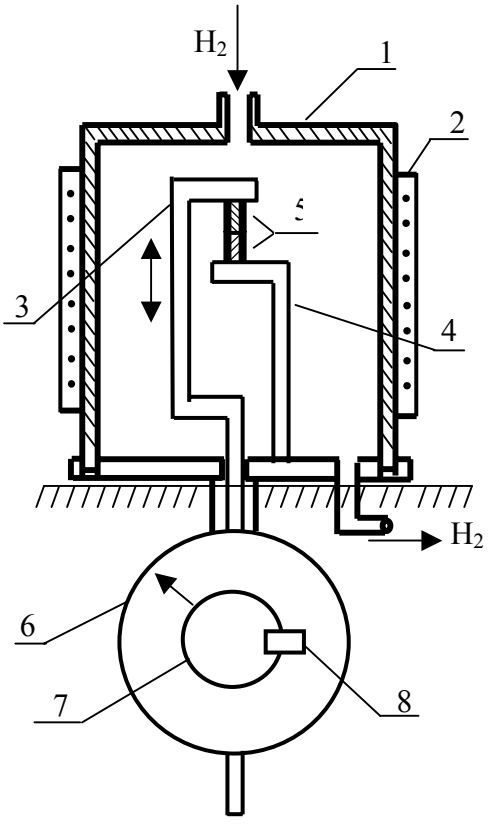
[1] Д.Д.Саратовкин, П.А. Савинцев, Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару, Доклад АН, Москва (1941).
[2] Л.К.Савицкая, П.А.Савинцев, К вопросу о природе контактного плавления, Изв. Вузов, Физика , №6, (1961).
[3] А.А.Ахкубеков, В.С.Саввин, П.А.Савинцев, В.И.Рогов, Построение линий ликвидуса диаграмм состояния двойных систем методом контактного плавления, Зводская лаборатория, №2,(1972).
[4] Я.Е.Гегузин, Физика спекания, Наука, Москва, (1967).
[5] И.Е.Петрунин, Физико-химические процессы при пайке, Высшая школа, Москва, (1972).
[6] Н.Ф.Лашко, С.В.Лашко, Контактные и металлургические процессы при пайке, Металлургия, Москва, (1977).
[7] В.В.Черногоренко, Определение эвтектических температур водносолевых систем методом контактного плавления, Журн. Неорган. Хим.,№2 (1956).
[8] М.Р.Хайрулаев, Л.С.Пацхверова, П.А.Савинцев, Контактное плавление в бинарных системах, образующих интерметаллиды, ФизХОМ, №5, (1974).
[9] М.Р.Хайрулаев, А.Н.Гусейнов, Особенности контактного плавления в бинарных системах с химическим взаимодействием компонентов, ФизХОМ, №5, (1981).

Влияние постоянного электрического тока и примесей на процессы контактного плавления в системе сурьма-теллур

М.Р.Хайрулаев, Ш.А.Магомедов, А.М.Муртазалиев
Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия
e-mail: Hairulayev@mail.ru

Интерес к исследованию явления контактного плавления (КП) в системе Sb-Te многозначен. Во-первых, изучение КП между металлом и полупроводником представляет несомненный интерес, как с точки зрения практического его применения, так и для теории КП. Во-вторых, как следует из диаграммы состояния системы Sb-Te, в котором одно гомогенное соединение Sb_2Te_3 с температурой плавления эвтектики (Sb+ Sb_2Te_3) 424^0C, и два инконгруэнтно плавящихся соединений.

КП проводилось в среде водорода с целью создания восстановительной атмосферы. Очищенный водород поступал в камеру, в которой осуществлялось КП.



Держателями образцов 3,4 здесь являются зажимы на винтах, которые позволяют устанавливать строго отцентрированные образцы 5 независимо от их геометрических размеров. Для гальванической развязки, нижний образцедержатель 4 прикреплен к основанию камеры через фарфоровую прокладку. Верхний образцедержатель 3 свободно перемещается по верти-

кали и нижним концом опирается на датчик измерителя перемещения (микрометр КИ 0,01 мм).

При плавлении контактируемых образцов верхний образцедержатель 3 начинает перемещаться вертикально вниз. А, так как он, нижним концом упирается на ось микрометра, то это приводит к вращению фотопленки, которая жестко закреплена на оси микрометра параллельно плоскости вращения стрелки. Изменение интенсивности фиксирует оптопара, а усилитель передает данную информацию на аналого-цифровой преобразователь (АЦП), который подключен к компьютеру.

АЦП позволял хранить и обрабатывать полученную информацию в компьютере не только о перемещении, но и ЭДС двух термопар, падение напряжения на образцах в токовом режиме или ЭДС самых образцов при увеличении температуры контакта образцов. Наиболее соответствующей данным условиям оказалась компьютерная программа “Lab VIEW”.

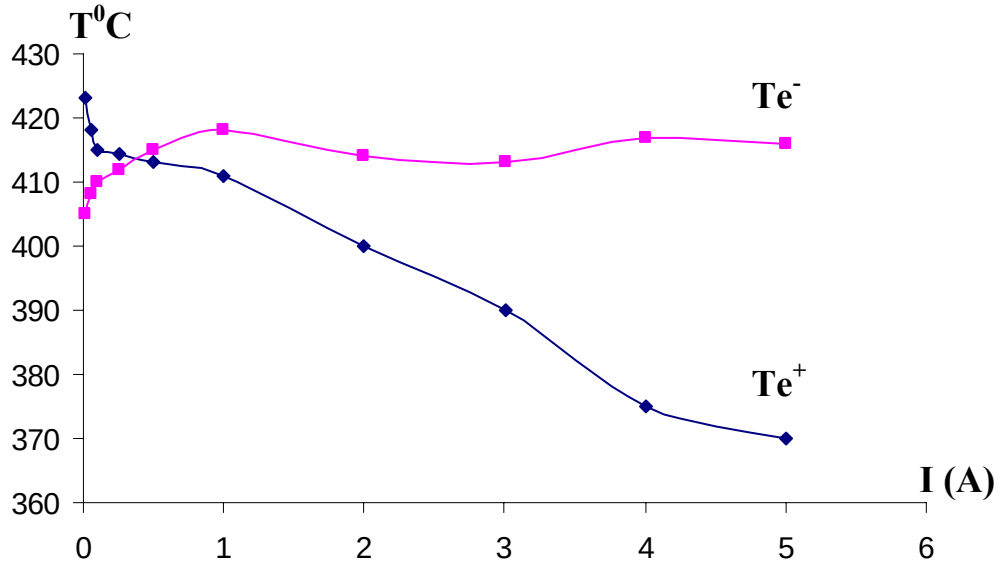
Для исследования влияния постоянного электрического тока (ПЭТ) на процессы КП был собран генератор стабильного тока. Известно, что с протеканием процессов КП (образование жидкой фазы, формирование слоев интерметаллидов и др.) сопротивление контакта меняется. В связи с этим меняется и падение напряжения на образцах.

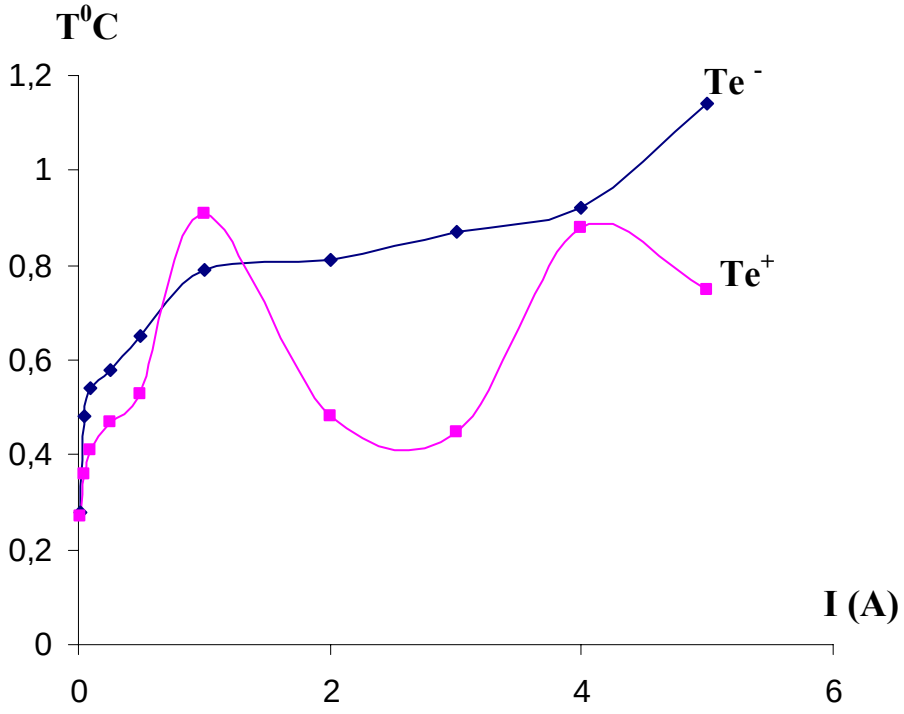
Исследования влияния ПЭТ на процессы КП в системе Sb-Te проводились при медленном нагреве контакта образцов (3-6 град/мин) в стационарном режиме с пропусканием стабилизированного ПЭТ в обоих направлениях вдоль образцов от 10 mA до 5A.

В контакте чистых компонентов Sb и Te при температуре 350^0C и выше при обоих режимах нагрева образуется слой интерметаллида Sb_2Te_3 и слабое схватывание образцов. С увеличением температуры и времени выдержки толщина этой промежуточной фазы увеличивается. Изменение параметров кристаллических решеток Sb и Te, связанное с образованием твердых растворов не наблюдается.

При пропускании тока от Te к Sb микротвердость образца сурьмы возрастает пропорционально току, что вызвано электропереносом атомов теллура в образец сурьмы. В эксперименте с током (I=100ма) микротвердость возрастает скачкообразно с образованием двух пиков в образце теллура, это связано с образованием фаз с ограниченной взаимной растворимостью. При токе (I=250ма) Te^+ Sb^- наблюдается сглаживание пиков микротвердости в образце теллура и равномерная микротвердость в образце сурьмы. Это говорит о равномерной концентрации атомов теллура в образце сурьмы. Дальнейшее увеличение тока при этой же полярности приводит к незначительному равномерному увеличению микротвердости в образце сурьмы и полному исчезновению отдельных фаз в прослойке. При полярности Te^- Sb^+ замечено уменьшение микротвердости в контактной прослойке, которое связано с уменьшением содержания интерметаллида в самой прослойке.

Зато, ПЭТ явно влияет на температуру и скорость процесса КП в данной системе:





В работе экспериментально исследовано и влияние примесей на процессы КП в системе Sb-Te. Примеси в основе других металлов могут вызывать значительные изменения поверхностного натяжения растворителя, что имеет важное значение при фазовых переходах в многофазных системах.

В системе Sb-Te примеси In, Pb, Zn, Bi введенные в Sb, способствуют протеканию КП с чистым Te при температурах 408, 411, 417, 419 ^{o}C, т. е. понижают температуру КП от 7 до 16^{o}C ниже наинизшей эвтектической температуры (температура наинизшей эвтектики системы Sb-Te - 424^{o}C).

Таблица № 1

№ n/n	Примеси введенные в образцы		$T_{КП}$ ^{0}C	ΔT-эффект	$\upsilon_{КП}$ мм/мин
	Sb	Te			
1.	-	-	424	-	0,92
2.	1% вес. Pb		411	13	0,39
3.	1% вес. Zn		417	7	0,11
4.	1% вес. Bi		419	5	0,29
5.	1% вес. In		408	16	0,16
6.		1% вес. In	409	15	0,14
7.		1% вес. Bi	417,5	6,5	0,10
8.		1% вес. Zn	412	12	0,09
9.		1% вес. Pb	414	10	0,79

При введении примесей в Sb скорость КП значительно уменьшается по сравнению со скоростью КП чистых компонентов.

В системе Sb-Te примеси In, Zn, Pb, Bi введенные в Te , способствуют протеканию КП с чистым Sb при температурах 409, 412, 414, 417,5 ^{o}C, т. е. понижают температуру КП от 6,5 до 15^{o}C ниже наинизшей эвтектической температуры.

Возможными причинами влияния легирующих элементов на параметры КП могут быть изменение поверхностных свойств компонентов в зависимости от характера распределения примесей и их эволюции в процессе термообработки, понижение поверхностной энергии. Примеси поверхностно-активных компонентов, адсорбируясь на границах зерен, могут существенно влиять на фазовое состояние и свойства легированного поликристалла. В результате проведенных исследований установлено, что при легировании одного из компонентов исследуемых систем, процесс КП становится управляемым.

Влияние постоянного электрического тока и примесей на процессы контактного плавления в системе свинец-теллур

М.Р.Хайрулаев, Ш.А.Магомедов, М.М.Расулов
Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия
e-mail: hairulayev@mail.ru

Интерес к исследованию явления контактного плавления (КП) в системе Pb-Te многозначен. Во-первых, изучение КП между металлом и полупроводником представляет несомненный интерес, как с точки зрения практического его применения, так и для теории КП. Во вторых, как следует из диаграммы состояния системы Pb-Te, в котором одно гомогенное соединение PbTe, температура плавления наинизшей эвтектики (Pb+PbTe) $326,7^0$C, на $0,7^0$ меньше температуры плавления Pb.

Для осуществления КП были получены образцы, Pb и Te из материалов «особой чистоты» (максимальное содержание примесей не превышало 0,0003, 0,0001 масс.% соответственно) в виде поликристаллических цилиндров диаметром 3-4 мм и высотой 10 мм. Контактируемые поверхности образцов были зеркально отполированы. Перед опытом образцы отжигали в инертной среде в течение 5-6 часов для снятия внутренних напряжений и наклепа обработки.

КП проводилось в среде водорода с целью создания восстановительной атмосферы. Водород получали путем электролиза водного раствора щелочи.

Для автоматизации исследований был разработан и собран аналого-цифровой преобразователь (АЦП), который позволял хранить и обрабатывать полученную информацию в компьютере, не только о перемещении, но и ЭДС двух термопар, падение напряжения на образцах в токовом режиме или ЭДС самых образцов при увеличении температуры контакта образцов. Наиболее соответствующим данным условиям оказалась компьютерная программа “Lab VIEW”

Для исследования влияния постоянного электрического тока (ПЭТ) на процессы КП был собран генератор стабильного тока. Известно, что с протеканием процессов КП (образование жидкой фазы, формирование слоев интерметаллидов и др.) сопротивление контакта меняется. В связи с этим меняется и падение напряжения на образцах. Сборка и налаживание генератора тока вызвана желанием увеличить коэффициент стабилизации.

После быстрого охлаждения парами жидкого азота затвердевшие контактные прослойки исследовали методами микроструктурного, рентгенографического, локального рентгеноспектрального анализов и измерением микротвердости.

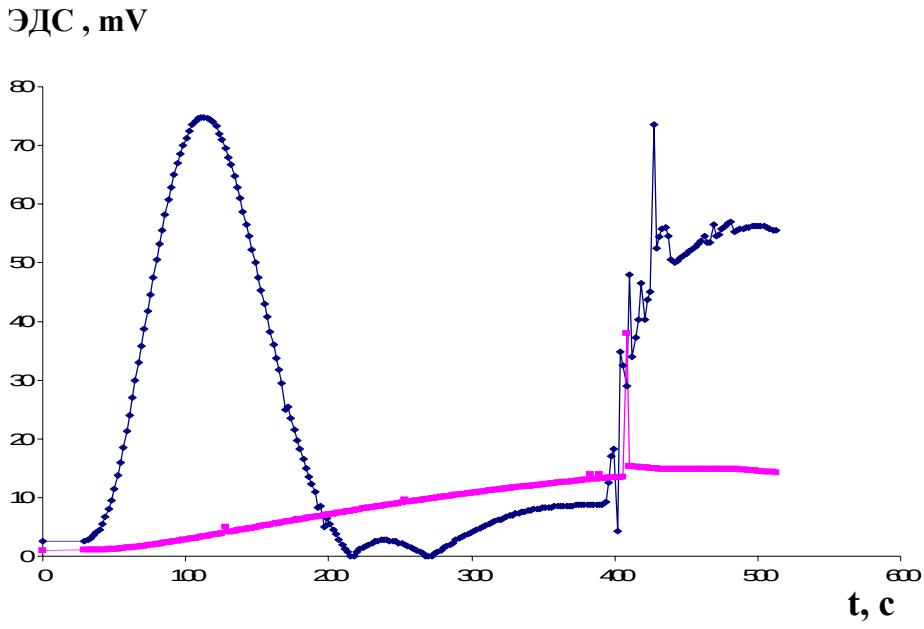
Микроструктурные исследования осуществляли на микроскопе МБИ-6 и МИИ-4, для чего производилась предварительная обработка шлифов: механическая и электрохимическая полировка. Шлифы готовились вдоль образца мокрой абразивной обработкой в несколько стадий с постепенным уменьшением размера зерна абразива, затем производилась полировка с помощью водной суспензии окиси хрома или алюминия. Ионное травление шлифов производилось на ВУП-4, а электрохимическое травление осуществляли при плотности анодного тока 20 А/дм ^{2} в течение 2 с. в растворе насыщенного раствора хлористого натрия (980 мл) с серной кислотой (20 мл).

