

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАГЕСТАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ И
НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

СБОРНИК ТРУДОВ
международной конференции
7-10 сентября 2009 г., Махачкала

*Конференция проводится при поддержке Российской Академии Наук,
Российского фонда фундаментальных исследований
(код проекта 09-02-06110)*

Махачкала 2009

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, КРИТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

**Сборник трудов международной конференции
7-10 сентября 2009 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, 2009.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

Члены оргкомитета

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

ЛОКАЛЬНЫЙ И ПРОГРАММНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:	чл.-корр. РАН	А.К. Муртазаев
Ученый секретарь:		Н.С. Абакарова

Члены локального оргкомитета:

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

ТЕХНИЧЕСКАЯ ГРУППА

Г.Я. Азнаурова	М.А. Магомедов
А.Б. Бабаев	В.А. Мутайламов
М.-З.К. Бадиев	М.-Ш.К. Рамазанов
Ж.Г. Ибаев	К.Ш. Хизриев

Содержание

Пленарные доклады.....	6
Секция А1. Компьютерное моделирование фазовых переходов и критических явлений.....	34
Секция Б2. Фазовые переходы и критические явления в сегнетоэлектриках, ВТСП и манганитах.....	110
Секция А3. Критические явления в жидкостях.....	177
Секция Б3. Фазовые переходы, нелинейные явления и хаос в конденсированных средах.....	288
Авторский список.....	541

Пленарные доклады

Критическое поведение фрустрированных спиновых систем на треугольной решетке

А.К.Муртазаев^{1,2}, М.К.Рамазанов¹, М.К.Бадиев¹

¹Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

e-mail: m_akai@iwt.ru

Проблема исследования фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в фрустрированных спиновых системах является одной из фундаментальных проблем статистической физики. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой области, вопрос о построении строгой и последовательной микроскопической теории ФП и КЯ остается одним из центральных в современной физике конденсированного состояния [1]. Результаты, полученные, при исследовании фрустрированных систем (ФС), а также спиновых систем с замороженным немагнитным беспорядком, показывают, что многие из этих результатов выходят далеко за рамки современной теории ФП и КЯ [2-6].

В настоящее время продолжаются интенсивные исследования магнитных, тепловых и критических свойств фрустрированных спиновых систем [3,7]. Это связано с тем, что ФС обладают необычными магнитными свойствами, имеют богатое разнообразие фаз и ФП, обусловленное сильным вырождением и высокой чувствительностью таких систем к различного рода возмущающим взаимодействиям [8]. Кроме того, остается открытым вопрос о принадлежности ФС к новому классу универсальности критического поведения и его зависимости от различных факторов, таких как тип и величина межслойного обменного взаимодействия, учет взаимодействия вторых ближайших соседей, анизотропии, внешнего магнитного поля и др. [3,7,9].

ФП и КЯ в ФС в последние годы интенсивно изучаются методами Монте-Карло (МК) [1,3]. В частности, для исследования ФС разработаны специальные репличные алгоритмы метода МК.

В данной работе нами репличным методом МК исследованы критические свойства трехмерной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке. Гамильтониан исследуемой модели может быть представлен в следующем виде [10]:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - J' \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (1)$$

где \vec{S}_i – трехкомпонентный единичный вектор $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$, J и J' – константы обменного взаимодействия. Первый член в формуле (1)

учитывает внутрислоистное обменное взаимодействие величиной J , а второй – межслоистное J' .

Для выяснения влияния типа межслоистного обменного взаимодействия на характер критического поведения рассматривались две модели D_1 и D_2 .

Модель D_1 - $J < 0, J' > 0, |J| = |J'|$.

Модель D_2 - $J < 0$ и $J' < 0, |J| = |J'|$.

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости нами использовались выражения:

$$C = (NK^2) \left(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \right), \tag{2}$$

$$\chi = \begin{cases} (NK) \left(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right), & T < T_N \\ (NK) \langle m^2 \rangle, & T \geq T_N \end{cases} \tag{3}$$

$$\chi_k = \begin{cases} (NK) \left(\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2 \right), & T < T_k \\ (NK) \langle m_k^2 \rangle, & T \geq T_k \end{cases} \tag{4}$$

где $K = |J|/k_B T$, N – число частиц, m – магнитный параметр порядка, m_k – киральный параметр порядка, χ_k – киральная восприимчивость.

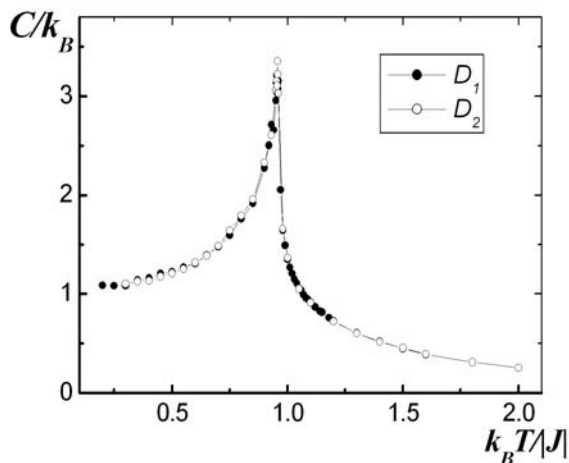


Рис.1. Зависимость теплоемкости C/k_B от температуры $k_B T/|J|$ для $L=30$ для моделей D_1 и D_2 .

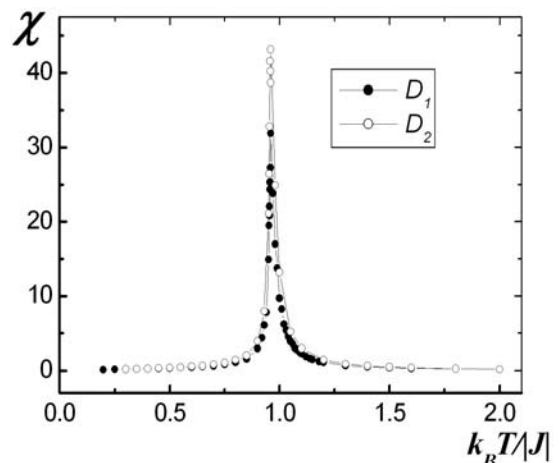


Рис.2. Зависимость восприимчивости χ от температуры $k_B T/|J|$ для $L=30$ для моделей D_1 и D_2 .

На рис.1 и рис.2 представлены температурные зависимости теплоемкости C и восприимчивости χ для системы с линейным размером $L=30$ для моделей D_1 и D_2 . Отметим хорошо выраженные максимумы в критической области для обеих моделей, причем эти максимумы в пределах погрешности приходятся на одну и ту же температуру.

Для более точного определения критической температуры T_N , нами использовался метод кумулянтов Биндера U_L четвертого порядка, который имеет вид [11]:

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2} \quad (5)$$

На рис.3 представлена характерная зависимость U_L от температуры для разных значений L для модели D_2 . Вставка на этом рисунке

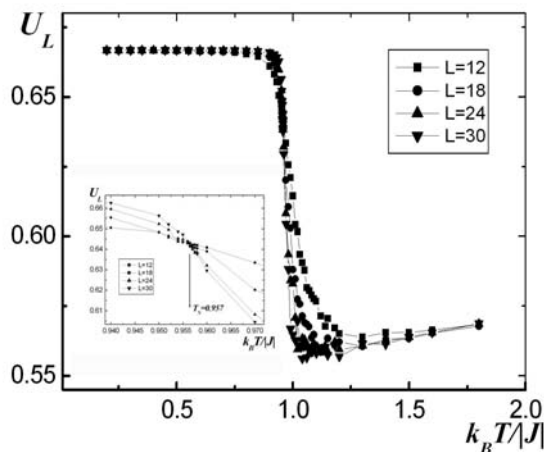


Рис.3. Зависимость Кумулянта Биндера U_L от температуры $k_B T/J$ для модели D_2 .

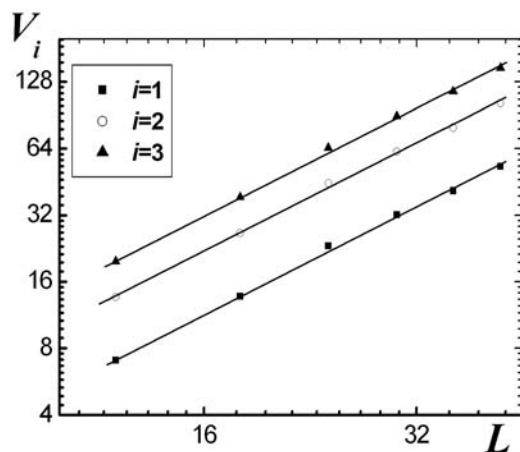


Рис.4. Зависимость параметра V_i от линейных размеров системы L при $T=T_N$ для модели D_2 .

демонстрирует точность определения критической температуры. Из графика видно, что критическая температура равна $T_N=0.957(1)$. Аналогичные расчеты были выполнены и для модели D_1 [3].

Для расчета статических киральных и магнитных критических индексов теплоемкости α , восприимчивости γ , γ_k намагниченности β , β_k и радиуса корреляции ν , ν_k использовались соотношения теории конечно-размерного скейлинга [12-14].

На рис.4 в двойном логарифмическом масштабе представлены характерные зависимости параметров V_i при $i=1, 2, 3$ от линейных размеров решетки L для модели D_2 . Как видно из рисунка все точки на графиках в пределах погрешности хорошо ложатся на прямую. Зависимости на рисунке, проведенные в соответствии с методом наименьших квадратов, параллельны друг другу. Угол

наклона прямой определяет значения $1/\nu$. Вычисленное таким образом значение ν использовалось для определения критических индексов теплоемкости α , восприимчивости γ и параметра порядка β . По этой схеме были определены и киральные критические индексы. Аналогичные расчеты выполнены и для модели D_1 .

Для моделей D_1 и D_2 значения магнитной и киральной критической температуры в пределах погрешности совпадают между собой и с теми, что получены в работах [4,10]. Сравнение значений критических параметров для модели D_1 с результатами исследований аналогичной модели, полученными в работах [10,15] показывает, что наши данные близки к данным работы [15], которая является более поздней. Часть критических индексов для модели D_2 в пределах погрешности совпадают с результатами, полученными для такой же модели в работе [4]. Данные, полученные нами для модели D_1 ближе к экспериментальным результатам, полученным для модели D_2 в работе [5].

Результаты нашей работы хорошо согласуются как с данными лабораторного эксперимента, так и с большинством результатов численных экспериментов других авторов, но отличаются от результатов для нефрустрированной модели Гейзенберга. Это позволяет нам говорить, что $3d$ фрустрированная модель Гейзенберга на треугольной решетке образует новый класс универсальности критического поведения.

Кроме того, большинство критических индексов модели D_2 имеют сильное различие с индексами модели D_1 . Это является свидетельством того, что тип межслойного обменного взаимодействия также как и ее величина [3] играет важную роль при образовании классов универсальности таких систем. Очевидно, что модель D_1 и D_2 относятся к разным классам универсальности и каждая из них имеет свой набор критических индексов.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 07-02-00194), грантом РФФИ - «Юг России» (проект № 06-02-96602), грантом ведущей научной школы (НШ-5547.2006.2).

- [1] И.К. Камилов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев, УФН **169**, 773 (1999).
- [2] Н. Kawamura, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4707 (1998).
- [3] А.К. Murtazaev, М.К. Ramazanov, Phys. Rev. B **76**, 174421 (2007).
- [4] Н. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1299 (1992).
- [5] С.В. Малеев, УФН **172**, 617 (2002).
- [6] С.Е. Коршунов, УФН **176**, 233 (2006).
- [7] L.E. Svistov, A.I. Smirnov, L.A. Prozorova, O.A. Petrenko, L.N. Demianets, and A.Ya. Shapiro, Phys. Rev. B **67**, 094434 (2003).
- [8] Р.С. Гехт, УФН **159**, 2 (1989).
- [9] A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, Phys. Rev. B **65**, 020403(R) (2001).
- [10] Н.Я. Kawamura, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 474 (1987).
- [11] К. Binder, Z. Phys. B **43**, 119 (1981).
- [12] A.M. Ferrenberg and D.P. Landau, Phys. Rev. B **44**, 5081 (1991).
- [13] A.E. Ferdinand and M.E. Fisher, Phys. Rev. **185**, 832 (1969).
- [14] M.E. Fisher and M.N. Barber, Phys. Rev. Lett. **28**, 1516 (1972).
- [15] A. Mailhot, M.L. Plumer, and A. Caille, Phys. Rev. B **50**, 6854 (1994-II).

Формирование наноизображений волновыми методами

Р.П.Сейсян

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Применение волновых методов получения изображения топологических слоёв и при этом регулярное уменьшение длины волны актиничного излучения оказывается основой прогресса в микро(нано)электронике в течение почти что полувекowego стремительного

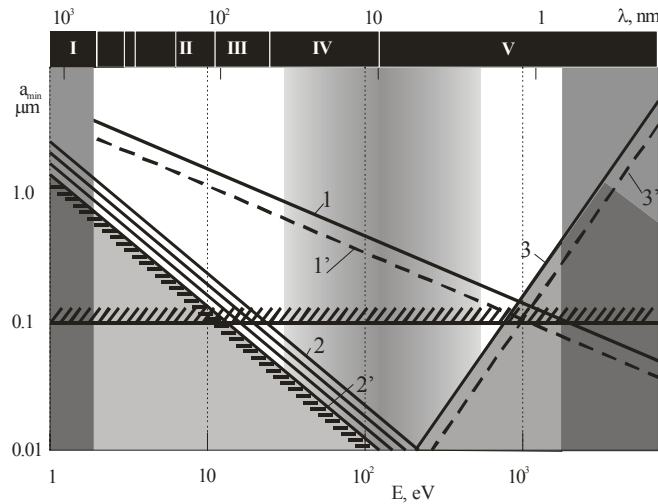


Рис.1.

её развития. Ограничение разрешения оптической фотолитографии, описываемое соотношениями Френеля для контактной литографии и критерием Релея-Аббе – для проекционной, преодолевалось последовательно переходом к проекционной оптике и освоением глубокого ультрафиолета.

Рис.1 демонстрирует эффекты применения контактной и проекционной

фотолитографий. Ограничение разрешения, связанное с размытием рисунка рентгеновскими фотоэлектронами, делает наиболее привлекательным для целей нанoeлектроники диапазон длин волн в области экстремального ультрафиолета и примыкающей к нему части мягкого рентгена. Основные тенденции эволюции параметров, определяющих дифракционный предел, показаны на рис.2. Дальнейшее увеличение разрешающей способности волновых методов формирования изображения происходило под лозунгом «преодоления» дифракционного предела, Первым шагом на этом пути стало применение масок с фазовым

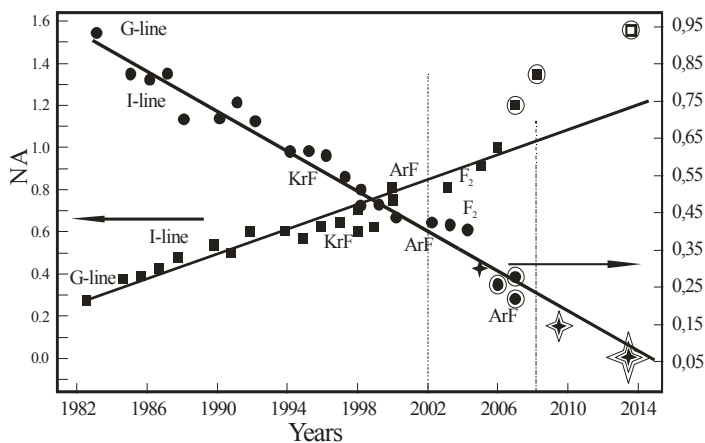


Рис 2

сдвигом. Оно позволило выйти на 100-130нм стандарты на длине волны 248 нм и на 90 нм стандарт с применением 193 нм. Начиная с 2002г. происходит интенсивное применение иммерсии, позволившее реализовать числовые апертура до 1,35 с применением воды, и до

1,6 – с применением других иммерсионных жидкостей с высоким показателем преломления на длине волны 193 нм. Следующий шаг к увеличению разрешающей способности был сделан при помощи нелинейных резистов или двойного (многократного) экспонирования. При этом определённую роль могли сыграть «контрастирующие» приёмы проявления. ЭУФ литография. В результате получаемый минимальный размер элемента топологии ИС в производстве уже составил 45 нм, а физическая длина затвора полевого транзистора – 32 нм. При этом воспроизводимый объект оказывается меньше длины волны от 4-х до 6-ти раз! Но если технологический стандарт 45 нм является результатом только дополнительного применения иммерсии, то применение двойного и двукратного двойного экспонирования, согласно планам Интел, способно снизить эту величину до 9-ти нм! Здесь уже длина волны актиничного излучения превышает воспроизводимый объект более 20-ти раз. Однако, применение многократного экспонирования ведёт к неизбежным потерям производительности. Это обстоятельство ослабляет конкурентные возможности оптической ультрафиолетовой литографии по отношению к ЭУФ литографии и позволяет думать, что последняя при уменьшении технологического стандарта окажется более эффективной, начиная с 20-30 нм. Однако на пути к промышленному применению ЭУФ нанолитографии возникают другие проблемы. Так, зеркальная оптика имеет свой

«врождённый» недостаток – относительно низкую числовую апертуру. С другой стороны, из-за относительно низкого коэффициента отражения брэгговского зеркала возникают большие потери энергии излучения в многозеркальных объективах, что приводит к резкому возрастанию требований к источникам излучения. В некоторой степени уменьшение числовой апертуры может быть компенсировано нелинейностью резиста. Это ставит на повестку дня проблему ЭУФ резиста. Глубина резкости систем коротковолновой проекционной литографии оказывается меньше 50-ти нм, что ставит проблему прецизионной фокусировки и совмещения слоёв. Попытка решить все эти проблемы была предпринята в проекте экспериментального нанолитографа для научно-технического применения. При этом, уменьшая поле изображения, удалось создать конструкцию 2-х и 4-х зеркального изображающего объектива с необычайно высокой числовой апертурой.