Рентгеноструктурные исследования проводились на установке УРС-55 ИМ. Рентгенограммы снимались как с порошков, напиленных с прослоек, так и с плоских срезов этой прослойки в неотфильтрованном Си K_α - излучении, локальные рентгеноспектральные исследования - на электронном микрозонде МВ-1 (фирма “Cameca”, Франция); измерение микротвердости - на ПМТ-3.

При температуре 325^{0}С, на границе начинается бурный рост интерметаллидов и одновременное КП, а через 10 сек. наблюдается скачкообразное повышение температуры контакта до 925±5^{0}С. В течении этих 10 сек. процесс образования жидкости Pb + PbTe в наших экспериментах идет параллельно с ростом интерметаллида PbTe.

Таким образом, в системе Pb -Te процессы КП протекают согласно стабильной диаграмме состояния независимо от скорости нагрева контакта образцов. После достижения температуры 325^{o}С через 10 сек протекает экзотермическая реакция образования интерметаллида PbTe.

Для уточнения температуры саморазогрева и определения момента появления первичной жидкой фазы применялась методика автотермоЭДС.



Для исследования влияния примесей на процессы КП в данной системе мы добавили в каждый из компонентов по 1 весовых % следующих примесей: In, Cd, Zn, Bi. Результаты экспериментов даны в таблице:

Система	Образец в которую вводили примесь	Примесь	$T_{кп}$ ^0C	Саморазогрев ^0C
Pb-Te	-	-	326,7	925±5
	Pb	Zn	317	-
	Pb	Cd	312	-
	Pb	In	321	925±5
	Pb	Bi	324,5	925±5
	Te	Zn	324	925±5
	Te	Cd	326,7	925±5
	Te	In	323	925±5
	Te	Bi	325	925±5

Из таблицы видно, что примеси Zn и Cd введенные в Pb подавляет процесс саморазогрева, а примеси Cd введенные в Te не влияют на температуру КП.

Возможными причинами влияния легирующих элементов на параметры КП могут быть изменение поверхностных свойств компонентов в зависимости от характера распределения примесей и их эволюции в процессе термообработки, понижение поверхностной энергии.

Таким образом, в системе Pb-Te введенные примеси уменьшают $T_{КП}$ и увеличивают скорость процесса.

Исследование влияния внешних воздействий на процессы, протекающие на межфазных границах при КП, и разработка новых способов активации и управления этими процессами являются актуальными задачами физики и химии межфазных явлений. Из числа перечисленных выше внешних воздействий значительный интерес представляет влияние постоянного электрического тока (ПЭТ) на межфазные явления в процессах КП.

Изучение электропереноса при КП имеет основную цель – научиться влиять на структуру и фазовый состав образующейся прослойки в нужном направлении. Это важно для совершенствования методик контактно-реактивной пайки, когда нужно получать соединительный шов нужного состава и структуры.

Исследования влияния ПЭТ на процессы КП производились в обоих режимах с пропусканием стабилизированного ПЭТ в обоих направлениях от 10 mA до 5 А. Это важно для совершенствования методик контактно-реактивной пайки, когда нужно получать соединительный шов нужного состава и структуры. При этом, ток может являться и дополнительным фактором, стимулирующим или подавляющим проявление ΔТ- эффекта КП.

Из экспериментальных данных мы получили, что изменение потенциала на образцах от 10 mA до 500 mA ток не влияет на температуру КП, так же наблюдается бурная реакция и скачок температуры до 925±5^{0}С. Но при силе тока 1А и выше мы наблюдаем понижение температуры КП.

Увеличивая силу тока в контакте образцов при отрицательном потенциале на теллуре (Te^-Pb+) температура КП понижается на 85^{0}С, а при положительном потенциале на теллуре (Te^+Pb^-) температура понижается на 199,5^{0}С.

При КП наблюдается бурная реакция с образования интерметаллида PbTe и вызванная им скачок температуры до 925±5^{0}С, с задержкой во времени (от 10с до 30 с). Задержка такого скачка во времени происходит вследствие того, что, начиная от 270 до 300^{0}С, идет постепенное образование тонкого слоя интерметаллида PbTe. При этом в результате рассеивания тепла скачок не обнаруживается.

№	I (A)	U_{Te}^+	U_{Te}^-	$t\,^oC_{Te}^+$	$t\,^oC_{Te}^-$
1	0,01	0,066	0,074	23,25	25,50
2	0,05	0,326	0,334	31,00	35,50
3	0,5	2,533	2,755	39,25	39,75
4	1	2,810	3,050	68,75	74,00
5	2	2,600	2,777	105,75	152,25
6	3	2,625	2,825	153,00	188,75
7	4	2,720	2,692	185,00	226,25
8	5	2,775	2,735	239,70	242,75
9	6	2,880	2,812	251,60	255,40
10	6,5	1,876	2,734	скачок	скачок

Особо чистый свинец идет на изготовление термоэлектрогенераторов, в которых осуществляется прямое превращение тепловой энергии в электрическую. Эффективными материалами для изготовления термоэлектрогенераторов служат теллурид и селенид свинца.

Оптическое заряжение поверхности эпитаксиальных пленок сульфида кадмия

А.М.Курбанова [1], М.А.Магомедов [1], Х.А.Магомедов [2], Р.Н.Гасанова [2]
[1] *Дагестанская государственная медицинская академия, Махачкала, Россия*
[2] *Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

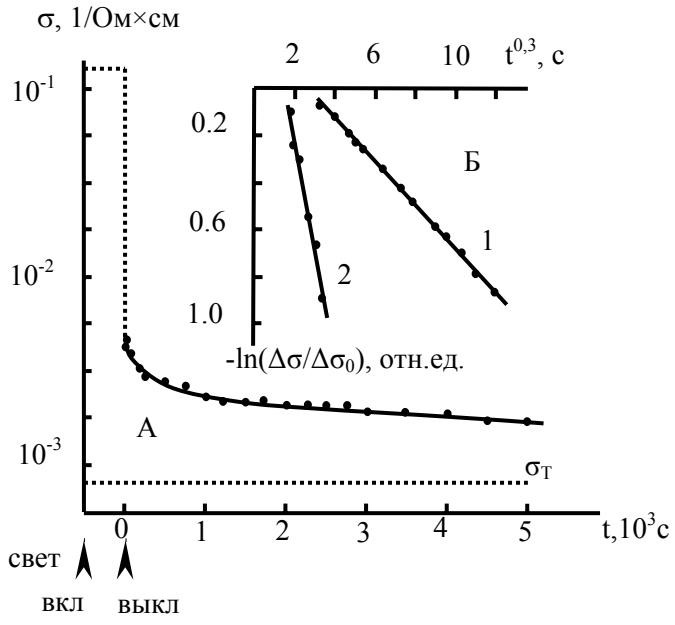
Оптическое заряжение эпитаксиальных слоев CdS с различной «биографией» поверхности исследовалось измерением кинетики фотопроводимости при выключении света. Источником света служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Отдельные участки спектра выделялись при помощи светофильтров. Мощность света, падающего на образец, была около 0.125 Вт, а энергия кванта $h\nu > 3.5$ эВ. Нагрев образца при освещении не превышал десятых долей градуса.

Различная «биография» поверхности эпитаксиальных слоев CdS достигалась в результате их окисления при различных температурах с последующей вакуум-термической обработкой. Опыт показал, что начиная с температур $T > 550$ К скорость роста окисной пленки резко возрастает, достигая при температуре 680 К за 5 часов толщины 720 Å. При температурах $T < 550$ К на поверхности пленок CdS наблюдался преимущественно рост плоских островков оксисульфатных фаз типа $CdSO_4$. При увеличении длительности отжига ($t > 6$ часов) кристаллики, имеющие октаэдрическую огранку, исчезают, рост эпитаксиальных островков происходит как в плоскости подложки, так и в высоту. Отжиг пленок CdS при более высоких температурах ($T > 600$ К) приводит к росту преимущественно прямоугольных плоских, либо имеющих октаэдрическую огранку кристаллитов CdO.

На рис.1А представлена кривая релаксации фотопроводимости при $T = 300$ К эпитаксиальных пленок CdS, вакуумированных при 300 К после их отжига в кислороде ($P_{O_2} = 4.9*10^5$ Па) при $T = 473$ К в течение четырех часов.

Как следует из данного рисунка (рис.1А) при облучении пленок CdS светом с энергией квантов $h\nu > 3.5$ эВ происходит отрицательное заряжение их поверхности. После выключения света, наряду с участком первого быстрого спада, связанного с объемной и начальной поверхностной рекомбинацией, наблюдается второй этап, на котором происходит релаксация избыточного отрицательного заряда на медленных поверхностных электронных состояниях по закону, хорошо аппроксимируемому, как и в эффекте поля, уравнением Коца (рис.1Б):

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma_0 * \times \exp[-(t/\tau_c)^{0.3}],$$

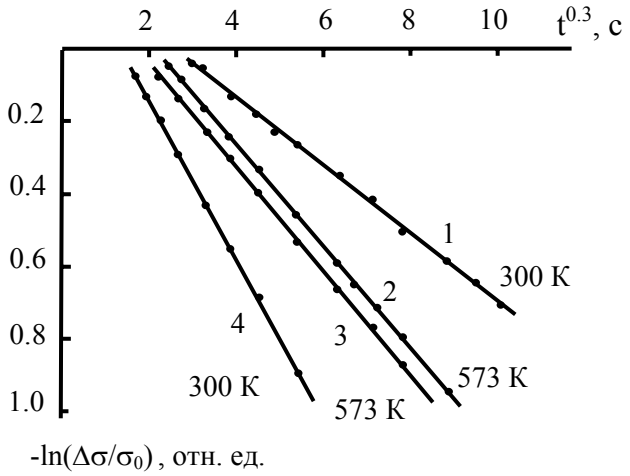


где $\Delta\sigma_0$ и $\Delta\sigma(t)$ – изменения электропроводности пленок CdS в момент выключения света и через время t после выключения соответственно, τ_c – эффективное время релаксации после выключения освещения.

Величина τ_c = 2854 с (кривая 1 рис.1Б) оказалась значительно большей, чем соответствующая величина в случае выключения поперечного электрического поля $\tau_{эп}$ = 147 с (кривая 2 рис.1Б). Этот факт является подтверждением зависимости времени медленной релаксации от способа нарушения равновесия на поверхности полупроводниковых пленок. Постоянная времени τ_c для различных образцов составляла (2.5 ÷ 3.2)*10^3 с при 300 К, а при 90 К релаксацию вообще не удалось заметить в пределах многих часов, т.е. наблюдается своеобразный эффект памяти для пленок CdS к свету [1].

Опыт показал, что эффективное время релаксации фотопроводности τ_c после выключения освещения сильно зависит от режима предварительной обработки пленок CdS. На рис.2 представлены кривые релаксации фотопроводимости (измерения проводились при 300 К) эпитаксиальных пленок CdS, которые подвергались термообработке в атмосфере кислорода (P_{O_2} = 4.9*10^5 Па, Т = 450 К, t = 5 ч), после их вакуумирования при 300 К (кривая 1) и после их вакуумирования при 573 К с последующей адсорбцией O_2, NO_2 (кривая 2). Постоянная времени τ_c определенная по кривой 1 составляет 2650 с. Постоянная времени релаксации электропроводности эпитаксиальных пленок CdS, вакуумированных при 300 К после их термообработки в атмосфере кислорода (P_{O_2} = 4.9*10^5 Па, Т = 450 К, t = 5 ч), после выключения электрического поля $\tau_{эп}$ = 154 с (кривая 4).

После вакуумирования при 573 К медленная релаксация электропроводности, как после выключения освещения, так и после выключения электрического поля исчезала. Хемосорбция O_2 или NO_2 на обработанную таким образом поверхность CdS вновь восстанавливал релаксацию, но уже с новыми значениями τ_c = 650 – 720 с, не зависящими в первом приближении от сорта адсорбированных молекул. При этом $\tau_c = \tau_{эп}$ (рис. кривые 2.3).



Появление эффекта памяти при оптическом заряжении реальной поверхности эпитаксиальных слоев CdS, подвергнутых термообработке в кислороде (P_{O_2} = 4.9*10^5 Па, T = 450 К, t = 5 ч), естественно связать с наличием на ней тонкой окисной пленки, не удаляемой вакуумированием при 300 К. По-видимому, в этом случае мы имеем дело с системой, подобной Ge-GeO_2, PbS – окисные фазы, где ранее наблюдались аналогичные эффекты [2], а резкое различие эффективных времен τ_c и $\tau_{эп}$ свидетельствует о том, что при освещении и в эффекте поля проявляются разные группы медленных электронных состояний. За счет оптической генерации происходят переходы электронов на медленные электронные состояния окисла, отделенные от объема полупроводника потенциальным барьером толщиной d.

Термовакуумная обработка при 573 К пленок CdS, приводящая к удалению значительной части окисной фазы, и последующая адсорбция O_2, NO_2 в рамках такой схемы означают уменьшение d. Поэтому стекание заряда, накопленного на медленных электронных состояниях при освещении так же, как и обмен зарядом между медленными электронными состояниями и объемом полупроводника в эффекте поля, происходит достаточно эффективно по туннельному механизму. Совпадение τ_c и $\tau_{эп}$ указывает на то, что при обоих способах нарушения электронного равновесия на поверхности эпитаксиальных пленок CdS проявляются одни и те же электронные состояния. В качестве медленных электронных состояний могут выступать комплексы поверхностных оксисульфатных соединений с адсорбированными молекулами. Один из возможных механизмов замедленного обмена носителями таких медленных электронных состояний с объемом полупроводника рассмотрен в [3] и связан со слабым электрон-фононным взаимодействием в комплексе.

[1] А.М.Курбанова, М.А.Магомедов, М.А.Ризаханов, Р.Н.Гасанова, Х.А.Магомедов, Неорганические материалы, т.37, №1, с.21-23, (2001).
[2] В.Ф.Киселев, С.Н.Козлов, Ю.А.Зарифьянц, Проблемы физической химии поверхности полупроводников, Новосибирск, Наука, с.200-247, (1978)
[3] Ф.Ф.Волькенштейн, И.В.Карпенко, С.Ф.Тимашев, ДАН СССР, т.206, с.136-143, 1972.

Люминесценция горячих носителей заряда кремния в терагерцовом диапазоне длин волн

А.М.Мусаев
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: akhmed-musaev@yandex.ru

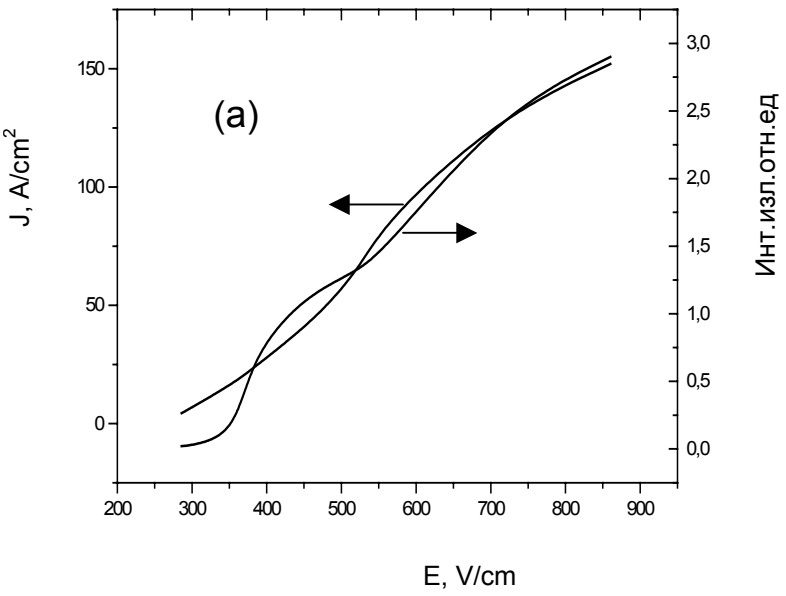
Эффективная генерация когерентного электромагнитного излучения в терагерцовом диапазоне, находящаяся на стыке СВЧ электроники и лазерной физики, является насущной проблемой современной твердотельной электроники. Имеющиеся в настоящее время опрабированные полупроводниковые лазеры терагерцового излучения, основанные на межподзонных и внутризонных переходах на p-Ge в сильных электрическом и магнитном полях, а также квантово-каскадный лазер на многоямных или сверхрещеточных гетероструктурах, как AlInAs/GaInAs или AlGaAs/GaAs работают только при гелиевых температурах [1]. Недавно авторами работы [2] в экспериментах при фотовозбуждении кристаллов n-Si, CO_2 лазером при T = 4.2K была реализована стимулированная генерация терагерцового излучения в диапазоне волн $\nu = 180$ см$^{-1}$, механизм инверсии, которой связан с инверсией возбужденных состояний мелких доноров (P, Bi, As). Имеются также, многочисленные, но не реализованные предложения по созданию инверсии на межподзонных терагерцовых переходах с использованием различных низкоразмерных полупроводниковых структур.

Поэтому, получение инвертированных распределений носителей заряда в объемных полупроводниках, приводящих к генерации стимулированного терагерцового излучения (сравнительно простым способом и при более высоких температурах), является актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных полупроводников в этом отношении является кремний [3]. Сложность исследования излучения горячих носителей заряда в Si связана с трудностями, обусловленными большой энергией ионизации примесей при гелиевых температурах.

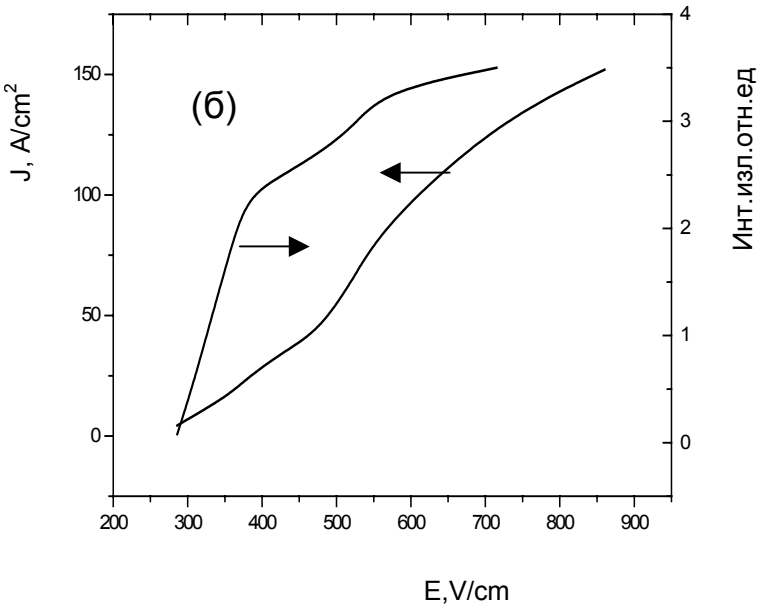
В настоящей работе приводятся результаты исследования терагерцового излучения возникающего в фотовозбужденном кремнии в сильных электрических полях при гелиевых температурах. Исследования проводились на образцах кремния n- и p-типов с концентрацией примесей $N_D - N_A = (10^{12}, 4.0\cdot10^{12}, 8.0\cdot10^{12}, 5.0\cdot10^{15}, 6.0\cdot10^{16})$см$^{-3}$ и $N_A - N_D = (6.0\cdot10^{12}, 2.0\cdot10^{14}, 10^{15})$см$^{-3}$. Фотовозбуждение носителей осуществлялось непрерывно, а также импульсами длительностью – 20 мкс от источника монохроматического излучения на основе инфракрасных диодов из GaAs с энергией кванта $\hbar\omega \approx 1{,}5 > \varepsilon_q^{Si}$. Спонтанное излучение регистрировалось в широком спектральном интервале в полосах чувствительности двух

охлаждаемых фотоприемников: Ge<Ga> и n-InSb. Приемник n-InSb широкополосный, полоса его чувствительности простирается от 300 мкм до нескольких миллиметров. Область спектральной чувствительности фотоприемника Ge<Ga> вместе с системой фильтров из фторопласта и черного полиэтилена, охлажденных до T = 4, 2 K, лежит в диапазоне длин волн $\lambda \approx 80$ - 120мкм с максимумом при $\lambda \approx 100$мкм.

Приложение электрического поля до ~1500В/см без фотовозбуждения не приводило к ионизации примесных центров в образце, что объясняется большой величиной энергии ионизации примесей фосфора в кремнии, которая при T=4,2K составляет ~39мэВ. При фотовозбуждении пороговое поле пробоя – E_c зависит как от интенсивности фотовозбуждения – $I_ф$, так и от времени задержки импульса электрического поля – τ_E относительно импульса фотовозбуждения. С уменьшением интенсивности фотовозбуждения и с увеличением времени задержки – τ_E пороговое поле пробоя увеличивается. На динамической ВАХ наблюдается как S-образные, так и N- образные участки отрицательного дифференциального сопротивления. Исследуемое излучение возникало вслед за увеличением проводимости образцов. Особенностью наблюдаемого излучения является зависимость интенсивности излучения от амплитуды тока через образец, т.е. интенсивность излучения имеет аналогичную току модуляцию. Полученные зависимости интенсивности излучения от напряженности электрического поля имеют одинаковый характер изменения интенсивности в спектральных полосах фотоприемников Ge<Ga> и InSb. Наибольшая интенсивность спонтанного излучения, при прочих одинаковых условиях, наблюдается в образцах кремния n-типа легированных фосфором с концентрацией доноров в диапазоне –(10^{12} - 10^{13})$см^{-3}$. Причем интенсивность излучения в полосах чувствительности обоих фотоприемников имеет высокие значения. В полосе чувствительности фотоприемника InSb интенсивность излучения увеличивается с ростом концентраций доноров до -$10^{16}$$см^{-3}$. На рисунке показаны типичные зависимости излучения от электрического поля и ВАХ для n-Si с концентрацией доноров $N_D - N_A = 8.0 \cdot 10^{12}$ см-^{3}; **а**



- в полосе чувствительности приемника Ge<Ga>, **б** - в полосе чувствительности приемника n-InSb. Терагерцовое излучение неравновесных носителей заряда в – Si может быть связано с различными механизмами: экситонным излучением (т.к. энергия связи непрямых экситонов в – Si расположена в области спектральной фоточувствительности – p - Ge⟨Ga⟩), с рекомбинацией носителей заряда на мелкие примесные центры, прямыми переходами между подзонами легких и тяжелых дырок, с тормозным излучением при непрямых внутри и межподзонных переходах носителей в зоне проводимости и в валентной зоне в результате актов рассеяния на ионизованных примесях, акустических и оптических фононах («друдевское» излучение), и с излучением кристаллической решетки. На основе результатов эксперимента проведен анализ влияния этих механизмов на интегральную интенсивность излучения.



В некоторых образцах n-Si с $N_D - N_A = 10^{12}$см$^{-3}$, изготовленных в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами 3,0×5,0×60,0 мм^3 параллельностью противоположных граней не более чем – 5", являющихся резонаторами на модах полного внутреннего отражения, наблюдается скачок излучения, интенсивность которого в несколько раз превышает интенсивность спонтанного излучения [4]. Существование пороговых значений $I_ф$ и E для возникновения интенсивного излучения свидетельствует о его стимулированном характере.

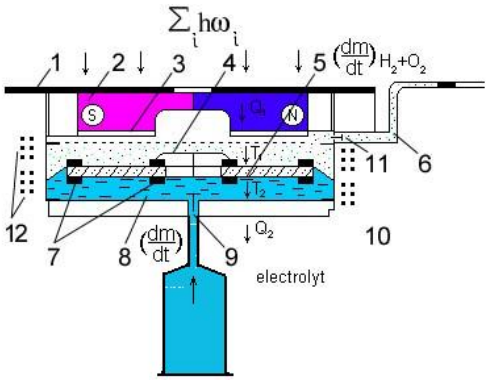
Работа выполнена при поддержке ОФН РАН, проект № 10002-251/ОФН-08/032-065/020703-955.

[1] А.А. Белянин, Д. Деппе, В.В. Кочаровский, Вл.В. Кочаровский, Д.С. Пестов, М.О. Скалли, УФН **173**, 1015 (2003).
[2] S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, E.E. Orlova, V.N. Shastin, A.V. Kirsanov, H.W. Hubers, K. Auen, H. Riemann, Phys. Rev. Lett. **84**, 5220 (2000).
[3] Под общ. ред. А.А. Андронова, Субмиллиметровые лазеры на горячих дырках в полупроводниках, Горький (1989).
[4] Р.И. Баширов, М.М. Гаджиалиев, А.М. Мусаев, Генератор субмиллиметрового излучения, патент № 2084996, 1997г.

Электрокристаллизация ферроколоида на поверхности магнитного полупроводника

М.А.Гираев, О.М.Османов
Дагестанский Государственный Университет,Махачкала,Россия
e-mail:giraev@ dgu.ru

Предложен наиболее экономичный метод выращивания многокомпонентного полупроводника, с переносом материнских свойств подложечного материала Метод основан на использовании режима периодической смены хаоса и порядка магнитной структуры материнского материала, а также внешних потоков веществ образующих структуру нужного материала. Чередование хаоса и порядка происходит на границе материнского материала-твердотельного магнитного полупроводника ($Fe_{(1-\delta)}Li_{\delta}[Li_{(0,5-\delta)}Fe_{(1,5+\delta-x)}Cr_x]O_4$) и электролита, содержащего аквакомплексы 3d катионов, образующие структуру материнского материала. Литиевый феррит с стехиометрическими коэффициентами x=2,-δ=05 при температуре ниже $T_c=70^0C$ переходит в феррофазу.Устройство, разработанное нами для исследования энерго-массообмена между магнитными полупроводниками и электролитами содержит мембрану из указанного материала.В качестве электролита использован коллоидный раствора, приготовленный из суспензий чистого железа, хрома растворонных в гидроксиде лития. После кипячения в переменном магнитном поле раствор превращается в ферроколоид (ФК)



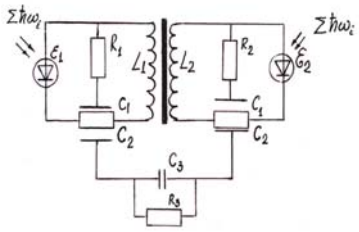
Известно, что возникновение клеточных структур биологических объектов происходит при определенных термодинамических режимах, приводящие к неустойчивым колебаниям клеточных мембран и электрических потенциалов на их поверхностях [1] Колебания мембраны регулируют потоки энерго- массообмена с окружающей средой, а ее поверхностные потенциалы способствуют фильтрации (селекции) элементов, необходимых для роста очередной клетки [2] Поверхность мембраны, как материнский материал, способствует «укладке» и сохранению атомов для создания самоподобных структур. При этом, производятся значительные информационную H и термодинамическую S энтропии [3]. Сама скорость роста клетки зависит от последовательности и времен жизни промежуточных, короткоживущих образований, по сравнению с периодом колебаний мембраны τ_m (или временем жизни клетки) τ. Наиболее долго “живут” те молекулы, которые осуществялют энерго-массообмен с соседями сохраняя локализацию в пространстве (соединения образованные сверхобменом,Redox системы,

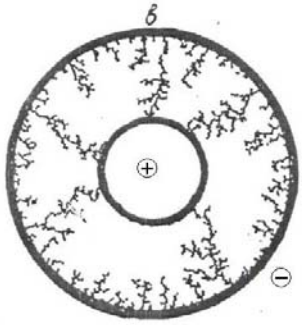
осаждаемые на поверхности электродов). Важнейшей задачей новых технологий является получение долгоживущих материалов с копирование свойств уже известного материнского материала.

Основной частью указанного устройства является диффузор из сигнального громкоговорителя приспособленный как мембрана. Внутри обмотки помещена тонкая шайба из магнитного полупроводника (МП) 5 (рис1) По краям с обеих сторон на поверхностях шайбы термодиффузией нанесены токопроводящие контакты из пасты Cr+Ag+C (7), служащие катодом и анодом в процессах осаждения вещества В дальнейшем эту конструкцию будем называть просто мембраной

Все элементы устройства для исследования механизма формирования ферромагнитных материалов из водного раствора обозначены на рис 1 На рисунке 2приведена его электрическая схема. Выход верхней камеры Iсоединен с капельным манометром 6, позволяющий измерить объем выхлопных газов.

Принцип работы устройства сводится к следующему. Источник излучения (лампа накаливания)нагревает верхнюю камеру и освещают фотобатареи E_1 и E_2 Мембрана переходит в парафазное состояние после чего она перемешается вниз и прижимается к задней теневой стенке нижней камеры, в которой температура T_2 ниже T_c Одновременно открывается клапан 4 и с нижней камеры ФК поступает в верхнюю камеру Мембрана, погруженная в ФК постепенно охлаждается до температуры T_2, а по поверхностям электролита протекает ток В нижней камере основной ток протекает между металлическим полевым электродом 10, образующим емкость C_2 и тоководами по краям мембраны 7. На начальной стадии, когда концентрации электролитов в камерах меняются незначительно, наблюдается процесс фарадеевского электролиза с осаждением катионов на поверхностях мембраны. Когда температура мембраны опускается ниже T_c парамагнитные аквакомплексы располагаются вдоль междоменных стенок образуя электропроводящие каналы [4] (см рис.3)





Каждый заряженный аквакомплекс дрейфует в сторону катода под действием электромагнитных полей, образованных источниками E_1,E_2, постоянный магнитом 2 и соленоидами 12 (рис1) При этом аквакомплексы, расположенные близко к катоду теряют гидратную оболочку и осаждаются в виде гидроксидов MeOH, оксидов MeO или катиона чистого металла Me^{Z+} Природа, осажденных элементов зависит от величины электрохимического потенциала на катоде в момент осаждения аквакомплекса.

Конструкция мембраны такова,что в феррофазном состоянии на мембрану действующая сила со стороны постоянного магнита больше чем упругая сила мембраны, прижимающая шайбу к основанию холодильной камеры Поэтому при Т ниже T_c мембрана оттягивается вверх, выбрасывая выделенные газы из верхней камеры в объем капельного манометра Таким образом, колеблющаяся мембрана регулирует энерго-массообмен с окружающей средой.

За время пока шайба не прижмется к электроду 3 электроемкости C_1 заряд протекает по обеим поверхностям шайбы После прижатия ее обмен зарядами и теплом в происходит между электродом 3 и тоководами на верхней стороне мембраны Одновременно температура мембраны повышается до парафазного состояния после чего она оттягивается вниз.

Ясно, что в парафазном состоянии шайбы, влияние магнитного поля на дрейф и спиновую ориентацию парамагнитного аквакомплекса будет хаотическим. Анализ ИК спектров отражения показал, что в феррофазном состоянии мемебраны аквакомплексы застревают в междоменных стенках и теряют часть гидроксидной оболочки

Когда шайба мембраны находится в среднем положении, то значительное влияние на дрейф и диссоциации аквакомплексов оказывают разность потенциалов между поверхностями капилярных слоев ФК и дисками 3 и 10. Это в конечном итоге, отражает на проводимость (полевой эффект) Поэтому при анализе потоков заряда через сквозные емкости C_1 и C_2 мы будем рассматривать $R_1C_1L_1$ и $R_2C_2L_2$ –цепи как полевые транзисторы.

При перемещении мембраны с верхнего положения в нижнее по обеим поверхностям ее протекают заряды, дрейф которых модулирован полевыми электродами образующие емкости C_1 и C_2 Мембрана будучи погружена в электролит холодильной камеры образует катод электрохимической ячейки, в котором анодом является диск из нержавеющей стали 10 (рис.1)

Изменение параметров взаимосвязанных $L_1C_1R_1$ и $L_2C_2R_2$ контуров естественно изменяют частоты токов циркулирующих в них $\omega = (CL)^{-1/2}$

Рост массы мембраны проводит к уменьшению частоты ее колебания, которая в первом приближении определяется формулой $\Omega=(m/k)^{1/2}$, k-где коэффициент упругости и m-текущая масса мембраны.

Эволюцию гидрокомплекса при воздействии локальных электромагнитных полей связана с изменением массы, заряда и спина. Ионы указанными характеристиками, блуждаясь как броуновская частица в кристаллизующей среде,.осаждаются на катоде в следующей последовательности [5]

$$Me[H_xO]_{(6-Z)}^{+Z} \rightarrow MeO[OH]+(5-Z)Hx+1/2(5-Z) \rightarrow MeO+(6-Z)(H_x+O)+Q \quad (1)$$

Для интерпретации экспериментальных результатов мы использовали теорию, изложенную в работах [6].Эволюцию частицы ферроколоида, дрейфирующая по междоменным стенкам опишем уравнением Лажевена

[6]. Отношение ее заряда Ze и спина $\mathbf{s}_i$ к массе мы будем называть парапараметром связи (ПС) и для i-го иона обозначим так $g_i(\mathbf{r},t)=\{Ze,\mathbf{s}\}/m$

Тогда для (ПС) уравнение Ланжевевена имеет [6]

$$\partial g_i(\mathbf{r},t)/\partial t - D\Delta g_i(\mathbf{r},t) = -\gamma \partial V/\partial g_i + \zeta(\mathbf{B},\mathbf{P}) \qquad (2)$$

Здесь D– коэффициент диффузии, Δg_i-градиент ПС, γ-коэффициет сопротивления,$\varphi=\partial V/\partial g_i$-электрохимический потенциал i-го иона, $\zeta(\mathbf{BP})=[\mathbf{BP}]_0 \exp-(H^2+E^2/kT$ суммарный спектр локального электромагнитного поля в точке нахождения рассматриваемого иона.Классический случай соответствует винеровскому спектру (W). [**BP]-** полная энергия с учетом намагничивания и поляризации ФК при электрокристаллизации.