В рамках описанного подхода становится возможным и дальнейшее уменьшение длины волны актиничного излучения, с переходом в мягкий рентген. Это создаёт основу освоения «водяного окна» рентгена с достижением разрешения в единицы нанометров.

Концепция минимальной металлической подвижности

И.К.Камилов, М.И.Даунов, С.Ф.Габибов

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия
e-mail: i.daunov@mail.ru*

Обсуждается характер электронных фазовых переходов металл-диэлектрик в пределе нулевой температуры в трехмерных слабо и сильно легированных кристаллических полупроводниках. Эксперимент согласуется с скачкообразным характером изменения подвижности носителей заряда от конечной к нулевой величине при критическом значении управляющего параметра. Анализируются причины наблюдающегося в некоторых случаях «сглаженного» изменения электропроводности в зависимости от управляющего параметра в окрестности фазового перехода.

Введение

Ранее в наших работах [1-13] обсуждались недостаточно исследованные аспекты проблемы электронных фазовых переходов металл-диэлектрик в полупроводниках: влияние гибридизации резонансных квазилокализованных примесных состояний с состояниями зонного континуума на этот переход [1,2,7]; влияние всестороннего давления на случайный потенциал и, соответственно, на характер перехода [3,5,8,9,11,13]; особенности превращения металл-диэлектрик в слабо легированных узкозонных и широкозонных объемных полупроводниках в системе водородоподобных примесей [7]; квазиклассический вариант перехода Андерсона в сильно легированных полупроводниках [3].

Дискуссионным, остается вопрос об адекватности концепции минимальной металлической проводимости реальной ситуации [14-24]. Исходя из анализа природы металлической проводимости, Мотт предположил, что переход металл-изолятор не является непрерывным фазовым переходом [16]. Точка зрения Мотта основана на утверждении А.Ф.Иоффе и А.Р.Регеля, которое состоит в том, что длина свободного пробега не может быть меньше длины волны электрона: $k_F l = l/a_0 > 1$ (l – длина свободного пробега, k_F – модуль волнового вектора на поверхности Ферми, a_0 – постоянная решетки) [17]. По мнению авторов [14] строго обоснованного ответа на этот вопрос нет. Эксперимент в некоторых случаях [18,19,24] показывает, что наблюдаемый переход металл-изолятор сглажен: при $T=0$ К после появления электропроводности она растет от близкой к нулю величине непрерывно. В [19] на основании этих данных был сделан однозначный вывод: «Эксперименты не подтвердили идею о минимальной металлической проводимости и показали, что переход непрерывен». Для «разрешения противоречия между соображениями о

минимальной металлической проводимости» в [19] обсуждается феноменологическая теория, основанная на скейлинговой гипотезе.

Очевидно, из-за сложности ситуации и противоречивости выводов ответ на вопрос о характере электронного фазового перехода и о поведении электропроводности в точке перехода возможен лишь на основе анализа и обобщения экспериментальных результатов.

Результаты и обсуждение

Из экспериментальных данных о прыжковой проводимости в полупроводниках, например, в *n*-GaAs [20-22], *p*-Ge [23], *p*-CdSnAs₂<Cu> [2,4] и результатов их анализа [1-4] следует, что по мере приближения к точке фазового перехода диэлектрик-металл при температурах вплоть до $T=0.04$ К параметр T_0 в зависимости $\sigma(T)=\sigma_0 \cdot \exp(-(T_0/T)^p)$, где $0.25 \leq p \leq 1$ [14,19,24], при фиксированной температуре и стремлении управляющего параметра (концентрации примесных центров, давления, коэффициента компенсации и др.) к критическому значению непрерывно стремится к нулю. Таким образом, при $T_0 > 0$ и $T \rightarrow 0$ К электропроводность $\sigma \rightarrow 0$ независимо от типа и смены типа прыжковой проводимости [1,2,19-24], а при $T_0 = 0$ экстраполяцией к $T=0$ К электропроводности и коэффициента Холла можно определить, очевидно, минимальные электропроводность σ_{min} и подвижность μ_{min} , критическую концентрацию носителей заряда $n_c(p_c)$ (рис.1-3, таблица). Итак, при фазовом переходе металл-изолятор в системе примесных центров – переход Мотта – эксперимент согласуется с концепцией минимальной металлической проводимости [16,17]. Отметим, что на металлической стороне перехода электропроводность и коэффициент Холла не зависят от температуры [20-22].

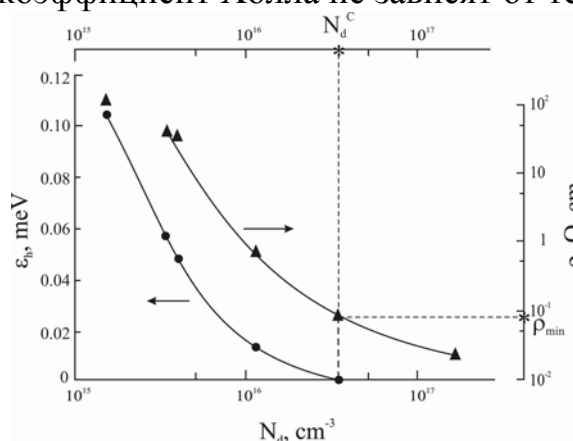


Рис.1. Зависимость удельного сопротивления при $T=2$ К и энергии активации прыжковой проводимости на ближайшие центры образцов *n*-GaAs [20,21] от концентрации мелких водородоподобных доноров.

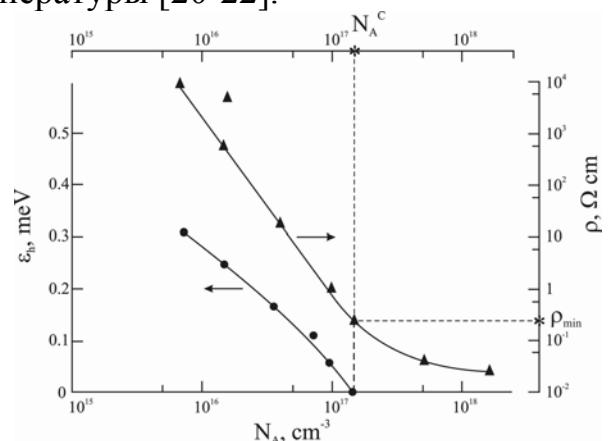


Рис.2. Зависимость удельного сопротивления при $T=1.25$ К и энергии активации прыжковой проводимости на ближайшие центры образцов *p*-Ge [23] от концентрации мелких водородоподобных акцепторов.

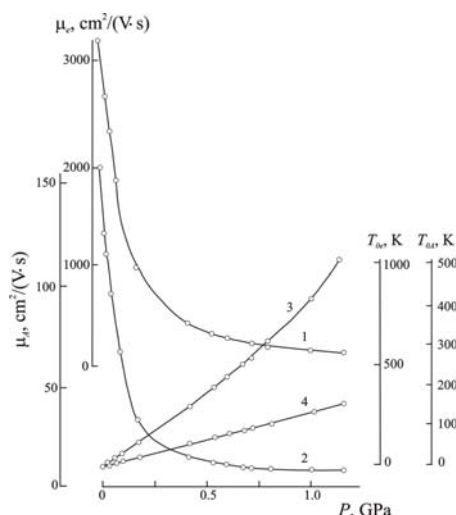


Рис.3. Барические зависимости подвижности электронов зоны проводимости μ_e (1) и дырок глубокой акцепторной зоны μ_A (2), параметров прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка электронов T_{0e} (3) и дырок акцепторной зоны T_{0A} (4) при 4.2 К (закон Мотта) в образце №2 p -CdSnAs₂<Cu> [1,2].

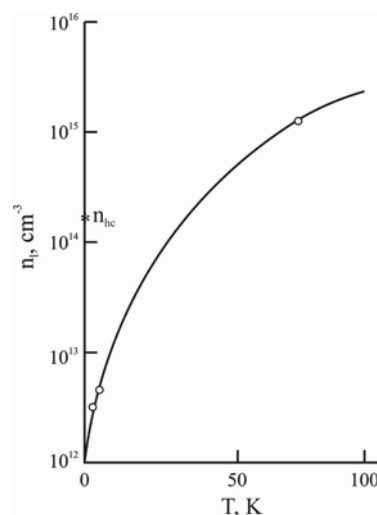


Рис.4. Зависимость концентрации делокализованных «легких» электронов от температуры и критической концентрации тяжелых электронов n_{hc} , локализованных в ямах рельефа дна зоны проводимости (квазиклассический вариант перехода Андерсона) в образце №2 p -CdSnAs₂<Cu>.

Таблица. Минимальные проводимости (σ_{min}) и эффективные подвижности (μ_{Hmin}), критические концентрации электронов (n_C), дырок (p_C), коэффициента компенсации (K_C) переходов металл-изолятор Мотта¹⁾²⁾ и Андерсона³⁾

Полупроводник	$N_C, \text{см}^{-3}$	$\sigma_{min}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$p_C, n_C, \text{см}^{-3}$	$\mu_{Hmin}, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
n -GaAs [20,21] ¹⁾ $K_C \approx 0$	$2.5 \cdot 10^{16}$	9.5	$2.5 \cdot 10^{16}$	1980
n -GaAs [22] ¹⁾ $K_C \approx 0.7$	$2.7 \cdot 10^{17}$	4.65	$8.6 \cdot 10^{16}$	340
p -Ge [23] ¹⁾ $K_C = 0.4$	$1.5 \cdot 10^{17}$	7.7	$9 \cdot 10^{16}$	534
p -CdSnAs ₂ <Cu> [1,2] ²⁾ $K_C \approx 1$	$3.1 \cdot 10^{16}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{15}$	80
p -CdSnAs ₂ <Cu> [1,2] ³⁾ $K_C \approx 1$	$\sim 10^{18}$	0	0 ($3 \cdot 10^{14}$)	2850 (0)

¹⁾²⁾ Переход Мотта в системе примесных центров до слияния примесной зоны с собственной зоной.

²⁾³⁾ Сильно легированный сильно компенсированный квазибесщелевой полупроводник, на хвосте зоны проводимости которого расположена глубокая акцепторная зона.

²⁾ Резонансно-гибридизационный вариант перехода Мотта в глубокой акцепторной зоне при высокой степени компенсации, с ростом всестороннего давления, обусловленный убыванием плотности состояний зоны проводимости на уровне Ферми, «вмороженном» в акцепторную зону [1].

³⁾ Квазиклассический вариант перехода Андерсона в зоне проводимости [3,14,24]. В скобках – критическая концентрация и подвижность локализованных («тяжелых») в ямах потенциального рельефа дна зоны проводимости электронов при $T=0$ К.

По результатам количественного анализа данных эксперимента в квазибесщелевом полупроводнике $p\text{-CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ обр.№2 (рис.3,4, таблица) видно, что при $T\rightarrow 0$ в сильно легированных полупроводниках при $\varepsilon_F\rightarrow\varepsilon_p$ – квазиклассический вариант перехода Андерсона – концентрация делокализованных «легких» электронов $n_l\rightarrow 0$ (ε_F – энергия Ферми, ε_p – энергия протекания зоны проводимости). Критическая концентрация локализованных «тяжелых» электронов в образце №2 $p\text{-CdSnAs}_2\langle\text{Cu}\rangle$ вблизи $T=0$ К $n_h\approx 3\cdot 10^{14}$ см⁻³ (таблица). Но так как их подвижность $\mu_{eh}\rightarrow 0$ при $T\rightarrow 0$, то, очевидно, $\sigma\rightarrow 0$ (таблица).

Таким образом, при квазиклассическом варианте перехода Андерсона металл-диэлектрик по собственной зоне скачкообразно меняется лишь подвижность делокализованных носителей заряда от конечной к нулевой величине – порог подвижности. При конечной температуре и $\varepsilon_F\approx\varepsilon_p$ в слабо легированном бесщелевом полупроводнике $p\text{-HgTe}$ и квазибесщелевых полупроводниках в проводимости принимают участие делокализованные («легкие») и локализованные («тяжелые») в ямах потенциального рельефа дна зоны проводимости электроны [8,11,12].

Переходы металл-изолятор происходят в той или иной степени в неупорядоченных средах, причем роль беспорядка возрастает с понижением температуры, зависит от давления и вблизи температуры абсолютного нуля может стать определяющей. В этом случае переход массивного образца в проводящее состояние определяется связностью металлизированных областей. Переход металл-изолятор определяется решением континуальной задачи теории протекания, согласно которому электропроводность как функция управляющего параметра растет от нулевого значения непрерывно [14,24].

Выводы

Концепция минимальной металлической подвижности носителей заряда - правило Иоффе-Регеля - носит универсальный характер: при электронных фазовых переходах металл-диэлектрик как в слабо, так и в сильно легированных полупроводниках скачкообразно от конечной к нулевой величине изменяется подвижность носителей заряда. Непрерывный от $\sigma_{min}=0$ рост электропроводности в сильно легированных полупроводниках при фазовом переходе диэлектрик-металл обусловлен удалением уровня Ферми от уровня протекания и, соответственно, возрастанием концентрации делокализованных электронов от $n_{IC}=0$.

Концепция минимальной металлической проводимости выполняется лишь в слабо легированных полупроводниках. Однако, и в слабо легированных полупроводниках может наблюдаться сглаженная, от близкой к нулю величине, зависимость электропроводности от управляющего параметра, обусловленная наличием беспорядка различной природы.

Для адекватной интерпретации экспериментальных данных в критической области необходимо раздельное определение критической концентрации и минимальной эффективной подвижности. Для этого, очевидно, необходимо одновременное измерение коэффициента Холла и электропроводности, как это было сделано, например, в полупроводниках *n*-GaAs [20-22], *p*-Ge [23] и квазибесщелевом полупроводнике CdSnAs₂<Cu> [1,2,4,8].

- [1] И.К.Камилов, М.И.Даунов, В.А.Елизаров, А.Б.Магомедов, Письма в ЖЭТФ **54**(10), 589 (1991).
- [2] И.К.Камилов, М.И.Даунов, В.А.Елизаров, А.Б.Магомедов, ЖЭТФ **104**, вып. 1(7), 2436 (1993).
- [3] М.И.Даунов, И.К.Камилов, В.А.Елизаров, ФТТ **37**(8), 2276 (1995).
- [4] М.И.Даунов, И.К.Камилов, А.Б.Магомедов, ЖЭТФ **111**(2), 562 (1997).
- [5] М.И.Даунов, И.К.Камилов, В.А.Елизаров, А.Б.Магомедов, В.И.Данилов, Докл. РАН **42**(12), 657 (1997).
- [6] M.I.Daunov, I.K.Kamilov, A.B.Magomedov, Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 553 (1999).
- [7] М.И.Даунов, И.К.Камилов, С.Ф.Габиров, ФТП **40**, 5, 536 (2006).
- [8] М.И.Даунов, И.К.Камилов, С.Ф.Габиров, А.Б.Магомедов, Известия ВУЗов. Физика **7**, 20 (2008).
- [9] И.К.Камилов, М.И.Даунов, С.Ф.Габиров, Доклады РАН **419**, 1, 35 (2008).
- [10] S.F.Gabibov, M.I.Daunov, I.K.Kamilov, A.B.Magomedov. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. Journal of Physics: Conference Series 121 (2008) 022005.
- [11] I.K.Kamilov, M.I.Daunov, S.F.Gabibov, A.B.Magomedov. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conf. on High Pressure Science and Technology. Journal of Physics: Conference Series 121 (2008) 022006.
- [12] М.И.Даунов, И.К.Камилов, С.Ф.Габиров, ФТП 43 2, 180 (2009).
- [13] М.И.Даунов, И.К.Камилов, С.Ф.Габиров, ФТВД **19**, 1, 182 (2009).
- [14] Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
- [15] Н.А.Поклонский, С.А.Вырко, А.Г.Забродский, ФТТ **46**(6), 1071 (2004).
- [16] N.F.Mott, Phil. Mag. **29**, 613 (1974).
- [17] A.F.Ioffe, A.R.Regel, Prog. Semicond., **4**, 237 (1960).
- [18] M.A.Paalanen, T.F.Rosenbaum, G.A.Thomas, R.N.Bhatt, Phys. Rev. Lett. **48**, 1284 (1982).
- [19] В.Ф.Гантмахер, Электроны в неупорядоченных средах, Физматлит, Москва (2005).
- [20] О.В.Емельяненко, Т.С.Лагунова, Д.Н.Наследов, ФТТ **3**, 198 (1961).
- [21] О.В.Емельяненко, Т.С.Лагунова, Д.Н.Наследов, Г.Н.Талалакин, ФТТ **7**, 1315 (1965).
- [22] R.Rentzsch, K.J.Friedland, A.N.Ionov et. al., Phys. Stat. Sol. B **137**, 691 (1986).
- [23] H.Fritzsche, M.Cuevas, Phys. Rev. **119**, 1238 (1960).
- [24] А.Г.Забродский, С.А.Немов, Ю.И.Равич, Электронные свойства неупорядоченных систем, Наука, СПб (2000).
- [25] М.И.Даунов, И.К.Камилов, А.Б.Магомедов, А.Ш.Киракосян, ФТП **33**, 1, 36 (1999).

Авторезонансное возбуждение нелинейного ФМР в пластине ферромагнетика с анизотропной легкой плоскостью

М.А.Шамсутдинов¹, Л.А.Калякин², А.Т.Харисов¹, М.М. Абрамова¹

¹ *Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

e-mail: khantaf@mail.ru

² *Институт математики с ВЦ УНЦ РАН, Уфа, Россия*

e-mail: klenru@mail.ru

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению управляемого возбуждения нелинейного ферромагнитного резонанса путем использования явления авторезонанса. Под авторезонансом понимается явление автоматической подстройки собственной частоты нелинейной динамической системы под частоту внешнего воздействия. Возникающий таким образом резонанс, удерживаемый в течении долгого времени, может приводить к значительному изменению амплитуды колебаний (энергии системы) [1]. Сохранение резонансных условий предлагается осуществить путем медленного изменения резонансного поля со временем при фиксированной частоте накачки [2]. Для сохранения резонансных условий медленное изменение резонансного поля должно проходить таким образом, чтобы оно компенсировало изменения собственной частоты, связанные с ростом амплитуды колебаний.

Рассмотрим ферромагнитную пластину с анизотропной легкой плоскостью, параллельной плоскости XU , исходя из плотности энергии

$$F = -K_u m_z^2 + K_p m_y^2 - M_0 \mathbf{m} \mathbf{H}, \quad (1)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$, $M_0 = |\mathbf{M}|$ – намагниченность насыщения; $K_u < 0$, $|K_u| \gg K_p > 0$ – константы магнитной анизотропии; $\mathbf{H} = (H_x(t), 0, H_z(t))$ – внешнее магнитное поле. В равновесном состоянии при $H_z = 0$ намагниченность лежит в плоскости пластины XU и направлена вдоль оси X .

Рассмотрим нелинейные колебания вектора намагниченности вблизи положения равновесия под действием высокочастотного поля $H_z(t) = H_0 \sin vt$, направленного вдоль нормали к анизотропной плоскости магнитной пластины. Резонансное поле $H_x(t)$ считаем медленно меняющейся функцией времени следующего вида

$$H_x(t) = H_r (1 + \mu t), \quad (\mu \ll 1), \quad (2)$$

где μ – параметр характеризующий скорость медленного изменения величины резонансного поля, H_r – величина резонансного поля в случае линейного ФМР. В дальнейшем вводим безразмерное время $\tau = \omega_0(0)t$, где

$$\omega_0(0) = \frac{\gamma_e}{M_0} \left[2|K_u| (2K_p + H_r M_0) \right]^{1/2} - \quad (3)$$

частота линейного ФМР, γ_e – гиромагнитное отношение. Частоту высокочастотного поля полагаем равной частоте линейного ФМР: $\nu = \omega_0(0)$.

Уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта с учетом малости выхода намагниченности из легкой плоскости и ангармоничности колебаний в плоскости XU , можно привести к виду

$$\varphi_{\tau\tau} + 2\lambda\varphi_{\tau} + (1 + g\tau)\varphi - \left(\gamma + \frac{1}{6}g\tau \right) \varphi^3 = h \cos \tau, \quad (4)$$

где

$$g = \frac{2\gamma_e^2 |K_u| H_r}{M_0 \omega_0^3(0)} \mu, \quad \lambda = \alpha \left(\frac{|K_u|}{2(2K_p + H_r M_0)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{3H_r M_0}{4(2K_p + H_r M_0)} \right), \quad h = \frac{\gamma_e H_0}{\omega_0(0)}, \quad (6)$$

α – безразмерный параметр затухания Гильберта [3].

В дальнейшем ограничимся рассмотрением малых затуханий ($\lambda \ll 1$) и малых амплитуд СВЧ поля $h \ll 1$. Параметр g , определяющий скорость изменения резонансного поля полагаем малым

$$g \ll \lambda \ll 1. \quad (7)$$

Уравнение (4), произведя замену

$$\varphi = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{6\gamma + g\tau}} x, \quad (8)$$

перепишем в следующей форме

$$x_{\tau\tau} + 2\lambda x_{\tau} + (1 + g\tau)x - x^3 = \sqrt{\frac{6\gamma + g\tau}{6}} h \cos \tau. \quad (9)$$

Основным малым параметром является величина h , которая характеризует амплитуду высокочастотного поля. Для уравнения (9) строим асимптотические решения с малой амплитудой в виде [4]

$$\begin{aligned} x(\eta, h) &= h^{1/3} \rho(\eta) \cos(\tau + \Psi(\eta)) + O(h^{2/3}), \\ x_{\tau} &= -h^{1/3} \rho(\eta) \sin(\tau + \Psi(\eta)) + O(h^{2/3}), \end{aligned} \quad (10)$$

где ρ и Ψ – медленно меняющиеся во времени амплитуда и фаза колебаний. Масштаб медленного времени $\eta = h^{2/3} \tau$ определяется характерным значением амплитуды высокочастотного поля. Применяя классические метод усреднения [5], получаем систему уравнений главного резонанса

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{d\eta} &= -\frac{1}{2\sqrt{6}}(6\gamma + gh^{-2/3}\eta)^{1/2} \sin \Psi - \lambda h^{-2/3} \rho, \\ \frac{d\Psi}{d\eta} &= gh^{-4/3}\eta - \frac{3}{8}\rho^2 - \frac{1}{2\sqrt{6}\rho}(6\gamma + gh^{-2/3}\eta)^{1/2} \cos \Psi. \end{aligned} \quad (11)$$

Задача дальнейшего анализа состоит в выявлении условий, при которых амплитуда ρ будет неограниченно расти со временем. Такие решения будут соответствовать авторезонансу на начальном этапе возникновения этого явления. В случае малой диссипации $\lambda \ll h^{2/3}$ можно показать существование двухпараметрического семейства решений [4], амплитуда, которых довольно долго растет, а затем на далеких временах может происходить срыв на ограниченную асимптотику. Для момента срыва приближенно имеем

$$\eta_m = \frac{6\gamma h^{8/3}}{g(64\lambda^2 - h^2)}. \quad (12)$$

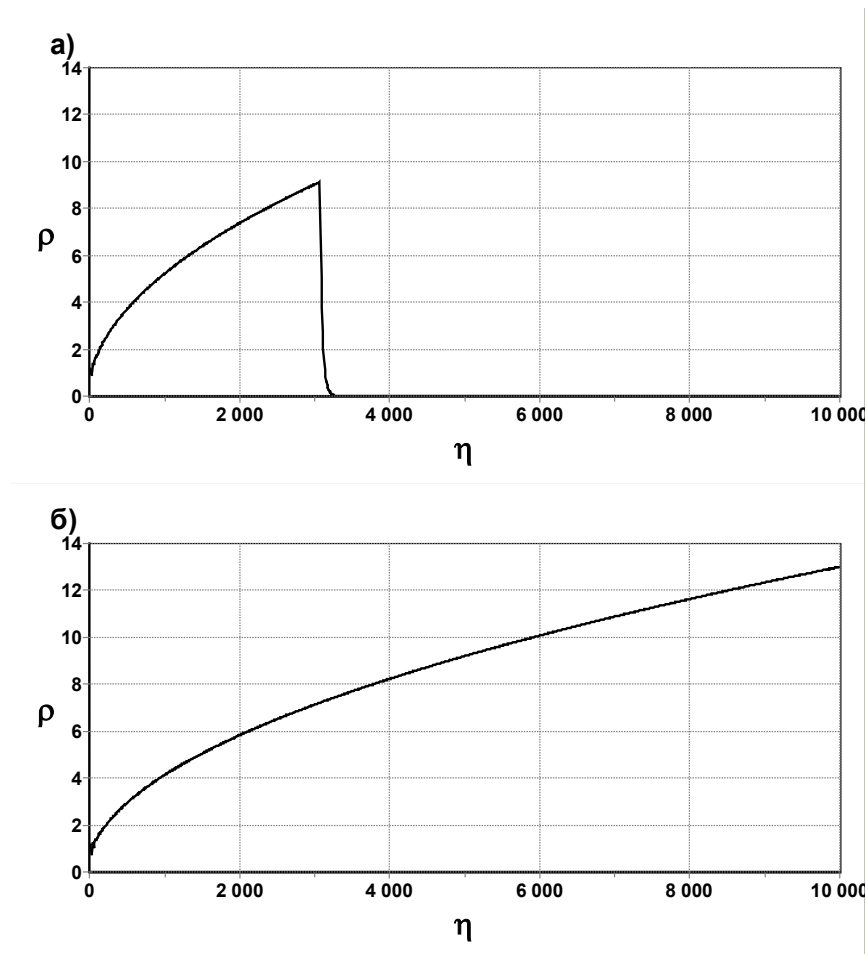
Из (12) видно существование критической амплитуды СВЧ поля, которая приближенно равна $h_c \approx 8\lambda$, и ниже которой происходит срыв амплитуды колебаний.

Таким образом, при постоянной амплитуде накачки срыв амплитуды при $\eta \approx \eta_m$ имеет место при $h < h_c$ (рисунок а), а при $h > h_c$ амплитуда ρ может расти (рисунок б). Критическое значение амплитуды накачки h_c существенно больше критического поля, разделяющего гистерезисную и безгистерезисную области при стационарном нелинейном резонансе.

Результаты анализа системы (11) подтверждается численными решениями (9) и исходного уравнения (4).

Вышеприведенный анализ показывает, что явление авторезонанса может иметь место в ферромагнетиках с узкой резонансной линией. Например, в ферритах-гранатах с анизотропной легкой плоскостью, в которых экспериментально исследовались нелинейные свободные колебания намагниченности [6], а также в низкоразмерных магнетиках $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cl}_4$, в которых экспериментально обнаружено нелинейное СВЧ – поглощение [7].

Таким образом, в легкоплоскостных ферромагнетиках с узкой резонансной линией могут быть генерированы нелинейные колебания намагниченности в режиме авторезонанса, имеющим место в случае медленного прохождения резонанса по полю при фиксированной частоте накачки. При этом амплитуда поля накачки должна быть выше некоторой критической, существенно большей амплитуды, разделяющей гистерезисную и безгистерезисную области стационарного нелинейного ферромагнитного резонанса.



Зависимость амплитуды от времени при $g = 10^{-5}$, $\lambda = 10^{-3}$,
 $\gamma = 0.4$; h : а) 6λ , б) 9λ

Работа поддержана грантом РФФИ 09-01-92436-КЭ и ГНТП № 3 Академии наук Республики Башкортостан.

- [1] Л.А.Калякин, УМН **63**, 5, 3 (2008).
- [2] М.А.Шамсутдинов, И.Ю.Ломакина, В.Н.Назаров, А.Т.Харисов, Д.М.Шамсутдинов, Ферро- и антиферромагнитодинамика. Нелинейные колебания, волны и солитоны, Гилем, Уфа (2007).
- [3] А.Г.Гуревич, Г.А.Мелков, Магнитные колебания и волны. Физматлит, Москва (1994).
- [4] Л.А.Калякин, М.А.Шамсутдинов, ТМФ **160**, 1, 102 (2009).
- [5] Н.Н.Боголюбов, Ю.А.Митропольский, Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, Наука, Москва (1974).
- [6] Е.И.Ильяшенко, О.С.Колотов, А.В.Матюнин, В.А.Погожев, ЖТФ **78**, 6, 39 (2008).
- [7] Г.С.Патрин, Н.В.Волков, Н.В.Федосеева, Е.М.Николаев, Письма в ЖЭТФ **57**, 3, 183 (1993).

Прецессионные тороидальные солитоны в ферромагнетике с анизотропией типа «легкая ось»

А.Б. Борисов, Ф.Н. Рыбаков

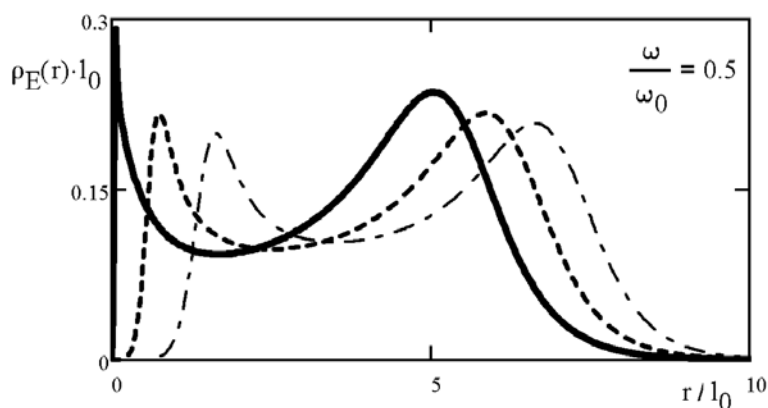
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

email: F.N.Rybakov@gmail.com

Трехмерный стационарный прецессионный солитон с ненулевым индексом Хопфа в ферромагнетиках с анизотропией типа “легкая ось” был предсказан несколько десятилетий назад в работе [1]. Такие устойчивые структуры представляют несомненный интерес для устройств записи информации. Ранее обсуждались лишь самые общие свойства данного класса объектов [2]. Движущиеся прецессионные солитоны в изотропном ферромагнетике были численно исследованы в работе [3].

В настоящей работе численными методами найдены неподвижные прецессионные солитоны с топологическими индексами $N=2, 3, 4$ (инвариант Хопфа) в анизотропном ферромагнетике [4]. В центре солитона вектор намагниченности в основном состоянии и направлен вдоль оси анизотропии: $\mathbf{M}=(0,0,M_0)$. На бесконечности вектор также выходит на основное состояние. Геометрическое место векторов, ориентированных перпендикулярно оси анизотропии, представляет собой торообразную аксиально-симметричную поверхность. Энергия солитона сконцентрирована внутри этого объема. Характерные размеры солитона определены параметром ширины доменной стенки l_0 . На рис.1. представлены графики зависимости нормированной линейной плотности энергии найденных солитонов от расстояния r до оси симметрии.