Из уравнения (2) видно, что при постоянном значении локальных полей и ПС, это классическое уравнение Ланжевена, описывающее броуновские движения в стабильной среде. В общем виде уравнение (2) описывает эволюцию гидроксида 3d катиона: в медленно электрокристаллизующей среде, с фильтрацией структурных компонентов стартового аквакомплекса Дело в том, что структурные компоненты аквакомплекса имеет различные заряды, массу и спиновые числа. Поэтому силовое воздействие локальных полей на каждую компоненту имеет различное значение. Постепенно теряя полярные ОН ионы в промежутках между катионами ослабеваются полярные связи, а ковалентные-усиливаются.По нашему предположению, давление и спиновые волны в междоменных стенках способствуют возникновению обменных связей между катионами через промежуточный кислород.[7]. В итоге на поверхностях мембраны появляются фракталоподобные ростки из оксидов близких по стехиометрии материалу мембраны (Рис.3)

[1] В.А.Твердислав, Физические механизмы функционирования биологических мембран. М.: МГУ (1987) 189с
[2] Ж:Моно,Ф.Жакоб. Регуляторные механизмы клетки-М.: Мир (1974).477с
[3] Д.Моэзия. Митоз и физиология клеточного деления. М.: ИЛ (1967) М.Дельбрюк,Г Стент. Химические основы наследственности.М.(1960).
[4] М.А.Гираев, О.М.Османов.Вестник Дагестанского научного центра.(1999),вып.3.с72.
[5] Широков ЮГ. Примеры периодических реакций и их кинетика на образовании гидроксидов металлов. Иваново 1987. Деп в ОНИИТЭХИМ.
[6] Олемской АИ.УФН,**165,**1110,(1995);УФН,**171,**503,(2001)
[7] Звездин АК. Костюченко ВВ, Попков АФ. Нелинейные спин-е волны, распространяющиеся вдоль доменной границы ИФГГ 1985 т27. в10. 2936

Мезоморфные состояния веществ и психофизика живых организмов

Д.З. Раджабов
Дагестанский Государственный Педагогический Университет, г.Махачкала, Россия

Несмотря, на то, что мезоморфное состояние вещества т.е. жидкие кристаллы (ЖК) обладают уникальными (электропроводными, оптико-механическими, термодинамическими и т.д.) свойствами, по их использованию и исследованию мы стоим лишь в начале пути.

Даже в наиболее полных современных курсах физики, химии, биологии о ЖК не сказано ни одного слова. В умах наиболее проницательных людей, постепенно, «выкристаллизовывается» идея о том, что сущность живого неразрывно связана с упорядоченным строением клеток живых организмов. Известно, что основным компонентом живого организма является вода, а упорядоченные растворы и есть лиотропные жидкие кристаллы. Уже сейчас некоторые ученные пытаются объяснить фундаментальные процессы проходящие в живом организме, с помощью тех подходов, которые выработала современная физика жидких кристаллов.

Перенос различных веществ (в лекарствах напр.) через границу живой клетки - мембрану, распространение возбуждения по нервным тканям, болезни и старение клеток, а значит и организма в целом – вот некоторые из биологических проблем, в решении которых могут помочь исследования жидких кристаллов.

Высказываются и вполне обоснованные доводы о существенной роли жидкокристаллического состояния в особенности лиотропных ЖК в эволюции жизни на Земле.

Лиотропными (греч. слово «лио» - растворяю) называются жидкие кристаллы, полученные растворением одного вещества в другом. Такой раствор обладает сильным двулучепреломлением (металлич. св-во) и в то же время может течь (свойство жидкости). Такие два противоположных свойства и характеризуют жидкий кристалл.

Самым трудным местом в объяснении эволюционной теории является образование клетки. Предложены разные модели предшественников клеток; самая известная из них исходит из представлений о твердых частицах –коацерватах (от лат-го сл. coacerve – группироваться), чрезвычайно легко образующихся в сильно разбавленных растворах полимеров. Ранее академик А.Н. Опарин показал, что на поверхностях таких частиц могут идти специфические реакции с участием катализаторов – ферментов. Одна из моделей зародыша клетки исходит из возможности образования мицелл или же липосом.

Мицеллы (лат. сл. «мица» - крупинка) – особые кластерные образования молекул имеющих сферическую форму, и раствор в целом похож на взвесь твердых частиц в жидкости.

В поляризованном свете такой раствор не обладает двойным лучепреломлением.

Липосомы – это молекулы фосфолипидов (липиды – жиры), которые играют исключительно важную роль в живых организмах, они образуют стабильные плоские двойные слои молекул, строение которых может быть разнообразным.

В последнем случае маленькая капелька (жидкость) уже имеет готовую мембрану, строение которой соответствует мембране живых клеток. Однако на сегодняшний день остается вопросом как заставить клетку работать и размножаться. Разные ученые физиологи, психологи, физики и биологи ведут споры по этому поводу.

Здесь можно привести слова известного американского психолога – необихевиориста Р.Вудворта, сказанные им при получении Нобелевской премии: «Я почти не сомневаюсь, что можно в лабораторных условиях сделать нечто с характерными признаками жизни, но я не хотел бы предсказывать, сколько на это потребуется времени». [1]

На этапе биологической эволюции роль лиотропных жидких кристаллов не вызывает сомнений. Дело в том, что процессы, фотосинтеза, приведшие к образованию кислородной атмосферы, идут в зеленых растениях < прямым участием клеточных мембран, о жидкокристаллическом строении которых известно.

Именно в мембранах хлоропластов расположены молекулы хлорофилла, поглощающие солнечную энергию и преобразующие ее в энергию химических связей, которая затем используется при синтезе углеводов из углекислого газа. Как и при клеточном дыхании, роль мембраны, заключается в осуществлении распределения больших квантов энергии на порции, достаточные для образования химических связей.

Успехи в применении физики жидких кристаллов, а точнее лиотропных ЖК к биологическим и психологическим проблемам пока еще скромны, однако, уже нет сомнений в том, что в недалеком будущем исследования лиопропных жидких кристаллов приведут к впечатляющим открытиям.

[1] Р. Вудворт «Динамическая психология», Москва, «Наука», 1998.
[2] Л.М. Блинов, С.А. Пикин. «Жидкокристаллическое» состояние вещества, Москва, «Знание» 2000 г.

Фазовые переходы в n- и p-CdTe при гидростатическом давлении

Л.А.Сайпулаева А.Г.Алибеков, А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов
Институт физики ДагНЦ, Махачкала, Россия
e-mail: a.mollaev@mail.ru

Введение

Барические исследования эффекта Холла, электропроводности в теллуриде кадмия в широком интервале температур дает возможность получать важную информацию о фазовых переходах, установить области устойчивости фаз, выяснить роль структурных дефектов, позволяют глубже понять природу явлений, наблюдающихся в кристаллах при высоких давлениях, и направлено влиять на свойства материалов, используемых в новой технике.

При атмосферном давлении полупроводниковое соединение CdTe известно в двух модификациях. Термодинамически стабильной является первая фаза I с кубической структурой типа сфалерита (цинковой обманки), a=0.6478 нм, Z=4, плотность 5.87 г/см^3, пространственная группа $F\bar{4}3m$.

Фазовые превращения в CdTe в твердом состоянии при комнатной температуре изучены достаточно подробно оптически, методом измерения электросопротивления, рентгеноструктурно, объемным методом, а также и другими методами [1-3]. Имеющиеся литературные данные, касающиеся зависимости структурных и электрофизических свойств теллурида кадмия от давления, сильно различаются. Эти расхождения вызваны, прежде всего различными способами синтеза CdTe и измерения.

В ранних исследованиях было обнаружено два фазовых перехода: первый переход из структуры сфалерита или вюрцита в структуру типа NaCl в диапазоне давлений 2.8÷3.9 ГПа. Переход от тетраэдрической к октаэдрической координации сопровождается уменьшением объема приблизительно на 20% [3] и перемещением катионов из октаэдрических пустот каменной соли в одну из двух смежных тетрадрических пустот.

В области давлений (9.0÷10) ГПа имеет место второе превращение в тетрагональную объемоцентрированную структуру типа белого олова. Фаза со структурой типа NaCl является металлом [3].

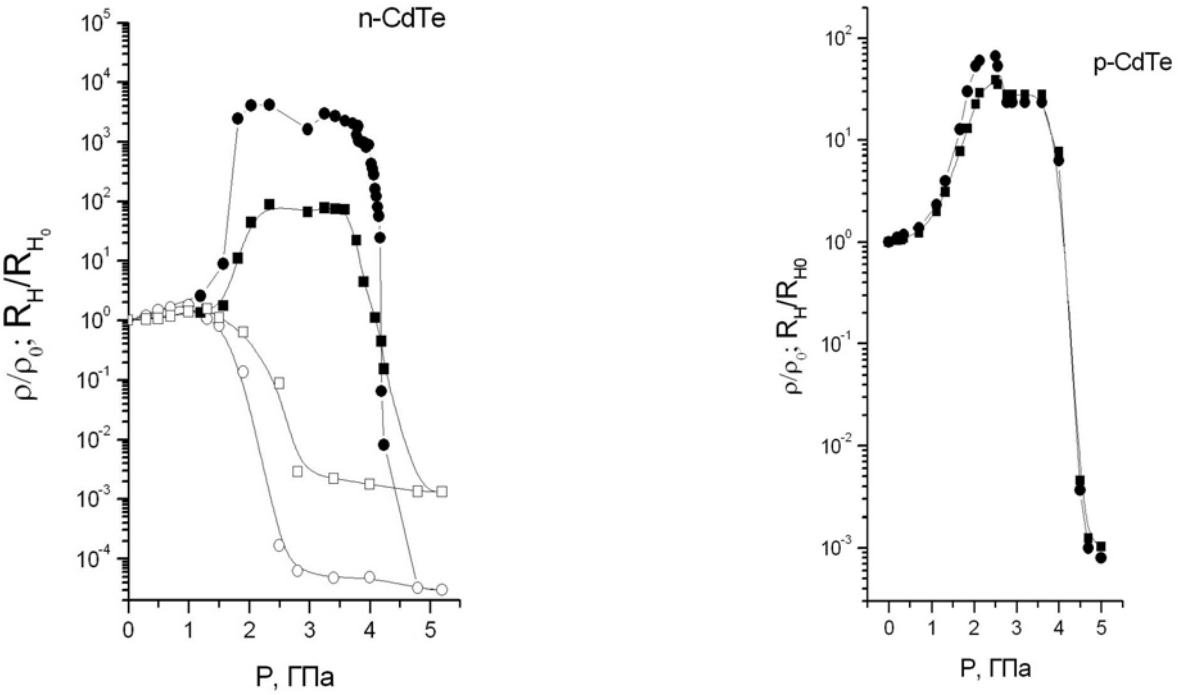
В работе [3 показано, что переход между фазами цинковая обманка и натрий хлор имеет более сложный характер. В области $P\approx$2.5÷4 GPa имеет место два фазовых перехода: первый – цинковая обманка – киноварь, и второй –киноварь – натрий хлор.

Техника и техника эксперимента.

Измерения проводились в аппарате высокого давления типа «тороид», который был помещен в многовитковый соленоид $H \leq 5$ кЭ. Образцы CdTe были вырезаны из монокристаллического слитка, шлифовались, травились, точечные контакты наносились индием и были омическими. Измерительная ячейка представляет собой фторопластовую капсулу, которая имела до 12 электровводов, что позволяет в один прием измерять два эффекта и контролировать давление в процессе измерения при подъеме и сбросе. Более подробно методика и техника эксперимента описана в [4].

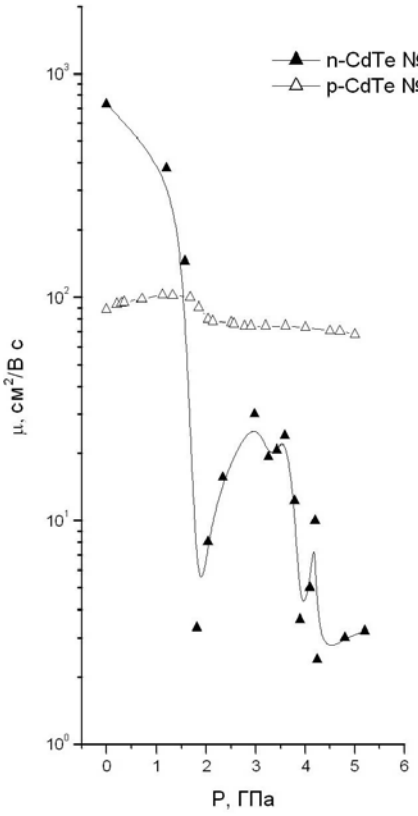
Эксперимент и обсуждения.

Впервые одновременно измерены удельное электросопротивление ρ и R_H при высоком гидростатическом давлении до 6 ГПа в теллуриде кадмия *n*- и *p*- типа. Образец №1 n-типа при атмосферном давлении имел



следующие параметры ρ=1.1 Ом см, R_H=810 см^3/Кл, образец №2 *p*-CdTe - ρ=3.4 Ом см, R_H=300 см^3/Кл. Измерения проводились в области комнатных температур. На рисунках представлены зависимости удельного, приведенное к атмосферному и коэффициента Холла, данные, полученные при сбросе давления обозначаются светлыми символами. Барическая зависимость подвижности при подъеме давления обозначены для образцов №1 темными треугольниками и сбросе – светлыми треугольниками. Из рисунков видно, что удельное сопротивление и коэффициент Холла возрастает с давлением с двумя разными барическими коэффициентами более чем на четыре порядка. При давлениях P=2.3 ГПа и P=3.8 ГПа

наблюдается два фазовых перехода. Первый переход цинковая – киноварь, второй киноварь – натрий хлор. Затем удельное электросопротивление падает на 8 порядков и при $P>5$ ГПа выходит на насыщение в области удельное электропроводность $\sigma=3000$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, что указывает на металлическую проводимость. Коэффициент Холла в n-CdTe на два порядка и при $P=2.3$ ГПа и $P=3.8$ ГПа наблюдаются фазовые переходы цинковая обманка-киноварь и киноварь-натрий хлор соответственно. При $P>$ кривая $R_H(P)$ выходит на насыщение. В области насыщения концентрация носителей $n=10^{21}$ см$^{-3}$, сто соответствует металлической проводимости. Таким образом, переход цинковая обманка-киноварь – переход полупроводник-полупроводник, переход киноварь-натрий хлор-полупроводник-металл. В образце №2 удельное сопротивление возрастает на два порядка, также имеем два перехода при тех же давлениях. Сценарии зависимости коэффициента Холла от давления тот же. В области насыщения $\sigma=257$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$, концентрация носителей $p=10^{19}$ см$^{-3}$, что так же подтверждает, что в p-CdTe имеет место переходы полупроводник-полупроводник - обманка-киноварь и второй киноварь-натрий хлор-полупроводник-металл.



При сбросе давления на кривых $\rho(P)$ и $R_H(P)$ обоих образцов наблюдается фазовый переход при $P=2.6$ ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №03–02–17677) и проекта Президиума РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества и проблем внутреннего строения Земли и планет”.

[1] Е.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, справочник в 2^x книгах, Т.1, под ред.д.ф.-м.н. проф. Е.Г.Понятовского, Москва «Металлургия» (1988).
[2] П.И.Баранский, В.П. Клочков, И.В. Петкевич, Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наук. думка (1975).
[3] D.Martinez – Garcia, Y.Le Godec, Mezovar, G.Syfosse, J.P.Itie and J.M.Besson, Phys.stat.sol. (b) **211**, 461 (1999).
[4] А.Ю.Моллаев, Л.А.Сайпулаева, Р.К.Арсланов, С.Ф.Маренкин, Неорганические Материалы **37**, 403 (2001).

Температурная зависимость электропроводности монтмориллонита

А.А.Гусейнов [1], А.Р.Юсупов [2]
[1] *Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail:geoterm@iwt.ru
[2] *Институт геологии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail:dangeo@iwt.ru

Представлены результаты изучения температурной зависимости электропроводности минерала монтмориллонита, относящегося к слоистым силикатам, в интервале 100-1000° С. Монтмориллониты характеризуются большим содержанием межслоевой воды, благодаря чему межплоскостное пространство по мере гидратации увеличивается. Результаты исследования зависимости удельной электропроводности σ образцов монтмориллонита от абсолютной температуры Т, в виде зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$, представляют собой прямые, проявляющие изломы при некоторых характерных температурах. Прямолинейный характер зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ свидетельствует об ионном механизме проводимости, связанного с диффузионным движением ионов в кристаллической решетке минералов. Температурная зависимость электропроводности описывается выражением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$, где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, Е – энергия активации, k – постоянная Больцмана. Проводимость в интервале 100-1000° С меняется в среднем от 10^{-10} до 10^{-4} $Ом^{-1}см^{-1}$. Определены области примесной и собственной проводимости. Для примесной проводимости (примерно до 700° С) наблюдается спектр значений Е от 0.24 до 1.24 эВ, который отражает процессы динамики гидроксилов различного сорта в структуре минералов, а также диссоциацию комплексов дефектов кристаллической решетки. Для собственной проводимости, связанной с возникновением новых, помимо изначально существующих дефектов кристаллической решетки, значения Е достигают значений около 2.00 эВ. Проводимость при низких температурах, до 212° С, управляется процессом с низким значением энергии активации Е = 0,24 эВ. Анализ результатов показывает, что проводимость при этих температурах взаимосвязана с подвижностью молекул межслоевой воды, для которых величина активационного барьера в межслоевом пространстве равна 0,25 эВ. Вполне возможно, что посредством известных ионообменных процедур возможна трансформация межслоевого пространства, которая обеспечит существенное повышение проводимости монтмориллонитов до суперионного состояния.