Рис.1. Энергетический профиль солитонов с одинаковой частотой прецессии при различных числах N ; сплошная линия - $N=2$; пунктирная линия - $N=3$; штрихпунктирная линия - $N=4$; ω_0 - частота ФМР.



- [1] И.Е. Дзялошинский, Б.А. Иванов, Письма в ЖЭТФ **29**, 592 (1979).
- [2] А. М. Косевич, Б. А. Иванов, А. С. Ковалев, Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны, Наукова думка, Киев, 1983.
- [3] N. R. Cooper, Phys. Rev. Lett. **82**, 1554 (1999).
- [4] А. Б. Борисов, Ф. Н. Рыбаков, Письма в ЖЭТФ **88**, 303 (2008).

Точные решения в теории цветных конденсатов Бозе-Эйнштейна

А.М.Агаларов

Институт физики ДНЦ РАН

Мотивация.

m – цветные (бинарные ВЕС-2 [1-3], тернарные ВЕС-3 [4] и др.) конденсаты Бозе-Эйнштейна (ВЕС- m) из ультрахолодных ($T=1$ наноКельвин) атомов различных сортов ($j=1, m$) в электромагнитных ловушках определенной топологии, в первом приближении Боголюбова [5], описываются системой связанных нелинейных уравнений Гросса-Питаевского [6]:

$$\begin{aligned} i\hat{L}_j\varphi_j(\vec{r}, t) &= (V_j(\vec{r}) + \sum_{k=1}^m G_{jk}|\varphi_k|^2)\varphi_j(\vec{r}, t), \quad j=\overline{1, m} \\ \hat{L}_j &= \hbar\partial_t - i\frac{\hbar^2}{2m_j}\vec{\nabla}^2, \quad G_{jk} = 2\pi\hbar^2\frac{a_{jk}}{m_{jk}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь a_{jk} – длина s -канального рассеяния, $m_{jk} = m_j m_k / (m_j + m_k)$ – приведенная масса при самодействии ($j=k$) и кросс-взаимодействии ($j \neq k$) атомов j -го и k -го сортов. Волновые функции ВЕС- m нормированы на число частиц $\int d\vec{r} |\varphi_j|^2 = N_j$.

Известно, что цветные конденсаты ВЕС- m , в отличие от скалярных (унарных) ВЕС-1, обладают более широким спектром квантовых состояний и, следовательно, многообразием возможностей диверсификации ожидаемых технологий квантовой логики и квантовых компьютеров на базе атомарных солитонов-кубитов [7]. Совсем недавно, путем резонансов Фешбаха (протокол «Feshbach Resonance Management» [8]), показано, что наряду с самодействием (a_{ii} , $i=1, 2$) удастся управлять и кросс-взаимодействием (a_{ij} , $i \neq j$) атомов двух ($m=2$) цветов. Это обстоятельство не имеет аналогов в других нелинейных квантовых системах и является чрезвычайно важным для проверки точно-решаемых моделей солитонов и фундаментальных теорий макроскопического квантового состояния вещества.

В этой связи, точные решения существенно нелинейной системы (1) и ее интегрируемых редукций вызывают растущий интерес в мировых ВЕС-лабораториях.

Отметим, что точные решения ВЕС- m в случае произвольных масс атомов ($m_i \neq m_j$) до настоящего времени отсутствуют и вопрос построения смешанных квантовых состояний кубитов $|b^m, d^n\rangle$ на атомарных «dark»- $|d\rangle$, «bright»- $|b\rangle$ солитонах остается открытым.

Цель.

Получение точных решений системы (1) аналитическим (контролируемым) методом в случае произвольных масс ($m_i \neq m_j$) атомов и их взаимодействий (a_{ij}).

Метод и результат.

Система (1) фактически эквивалентна m -цветной нелинейной модели Шредингера с источниками $V_j(r)$. Используем метод обобщенных билинейных операторов

$$\widehat{D}(UV) = (\widehat{D}U)V - V(\widehat{D}U) \quad (2)$$

предложенный впервые в [9] для нетривиального класса точных решений цветных

солитонов евклидовой $U(\sigma+\mu)$ -группы симметрии.

Будем считать, что в условиях поперечного конфайнмента (реальной ВЕС-ловушки) движение атомов ВЕС- m в плоскости поперечных координат (x, y) является «замороженным», а по оси z – свободным. Используя для ВЕС- m волновой функции факторизацию $\Phi_j(r, t) = \varphi_j(x, y)\psi_j(z, t)\exp(-i\omega_j t)$ и интегрируя систему (1) в плоскости координат $r_\perp = (x, y)$ с учетом выражения

$$\iint_{-\infty}^{\infty} dx dy I\varphi_j(r_\perp)I^2 I\varphi_k(r_\perp)I^2 = b_{j\perp}b_{k\perp} / \pi\hbar(b_{j\perp} + b_{k\perp})$$

для нормированных на единицу волновых функций $\varphi_j(x, y)$ основного состояния 2D-го гармонического осциллятора [10], где $b_{j\perp} = m_j \omega_{j\perp}$, получим (1+1)D- редукцию системы (1) в билинейном представлении ($t = \omega_1^{-1}t$, $z = l_0^{-1}z$) [11]:

$$(i\widehat{D}_{,t} + \kappa_j/2\widehat{D}_{,z}^2 - \lambda_j) G_j \cdot H = 0, \quad (3)$$

$$(\kappa_j/2\widehat{D}_{,z}^2 - \lambda_j) H \cdot H = -\sum_{k=1}^m g_{jk} I G_k I^2, \quad j = \overline{1, m}$$

Здесь $G_j = H\psi_j$, где G_j, H - функции Хироты, $\lambda_j \in \mathbb{R}$ - постоянная, фиксируемая вакуумными решениями задачи Коши (3), $\kappa_j = m_1 / m_j$, а перенормированные нелинейные константы связи равны $g_{jk} = 2l_0 N m_1 a_{jk} / m_{jk}(l_{j\perp}^2 + l_{k\perp}^2)$, где $l_0 = (\hbar/m_1\omega_{1z})^{1/2}$ и $l_{j\perp}^2 = (\hbar/m_j\omega_{j\perp})^{1/2}$ – характерные длины ВЕС- m в продольном и поперечном направлениях ловушки ($g_{jk} > 0$ - отталкивание, $g_{jk} < 0$ - притяжение j -го и k -го сортов атомов). Детали метода решения нелинейных систем типа (3) можно найти в [11].

Классы точных решений ВЕС-т (-солитонов)

1. Класс «светлых» - $|b^1, b^2, \dots, b^m\rangle$ ($\lambda_j=0$; $j=\overline{1, m}$)

$$\psi_j^{|b\rangle} = A_j e^{i\chi_j} \operatorname{sech} W(z, t) \exp[iQ_j(z, t)], \quad A_j = \alpha_R \sqrt{(-1)^j \det B^j / \det B}, \quad (4)$$

$V = (g_{jk})$ $m \times m$ – матрица нелинейных коэффициентов связи атомов, B^j – алгебраическое дополнение матрицы B с заменой j -го столбца на столбец из элементов (масс атомов) $\kappa_j = m_1/m_j$; χ_j – фаза глобальной $U(1)$ – симметрии ВЕС-т, $W = \alpha_R(z - vt)$, $Q_j = vz / \kappa_j - \kappa_j(\alpha_R^2 - \beta_j^2)t/2$; α_R и $\beta_j = v / \kappa_j$ – спектральные параметры, определяющие скорость (v), амплитуду (A) и фазу (Q) солитонов.

2. Класс «темных» - $|d^1, d^2, \dots, d^m\rangle$ ($\lambda_j \neq 0$; $j=\overline{1, m}$)

$$\psi_j^{|d\rangle} = D_j e^{i(\chi_j + \phi_j + \pi)} [\operatorname{itg} \phi_j + \operatorname{th} \operatorname{an} W(z, t)] \exp(i\lambda_j t), \quad D_j^2 = (-1)^j A_j^2, \quad (5)$$

$$\phi_j = \operatorname{arctg}(v / \alpha_R \kappa_j), \quad \lambda_j = \sum_{k=1}^m g_{jk} (\alpha_R^2 + \beta_k^2) \det B^k / \det B.$$

Как видно, чем «тяжелее» атомарный солитон, тем он ближе к «светлому». В основном $\phi_j \neq 0$, и они напоминают «серые» солитоны, известные в нелинейной оптике. При $\kappa_j \gg 1$ j -й компонент атомарного солитона из класса «темных» становится практически «черным» ($\phi_j \rightarrow 0$)

3. Класс смешанных цветов-

$$|b^1, \dots, b^\sigma, d^{\sigma+1}, \dots, d^{\sigma+\mu}\rangle \quad (\lambda_j \neq 0; \quad \sigma + \mu = m)$$

$$\begin{pmatrix} \psi_\sigma |b\rangle \\ \psi_\mu |d\rangle \end{pmatrix} = \begin{cases} \tilde{A}_\sigma e^{i(\chi_\sigma + \pi/2)} \operatorname{sech} W(z, t) \exp[i(Q_\sigma - \lambda_\sigma t)], \\ \tilde{D}_\mu e^{i(\chi_\mu + \phi_\mu)} [\operatorname{itg} \phi_\mu + \operatorname{th} \operatorname{an} W(z, t)] \exp[i(\omega_\mu - \lambda_\mu t)], \end{cases} \quad (6)$$

Здесь $\tilde{D}_j^2 = \tilde{A}_j^2 = \alpha_R^2 \det B^j / \det B$ – амплитуды солитонов при $j = \sigma$ и μ , соответственно; $\omega_\mu = p_\mu z - \kappa_\mu p_\mu^2 t / 2$, где $p_\mu \in \mathbb{R}$ волновой вектор вакуума ВЕС-т; $\lambda_\sigma = \lambda_j \delta_{j\sigma}$, $\sigma = \overline{1, m - \mu}$; $\lambda_\mu = \lambda_j \delta_{j\mu}$, $\mu = \overline{m - \sigma, m}$.

4. Сопряженный класс смешанных цветов -

$$|d^1, \dots, d^\mu, b^{\mu+1}, \dots, b^{\mu+\sigma}\rangle \Leftrightarrow |b^1, \dots, b^\sigma, d^{\sigma+1}, \dots, d^{\sigma+\mu}\rangle$$

Отметим, что этот класс решений является подклассом решений (6) и форму их легко получить из (6) путем формальных замен амплитуд и фаз солитонов

$$\begin{pmatrix} \psi_{\sigma}^{Ib>} \\ \psi_{\mu}^{Id>} \end{pmatrix} \rightleftharpoons \begin{pmatrix} \psi_{\mu}^{Ib>} \\ \psi_{\sigma}^{Id>} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Заключение.

Впервые получены точные решения неинтегрируемой m -цветной модели Гросса-Питаевского в случае произвольных масс атомов Бозе-Эйнштейна и контролируемого их взаимодействия.

Список литературы

- [1] A.J.Leggett, Rev.Mod.Phys.,73(307)2001
- [2] Th.Bushch and J.R.Anglin , Phys.Rev.Lett.,87(010401)2001, X.F.Zhang et al.,Phys.Rev.,A79(033630)2009
- [3] P.G.Kevrekidis et al., Eur.Phys.J.D28(181)2004
- [4] M.Perez-Garsia and J.B.Beitia, Phys.Rev.A72(033620)2005, X.Liu, H.Pu,Bo Xiong et al.,Phys.Rev.A79(013423)2009
- [5] Боголюбов Н.Н. ,ДАН СССР,т.11(77)1947),2009
- [6] Питаевский Л.П. ,УФН, т.176(345)2006
- [7] К.Т.Карале and J.P.Dowling, Phys.Rev.Lett.,95(173601)2005
- [8] G.Thalhammer et al.,Phys.Rev.Lett.,100(210402) 2008
- [9] A.M.Agalarov and R.M.Magomedmirzaev ,JETP Lett.,76(414) 2002
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, М.:Наука, 1977.
- [11] А.М.Агаларов, ТМФ (В печати), 2009
- [12] Захаров В.Е. , В кн. Теория солитонов, М.: Наука, 1980.

Структурные и магнитные переходы в допированных марганцем ферромагнитных полупроводниках на основе соединений $A^{II}B^{IV}C^V_2$ при высоком давлении

А.Ю.Моллаев, Р.К.Арсланов

Учреждение РАН Института физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского
научного центра РАН
e-mail: amollaev@mail.ru

Ферромагнитные полупроводники с высокой температурой Кюри, обладающие как полупроводниковыми, так и магнитными свойствами [1], перспективны для применения в спинтронике и вызывают большой интерес исследователей.

В настоящей работе по измерениям удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R_H исследованы структурные фазовые переходы (СФП), а по измерениям относительной магнитной восприимчивости χ/χ_0 и магнето объемного эффекта $\Delta V/V_0$ исследован магнитный фазовый переход (МФП). При атмосферном давлении измерены $\rho(T)$ и R_H в

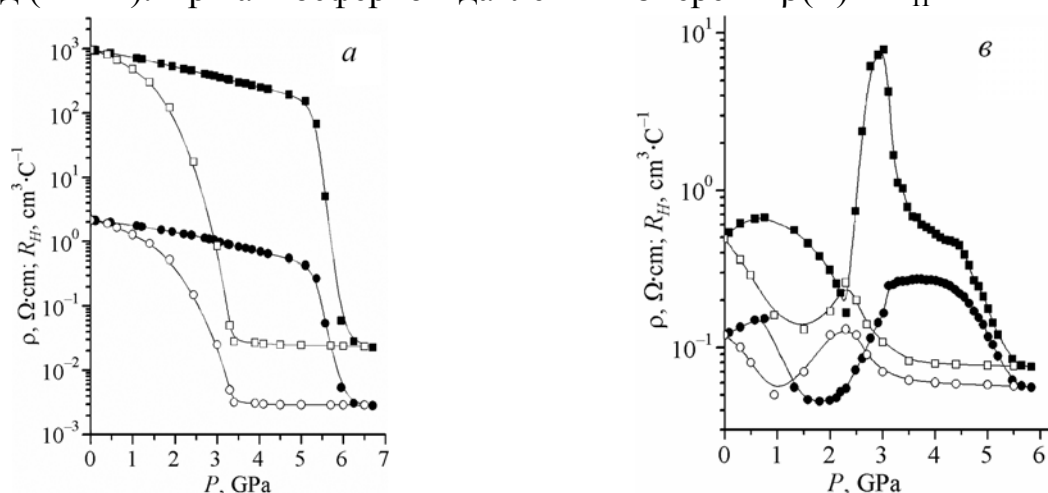


Рис.1. Барическая зависимость удельного электросопротивления (кружки) и коэффициента Холла (квадратики) при подъеме (темные символы) и сбросе (светлые символы) давления для базового образца $p\text{-GdGeAs}_2$ – (а) и $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$ – (б).

диапазоне температур $77\div 420$ К.

Измерения проводили на моно- и поликристаллических образцах $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0\text{--}0.36$), $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ ($x=0\text{--}0.19$) и $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0.02, 0.04$) в аппаратах высокого давления типа «Тороид» при гидростатических давлениях до $P \leq 7$ GPa в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью $H \leq 5$ kOe. В качестве рабочей ячейки использовали фторопластовую капсулу полезным объемом ~ 80 mm³,

которая имела 8 электровыводов, что позволяло одновременно измерить два кинетических эффекта и давление. Давление контролировали по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам V_i во всем диапазоне давлений. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 1 \times 1$ mm, однородность образцов контролировали по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Более подробно методика и техника эксперимента описана в работах [2, 3]. Динамическая магнитная проницаемость μ измерялась частотным методом, который затем по формуле $\chi = (\mu - 1) / 4\pi$ пересчитывалась в магнитную восприимчивость χ . Магнето объемный эффект измерялся тензометрическим методом.

На базовом образце $p\text{-GdGeAs}_2$ и образцах $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0.06 \div 0.36$) на барических зависимостях $\rho(T)$ и $R_H(T)$ обнаружены обратимые СФП (рис 1, 2) при $P=5.9 \div 4.8$ GPa при подъеме и при $P=2.9 \div 2.3$ GPa при сбросе давления. Положение точек фазового перехода при подъеме давления сдвигается в сторону низких давлений с увеличением процентного содержания марганца. Аналогичная картина наблюдается для точек фазового перехода при сбросе давления. Отношение давлений точки фазового перехода при подъеме давления к точке фазового перехода при сбросе давления составляет $P_{\text{ФП}}/P'_{\text{ФП}} = 2-2.1$, т.е. разница сравнима с ошибкой эксперимента.

В заключение следует отметить, что исследованные образцы $p\text{-CdGeAs}_2:\text{Mn}$ условно можно разбить на 3 группы: 1) базовый образец № 1 $p\text{-CdGeAs}_2$ и слабелегированный образец № 2 $p\text{-Cd}_{0.897}\text{Mn}_{0.003}\text{GeAs}_2$; 2) образцы № 3 $p\text{-Cd}_{0.947}\text{Mn}_{0.053}\text{GeAs}_2$ и № 4 $p\text{-Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{GeAs}_2$, на которых не обнаружены аномалии на барических зависимостях коэффициента Холла; 3) образцы, на которых наблюдаются аномалии на кривой зависимости $R_H(P)$, – $p\text{-Cd}_{0.82}\text{Mn}_{0.18}\text{GeAs}_2$ и $p\text{-Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{GeAs}_2$. Особняком стоит образец $p\text{-Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{GeAs}_2$, в котором, несмотря на достаточно высокую степень легирования, никаких аномалий на барической зависимости коэффициента Холла мы не обнаружили. На всех образцах наблюдаются обратимые СФП, положение которых сдвигается в сторону низких давлений с увеличением процентного содержания легирующего элемента марганца. В какую модификацию переходит халькопирит при фазовом переходе, без рентгеноструктурных исследований под давлением мы сказать не можем.

Во всех исследованных образцах $p\text{-CdGeP}_2$ и $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ обнаружены и исследованы СФП при $P=3.2 \div 3.5$ GPa при подъеме давления. Анализ зависимостей $\rho(P)$ для исследуемых образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ показывает, что в базовом образце и образце $p\text{-CdGeP}_2$ имеет место фазовый переход, сопровождающийся разложением вещества. Доля

разложившегося вещества $> 90\%$. В образцах $p\text{-Cd}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{GeAs}_2$ доля разложившегося вещества 50% . В образцах $p\text{-Cd}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}\text{GeAs}_2$ происходит обратимый СФП, то есть значения ρ и R_H до приложения давления и после снятия давления совпадают. Динамика изменения, фазового состава рассчитывалась на основе модели гетерофазная система-эффективная среда [4, 5]. Расчеты показали, что исходная фаза C_1 в образце $x=0$ восстанавливается на 10% , в образце с $x=0.09$ – на 50% и в образце $x=0.19$ – полностью, т.е. процесс является обратимым. Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа, проведенного на образцах после снятия давления. Можно сделать вывод, что введение марганца в матрицу $p\text{-CdGeAs}_2$ упрочняет его структуру.

В образцах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ исследуемом диапазоне давлений $P \leq 7$ ГПа СФП не обнаружены.

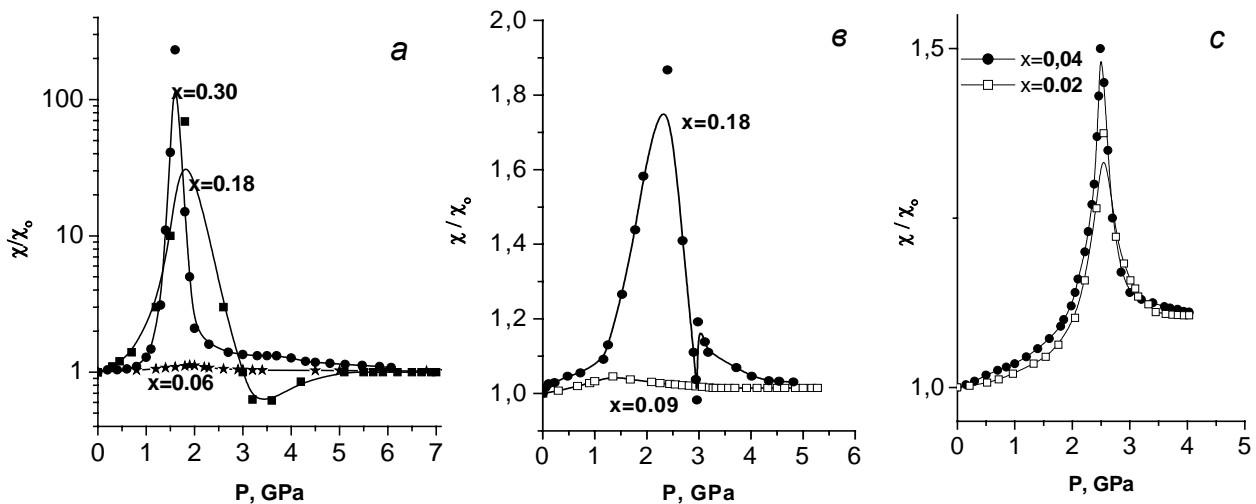


Рис. 2. Барические зависимости относительной магнитной восприимчивости χ/χ_0 для образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ - (а), $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ - (б) и $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ - (с).

На рис 2 представлены барические зависимости относительной магнитной восприимчивости для образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ - (а), $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ - (б) и $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ - (с) χ/χ_0 (χ_0 – значение магнитной восприимчивости при атмосферном давлении) для образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0.16$; 0.18 ; 0.3). На правом рисунке представлена зависимость $(\chi/\chi_0)(P)$ для $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$. Из рис (рис (а)) видно, что с увеличением процентного содержания марганца (x) максимум $(\chi/\chi_0)(P)$ сдвигается в сторону низких давлении от $P=2$ ГПа для $x=0.06$ до $P=1.6$ ГПа для $x=0.3$. Амплитуда максимума наоборот растет с увеличением процентного содержания марганца. Аналогичная картина наблюдается на $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ для двух образцов с $x=0.9$ и $x=0.18$. Наблюдаемая

зависимость относительной магнитной восприимчивости $(\chi/\chi_0)(P)$ для образцов $p\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($x=0.02$ и 0.04)

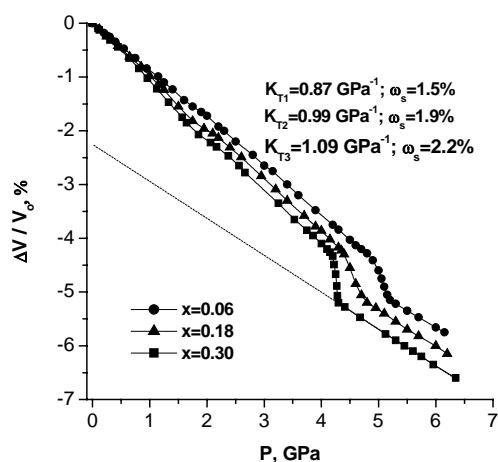


Рис 3. Зависимости изменения относительного объема от давления для образцов $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$.

МФП не наблюдается. На рис. 3 представлены результаты измерения магнето объемного эффекта для образца $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ с ($x=0.06, 0.18$ и 0.30). Из рис. 3 видно, что при $P>1.6$ ГПа (область СПП) и $P>4$ ГПа (область СФП) – где, вероятно имеет место переход антиферромагнетик-парамагнетик (АФМ-ПМ) наблюдаются аномалии, связанные с МФП. При сбросе давления происходит обратный МФП ПМ-ФМ. Во всех исследованных образцах допированных марганцем методом интерактивных построений из экспериментально наблюдаемой $R_H(T)$ рассчитаны нормальный и аномальный коэффициенты Холла, после МФП наблюдается индуцированное давлением отрицательное магнетосопротивление. Из зависимости $\Delta V/V_0$ определены коэффициенты изотермической сжимаемости K_T и спонтанной намагниченности ω_s .

представлена на рис 2 (с), из рис. видно, что наблюдаемый сценарий схож, с предыдущим материалов. Из анализа зависимости $(\chi/\chi_0)(P)$ следует, что в этих образцах имеет место спин-преориентационный переход (СПП) ферромагнетик-антиферромагнетик (ФМ-АФМ) о чем свидетельствует наличие плеча восприимчивости после перехода ФМ-АФМ характерного для антиферромагнитного состояния. Во всех исследованных образцах на зависимостях $(\chi/\chi_0)(P)$ при сбросе давления наблюдается гистерезис. На базовых образцах

- [1] A.Yu. Mollaev, I.K. Kamilov, R.K. Arslanov, U.Z. Zalibekov, T.R. Arslanov, R.R. Bashirov, V.M. Novotortsev and S.F. Marenkin. Phys. Stat. Sol. B. 246, № 3, P.655-657 (2009).
- [2] KhvostansteV L.G., Vereshchagin L.P., Novikov A.P. High Press. High. Temp. 1977. V. 9. № 6. P. 637–639.
- [3] А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Маренкин. Неорган. Материалы. Т.37. № 4. С.405–408. (2001).
- [4] М. И. Даунов, М. С. Бутгаев, А. Б. Магомедов, Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 5, 73 (1992).
- [5] М. И. Даунов, А. Б. Магомедов, А. Ю. Моллаев, С. М. Салихов, Л. А. Сайпулаева, Сверхтвердые материалы. 3, 3, (1992).

Особенности тепловых свойств керамики на основе ЦТС с нанополярной структурой

С.Н.Каллаев¹, З.М.Омаров¹, А.Р.Билалов¹, Х.Алилов, С.А.Садыков²,
К.Борманис³

¹*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
Махачкала, Россия*

²*Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

³*Институт физики твердого тела при Латвийском государственном университете,
Рига, Латвия
e-mail: analit@dinet.ru*

Релаксорными сегнетоэлектриками называют кристаллы с размытыми сегнетоэлектрическими фазовыми переходами (РСФП), диэлектрическая поляризация которых в области РСФП имеет релаксационный характер. Известно, что для сегнеторелаксоров существуют две характерные температуры: T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости и T_d – температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного образца, $T_m > T_d$). Характерной особенностью этих материалов является то, что в области размытого перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). При этом между близко расположенными полярными областями образуется сильно деформированная прослойка параэлектрической фазы, которая препятствует слиянию нанополярных областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [1]. Очевидно, что процессы, связанные с поведением прослоек, будут иметь релаксационный характер и сильно зависеть от времени [2, 3]. В связи с этим возникает вопрос: возможен ли в таком ансамбле полярных областей, хаотически распределенных по объему кристалла, спонтанный фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу? Эта проблема представляет несомненный интерес, поскольку она примыкает к проблеме спонтанных фазовых переходов из релаксорного в «нормальное» сегнетоэлектрическое состояние. В работах [1,2] автором допускается возможность такого перехода, но полагается, что в отсутствие внешнего электрического поля из-за наличия механического взаимодействия между полярными областями, препятствующего их слиянию, для этого процесса необходимы большие времена для преодоления энергетических барьеров в прослойках между полярными областями. В работе [4] по данным исследования температурной зависимости теплоемкости на монокристаллических образцах SBN показано отсутствие термодинамического фазового перехода в области T_m .

В связи с этим в настоящей работе была поставлена цель провести подробные исследования теплофизических (теплоемкость и тепловое расширение) свойств неполяризованной сегнеторелаксорной керамики на основе цирконата – титаната свинца (ЦТСЛ и ПКР-7М) в области РСФП и на основе полученных результатов выделить эффекты, связанные с изменением фазовых состояний.

Материалы для исследований: ПКР-7М, который относится к пятикомпонентной системе вида $Pb(Ti,Zr)O_3 - \Sigma Pb(B'_{1-x} B''_x)O_3$, и ЦТСЛ 9/65/35 ($Pb(Ti,Zr)O_3 - La$) изготовлены, соответственно, в НИИ физики при ЮФУ (г.Ростов на Дону) и Институте физики твердого тела Латвийского госуниверситета. Известно, что в ПКР-7М и ЦТСЛ, соответственно, при $T_m = 450K$ [4] и 340 [5] реализуются размытые фазовые переходы из кубической в тетрагонально-ромбоэдрическую фазу. В неполяризованном образце ПКР-7М при комнатной температуре кроме сегнетоэлектрических ромбоэдрической и тетрагональной фаз существует кубическая фаза (до 50%) [5]. При температуре $T_d = 420K$ (температура «размораживания» доменов) происходит переход из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние [5]. Согласно [6] в релаксорной керамике ЦТСЛ 9/65/35 керамике при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т.е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется.

Образцы для измерения коэффициента теплового расширения представляли собой параллелопипеды размерами $10 \times 4 \times 5$ мм и пластинки диаметром 5 мм и толщиной 1 мм для измерения теплоемкости.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatометр. Dilатометр 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 1,0 К/мин. Исследования теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix[®]. Скорость изменения температуры 5,0 К/мин. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований.

На рисунке 1 и 2 представлены температурные зависимости коэффициента теплового расширения α и теплоемкости c_p релаксорной пьезокерамики ПКР-7М и ЦТСЛ, соответственно. Как видно из Рис.1 для ПКР-7М в области размытого фазового перехода на температурных зависимостях коэффициента теплового расширения α и теплоемкости c_p при температуре перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние $T_d = 420K$ наблюдается характерная для структурного перехода λ - аномалия только в режиме нагревания. В случае ЦТСЛ (см. Рис.2) такая

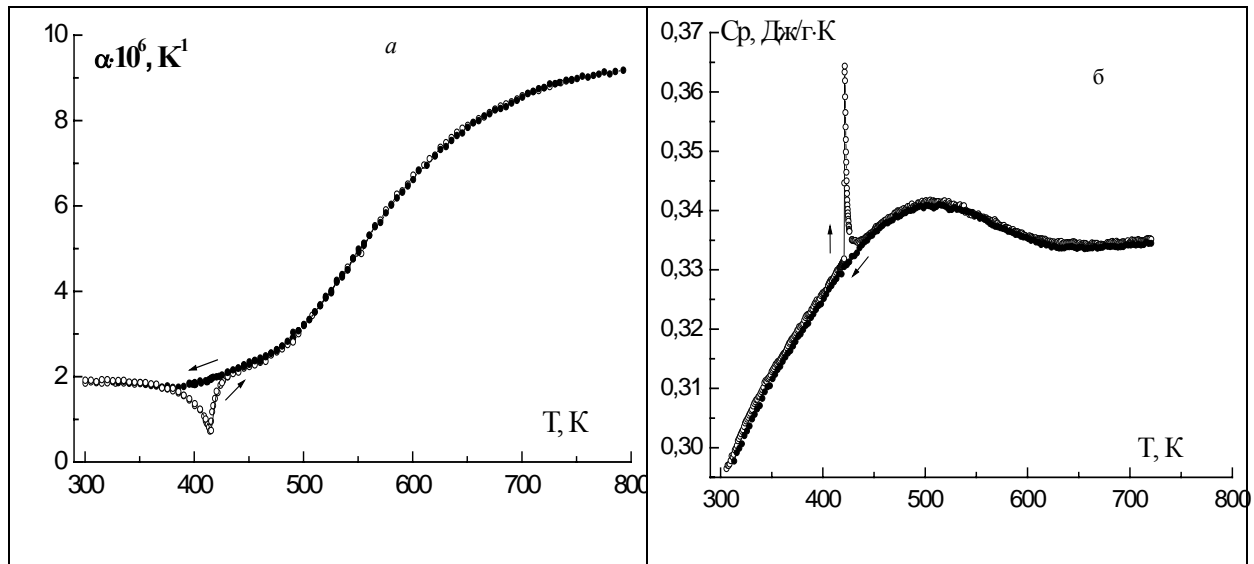


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α (a) и удельной теплоемкости c_p (b) сегнетокерамики ПКР-7М в режимах нагрева и охлаждения (стрелками указаны направления изменения температуры).

аномалия отсутствует как при нагревании, так и при охлаждении. По-видимому, при комнатной температуре в керамике ПКР-7М, которая соответствует области морфотропного перехода, при больших временах в отсутствие внешнего поля (в нашем случае повторное измерение проводилось через 5-6 часов) происходит процесс слияния полярных областей и образование сегнетоэлектрической доменной структуры. Обнаруженная λ - аномалия при $T_d = 420\text{K}$ на температурных зависимостях теплофизических свойств при нагревании (см. Рис.1), после выдержки образца ПКР-7М при комнатной температуре 5-6 часов, соответствует температуре «размораживания доменов». Для процесса образования сегнетоэлектрической структуры (дальнего порядка поляризации) в ЦТСЛ необходимы внешние электрические поля [6] (или как отмечается в [2] бесконечные времена). Рентгеноструктурные исследования материала ПКР-7М [4] показывают, что наряду с параэлектрической кубической фазой до температуры 600К существуют небольшие кластеры тетрагональной фазы. Как видно на рис.1 в этой температурной точке начинается слабая нелинейная зависимость c_p и α от температуры.