Работа поддержана программой Президиума РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет», проект 27П.

About the application of direct integral-geometric methods for the analysis of interferometric images, in particular for the time-resolved solid-plasma phase transition analysis and for ESPI measurements

A.Aliverdiev
Institute of Physics of Daghestan Scientific Center of Russian Academy of the Science, Russia, Daghestan, Makhachkala
e-mail: aliverdi@frascati.enea.it

In our resent works we have considered the use of the back [1-4] and direct [4-10] Radon transform for the different physical applications. Here we report some new data about the application of the direct Radon transform for the interferometric image analysis, which we already tested for the experimental data diagnostic of laser plasma and for the ESPI measurements.

We already reported [11] some results of an experimental investigation of the temporal evolution of plasmas produced by laser irradiation. The experimental set up includes a Nd:glass high power laser system with typical intensity of 10^{14} W/cm^3 and duration 600 ps, a probe beam (Nd:YAG converted to 2ω) coupled to an interferometer and to a streak-camera with ps/μm resolution. The density of free electrons in those conditions could be considered proportional to the phase shift in the interferometric a streak-camera image.

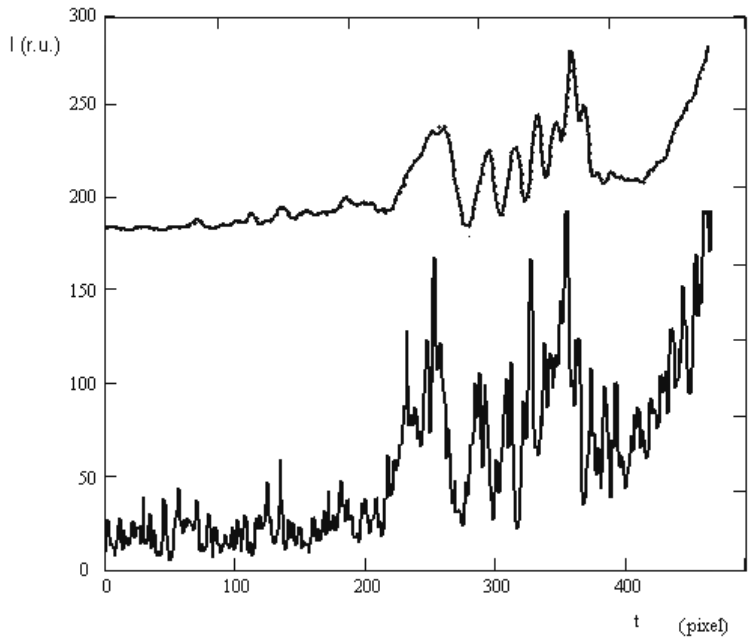


Fig. 1

So, the precision of the determination of phase shift is the crucial point of the analysis. But unfortunately the quality of real experimental interferograms is not good. The separate time-dependence of the streak-camera image intensity

for the certain x_0 doesn't contain the full information about the real phase shift cause of presence of a strong noise, which can be resulted and in the neglecting or shift of a real extremes, both in the appearance of a false extremes. But from other hand, the averaging by axis x doesn't give the good results, because of it smoothes the picture. To overcome this problem we offer the averaging with time shifts, with a characteristic velocity more or less correspondent to real velocity. The peculiarities of this method are discussed in the present report for the first time. The typical comparison of the initial signal (lower curve line), and signal after our transformation for two different, but close characteristic velocities (two upper curve – dot and solid) are presented in the fig. 1.

Some results of application of this method to the experimental time-resolved (with nano-second scale) interferogrammes are presented too.

We also present the method of image analysis for the automatic set up of an Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI). The idea of our method is to make a direct Radon-like transformation for each pixel (x_0, y_0) a 2D field of an image brightness $B(x,y)$:

$$g_{(x_0,y_0)}(s,\phi) = \int_{-s_0}^{s_0} B(x_0 + s\cdot\cos(\phi) - p\cdot\sin(\phi), y_0 + s\cdot\sin(\phi) + p\cdot\cos(\phi))dp \,, \quad (1)$$

where (s,ϕ) are the normal co-ordinates of the Radon-like transformation, p is the variable of integration, and than we calculate the r. m. s spatial deviation by s of

$$\sigma_s{}^2(\phi) = \left\langle \left(g(s,\phi) - \left\langle g(s,\phi) \right\rangle_s \right)^2 \right\rangle_s , \quad (2)$$

the maximum of which determines two value: (i) immediate $\max_\phi(\sigma_s)$, and (ii) the corresponded angle $\phi((\sigma_s)_{\max})$.

Similar transformation we already used in some other applications. So, from 2D function $B(x,y)$ we have two functions depended from same 2D field, but, how it is shown after, gives a clear defect location.

The experimental results, made in the frameworks of the International Project GLAST, are presented.

In particular Fig. 2 (*a*-*d*) (α–δ) show typical results of the application of our method for the detection of a defect existence and location. Its show a same sample contained one defect with different frequencies of vibration.

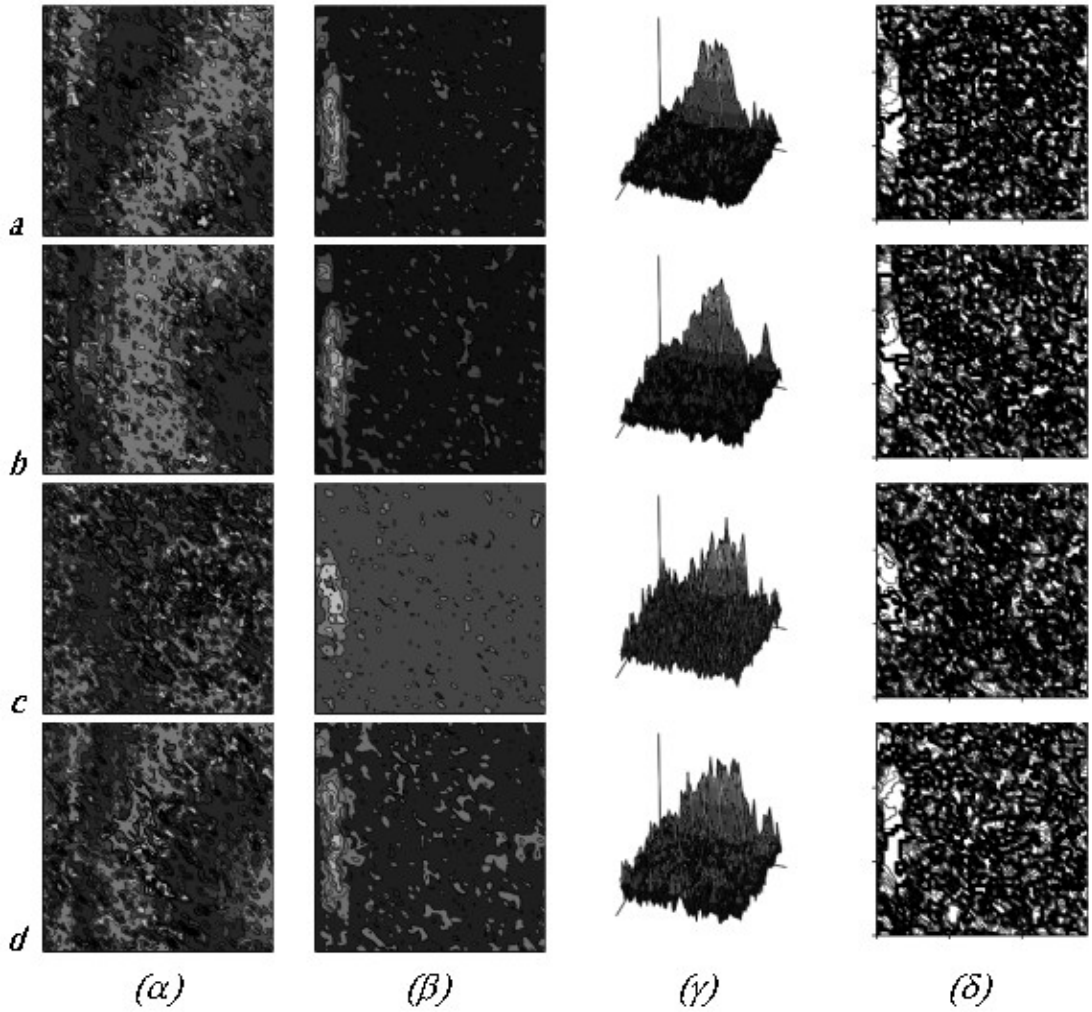


Fig. 2

If in fig. 2 (*a*)(α) we has only local defect patterns, than in fig. 2 (*a-d*) (β, γ) there are some global patterns, and automatic control of the defect location is not trivial problem.

Nevertheless, fig, 2 (*a-d*) (β, γ) (demonstrated a function $\left(\max_{\phi}(\sigma_s) - \langle\sigma_s\rangle_{\phi}\right) / \langle\sigma_s\rangle_{\phi}$ in contour (β) and surface (γ) formats) show very similar and clear maximums in the defect location.

Fig. 2 (*a-d*) (δ) (demonstrated the function $\phi((\sigma_s)_{\max})$ show the same localization of the defect, like a place, which has quite extensive plate in a filed of random noise. Therefore, we have one more control value for a defect location determination.

The advantage of this algorithms is in very clear presentation of an information, which after transformation consist of a one scalar real-value function depended from same 2D field, the maximum of which shows the searched defect (parts (b) and (c) on fig. 2).

The dependence $\phi((\sigma_s)_{\max})$ also maybe transformed to a scalar real function, maximum of which shows the defect location by the determination of a local r.m.s from field $\phi_{(\sigma_s)_{\max}}(x,y)$ for every points (x,y).

Our investigations show a perspective of our approach. The submitted results have both methodological and applied significance for the pattern analysis.

Author is very grateful to the Prof. C. Moriconi, Prof. D. Batani, Prof. M.G. Karimov, Prof. N.A. Ashurbekov, Dr. M.A. Caponero, and Dr. E. Bacchi for the teamwork and fruitful discussions. The work was supported by the Ministry of Education of Russia program “The development of the potential of Higher School” (34054).

[1] A.A. Aliverdiev, Technical Physics, 9, 1102-1103 (1997).
[2] A.A. Aliverdiev, Radiophysics and Quantum Electronics, **40**, 6, 504-509 (1997).
[3] G.K. Makhtimagomedov, M.G. Karimov, A.A. Aliverdiev, R.M. Batyrov, G.M. Khalilulaev, A.A. Amirova, M.M. Akhmedov, M.M. Ataev, Proc. of International Conference "Phase Transitions and Critical Phenomena in Condensed Matter", Makhachkala, Russia, B3-6 (1998)
[4] A. Aliverdiev, Scientific Israel – Technological Advantages, 4, 108-111 (2002)
[5] A.A. Aliverdiev, Proc. of. 25th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Nagoya, Japan, July 17 - 22, **4**, 59-60 (2001)
[6] A. Aliverdiev, M. Caponero, C. Moriconi, Technical Physics, 8, 044-1048 (2002).
[7] A. Aliverdiev; M. Caponero, C. Morioni, Proc. of SPIE, **5147**, 140-147 (2003).
[8] A. Aliverdiev, M. Caponero, and C. Moriconi, Technical Physics, **48**, 11, 1460–1463 (2003).
[9] A.A. Aliverdiev, R.D. Conza, M.A. Caponero, and C. Moriconi. About authomatisation of dynamic Proc. of LOYS, June 30- July 4, St. Petersburg, Russia, p. 29 (2003).
[10] A. A. Aliverdiev, N. A. Ashurbekov, Russian Physics Journal, **47**, 3, 331 – 332 (2004).
[11] A. Aliverdiev, D. Batani, V. Malka, T. Vinci, M. Koenig, A. Benuzzi-Mounaix, Proc. of International Conference “Phase transition, critical and non-linear phenomena in condensed media” Makhachkala, Russia, 332-335 (2004).

The generalized fractional relaxation equations

A.B.Bainova [1], V.E.Arkhincheev [2,3]
[1] *Buryat State University, Ulan-Ude, Russia*
[2] *Buryat Science Center, Ulan-Ude, Russia*
[3] *Federal Urdu University of Arts, Science & Technologies, Karachi, Pakistan*
e-mail: varkhin@yahoo.com

As it is known, the relaxation of the charge with the density $\rho(r,t)$ in conducting medium is described by following system of equations:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + divj = 0, divE = 4\pi\rho, j = \sigma E$$

There σ - conductivity of medium and the dielectric permeability of medium is considered to equal unit. In the case of homogeneous and isotropic media the solution of the above system has an exponential Maxwell character:

$$\rho(r,t) = \rho_0 \exp(-t/t_\sigma)$$

Here $t_\sigma^{-1} = 4\pi\sigma$ - Maxwell relaxation time. It has been shown recently that in three-dimensional (3D) anisotropy case and systems of the reduced dimension the charge relaxes in non-Maxwell way [1, 2]. So the one can expect that the character of the charge relaxation in inhomogeneous medium is changed also.

The purpose of the present paper is to study the charge relaxation in disordered systems and to establish the physical mechanisms of what, why these new charge relaxation laws in disordered systems are differ from exponential Maxwell. It is caused at least by two reasons. First consists that the electrical field is three-dimensional and penetrates all space, but spreading of charge is possible only along some conducting lines. Just thus the relaxation of charge occurs on regular fractals and comb like structures. It will be shown, that in this case generalized relaxation equations look as the equations with temporal derivative of the fractional order:

$$\frac{\partial^\alpha \rho}{\partial t^\alpha} + A\rho = 0 \qquad (1)$$

The second reason of non-Maxwell behavior is connected with the frequency dispersion of effective conductivity of heterogeneous multiphase medium. At random mixing of initially non-dispersing phases the effective conductivity of such medium will begin depended on frequency. It is due to appearance of surface charge on interfaces of conducting phases, which traces the change of an electrical field with time. Generally generalized relaxation equations in media with frequency dispersion will be in following form:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial^\gamma \rho}{\partial t^\gamma} = 0 \qquad (2)$$

Or one can rewrite it in a more usual integral-differential form:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \int K(t-t')\rho(t')\partial t' = 0 \qquad (3)$$

Where $K(\tau) = \frac{1}{|\tau|^{1+\gamma}}$ has a power dependence, $0 < \gamma \le 1$

Recently to simulate anomalous sub-diffusion at percolation clusters the comb model was put forward [3], [4]. This model consists of one-dimensional backbone with fingers of infinite lengths [5,6]. In this paper we will apply this model to study the charge relaxation on this structure. A feature of the motion in the considered model consists of that the displacement in the X-direction is possible only along an axis of structure (at y = 0), that is , the component of the tensor conductivity σ_{xx} is different from zero only at y = 0: $\sigma_{xx} = \sigma_1 \delta(y)$. The relaxation along fingers is considered as usual: $\sigma_{yy} = \sigma_2$. Consequently the conductivity of the comb structure is described by the tensor [7]:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \delta(y) & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} \tag{4}$$

From the continuity equation with the tensor (42) and from the Poisson equation one obtain the equation for an electric potential:

$$(\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2})\frac{\partial \varphi}{\partial t} + 4\pi\sigma_1 \delta(\mathrm{y})(\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{x}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2})\varphi = 0 \tag{5}$$

Using the Fourier transformations on the time and the coordinate X the equation for Green function in the mixed (s, k, y) – representation is obtained:

$$(-\mathrm{k}^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2})\frac{\partial \varphi}{\partial t} + 4\pi\sigma_1 \delta(\mathrm{y})(-\mathrm{k}^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2})\varphi = 0 \tag{6}$$

Let's find the solution of the (6) in the form:

$$\Phi(\mathrm{s},\mathrm{k},\mathrm{y}) = \phi(\mathrm{s},\mathrm{k})\exp(-\lambda|y|) \tag{7}$$

Inserting the solution (7) in the (6) we find the parameter λ:

$$\lambda = |\mathrm{k}|(\mathrm{s}/(\mathrm{s} + 4\pi\sigma)^{1/2} \tag{8}$$

and the expression for the function $\phi(s, k)$:

$$\phi(\mathrm{s},\mathrm{k}) = (/\kappa/(s(s + 4\pi\sigma))^{1/2} \tag{9}$$

After this it is easy to find the corresponding Green function of the equation on the concentration, which consists of the two parts "surface" G_s and "volume" G_v:

$$\mathrm{G_s} = \frac{2\lambda}{2\lambda(\mathrm{s} + 4\pi\sigma_2) + 4\pi\sigma_1 k^2}, \quad \mathrm{G_v} = [\frac{\mathrm{k}^2 - \lambda^2}{2\lambda(\mathrm{s} + 4\pi\sigma_2) + 4\pi\sigma_1 k^2}]\exp(-\lambda|y|) \tag{10}$$

Let's consider the relaxation of the "surface" charge along axis of the structure G_s. In the case of the small values of the quantity $s << 4\pi\sigma_2$ the parameter λ is equal to : $\lambda \cong k\sqrt{\frac{s}{4\pi\sigma_2}}$. Correspondingly, the Green function has a form:

$$\mathrm{G_s} \cong \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{s} + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma_2}}\sigma_1 k}$$

It means that corresponding equation instead first temporal derivative has a temporal derivative of the fractional order:

$$\left(\frac{\partial^{\frac{1}{2}}}{\partial t^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma_2}}\sigma_1 \frac{\partial}{\partial x} \right) \rho_s(x,t) = 0 \tag{11}$$

The total number of the particles in this equation is not conserved due to some of particles go away from the axis. The solution of this equation (11) as a Gaussian character:

$$\rho_s(x,t) \cong \rho_0 \exp(-\frac{x^2}{Ct}) \tag{12}$$

In another opposite case of the big values of the quantity $s >> 4\pi\sigma_2$ the parameter is equal to: $\lambda \cong k$

And the Green function has a form:

$$\mathrm{G_s} \cong \frac{1}{s + 2\pi\sigma_1 k} \tag{13}$$

The solution of the equation (13) has also a non-exponential non-Maxwell character:

$$< \mathrm{G(x\,,t)} > \; = \frac{\mathrm{Vt}}{\pi(\mathrm{x}^2 + V^2 t^2)}, \qquad \text{there } V = 2\pi\sigma_1 \tag{14}$$

It is interesting to note that this result is obtained also if consider the expression of the Green function, averaged over the y-coordinate:

$$< \mathrm{G\,(s,k\,)} > = \int G(s,k,y)\partial y = \; \frac{\mathrm{k}^2}{\lambda[\lambda(\mathrm{s} + 4\pi\sigma_2) + 2\pi\sigma_1 k^2]} \tag{15}$$

At $\sigma_2 = 0$ this averaged Green function has the same simple form as above (14). So the non-Maxwell relaxation is obtained in the comb model. One has the same expression, when charges are located in plane, but field has all three spatial components [1,2].

Below will consider the following simplest model of heterogeneous medium, consisting of two conducting semi-infinite planes with contact between them. In the case of replacing of phase interface at the beginning of coordinates, then conductivity of medium, being step function of coordinate X, is possible to write as:

$$\sigma \sim [\sigma_1 + \sigma_2 + (\sigma_1 - \sigma_2)\,\mathrm{sgn}(\varepsilon)] \tag{16}$$

where $\mathrm{sgn}(x)$ is symmetric unit function. Using above system of the equations and obvious kind for bi-crystal conductivity (16), we shall receive the equation on electrical potential in mixed (s, q, x) - representation:

$$\{(s + 4\pi\sigma(x))(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - q^2) + 2\pi(\sigma_1 - \sigma_2)\delta(x)\frac{\partial}{\partial x}\}\phi(s,q,x) = 0 \tag{17}$$

Let's search solution of the equation (17) as:

$$\mathrm{F(s\;,k,\,x)} = \varphi(s,q,x) + \varphi_1(s,q)\exp(-\lambda\,|\,y\,|) \tag{18}$$

where $\varphi(s,q,x)$ - volume potential, and potential $\varphi_1(s,q)$ is caused by a surface charge appearing at interface of phases. Substituting the solution (18) in the equation (17), we shall determine parameter λ and the functions :

$$\lambda = |\,k\,|\,, \qquad \varphi_1 = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{2\lambda(\frac{s}{4\pi} + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2})} \frac{\partial\varphi}{\partial x}\,|\,\frac{}{x=0} \tag{19}$$

If the plane, with which flows down a charge, is located along border of phases:

ρ_0 (x, y) = ρ_0 δ (x), that the charge relaxation is described by the expression:

$$\rho(x,y,t) = \frac{1}{2}\rho_0(x,y)[\exp(-4\pi\sigma_1 t) + \exp(-4\pi\sigma_2 t)] \tag{20}$$

This result (20) can also be received by following simple way. The change of a surface charge on interface of phases is equal to a difference of currents at the left and on the right; and charge is equal to a difference fields:

$$\frac{\partial Q_s}{\partial t} = J_1 - J_2, E_1 - E_2 = 4\pi Q_s, \tag{21}$$

Hence, the surface charge is equal:

$$Q_s = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{i\omega + 2\pi(\sigma_1 + \sigma_2)}E \tag{22}$$

and the effective conductivity of inhomogeneous medium is described by expression:

$$\sigma_e(\omega) = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{\frac{1}{4}(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{\frac{i\omega}{4\pi} + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)} \tag{23}$$

Accordingly to (24) the medium, which initially consist of phases without dispersion, nevertheless has the frequency dispersion as a result of occurrence of a surface charge on interface of phases. At the general case of strongly inhomogeneous case or on fractals the power dependence of the conductivity is observed [8]:

$$\sigma_e(\omega) \sim \sigma_1(\omega)^s \tag{24}$$

Repeating the above calculations with the conductivity (26) the following generalized relaxation equation is followed:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \tilde{\sigma}\frac{\partial^{1-s}}{\partial t^{1-s}}\right)\rho\ (x,t) = 0 \tag{26}$$

So we establish two different mechanisms, which leading to non-Maxwell relaxation of charge in inhomogeneous media and on fractals. But in both cases the new equations of fractional temporal derivatives are appeared. So it means that to describe the relaxation in disordered media it is necessary to use the method of integral-differential equations of fractional order.

The work is partially supported by the Russian Foundation for Basic Researches (grant 05-02-97201)

[1] D.I. Dyakonov , A.S. Furman, JETP ,1987. V.92. P.1012-1020
[2] A.O.Govorov,A.V.Chaplik, Poverkhnost'(Russian), V.12,P. 5(1987)
[3] White S., Barma M., J.Phys.A.V.17.P.2995 (1984)
[4] G.Weiss,S. Havlin, Physica A, V. 134, 474(1986)
[5] Havlin, J.E.Keifer, G.H.Weiss, Phys.Rev. A, v.36, 1403 (1987)
[6] V.E.Arkhincheev,E.M.Baskin, JETP 73,161(1991)
[7] V.E.Arkhincheev, Modelling, Measurement and Control, 49, N.2,11(1993)
[8] N.F.Mott, E.A.Davis, Electron processes in non-crystalline materials, Oxford, 1979

Неустойчивость тока и N – образная вольтамперная характеристика (ВАХ) в кремниевом p-i-n – диоде в магнитном поле

И.К.Камилов, К.М.Алиев, Б.Г.Алиев, Х.О.Ибрагимов, Н.С.Абакарова
Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия
e-mail: naida_a@iwt.ru

S–образные ВАХ и автоколебательные процессы в компенсированных кремниевых p-i-n – структурах, содержащих глубокие уровни Au, Ni, Co, In, Mn, S достаточно подробно исследованы [1-5]. Низкочастотные колебания тока (пульсации) в кремниевых p-i-n – структурах наблюдались и на положительной ветви ВАХ, где отрицательная дифференциальная проводимость S–типа не наблюдается [6]. Мультистабильные S–типа ВАХ и колебания в кремниевых p-i-n – структурах как результат шнурования тока и неоднородного распределения плотности носителей заряда по сечению образца исследованы в [7]. Образование, движение и перестройка пространственно-временных структур в кремниевых p-i-n – диодах с ростом параметра по электрическому полю продемонстрированы в работах [8-10], в которых рассмотрено поглощение в инфракрасной области, рекомбинационное излучение из образца и распределение потенциала.

Результаты экспериментального исследования автосолитонов с самопроизводством носителей заряда при ударной ионизации глубоких акцепторных уровней индия в кремнии при 77 К в сильных электрических полях приведены в работе [10].

Итоги многочисленных работ по изучению влияния магнитного поля на процессы переноса тока в двойноинжекционных структурах, направленных на разработку приборов с высокой магниточувствительностью и хорошими переключающими свойствами, обобщены в монографии [11].

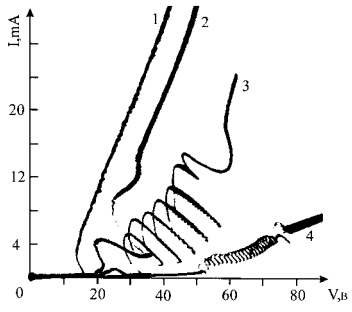
В теоретической работе [12] рассматриваются электрические свойства полупроводников с S–образной ВАХ в скрещенных магнитном и электрическом полях. Показано, что в этих условиях в образце формируется уединенная волна плотности тока (шнур тока), движущаяся с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном электрическому и магнитному полям. Это явление приводит к колебаниям электрического поля во внешней цепи, изменению ВАХ образца, а в сильных магнитных полях S–образие может исчезнуть и даже перейти в N–образие, что должно привести к исчезновению шнура тока.

Ранее одним из авторов экспериментально было показано [13], что неустойчивость тока в кремниевой p-i-n – структуре с S–образной ВАХ возникает в определенном интервале напряженности магнитного поля, и ее особенности связаны с влиянием магнитного поля на неравновесные

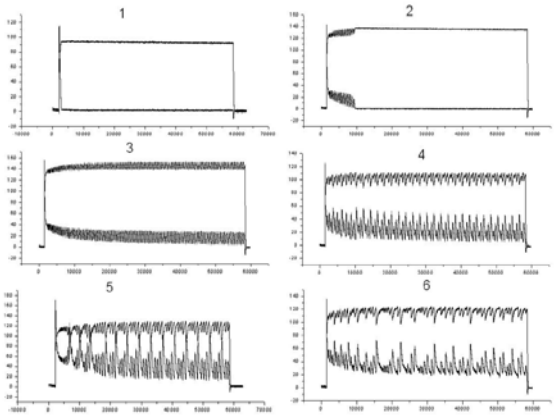
процессы в базовой части p-i-n – структуры и обусловленными ими изменениями инжекционного тока.

В настоящем сообщении приведены экспериментальные результаты исследования кремниевых p-i-n – структур на основе электронного кремния с удельным сопротивлением ρ=120 Ом·см в импульсном электрическом и постоянном поперечном магнитном поле до 12 кЭ. Типичные размеры структур 0,3÷0,5×3×3 мм^3 (размеры 0,3÷0,5 соответствуют длине диода L). Структуры были изготовлены методом диффузии при 1300°С с глубиной залегания p-n – перехода на 40 мкм, а токовые контакты из золота с 0, 4% сурьмой и алюминия наносились методом высокочастотного вплавления. Во избежание джоулева разогрева структуры измерения проводились в импульсном режиме генератора напряжения. Восходящие и нисходящие ветви ВАХ записывались на треугольных импульсах с длительностью $\tau_и$=300 мкс. Динамика переходных процессов изучалась на прямоугольных импульсах напряжения с $\tau_и$=50÷500 мкс. Для введения в компьютер временных реализаций колебаний напряжения и тока использовался двухканальный аналого – цифровой преобразователь с частотой выборки 200 мГц. На их основе строились ВАХ, фазовые портреты, бифуркационные диаграммы, мощностные спектральные характеристики.

На рис.1. показано семейство прямых восходящих ветвей ВАХ для структуры с L=0,45 мм при различных значениях поперечного магнитного поля. Общее поведение этого семейства ВАХ типично для объемных кремниевых магнитодиодов: ВАХ до S–срыва практически не зависит от магнитного поля. Магнитное поле до 5 кЭ приводит к полному исчезновению области отрицательного дифференциального сопротивления, а вольтовая магниточувствительность равна 10 mB/эрст, что соответствует значениям лучших кремниевых магнитодиодов. Как видно из рис.1(2) на S–участке в магнитных полях 2 кЭ возникают колебания тока и напряжения большой амплитуды, а с дальнейшим ростом величины магнитного поля протяженность S–области распространяется на большую часть ВАХ, амплитуда колебаний нарастает, и появляется более высокочастотная мода колебаний (~3 МГц), которая модулирует низкочастотную. Магнитное поле выше 5 кЭ сначала уменьшает амплитуду обоих мод колебаний тока, а затем полностью подавляет колебания в цепи структуры, S–образие на ВАХ исчезает. На восходящих и нисходящих ветвях динамических ВАХ всегда наблюдается гистерезис, связанный с изменением концентрации носителей тока при увеличении уровня инжекции с ростом величины приложенного к образцу напряжения и тем, что времена измерения



совпадают по порядку величины с временами жизни неравновесных носителей, участвующих в процессах переноса тока.

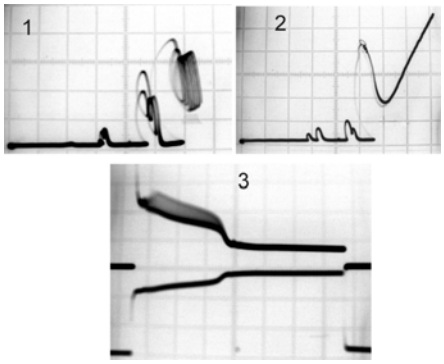


Исследование динамики шнура тока в магнитном поле на прямоугольных импульсах напряжения в двухпараметрическом пространстве (H÷E) показывает (рис.2(1)), что при малых значениях приложенного напряжения магнитное поле полностью подавляет образование шнура тока: от импульса тока проходящего по структуре остается соответствующий по амплитуде току без магнитного поля пик с длительностью ~10 мкс, и по структуре ток практически не проходит. Дальнейшее увеличение электрического поля приводит к переносу тока в колебательном режиме определенное время, величина которого обусловлена полями H и E. Ток снова уменьшается до нуля, т.к. шнур тока разрушается магнитным полем за счет уменьшения числа носителей в шнуре вследствие магнитоконцентрационного эффекта и недостаточности электрического напряжения для поддержания заданного тока в шнуре (рис 2(2)). С последующим увеличением электрического поля структура переходит в режим автоколебаний, когда в образце имеют место обе моды колебаний. Интересно отметить, что в двухпараметрическом пространстве (H÷E) можно подобрать области, где дальнейший подбор параметров по электрическому и магнитному полям приводит к процессам хаотизации (через каскад удвоения периода или перемежаемость) рис. 2(4-6).

Как следует из теории [12], при токах, соответствующих участку отрицательного дифференциального сопротивления, однородное распределение становится неустойчивым, что приводит к образованию шнура тока, который является устойчивым, если задан полный ток через образец. При включении магнитного поля шнур тока (область повышенной температуры) начинает перемещаться вдоль образца в направлении действия силы Лоренца. За счет отклонения носителей тока в магнитном поле возникает дополнительный поток δ(T)E, соответствующий потоку Эттингсгаузена при закороченной цепи в поперечном направлении, что приводит к разности потоков на границе шнура. Если коэффициент δ увеличивается с ростом температуры, то это приводит к дополнительному прогреванию материала на переднем фронте, а на заднем – к охлаждению, что и вызывает движение шнура тока. Решение уравнения, описывающего движение шнура тока в магнитном поле [12], было найдено в виде уединенной стационарной волны $T(x-vt)$, движущейся с постоянной скоростью. В случае сильных магнитных полей ($\Omega\tau_p >> 1$, где Ω -

ларморовская частота, τ_p – время релаксации импульса), как показывает теория [12], перекрестные термомагнитные коэффициенты не зависят от механизма рассеяния импульса, а значит, и от температуры. При этом скорость движения шнура совпадает с дрейфовой скоростью электронов в магнитном поле $v = cE/B$, и в режиме с закороченным холловским током S–характеристика может исчезнуть и даже перейти в N–образную, что приведет к исчезновению шнура тока.

Подбором соответствующей геометрии образца с межконтактным расстоянием L=0,3 мм мы изучали ВАХ наших структур в поперечных магнитных полях до 12 кЭ, что достаточно для выполнения условия сильного магнитного поля ($\Omega\tau_p >> 1$) при 77 К в кремнии. На рис.3(1) приведены ВАХ такой структуры в момент подавления S–образия , на рис. 3(2) – в момент зарождения N–образия на ВАХ. На рис.3(3) на прямоугольных импульсах показана динамика переключения тока в точке на ВАХ, соответствующей N–переключению. При соответствующем подборе нагрузочного сопротивления при N–переключении на токовом импульсе проявляются колебания тока, соответствующие этому падающему участку ВАХ. Что касается выбросов тока, которые наблюдаются на ВАХ до S – и N – переключения в сильных электрических полях, видимо, они аналогичны результатам, полученным в [10].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05 – 02 – 16609 и гранта № НШ – 2253.03.2 на базе приборного парка аналитического центра ДНЦ РАН.