Следует отметить, что в температурной области РСФП (где образуются наноразмерные полярные области) коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее. Такое поведение α может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием полярных областей, которые возникают и развиваются в этой области. Эти дальнедействующие силы притяжения приводят к понижению частот колебаний акустических ветвей фононного спектра вблизи границы зоны Бриллюэна.

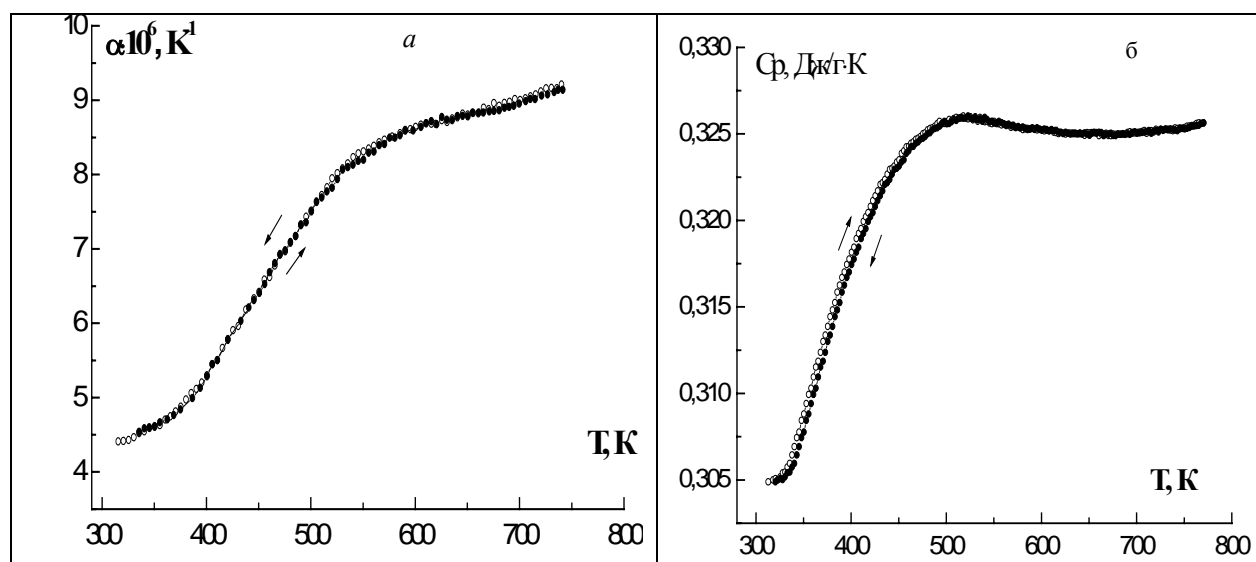


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α (a) и удельной теплоемкости c_p (b) сегнетокерамики ЦТСЛ в режимах нагрева и охлаждения (стрелками указаны направления изменения температуры).

Отметим также, что в области размытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис.

На основании проведенных исследований теплофизических свойств и с учетом результатов структурных работ по этим материалам можно заключить, что в ансамбле наноразмерных полярных областей, хаотически распределенных по объему кристалла, спонтанного фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу и из релаксорного в «нормальное» сегнетоэлектрическое состояние не происходит. Для того чтобы эти фазовые переходы происходили, необходимы внешние электрические поля или достаточно большие времена.

Список литературы

- [1] В.А.Исупов. ФТТ 38, 1326 (1996).
- [2] V.A. Isupov. Phys. Stat. Sol. (b) 213, 211 (1999).
- [3] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. 74, 1681 (1995).
- [4] Е.Д.Якушкин. ФТТ 46, 325 (2004).
- [5] Я.Б. Богосова, Г.М. Константинов, М.Ф.Куприянов. Изв. РАН, сер.физ. 57, 89 (1993).
- [6] G. Haerling, C. Land. J. Amer. Cer. Soc. 54, 1 (1971).

Секция А1

Компьютерное моделирование фазовых переходов и критических явлений

Компьютерное моделирование критического поведения ферромагнитных систем с линейными дефектами методом коротковременной динамики

В.Ю. Колесников, В.В. Прудников, П.В. Прудников

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
e-mail: vjk@fromru.com

В последние годы много теоретических и экспериментальных работ было посвящено исследованию влияния замороженных дефектов структуры на критическое поведение твердых тел. В большинстве работ исследование ограничивается рассмотрением низкой концентрации дефектов структуры, что позволяет считать дефекты структуры и создаваемые ими случайные поля гауссовски распределенными и пространственно некоррелированными. В то же время вопрос о влиянии на критическое поведение эффектов корреляции дефектов практически не исследован. В рамках этой же проблемы можно поставить вопрос о влиянии на критическое поведение протяженных дефектов (границы зерен). Дальнедействующая корреляция в пространственном распределении дефектов может модифицировать критические свойства неупорядоченных систем. В силу этого к моделям систем с дальнедействующей корреляцией дефектов существует несомненный интерес как с общетеоретической точки зрения выявления новых типов критического поведения в неупорядоченных системах, так и с точки зрения реальной возможности проявления дальнедействующей корреляции дефектов в ориентационных стеклах, полимерах и неупорядоченных твердых телах с дефектами фракталоподобного типа.

Модель изотропной неупорядоченной системы с дальнедействующей корреляцией дефектов была предложена А. Вейнрибом и Б.И. Гальпериным в работе [1]. В этой модели полагается, что корреляционная функция случайного распределения замороженных дефектов структуры убывает с расстоянием по степенному закону $g(x-y) \sim |x-y|^{-a}$, где a – параметр корреляции дефектов с $a=2$ для линейных дефектов и $a=1$ – для плоских дефектов. В [1] был получен критерий существенности дальнедействующей корреляции дефектов для критического поведения систем: для $a \geq 3$ дальнедействующая корреляция дефектов не сказывается на критическом поведении и реализуется критерий Харриса влияния некоррелированных точечных дефектов для систем с расходящейся теплоемкостью (изингоподобные системы), для $a < 3$ эффекты корреляции оказываются существенными и должны проявляться в критическом поведении систем с многокомпонентным параметром порядка. В работе [2] было осуществлено теоретико-полевое описание

критического поведения трехмерных систем с дальнедействующей изотропной корреляцией дефектов и проведен в двухпетлевом приближении расчет статических и динамических критических индексов для систем с различным числом компонент параметра порядка и различными значениями параметра корреляции. Было выявлено значительное отличие характеристик критического поведения систем с дальнедействующей корреляцией от аналогичных характеристик для однородных систем и систем с некоррелированными дефектами.

Однако описание методами ренормгруппы неупорядоченных систем оказывается справедливым лишь в области малых концентраций дефектов. С целью проверки предсказаний работы [2] и расширения представлений теории о критическом поведении структурно неупорядоченных систем в области, недоступной для аналитического ренормгруппового описания, нами в данном исследовании осуществлено численное описание методами Монте-Карло критического поведения трехмерной модели Изинга и XY-модели с линейными дефектами структуры как в области их низкой концентрации (со спиновой концентрацией $p=0.80$), так и в области их высокой концентрации с $p=0.60$. Для определения критических свойств данных систем, нами был применен метод коротковременной динамики (МКД) [3], позволяющий уже на коротко-временном этапе эволюции системы (от 1000 до 3000 шагов Монте-Карло на спин (MCS)) по универсальным временным зависимостям ряда термодинамических и корреляционных характеристик определять значения как статических, так и динамических критических индексов.

Критическое поведение неупорядоченной спиновой системы с n -компонентным параметром порядка описывается гамильтонианом:

$$H = -J \sum_{i,j} p_i p_j \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (1)$$

где \vec{S}_i – это n -мерный единичный вектор в узле i , $J>0$ характеризует обменное взаимодействие ближайших спинов, носящее ферромагнитный характер, p_i - случайные переменные, характеризующие замороженный структурный беспорядок в системе ($p_i=1$, когда узел i занят спином, и $p_i=0$, когда узел пуст). Общая спиновая концентрация в системе была выбрана равной $p=0.80$ и $p=0.60$. Дальнедействующие эффекты корреляции между точечными дефектами реализовались в виде случайно ориентированных линий. Для этого из заполненной спинами трехмерной решетки случайным образом удалялись линии, параллельные осям координат, до достижения заданной концентрации примесей. Для обеспечения изотропности распределения дефектов в кристалле число удаляемых линий в каждом из трех направлений поддерживалось одинаковым.

Для моделирования динамики односпиновых переворотов и создания спиновых конфигураций в системе был применен алгоритм Метрополиса.

Осуществлялось вычисление временной зависимости для k -го момента намагниченности $M^{(k)}(t)$ и автокорреляционной функции $A(t)$:

$$M^{(k)}(t) = \left\langle \left\langle \left(\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} p_i S_i \right)^k \right\rangle \right\rangle, \quad A(t) = \left\langle \left\langle \left(\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} p_i S_i(t) S_i(0) \right) \right\rangle \right\rangle, \quad (2)$$

где угловые скобки обозначают статистическое усреднение по спиновым конфигурациям, а квадратные скобки – усреднение по различным реализациям распределения дефектов структуры в системе при заданной спиновой концентрации p , $N_s = pL^3$ – число спинов в решетке.

В МКД проявляется влияние неравновесных начальных значений намагниченности m_0 системы на временное поведение системы при критической температуре или вблизи нее. Начальное состояние системы выбирается обычно либо с $m_0 \ll 1$, либо с $m_0 = 1$. При релаксации системы из начального полностью упорядоченного состояния с $m_0 = 1$ скейлинговый анализ предсказывает при критической температуре следующее асимптотическое временное поведение ряда величин: намагниченности $M(t) \sim t^{-\beta/z\nu}$, кумулянта Биндера 2-го порядка $U_2(t) = M^{(2)}(t)/M^2(t) - 1 \sim t^{d/z}$, логарифмической производной намагниченности $\partial \ln M(t, \tau) / \partial \tau |_{\tau=0} \sim t^{1/z\nu}$, где β , ν – статические, z – динамический критические индексы, d – размерность системы.

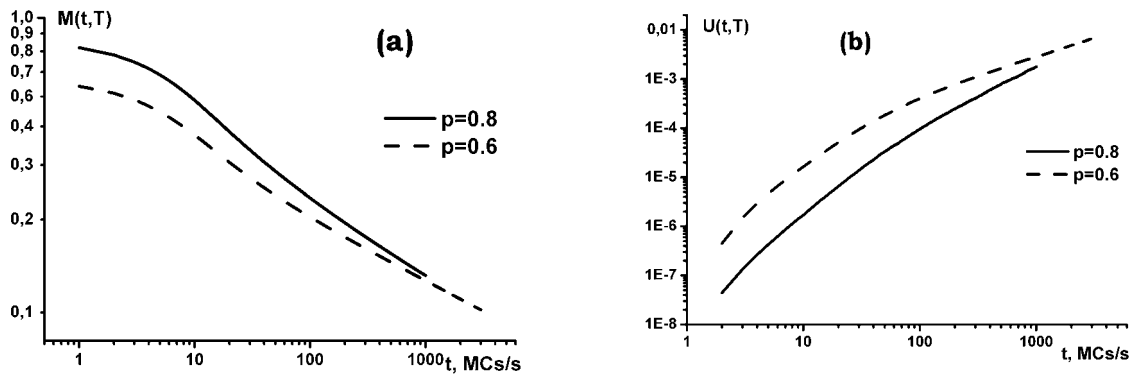


Рис. 1 Временная зависимость намагниченности (a) и кумулянта Биндера (b) для слабонеупорядоченной ($p=0.8$, $T_c=1.8626$) и сильнонеупорядоченной ($p=0.6$, $T_c=1.4455$) трехмерной XY-модели ($L=128$) при моделировании из состояния $m_0=1$

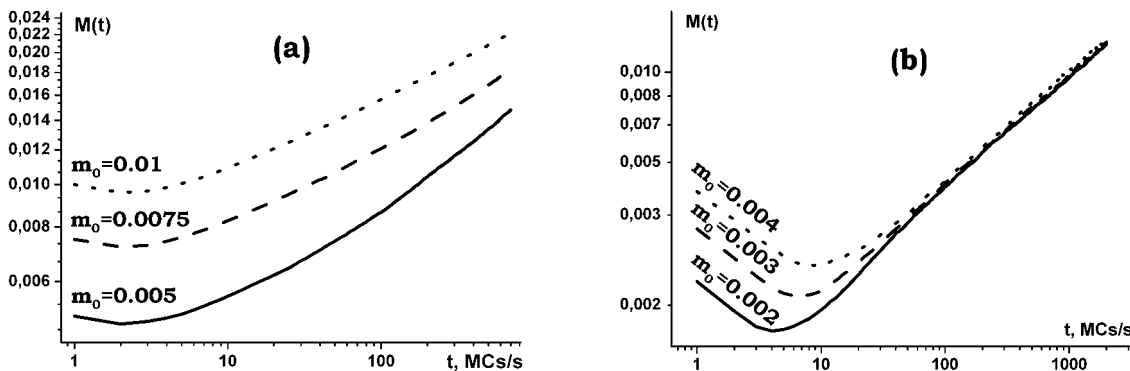


Рис. 2 Временная зависимость намагниченности для слабонеупорядоченной ($p=0.8$, $T_c=1.8626$) (a) и сильнонеупорядоченной ($p=0.6$, $T_c=1.4455$) (b) трехмерной XY-модели ($L=128$) при моделировании из начального неупорядоченного состояния с $m_0 \ll 1$

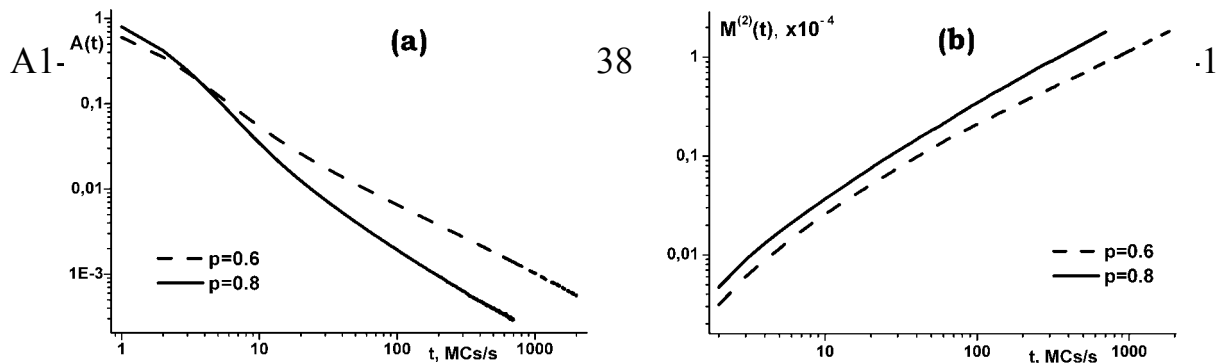


Рис. 3 Временная зависимость автокорреляционной функции (a) и $M^{(2)}$ (b) для слабоупорядоченной ($p=0.8$, $T_c=1.8626$) и сильнонеупорядоченной ($p=0.6$, $T_c=1.4455$) трехмерной XY-модели ($L=128$) из состояния с $m_0 \approx 0$

При эволюции системы из начального состояния с $m_0 \ll 1$ предсказывается асимптотический рост намагниченности на коротковременном этапе $M(t) \sim t^\theta$, определяемый новым независимым динамическим критическим индексом θ , а также автокорреляционной функции $A(t) \sim t^{-c_a}$ и второго момента намагниченности $M^{(2)}(t) \sim t^{c_2}$, где $c_a = d/z - \theta$, $c_2 = (d - 2\beta/\nu)/z$. Численное исследование данных величин позволяет получить значения для набора критических индексов z , θ , β , ν . В качестве примера на рис. 1–3 представлены полученные временные зависимости данных величин для трехмерной XY-модели с линейными дефектами.