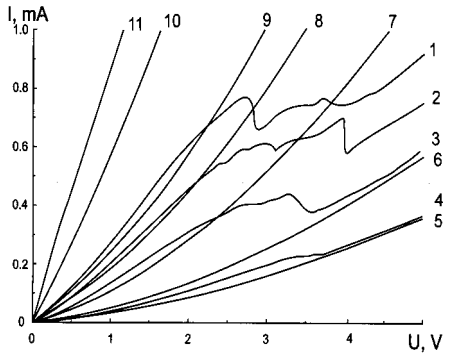
[1] N.Holonyak, and S.F. Bevacgua // Appl.Phys.Lett. 1963.V.2. №4. P.71
[2] K.Shonhno // Jap.J.Appl.Phys. 1965.V.4. P.699
[3] Э.И. Каракушан с соавт.//ФТП. 1969. Т.3. С.1724
[4] Э.И. Каракушан с соавт.//ФТП. 1970. Т.4. С.628
[5] Е.И. Гамолин с соавт.//ФТП. 1975. Т.9. С.1465
[6] T.Hayashi, T.Morita, M.Fukaya, A.Hasegawa.// Jap.J.Appl.Phys. 1974.V.13. №10. P.1667
[7] R.Symanchyk, E.Pieper, D.Jäger.//Phys.Lett.A.1990.V.143. №6-7.P.337
[8] R.Symanchyk, D.Jäger, E.Schöll.//Appl.Phys.Lett.1991.V.59. №1.P.105
[9] R.Symanchyk, S.Gaelings, D.Jäger.//Phys.Lett.A.1991.V.160. №4.P.397
[10] А.М.Мусаев.//ФТП. 2004. Т.38. №9. С.1030
[11] В.И.Стафеев, Э.И. Каракушан.// Магнитодиоды. М.:Наука, 1975. 216с.
[12] А.К.Звездин, В.В.Осипов.//ЖЭТФ. 1970. Т.58. №1. С.160
[13] Х.И.Амирханов, Р.И.Баширов, М.Р.Исаев, Б.Г.Алиев.//ФТП. 1975. Т.9. №11. С.2198

Влияние температуры на N – образную ВАХ в манганите $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$

И.К.Камилов, К.М.Алиев, Х.О.Ибрагимов, Н.С.Абакарова
Институт физики Дагестанского научного центра РАН,Махачкала, Россия
e-mail naida_a @iwt.ru

Обнаружение и исследование нелинейных вольтамперных характеристик (ВАХ) в манганитах, где проявляется глубокая взаимосвязь магнитной, решеточной и электронной подсистем и имеет место явление колоссального магнетосопротивления (КМС), безусловно, представляет собой большой практический интерес. Физические механизмы, лежащие в основе нелинейностей, включают в себя влияние протекающего тока на магнитную однородность системы, электрическую модуляцию процессов двойного обмена в ферромагнитных системах, неупругое рассеяние носителей заряда в магнитоактивных слоях на контактном переходе, образование и движение волн зарядовой плотности.

Ранее сообщалось об обнаружении N – образной ВАХ и колебаний тока в манганите $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ с x=0,425 и x=0,450 при температуре 77 К и о влиянии магнитного поля H (до 10 кЭ) на проводимость при H || E и H ⊥ E [1]. Было показано, что как в импульсных, так и в постоянных электрических полях ВАХ образца проявляет не только суперлинейную, но и падающую дифференциальную проводимость N – типа. На N – участке ВАХ и выше с ростом величины приложенного к образцу напряжения обнаружены колебания тока, спектральный состав которых существенно зависит от величины этого напряжения. Было замечено, что продольное значение КМС (H || E) в исследованных составах всегда больше, чем в случае поперечной ориентации приложенных полей (H ⊥ E). Результаты эксперимента объяснялись тем, что при определенных значениях порогового электрического поля, когда проявляется падающая характеристика N – типа, в образце растет сопротивление вследствие резкого изменения времен рассеяния на фононах и флуктуациях локальных магнитных моментов. Кроме того, не исключалось влияние протекающего тока на магнитную однородность исследованных систем, приводящее к изменению концентрации носителей тока из-за нарушения зарядового или орбитального порядка и образованию и движению волн зарядовой плотности.



В данном сообщении приводятся экспериментальные результаты по исследованию температурной зависимости поведения ВАХ в $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ с x=0,425 в интервале 77-300 К. На рисунке приведены

восходящие ветви ВАХ, измеренные в импульсном режиме генератора напряжения ($R_{обр}>>R_i$, где $R_{обр}$ – сопротивление образца, R_i – величина токоснимающего сопротивления). Длительность треугольного импульса, на котором снимались ВАХ, не превышала 120 мкс. Характерной особенностью ВАХ во всем исследованном температурном интервале до 273 К является существование линейных участков при малых напряжениях плавно переходящих в суперлинейные, наклон которых существенно изменяется в зависимости от температуры образца. ВАХ выше 273 К обычно носит линейный характер вплоть до значения приложенного к образцу напряжения 20 В. N – образный падающий участок на ВАХ существует только в ограниченной области температур и обычно исчезает полностью при температурах выше 137 К. Отметим, что N – участок на ВАХ – не единственный. В некоторых образцах обнаружено два и три таких участка. Обычно, пороговые значения напряжений, при которых возникало N – образие, увеличивались с ростом температуры образца.

Важным, на наш взгляд, результатом измерений для объяснения механизма N–образия ВАХ является тот факт, что температура 137 К, при которой исчезает отрицательная дифференциальная проводимость N – типа в $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ с x=0,425, точно совпадает с критической температурой T перехода ферромагнитной (металлической) фазы в парамагнитную (полупроводниковую) фазу для данного состава.

Простой анализ уравнения теплового баланса показывает, что другие возможные причины нелинейного поведения ВАХ, вытекающие из теории «горячих» электронов или электротемпературных эффектов, не могут привести к наблюдаемым на эксперименте отклонениям от закона Ома или к отрицательной дифференциальной проводимости N – типа. Возможной причиной возникновения ОДС может быть неоднородное распределение примесей и дефектов, создающих в образце области с сильно неоднородным распределением напряженностей электрического поля. Предварительные эксперименты по изучению распределения поля в образце показали, что большая часть электрического поля (90%) падает на токовых контактах образца, а в области потенциальных зондов – менее 10%. Отметим, что полученных данных не достаточно для более подробного обсуждения или для предложения конкретного механизма N – образной ВАХ и колебаний тока в исследованных образцах.

Авторы выражают глубокую благодарность О.Ю. Горбенко за предоставленные высококачественные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05 – 02 – 16609 и гранта № НШ – 2253.03.2 на базе приборного парка аналитического центра ДНЦ РАН.

[1] Камилов И.К., Алиев К. М.,Ибрагимов Х.О., Абакарова Н.С.// Физика низких температур **30**, 978 (2004)

Collapse and critical number of atoms in bec-solitons

A.M.Agalarov [1,3] and V.G.Julego [2]
[1] *Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, Russia*
[2] *DENTEL, Deutsche Telecom Systems, Munich, Germany*
[3] *Institute of Physics, Dag. S C, Russian Academy of Sciences, Makhachkala,Russia*
e-mail: agalarov@itp.ac.ru

The recent observation of atomic Bose-Einstein condensate (BEC) in the optical and magnetic traps [1] have opened a new possibilities to test many-body quantum phenomenons such as quantum collaps, quantum "evaporation" and nonlineary dynamics of solitons. The dynamics of BEC is described within the framwork of mean-field theory by Gross-Pitaevskii (3+1)D-equation (GP)

$$\left(P - G\,|\psi|^2\right)\psi = 0\,, \qquad P = i\hbar\partial_t + \frac{h^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - U(\vec{r}) \tag{1}$$

where V(r) - is the external potential, G =4π h^2 a / m - is the interatomic strength with a the s- wave scattering length and the classical field ψ (order parameter) is normalized to N (namber of bosons).
Unfortunatelly, the (3+1)D-eq.GP (1) are not integrable and in general all the knows solutions of eq.(1) are mainly numerical and/or approximate.

The purpose of this note is to studied a reduced dynamics of quasi-1D BEC which is realized in the cylindrical "cigar-shaped" optical (or magnetic) trap. In this case by imposing a transverse confinement of BEC we demonstrate that the (3+1)D- eq. (1) can be redused to the exact solvable (1+1)D-nonlinear Schrodinger equation (NLS). We determine a criteria for the collapse and present the formula for a critical number of atoms (Nc) above which (N>Nc) the collapse of the BEC-soliton occurs.

We are start with a (3+1)D - Lagrangian density

$$L = \psi^* P\psi - \frac{1}{2}G\,|\psi|^4\,, \tag{2}$$

which is correspondes to the Euler-Lagrange eq. (1). The transverse confinement of the BEC can be described by a external potential

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\Omega_\perp^2\left(x^2 + y^2\right) \tag{3}$$

Let us now introduce for the classical field following ansatz

$$\Psi(\vec{r},t)=\sqrt{N}\,f(r_\perp,t,\nu(z,t))\cdot g(z,t) \tag{4}$$

where the transverse part of wavefunction f is represented by a Gaussian

$$f(r_\perp,t,\nu)=\frac{1}{\nu\sqrt{\pi}}e^{-r_\perp^2/2\nu^2}, \qquad r_\perp^2=x^2+y^2$$

and both f and g are normalized to one. It is necessary to note that the transverse wavefunction f is slowly varying along the axial direction Z of the cylindrical trap $\nabla^2 f\cong\nabla_\perp^2 f$, where $\nabla_\perp^2=\partial_x^2+\partial_y^2$.

After integration in the plan of X and Y variables, i.e. $L=\int L dxdy$ we obtain the following Euler-Lagrange eq. $\delta L(\nu,g)=0$

$$\left[i\hbar\partial_t+\frac{\hbar^2}{2m}\partial_z^2-\frac{\hbar\omega_\perp}{2}\left(\lambda^{-1}+\lambda\right)-G\frac{N}{2\pi\nu^2}|g|^2\right]g=0 \tag{5}$$

where $\lambda^2=1+2a_sN|g|^2$, $\nu=a_\perp\sqrt{\lambda}$ and $a_\perp=\sqrt{\hbar/m\omega_\perp}$ is the oscillator length in the transverse direction of trap. Note that the eq.(5) under condition $a_sN|g|^2\ll 1$ $(\nu=a_\perp)$ reduces to the standard eq.(1+1)D-NLS [2]

$$\left(i\hbar\partial_t+\frac{\hbar^2}{2m}\partial_z^2-G^*|g|^2\right)g=0 \tag{6}$$

where a new nonlinear coefficient is G*= G/(2π $a_\perp^2$) and the additive constant $\hbar\omega_\perp$ has been omitted.

As one knows the exact solution of eq.(6) expressed in terms of solitons [2,3]. Within this context we obtain the exact solution of BEC-solitons for eq.(5). Under $a_\varsigma<0$ the negative inter-atomic energy of the BEC compensates the positive kinetic energy and the BEC is self-trapped in the axial direction. In this case by scaling Z and t in units of $a_\perp$ and of $\omega_\perp^{-1}$ the eq.(5) can be cast to the form

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2}+2\mu-2\frac{1-3\varepsilon\varphi^2}{\lambda^*}\right)\varphi=0 \tag{7}$$

where .

$\varphi(\xi) = g(z,t)\exp[-i\theta(z,t)]$... and ξ= z-vt , θ = vz – (μ + v^2 /2) t , ε=$|a_\varsigma|$N/ $a_\perp$.

We can identify that a simple integral of motion of eq.(7) is given by

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 + (\mu - \lambda^*)\varphi^2 , \tag{8}$$

from which one can write

$$\int \frac{d\varphi}{\sqrt{E + (\lambda^* - \mu)\varphi^2}} = \sqrt{2}\int d\xi , \tag{9}$$

Using the boundary condition $\varphi \to 0$ for $\xi \to \infty$, which implies that E=0, we obtain the exact solution of BEC -solitons

$$\sqrt{2}\xi = \frac{1}{\sqrt{1+\mu}}\, arctan\sqrt{\frac{\lambda^* - \mu}{1+\mu}} - \frac{1}{\sqrt{1-\mu}}\, arth\sqrt{\frac{\lambda^* - \mu}{1-\mu}} , \tag{10}$$

where $\lambda^* = \sqrt{1 - 2\varepsilon\varphi^2}$. This form of BEC-solitons is interesting since using the normalization condition of the wavefunction $\varphi(\xi)$ we have offered a relation

$$(1 + 2\mu)\sqrt{1-\mu} = \frac{3}{\sqrt{2}}\varepsilon , \tag{11}$$

which is the connection of the coupling constant ε to the chemical potential $\mu = \mu(\varepsilon)$. The velosity v
of the BEC-solitons remains arbitrary. At the condition $\varepsilon\varphi^2 << 1$ the above solution (10) map to the standard bright soliton of the 1D-NLS [3]

$$\varphi(\xi) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}\, Sech(\varepsilon\xi). \qquad (12)$$

where the chemical potential is given by $\mu = 1 - \varepsilon^2/2$.

However, from eq. (10) it easy to show that for $\varepsilon > 2/3$ there are no soliton-solution. As one as the 1D bright soliton (12) exists at any ε here we see that the class of bright BEC-solitons (10) exists only below a critical number

$$N_c = \frac{2}{3}\frac{a_\perp}{|a_s|}$$

of atoms (bosons). Finally, we observe that the eq. (10) is well defined only for $\varepsilon\varphi^2 < 1/2$ and at $\varepsilon\varphi^2 = 1/2$
the transverse size ν of the BEC-soliton is zero. Because φ^2 is measured in units of $a_\perp^{-1}$ we determine a criteria for the collapse of BEC-solitons: $\rho \geq \rho_c$, where $\rho_c = 1/2|a_s|$ is a critical axial density of atoms.

This work has been supported by the program SS - 2027, 2003.2

REFERENCES

[1] Strecker K.E. et al. New J. Phys. 5, 73 (2003).
[2] Agalarov A.M. and Magomedmirzaev R.M. JETP Letters, 76, 414 (2002)
[3] Novikov S.,Manakov S.V.,Pitaevskii L.P.,Zakharov V.E. Theory of Solitons (New York, 1984).

Gauge solitons of chern-simons in quantum multi-layer systems

A.M.Agalarov [1,2] , A.J.Abuev [2] and R.M.Magomedmirzaev [1]
Moscow State University, Vorob`evy gory, Moscow, Russia
Institute of Physics, Dag.SC, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia
e-mail: agalarov@itp.ac.ru

Solitons are a central paradigm in many branches of present-day physics and mathematics. One of most interesting combination of the quantum and nonlinear properties of solitons arises in the (2+1)D-nonlinear Schrodinger equation gauged by a Chern-Simons topological field (Jackiw- Pi model). The Lagrange density is given by [1,2]

$$L_{(2+1)} = \frac{1}{4\kappa}\varepsilon^{\mu\nu\rho}F_{\mu\nu}A_{\rho} + i\hbar\psi^{*}D_{t}\psi - \frac{\hbar^{2}}{2m}\left|D_{i}\psi\right|^{2} - V\left(\left|\psi\right|^{2}\right), \tag{1}$$

where $\psi \in C$ is the Schrodinger quantum field, A_μ is the Chern-Simons gauge field, V is the self-interaction potential of charged particles and $D_\mu = \partial_\mu - iA_\mu$ is the covariant derivative.

In context of the Landay-Ginzburg meanfield theory the Lagrange density (1) can be considered as the model to describe the edge states (chiral solitons) of the Integer Quantum Hall Effects in monolayer systems [3]. In this case the scalar field ψ is the order parameter and the constant κ is interpreted as the Hall conductivity. As known [3] in the multi-layer systems to take place the Fractional Quantum Hall Effect due to inter-layer correlations of interacting anyons. So that it is interesting the extension of the theory (1) to the multi-component case of matter field: $\psi \to \psi_j \left(j = \overline{1,N}\right)$.

In this Letter we consider a multi-component generalization of theory (1) and present an exact solutions - the gauge chiral vector solitons. Unconventional property of this multi-component chiral solitons is NO-scattering on a line. As the (2+1)D-second-order field equations associated to (1) are not integrable it is natural to consider a dimensional reduction one.

We start by suppressing dependence on the one space-like coordinate and redefining the gauge field as $\hat{A}_2 = \frac{mc}{\hbar^2}B$, $\hat{A}_1 = A_1$ and $\hat{A}_0 = A_0 + \frac{mc}{\hbar^2}B$. By adding a suitable kinetic term for B-field we have reduced (1) to the following total (1+1)D-Lagrange density

$$L_{tot(1+1)} = L_{(1+1)} + L_B + L_{BF} \tag{2}$$

where

$$L_{(1+1)} = \sum_{j}^{N}\left(i\hbar\overline{\psi}_j\hat{D}_t\psi_j - \frac{\hbar^2}{2m}\left|\hat{D}_1\psi_j\right|^2\right) - V\left(\left|\psi_j\right|^2\right) \tag{3}$$

$$L_B = \frac{g}{2\hbar}\dot{B}B', \qquad L_{BF} = \frac{1}{2\kappa}B\varepsilon^{\alpha\beta}F_{\alpha\beta}. \tag{4}$$

Here dot/prime indicate differentiation with respect to time/space, g is the coupling constant of B-fields, $\kappa = (\hbar^2/mc)\bar{\kappa}$ is dimensionless and we have neglected the term $\partial_x(B^3/3\hbar\kappa)$ since it is a total spatial derivative. $V(|\psi_j|^2)$ is a general polynomial in the density $\bar{\psi}_j\psi_j$ and describes nonlinear self-actions and inter-actions between N components of matter fields ψ_j, $j = \overline{1,N}$.

After elimination of the gauge fields $(A_\mu B)$ by using its dynamic eq. and phase redifinition of ψ_j we obtain from (2) a final local-invariant Lagrangian

$$L = \sum_j^N \int dx \left\{ i\bar{\psi}_j\partial_\tau\psi_j - |D_\varsigma\psi_j|^2 - V(|\psi_j|^2) \right\}, \tag{5}$$

where $\tau = \hbar^{-1}t$ and $\varsigma = x/\sqrt{\hbar^2/2m}$ is the normalized time and space variables, $\bar{D}_\varsigma = \partial_\varsigma + ig\kappa^2\rho$ is the gauge-covariant derivative with $\rho = \sum_j^N \bar{\psi}_j\psi_j$.

The field eqs. associated to (5) read

$$\left(i\partial_\tau + \bar{D}_\varsigma^2 - g\kappa^2 \sum_k^N J_k \right)\psi_j = \partial V/\partial\bar{\psi}_j \tag{6}$$

where the particle density ρ and the total current $J = \sum_k^N J_k$,

$$J_k = \frac{1}{2i}\left[\bar{\psi}_k\bar{D}_\varsigma\psi_k - \psi_k(\overline{\bar{D}_\varsigma\psi_k})\right] \tag{7}$$

satisfy the continuity equation

$$\rho_{,\tau} + \bar{J}_{,\varsigma} = 0, \tag{8}$$

Let us first assume that $V = 0$. Now if we define a non-local transformation

$$\psi_j = exp\left[-ig\kappa^2 \int_{\varsigma_0}^{\varsigma} d\varsigma'\rho(\varsigma') \right]\tilde{\psi}_j, \tag{9}$$

and use also the continuity eq (8) we obtain modified multicomponent non-linear Schrodinger equation $(L_0 = \partial_\tau - i\partial_{\varsigma\varsigma})$:

$$i\bar{L}_0\psi_j = 2g\kappa^2\left(\sum_k^N J_k \right)\psi_j, \tag{10}$$

with a current-nonlinearity

$$J_k = \frac{1}{2i}\left(\overline{\Psi}_k \Psi_{k,\varsigma} - \Psi_k \overline{\Psi}_{k,\varsigma}\right), \tag{11}$$

This is to be contrasted with the familiar multicomponent (vector) U(m) nonlinear Schrodinger eq. [4].

$$-i\hat{L}_0 \psi_j = 2\left(\sum_k^N \lambda_k |\psi_k|^2\right)\psi_j, \tag{12}$$

where to take place the usual charge density nonlinearity $|\psi_k|^2 = \rho_k$. At the same times we note that our eq.(10) is nothing but the multicomponent (vector) generalization of Aglietti et al Eq. [2].

Influenced by the known sotutions [4] to (12), we can be obtained a exact solution to (10) of the Hirota form:

$$\psi_j = G_j / H, \quad H \in R, \qquad j = \overline{1,N}. \tag{13}$$

In the simple case N=2 the solution to (12) which has one soliton for each component is given by

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = H^{-1}\begin{pmatrix} \gamma_1 e^{\eta_1}\left(1 + a_{2\bar{2}} b_{12} e^{\eta_2 + \overline{\eta}_2}\right) \\ \gamma_2 e^{\eta_2}\left(1 + a_{1\bar{1}} b_{21} e^{\eta_1 + \overline{\eta}_1}\right) \end{pmatrix} \tag{14}$$

where the Hirota function has the form

$$H = 1 + \sum_k^2 a_{k\bar{k}} e^{\eta_k + \overline{\eta}_k} + a_{1\bar{1}} a_{2\bar{2}} b_{1\bar{2}} \overline{b}_{1\bar{2}} e^{\eta_1 + \overline{\eta}_1 + \eta_2 + \overline{\eta}_2}, \tag{15}$$

and

$$\eta_\mu = k_\mu \varsigma + i k_\mu^2 \tau, \qquad a_{n\bar{m}} = \frac{\lambda_n |\gamma_n|^2}{(k_n + \overline{k}_n)^2}, \qquad b_{nm} = \frac{k_n - k_m}{k_n + \overline{k}_m}, \tag{16}$$

where $a_{\bar{n}} = \overline{a}_n = a_n^*$ (* -complex conjugation). The parameters k_j related to the amplitudes, width and velosity of the jth-soliton [4]. Evidently that the two-soliton solution (14) describe a process of soliton-soliton scattering for the inter-component interaction. The asymptotic $(\tau \to \pm\infty)$ analysis shown that

$$\psi_j(\varsigma,\tau)\big|_{\tau\to\pm\infty} = \sum_n^N C_j^{n\pm} Sech\left[\frac{U_j}{2}\left(\varsigma - V_n \tau + \varsigma_{nj}^{\pm}\right)\right] e^{i\Theta_{nj}} \tag{17}$$

where $U_n = 2\,Re\,k_n$ and $V_n = 2\,Im\,k_n$ are the inverse width and velosity of the nth-soliton, respectively,

$$\varsigma_{11}^{-} = \ln a_{11}/k_{11}, \qquad \varsigma_{22}^{-} = \ln a_{22}|b_{21}|^2/k_{22}, \quad \varsigma_{22}^{+} = \ln a_{22}/k_{22}, \quad \varsigma_{11}^{+} = \ln a_{11}|b_{12}|^2/k_{11},$$

is the soliton phase before (-) and after (+) the interaction. The soliton amplitudes C_j^{n-} and C_j^{n+} are related to one another as

$$C_j^{n+} = T_j^n C_j^{n-}, \quad T_1^1 = \frac{b_{12}}{|b_{12}|}, \qquad T_2^2 = \frac{|b_{21}|}{b_{21}}, \tag{18}$$

It is seen that $\left|T_j^n\right|^2 = 1$ and the interaction-induced phase shifts of solitons $\Delta_j = \varsigma_{jn}^+ - \varsigma_{jn}^-$ obey the Sudzuki-Zakharov-Shabat condition

$$\varsigma_{11}\Delta_1 + \varsigma_{22}\Delta_2 = 0 \tag{19}$$

(conservation law for the soliton center of mass). Now for establishing the integrability property of the our system (10) we propose a folowing theorem: If the current (11) to satisfy

$$J_k = \frac{1}{2} V_k \rho_k , \tag{20}$$

then the form (14) is an exact 2-soliton solution of eq.(10).

The proof this theorem is apparent. Using the Hirota bilinear operator $\hat{D}$,defined as

$$\hat{D}(U \cdot V) = (\hat{D}U)V - U(\hat{D}V)$$

by direct computation the current (11) on the basis of the form (14) we find

$$J_k = \frac{i}{2}\frac{\hat{D}_\varsigma \bar{G}_k \cdot G_k}{F^2} = \frac{1}{2} V_k \left|\psi_k\right|^2 , \tag{21}$$

if the condition

$$Im(k_n - k_m) = 0 , \tag{22}$$

is satisfied.

As (21) the our eq.(10) becomes identical to eq.(12) with

$$\lambda_k = -\frac{1}{2} g\kappa^2 V_k , \tag{23}$$

We see from (23) an interesting pattern: if $\lambda_k > 0$ with the gauge coupling constant fixed ($g > 0$), then the soliton in all components moves in one direction ($V_k < 0$) - *it is a chiral solitons*. This is in contrast to the usual NLS eq.(12), whose solitons can move in both directions.

Finally, we obtain one unexpected critical result - the (1+1)D-multicomponent chiral solitons is *NO-scattering* compocite particles on the Line, as (22) to do it $V_1 = V_2$.

REFERENCES .

[1] R.Jackiw and S.Y.Pi Prog.Theor.Phys.Suppl. 107 ,1 (1992).
[2] U.Aglietti et al Phys.Rev.Lett. 77 ,4406 (1998)
[3] K.Moon et al Phys.Rev. B51, 5138 (1995)
[4] A.M.Agalarov and R.M.Magomedmirzaev. JETF Letters V76 ,414(2002).

АВТОРСКИЙ СПИСОК

A

Abdulagatov I.M. 159
Abuev A.J. 397
Agalarov A.M. 393, 397
Alford N.McN. 76
Aliverdiev A. 379
Arkhincheev V.E. 277, 383

B

Bainova A.B. 383
Batyrova R.G. 159
Bieloborodova O.A. 299

G

Gagarin A.G. 76

H

Hui David 7

J

Julego V.G. 393

K

Kanibolotsky D.S. 299
Kozyrev A.B. 76

L

Lisnyak V.V. 299

M

Magee J.W. 159
Magomedmirzaev R.M. 397
Matteoli E. 7
Misiuk A. 284

P

Petrov P.K. 76
Polikhronidi N.G. 159

S

Sokolov A.I. 76
Soldatenkov O.I. 76
Stepanov G.V. 159

V

Volpyas V.A. 76

Y

Yang D. 284

Z

Zaiganova V.V. 277

А

Абакарова Н.С. 387, 391
Абачараев И.М. 208
Абдулагатова З.З. 273
Абдулвахидов К.Г. 75
Агаларов А.Ш. 184
Азизов Р.О. 7
Айтукаев А.Д. 347, 351
Акаев Ф.А. 245
Акаева А.И. 188
Алехин А.Д. 143, 162, 139
Алибеков А.Г. 375
Алиев А.Р. 27, 188, 233, 241
Алиев Б.Г. 387
Алиев К.М. 387, 391
Алиев М.А. 237
Али-Паша В.А. 39
Амирова А.А. 87
Арсланов Р.К. 261, 265, 375
Асхабов А.М. 94
Атаев А.К. 302
Атаев Б.М. 212
Атаев Г.М. 125
Атаев М.Б. 212, 233, 241
Ахкубеков А.А. 342

Б

Бабаев А.Б. 11
Бабков В.К. 288
Бабушкин А.Н. 220
Багамадова А.М. 212
Бадалов А.Б. 135
Балабин Р.М. 178
Безгомонова Е.И. 128
Беленков Е.А. 35, 39, 40, 44, 324
Бельтюков А.Л. 175
Билалов А.Р. 61
Билоус О.И. 162
Бучельников В.Д. 17, 311
Бычков И.В. 311

В

Велиханов А.Р. 237
Витченко М.А. 75
Волков В.А. 175
Вольфсон С.И. 196

Г

Гаджиалиев М.М. 302
Гаджиев А.З. 188
Гаджиев А.С. 314
Гаджиев Г.Г. 61, 80, 257
Гаджиев М.Х. 52

Гаджиев С.М. 314, 317
Гаджиев Т.М. 329
Гаджиева З.Р. 131
Гаджиева Р.М. 329
Гаждимагомедов С.Х. 84
Гаирбеков Х.А. 273
Галаченко Т.Е. 150
Гаман В.И. 200
Ганиев И.Н. 167
Гарунов А.И. 230
Гасанов Н.Г. 173
Гасанова Р.Н. 363
Гасумянц В.Э. 65, 69
Гафуров М.М. 233, 241
Гираев М.А. 317, 369
Глушков В.Ф. 87
Горшенина Т.А. 216
Губжоков М.М. 82
Гусейнов А.А. 378
Гусейнов Г.Г. 269
Гусейнов К.Д. 135
Гусейнов Э.Г. 269
Гусейханов М.К. 304, 308

Д

Давитадзе С.Т. 89
Дадаев Д.Х. 351
Далакова Н.В. 342
Даунов М.И. 261
Джабраилов А.М. 87
Джамаева Н.С. 332
Джамалова С.А. 317
Дибирова К.С. 338
Дробот П.Н. 200

Е

Еналдиева О.Л. 342

З

Задорина Е.Н. 335
Залибеков У.З. 265
Зарипова М.А. 135

И

Ибаев Ж.Г. 25
Ибрагимов Х.И. 82
Ибрагимов Х.О. 387, 391
Ивановский А.Л. 35
Исаев И.А. 101
Исаев М.А. 304
Исмаилов А.М. 230
Исмаилов Ш.М. 257
Исхаков М.Э. 245

К

Кадиева П.Г. 52
Казбеков К.К. 249
Казимагомедов Р.М. 204
Каллаев С.Н. 61, 87, 184
Камилов И.К. 11, 14, 25, 61, 261, 265, 387, 391
Кандрина Ю.А. 345
Канчукоев В.З. 82
Карцев В.Н. 98, 105
Касимов А.К. 338
Касумов Ю.Н. 344
Кобулиев З.В. 135
Коршунов М.А. 33
Краснопольский Г.С. 192, 196
Кугель К.И. 57
Курбанисмаилов В.С. 52
Курбанова А.М. 363

Л

Ладьянов В.И. 175
Ларин С.В. 233, 241

М

Маангалов М.М. 245
Мавринский В.В. 40
Магомедов Г.М. 332, 335, 338, 338
Магомедов М.А. 21, 363
Магомедов Х.А. 363
Магомедов Ш.А. 355, 359
Магомедов Я.Б. 257
Магомедова Дж.Х. 329
Магомедова У.Г-Г. 308
Мадвалиев У. 182
Мамедов В.В. 212
Мардасова И.В. 75
Маренкин С.Ф. 265
Мартынова О.А. 65, 69
Махмудов С.Ш. 212
Медетбеков М.Т. 73
Меджидов Р.А. 146, 157
Меленев П.В. 48
Мельникова Н.В. 325
Митаров Р.Г. 80
Михайлов С.Г. 265
Моллаев А.Ю. 265, 375
Мурлиев А.К. 84
Мурлиева Ж.Х. 245, 249
Муртазаев А.К. 11, 14, 21, 25
Муртазалиев А.М. 355
Мусаев А.М. 366

Н

Некраш Е.В. 324
Новоторцев В.М. 265

О

Овсянников С.В. 280, 284
Одинаев Х.О. 167
Омаев А.К. 212
Омаров З.М. 61, 80, 257
Омаров О.А. 52, 314
Опалев С.В. 324
Орквасов Т.А. 342
Османов О.М. 317, 369
Ошаева Э.Н. 75

П

Палчаев Д.К. 84, 245, 249
Панкин К.Е. 105
Петрик Г.Г. 109, 113, 117, 121, 131
Пирмадов М.Д. 7
Полихрониди Н.Г. 98
Понежев М.Х. 82
Пономарев А.Г. 292

Р

Рабаданов К.Ш. 27
Рабаданов М.Р. 204, 230
Рабаданов Р.А. 204, 230
Рагимханов Г.Б. 52
Раджабов Д.З. 373
Райхер Ю.Л. 48
Рамазанов М.К. 14
Рамазанова Э.Н. 273
Расулов А.Р. 154
Расулов М.М. 359
Расулов С.М. 101, 154
Рахманов А.Л. 57
Рудников Е.Г. 143
Русаков В.В. 48
Рыжов И.П. 105

С

Саввин В.С. 347
Садыков С.А. 61, 184
Саидов М.С. 314
Сайпулаева Л.А. 375
Салихов Т.Х. 182
Самиев К.А. 167
Сафаров А.М. 167
Сафаров М.М. 7, 135, 167
Сбойчаков А.О. 57
Свяжина М.В. 288
Созаев В.А. 82, 342
Созаева А.Б. 82
Солдатова Е.Д. 150
Степанов А.Н. 31
Степанов Г.В. 98, 128
Степанова Ю.А. 31
Струков Б.А. 89
Суслов А.А. 175
Сюняев Р.З. 178

Т

Тагоев С.А. 135
Тамаев Т.Х. 342
Таскаев С.В. 17
Титов А.Н. 280

У

Ульянов С.Н. 35
Урусова Б.И. 171

Ф

Федий А.А. 311
Ферзилаев Р.М. 87
Футерман Д.Е. 311

Х

Хайрулаев М.Р. 227, 347, 351, 355, 359
Халилов А.Г. 273
Хасанов А.И. 82
Хашаев З.Х.-М. 253
Хейфец О.Л. 220, 325
Хохлачев П.П. 329

Ч

Чернов В.М. 192, 196
Чирков А.Г. 292

Ш

Шабанов О.М. 314, 317
Шабашова О.А. 220, 325
Шабиев Ф.К. 44
Шабловский О.Н. 295
Шайдарова Н.А. 280, 284
Шарифов Д.М. 182
Шахбанов К.А. 128
Шишмарин А.И. 175
Шмелев Г.М. 216, 223

Щ

Щеликов О.Д. 314
Щенников В.В. 280, 284
Щенников Вс.В. 284

Э

Эмиров С.Н. 273

Ю

Юдина Ю.Н. 223
Юсупов А.Р. 378
Юсупов Ш.Т. 135
Юшаев Б.Т. 27

Я

Яхьяева Х.Ш. 332, 335

.....Для заметок.....