Итоговые результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

p	T_c	z	β/ν	θ
0.80 ($m_0 \ll 1$)	1.8626(5)	2.342(57)	0.534(35)	0.374(14)
($m_0 = 1$)		2.364(7)	$\beta=0.370(30), \nu=0.778(26)$	
0.60 ($m_0 \ll 1$)	1.4455(5)	2.488(20)	0.574(39)	0.366(24)
($m_0 = 1$)		2.514(16)	0.540(23)	

Табл. 1 Результаты моделирования трехмерной XY-модели с линейными дефектами

p	T_c	z	β/ν	θ
0.80 ($m_0 \ll 1$)	3.9281(6)	2.517(32)	0.492(28)	0.149(11)
($m_0 = 1$)		2.489(21)	$\beta=0.375(45), \nu=0.719(22)$	
0.60 ($m_0 = 1$)	3.189(9)	2.546(27)	0.547(32)	-

Табл. 2 Результаты для трехмерной модели Изинга с линейными дефектами

Выявлено существенное влияние эффектов дальнедействующей корреляции дефектов структуры на критическое поведение систем с различным числом компонент параметра порядка и получено подтверждение рассчитанных в [2] значений критических индексов для слабо неупорядоченных систем с $p=0.80$.

- [1] Weinrib A, Halperin B.I. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P.413-427.
- [2] Prudnikov V. V., Prudnikov P. V. and Fedorenko A. A. // Phys. Rev. B. 2000. V.62. P.8777–8786.
- [3] Zheng B. // Int. J. Mod. Phys. B 1998. V.12. P.1419-1484.

Об изменении магнитной структуры в композитных плёнках ВЧ и СВЧ полями

Л.Н.Котов, Л.С.Носов, А.В.Голов

Сыктывкарский Государственный Университет, Сыктывкар, Россия

e-mail: kotov@syktsu.ru

Ансамбли нано- и субмикронных ферромагнитных частиц привлекают все большее внимание исследователей. Это связано с тем, что ансамбли ферромагнитных частиц с различной топологией (например, трехмерные решетки различной конфигурации) могут быть использованы в качестве носителей информации. Кроме того, явление изменения магнитной структуры в композитных (металл-диэлектрических) плёнках может быть использовано в различных программируемых фильтрах и сверхвысокочастотных (СВЧ) устройствах и микроэлектронике. В случае процесса СВЧ записи носителем информации может быть ансамбль независимых однодоменных определённым образом ориентированных ферромагнитных частиц зафиксированных в диэлектрической среде. В этом случае каждая ферромагнитная частица или группа таких частиц, помещенных в диэлектрическую среду, с одинаковой резонансной частотой соответствует одному биту информации в соответствии с ее или их направлением намагниченности [1,2]. Запись бита информации заключается в изменении направления намагниченности этой частицы или группы частиц [3]. Метод считывания информации с такого ансамбля предполагает возбуждение группы частиц ансамбля маломощным радиоимпульсом магнитного поля на частоте ферромагнитного резонанса (ФМР). Вся информация считывается при сканировании частоты переменного поля: наличие отклика на определенной частоте соответствует логической единице, а его отсутствие — логическому нулю [1-3]. Для осуществления записи информации в одной частице плёнки необходима переориентация вектора намагниченности из положения, параллельного одной оси намагничивания, в положение, перпендикулярной этой оси. Это можно осуществить мощным радиоимпульсом поля [1,2]. Задача переориентации на резонансных частотах в настоящее время очень мало исследована теоретически, а эксперименты проведены лишь для одной частицы и при очень низкой температуре. Эксперименты по ВЧ записи для композитных плёнок проводились авторами работ. Получено, что при воздействии мощных ВЧ полей меняются спектры СВЧ отражения плёнок. Однако, изменения очень слабые, и этого недостаточно для практического использования. Поэтому необходимо продолжить и найти химические составы, микро- и наноструктуры, которые отвечали бы минимальной амплитуде записи и относительно большим сигналам при считывании. Поэтому основным

подходом к решению этой задачи в настоящее время должен быть теоретический анализ и численное моделирование нелинейной магнитной динамики композитных пленок. В данной работе исследована нелинейная динамика намагниченности крупных (размером более 1 мкм) ансамблей однодоменных частиц с использованием метода аппроксимации ансамбля частиц сплошной средой. Предложенный метод аппроксимации ансамбля однодоменных частиц сплошной средой с усреднённой намагниченностью $\langle M \rangle$ позволил определить наличие изменения магнитной структуры в композитных плёнках при действии на них импульсами ВЧ и СВЧ полей.

В качестве основного уравнения динамики намагниченности было использовано уравнение Ландау-Лифшица [1-4]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}] + \mathbf{R},$$

где \mathbf{M} - вектор намагниченности, γ - гиромагнитное отношение, \mathbf{H}_{eff} - эффективное магнитное поле, действующее на намагниченность, \mathbf{R} - релаксационный член. Эффективное поле, состоящее из поля кубической анизотропии, поля диполь-дипольного взаимодействия между частицами, обменного поля, и внешнего переменного поля $H = h \cdot \sin(\omega^* t)$, $t^* = t \gamma K_1 / M$, $\omega^* = \omega \cdot M / 2 \gamma K_1$ - приведенные время и частота, соответственно, K_1 - первая константа кубической анизотропии. Поле диполь-дипольного взаимодействия между частицами аппроксимировано магнитостатическим полем.

Толщина пленок для моделирования взята $2 \div 5$ мкм (аналогично и в эксперименте). Объемную концентрацию частиц обозначим как n_V . Для простоты в направлении z , перпендикулярном плоскости пленки рассмотрим один слой ячеек. Пусть переменное поле направлено по оси y , а магнитная структура получена путем релаксации из состояния с замкнутой магнитной структурой. При всех расчетах были использованы следующие параметры: приведённое время воздействия переменного поля $\tau^* = 20$, полное время наблюдения $t_H = 5 \tau^*$.

Выбранная структура оказалась довольно стабильной, поэтому изменения структуры может происходить только в переменных полях, амплитуда которых превышает некоторую пороговую амплитуду переориентации СВЧ поля $h^*[1,2]$. Наблюдающийся минимум для пороговой амплитуды от частоты поля смещается в область более высоких частот с ростом объёмной концентрации частиц n_V (рис. 1). Кроме того, существует дополнительный минимум в области более низких частот, обусловленный, по-видимому, движением границ раздела областей с различным направлением вектора намагниченности. До порога перколяции основной минимум уширяется с ростом n_V , а после порога перколяции - начинает сужаться. Как видно из рис.2, спектры электромагнитного отклика до и после воздействия высокочастотным полем значительно

отличаются. Наблюдаемый максимум в спектре отклика практически исчезает, меняется после воздействия и магнитная структура в плёнке. Следовательно, на основе композитной плёнки, в которой ансамбль независимых однодоменных ориентированных ферромагнитных частиц зафиксирован в диэлектрической среде, может быть реализован носитель информации.

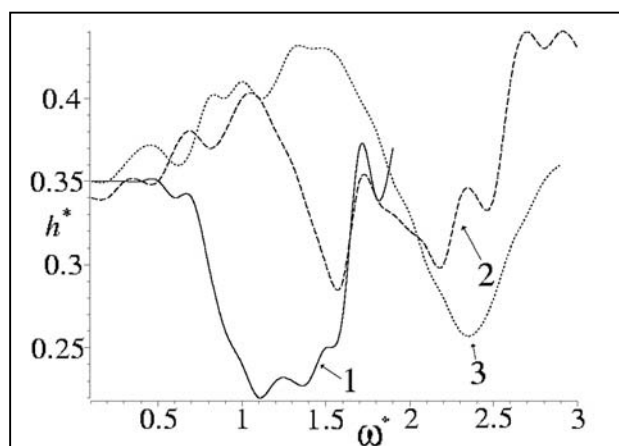


Рис. 1. Зависимость пороговой амплитуды h^* от приведённой частоты поля ω^* для начальной замкнутой магнитной структуры при различных объёмных концентрациях частиц n_V : 1 - 0.1, 2 - 0.4, 3 - 0.7.

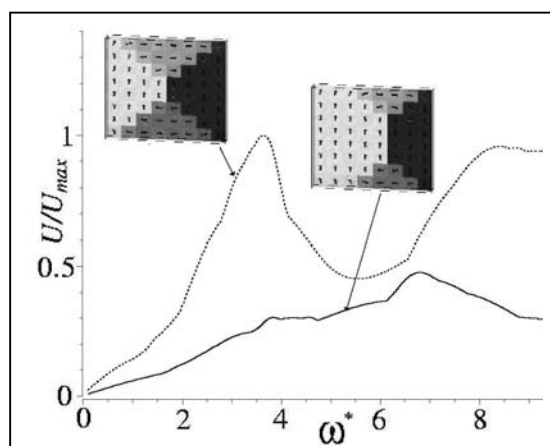


Рис. 2. Зависимость амплитуды отклика плёнки от приведённой частоты **до** (пунктирная кривая, магнитная структура слева) и **после** (сплошная кривая, структура справа) воздействия импульсом поля ($h^* = 0.44$, $\omega^* = 0.7$, $n_V = 0.7$).

- [1] Л.Н. Котов Л. Н., Л.С.Носов Л. С., ЖТФ **75**, 55(2005).
- [2] Л.Н. Котов Л. Н., Л.С.Носов Л. С., Ф.Ф.Асадуллин, ЖТФ **78**, 60(2008).
- [3] Б.А.Голдин, Л.Н. Котов и др., Спин-фононные взаимодействия в кристаллах (ферритах), Наука, Ленинград (1991).
- [4] А.Г.Гуревич, Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках, Наука, Москва, (1973).

Компьютерное моделирование антиферромагнетика на треугольной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей

А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев
Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
e-mail: m_zagir@mail.ru

Исследование фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в фрустрированных спиновых системах является одной из фундаментальных проблем статистической физики [1-3].

Успехи, достигнутые в последние годы, в понимании ФП и КЯ в фрустрированных системах (ФС) в значительной степени связаны с применением методов Монте-Карло (МК) [4-11].

В данной работе, нами на основе специального репличного алгоритма метода Монте-Карло проведены исследования трехмерной (3D) фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке с учетом взаимодействия вторых ближайших соседей.

Гамильтониан такой системы может быть представлен в следующем виде [11]:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - J' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (1)$$

где \vec{S}_i – трехкомпонентный единичный вектор $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$, $J < 0$ и $J' < 0$ – константы антиферромагнитного обменного взаимодействия. Первый член в формуле (1) характеризует взаимодействие ближайших соседей, а второй – взаимодействие вторых ближайших соседей.

Исследование магнитных и общетермодинамических свойств этой модели, без учета взаимодействий вторых соседей, методом МК выполнены в работах [8,9]. В данной работе рассчитаны некоторые статические магнитные и киральные критические индексы с учетом взаимодействия вторых ближайших соседей.

Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями и с линейными размерами $L_x L_y L_z = N$, $L = 12 \div 42$ и $k = J'/J = 0.0 \div 0.1$.

Для вывода системы в состояние термодинамического равновесия отсекался участок длиной $\tau_0 = 4 \times 10^5$ МКшагов/спин, что в несколько раз больше длины неравновесного участка. Усреднение термодинамических величин проводилось вдоль марковской цепи длиной $\tau = 25\tau_0$. Для повышения точности проводилось усреднение по данным, полученным из двадцати различных начальных конфигураций.

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости нами использовались выражения [12]:

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

$$\chi = \begin{cases} (NK) \left(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right), & T < T_N \\ (NK) \langle m^2 \rangle, & T \geq T_N \end{cases} \quad (3)$$

$$\chi_k = \begin{cases} (NK) \left(\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2 \right), & T < T_k \\ (NK) \langle m_k^2 \rangle, & T \geq T_k \end{cases} \quad (4)$$

где $K = |J|/k_B T$, N – число частиц, m – магнитный параметр порядка, m_k – киральный параметр порядка, χ_k – киральная восприимчивость.

Параметр порядка системы m вычислялся по формуле [5]:

$$m = \frac{3}{N} \sqrt{\langle M_A^2 + M_B^2 + M_C^2 \rangle / 3}, \quad (5)$$

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

Намагниченность подрешетки определялась следующим образом [5]:

$$\langle \vec{M}_r \rangle = \left\langle \sqrt{S_x^2 + S_y^2 + S_z^2} \right\rangle, \quad r = A, B, C. \quad (6)$$

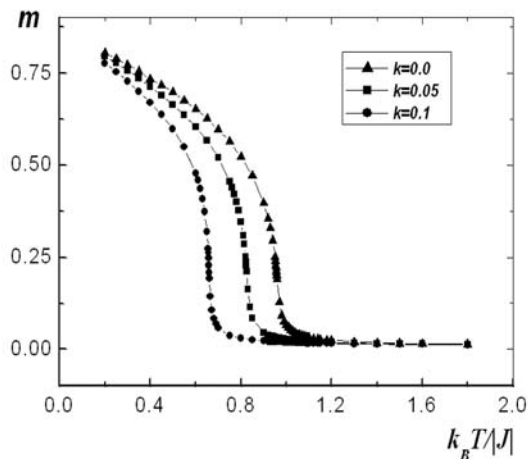


Рис. 1. Зависимость намагниченности m от температуры $k_B T / |J|$ для системы с $L=30$.

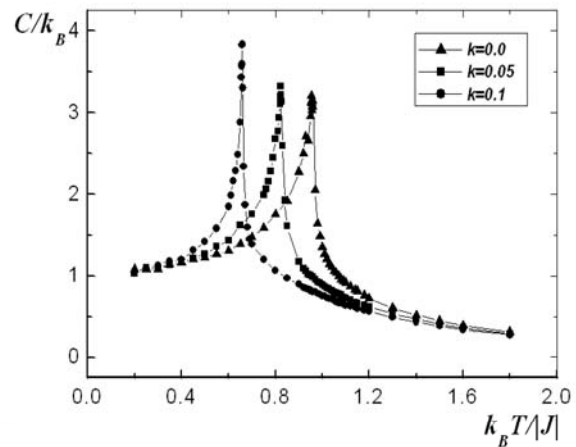


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C/k_B от температуры $k_B T / |J|$ для системы с $L=30$.

На рис.1 представлены характерные зависимости магнитного параметра порядка m от температуры для различных значений величины k .

Из рисунка видно, что с увеличением взаимодействий вторых ближайших соседей спад на кривой намагниченности смещается в сторону низких температур. Это свидетельствует о том, что критическая температура уменьшается с увеличением k .

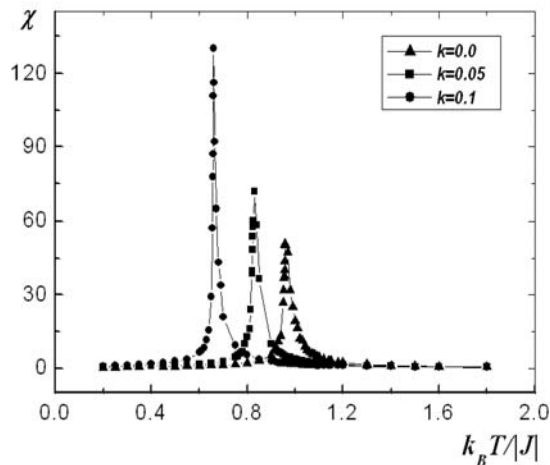


Рис 3. Зависимость восприимчивости χ от температуры $k_B T / |J|$ для системы с $L=30$

Температурные зависимости теплоемкости (рис.2) и восприимчивости (рис.3) имеют хорошо выраженные максимумы в критической области. При этом увеличение соотношения обменных параметров ведет к уменьшению температуры фазового перехода и, соответственно смещению максимумов теплоемкости и восприимчивости в сторону низких температур. Для расчета статических киральных и магнитных критических

индексов теплоемкости α , восприимчивости γ , γ_k намагниченности β , β_k и радиуса корреляции ν , ν_k использовались соотношения теории конечно-размерного скейлинга [13]. Все критические параметры, полученные нами, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значение критических индексов для антиферромагнитной 3D модели Гейзенберга на треугольной решетке.

k	T_c	ν	α	β	γ	β_k	γ_k	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.0	0.957(1)	0.65(1)	0.18(2)	0.30(2)	1.27(2)	0.53(2)	0.84(4)	2.03
0.05	0.824	0.65	0.22	0.28	1.26(3)	0.46	0.97	2.04
0.1	0.657	0.64	0.27	0.23	1.30(1)	0.36	1.31	2.03

- [1] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [2] Ш. Ма, Современная теория критических явлений, Мир, Москва (1980).
- [3] Вик. С. Доценко, УФН **165**, 481 (1995).
- [4] А.К. Муртазаев, И.К. Камилов, Х.К. Алиев, УФН **169**, 773 (1999).
- [5] Н.Я. Kawamura, J. Phys. Soc. Jap. **56**, 474 (1987).
- [6] Н.Я. Kawamura, J. Phys. Soc. Jap. **61**, 1299 (1992).
- [7] A. Mailhot, M.L. Plumer, A. Caille, Phys. Rev. B. **50**, 6854 (1994).
- [8] А.К. Муртазаев, М.К. Рамазанов, М.К. Бадиев, ЖЭТФ **132**, 1152 (2007).
- [9] А.К. Murtazaev, M.K. Ramazanov, Phys. Rev. B. **76**, 174421 (2007).
- [10] А.К. Муртазаев, И.К. Камилов, Х.К. Алиев, В.А. Мутайламов, ЖЭТФ **117**, 559 (2000).
- [11] D. Loison, and H.T. Diep, Phys. Rev. B **50**, 16453 (1994).
- [12] K.Binder, J.-Sh Wang. // J. Stat. Phys.1989. V. 55. № 1–2. P. 87.
- [13] A.M. Ferrenberg, D.P. Landau, Phys. Rev. B **44**, 5081 (1991).

Численное исследование неравновесной критической динамики структурно неупорядоченных ферромагнетиков

М.В. Рычков¹, В.В. Прудников¹, П.В. Прудников¹

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
e-mail: airych@mail.ru

Представления теории фазовых переходов, хорошо разработанные для однородных систем, претерпевают сильные изменения при попытках их распространения на системы со структурным беспорядком. Так, до сих пор остался невыясненным вопрос: являются ли такие характеристики критического поведения как критические показатели универсальными, т.е. независимыми от концентрации дефектов структуры вплоть до порога перколяции, или осуществляется непрерывное изменение критических показателей с концентрацией. Поскольку возможности аналитического теоретического подхода ограничены описанием слабо неупорядоченных систем, исследование проблемы универсальности критического поведения сильно неупорядоченных систем методами компьютерного моделирования имеет большое значение.

Данная работа посвящена изучению влияния неравновесных начальных состояний на эволюцию намагниченности $M(t)$ ферромагнитной

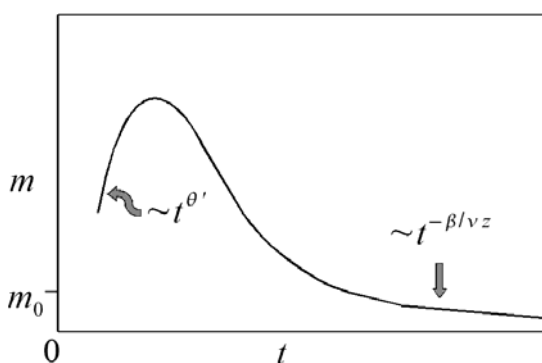


Рис. 1 Схематический график эволюции намагниченности в критической точке из неравновесного начального состояния с малой m_0

неупорядоченной системы в критической точке. Известно, что аномальные особенности в явлениях критической динамики определяются прежде всего эффектами дальнедействующей корреляции долгоживущих флуктуаций ряда термодинамических переменных. Фундаментальный интерес, в связи с

этим, представляет исследование процессов критической релаксации системы из начального неравновесного состояния, созданного, например, при температурах много больших критической и характеризуемого поэтому малой корреляционной длиной, в сильно коррелированное состояние при критической температуре. В работе [1] на основе ренормгруппового анализа неравновесного критического поведения спиновой системы с начальным значением намагниченности m_0 было показано, что после микроскопически малого промежутка времени t_{mic} для k -го момента намагниченности системы реализуется скейлинговая форма:

$$M^{(k)}(t, \tau, L, m_0) = b^{-k\beta/\nu} M^{(k)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, b^{-1}L, b^{x_0}m_0) \quad (1)$$

где t - время, $\tau=(T-T_c)/T_c$ - приведенная температура, b - произвольный масштабный фактор, L - линейный размер решетки, β, ν, z - известные критические индексы, x_0 - новый независимый критический индекс, задающий масштабную размерность начального значения намагниченности m_0 . На ранней стадии эволюции системы корреляционная длина еще достаточно мала и конечность размера моделируемой системы оказывается не существенной. Полагая в (1) $b=t^{1/z}$, для первого момента намагниченности ($k=1$) и малой величины $m_0 t^{1/z}$ получаем выражение $M(t, \tau, m_0) \sim m_0 t^\theta (1 + at^{1/z\nu} \tau) + O(\tau^2, m_0^2)$, где $\theta=(x_0-\beta/\nu)/z$. Для $\tau \rightarrow 0$ и достаточно малых t получаем асимптотическое поведение $M(t) \sim t^\theta$. Временной интервал увеличения намагниченности $t_0 \sim m_0^{-z/x_0}$. С увеличением времени коротко-временная динамика увеличения параметра порядка сменяется на привычную долговременную динамику уменьшения параметра порядка со временем $M(t) \sim t^{-\beta/\nu}$ (рис.1).

В данной работе осуществлено численное исследование неравновесного критического поведения трехмерной модели Изинга как в области ее слабой неупорядоченности со спиновой концентрацией $p=0.80$, так и в области сильной неупорядоченности с $p=0.60$. Рассматривается модель неупорядоченной спиновой системы в виде кубической решетки с линейным размером $L=128$ и наложенными периодическими граничными условиями. Микроскопический гамильтониан неупорядоченной модели Изинга задается выражением

$$H = -J \sum_{i,j} p_i p_j S_i S_j, \quad (2)$$

где $J > 0$ - интеграл обменного взаимодействия между закрепленными в узлах решетки спинами S_i , принимающими значения ± 1 . Немангнитные атомы примеси образуют пустые узлы. Числа заполнения p_i при этом принимают значения 0 или 1 при общей спиновой концентрации p . Для моделирования спиновых конфигураций в системе был применен алгоритм Метрополиса. Для неупорядоченных систем осуществляется численное вычисление временной зависимости для k -го момента намагниченности $M^{(k)}(t)$ и автокорреляционной функции $A(t)$:

$$M^{(k)}(t) = \left[\left\langle \left(\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} p_i S_i \right)^k \right\rangle \right], A(t) = \left[\left\langle \left(\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} p_i S_i(t) S_i(0) \right) \right\rangle \right], \quad (2)$$

где угловые скобки обозначают статистическое усреднение по спиновым конфигурациям, а квадратные скобки – усреднение по различным реализациям распределения дефектов структуры в системе при заданной спиновой концентрации p , $N_s = pL^3$ – число спинов в решетке.

Начальное состояние системы выбирается обычно либо с $m_0 \ll 1$, либо с $m_0=1$. При релаксации системы из начального состояния с $m_0=1$

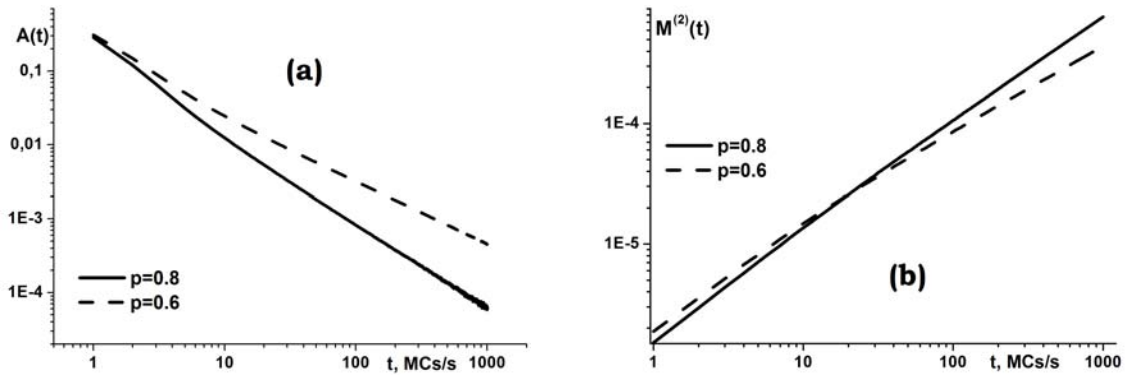


Рис. 2 Временная зависимость автокорреляционной функции $A(t)$ (a) и $M^{(2)}$ (b) для слабо неупорядоченной ($p=0.8$, $T_c=3.48499$) и сильно неупорядоченной ($p=0.6$, $T_c=2,42413$) трехмерной модели Изинга ($L=128$) из состояния с $m_0 \approx 0$

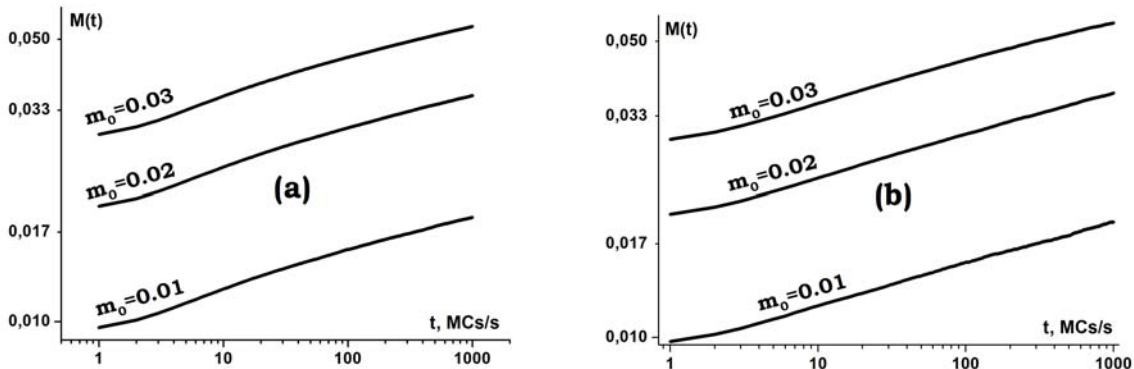


Рис. 3 Временная зависимость поведения намагниченности $M(t)$ для сильно неупорядоченной ($p=0.6$, $T_c=2,42413$) (a) и слабо неупорядоченной ($p=0.8$, $T_c=3.48499$)(b) трехмерной модели Изинга из состояния с различными m_0

скейлинговый анализ предсказывает при критической температуре следующее асимптотическое временное поведение ряда величин: намагниченности $M(t) \sim t^{-\beta/z\nu}$, кумулянта Биндера 2-го порядка $U_2(t) = M^{(2)}(t)/M^2(t) - 1 \sim t^{d/z}$, логарифмической производной намагниченности $\partial \ln M(t, \tau) / \partial \tau |_{\tau=0} \sim t^{1/z\nu}$, где d - размерность системы. При эволюции системы из начального состояния с $m_0 \ll 1$ предсказывается степенное поведение намагниченности на коротковременном этапе $M(t) \sim t^\theta$, автокорреляционной функции $A(t) \sim t^{-c_a}$ и второго момента намагниченности $M^{(2)}(t) \sim t^{c_2}$, где $c_a = d/z - \theta$, $c_2 = (d - 2\beta/\nu)/z$. Численное исследование данных величин позволяет получить значения для набора критических индексов z , θ , β , ν . На рис. 2–3 представлены полученные временные зависимости данных величин для неупорядоченной трехмерной модели Изинга. Для каждой исследуемой величины было проведено усреднение около 4000 конфигураций при 25 прогонках для каждой. Значение индекса θ , вычислялось как результат линейной аппроксимации по получаемым трем значениям θ_m в пределе при m_0 , стремящемся к нулю.

Итоговые результаты исследований представлены в таблице 1.

p	T_c	z	β/ν	θ
0.80 ($m_0 \ll 1$) ($m_0 = 1$)	3.49948 (18)	2.190(32) 2.208(22)	0.492(28) $\beta=0.336(8), \nu=0.685(13)$	0.128(11)
0.60 ($m_0 \ll 1$) ($m_0 = 1$)	2,42413 (9)	2.546(27) 2.537(45)	0.547(32) $\beta=0.330(12), \nu=0.722(16)$	0.084(17)

В слабо неупорядоченных системах с $p=0.80$ в отличие от поведения однородных систем может быть выявлено два универсальных динамических критических режима со степенным временным изменением $M(t)$, $M^{(2)}(t)$ и $A(t)$, а именно: на раннем временном интервале $t=[10,100]$ реализуется критическое релаксационное поведение, соответствующее поведению однородной системы и определяемое динамическими критическими индексами $\theta \cong 0.106(4)$ и $z \cong 2.03(3)$ с $\beta/\nu \cong 0.520(9)$, а лишь затем, проходя через режим кроссоверного поведения, в интервале $t=[300,800]$ реализуется динамический режим критического поведения неупорядоченной системы.

На основе проведенных численных исследований можно сделать следующие выводы: данные системы принадлежат к различным универсальным классам с несовпадающими в пределах статистических погрешностей проведенных численных исследований значениями динамических критических индексов θ и z ; полученные значения критических индексов для слабо неупорядоченных систем находятся в хорошем согласии в пределах статистических погрешностей моделирования и применяемых численных аппроксимаций с результатами теоретико-полевого описания; результатами моделирования критического поведения другими методами, а также согласуются с результатами экспериментальных исследований изинговских неупорядоченных магнетиков.

[1] Janssen H.K., Schaub B., Schmittmann B. // Z. Phys. B. 1989. V. 73. P. 539.

Исследование критических явлений моделей разбавленных магнетиков методами Монте-Карло

А.К.Муртазаев^{1,2}, А.Б.Бабаев¹, Г.Я. Азнаурова¹, А.А.Муртазаева²

¹ *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*

e-mail: b_albert78@mail.ru

² *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия*

Изучение фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в магнитных материалах содержащих примеси, и другие дефекты структуры представляет большой теоретический и экспериментальный интерес [1]. Это обусловлено тем, что большинство реальных твердых тел всегда содержит примеси и другие дефекты структуры, присутствие которых влияет на их физические свойства и, в частности, может существенно влиять на поведение систем при ФП. Поэтому в последнее время усилия многих исследователей были направлены на то, чтобы понять, как те или иные дефекты структуры влияют на поведение различных систем при ФП.

На основе эвристических аргументов было показано, что замороженные немагнитные примеси изменяют критические показатели системы, если соответствующий показатель теплоемкости чистой системы положителен (критерий Харриса) [2]. В тоже время имеются основания предполагать, что немагнитные примеси оказывают совершенно другое влияние, вплоть до изменения рода ФП на системы описываемых моделями Поттса. При изучении этих вопросов лабораторные и теоретические исследования сталкиваются с большими и труднопреодолимыми проблемами.

В настоящей работе исследованы ФП в трехмерной модели Поттса с числом состояний спина $q=3$ в зависимости от степени замороженного беспорядка на основе одно-кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло (МК). При изучении такой модели необходимо иметь в виду следующие особенности: в узлах кубической решётки расположены спины S_i , которые могут находиться в одном из $q \geq 2$ состояний и немагнитные примеси; немагнитные примеси распределены случайно и фиксированы на различных узлах решетки; энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях или же, если хотя бы в одном узле находится немагнитный атом, и равна $|J|$, если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях. С учетом этих особенностей гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

где $\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$ и $\rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$.

Исследовались системы с линейными размерами $L \times L \times L = N$, $L=20-44$. Для вывода системы в равновесное состояние вычислялось время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Затем усреднение проводилось по участку марковской цепи длиной $\tau = 150\tau_0$, а конфигурационное усреднение осуществлялось по 100 – 1000 различным начальным конфигурациям.

Для анализа характера ФП наиболее эффективным методом зарекомендовал себя метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [3]:

$$V_L(T, p) = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3 \langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (2)$$

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (3)$$

где E - энергия и m - намагниченность системы с линейным размером L . Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать тип ФП в системе. Известно, что ФП первого рода характеризуются следующими отличительными особенностями [4]: усредненная величина $V_L(T, p)$ стремится к некоторому нетривиальному значению V^* согласно выражению

$$V(T, p) = V^* + bL^{-d} \quad (4)$$

при $L \rightarrow \infty$ и $T = T_c(L)$, где V^* отлична от $2/3$, а минимальная величина $U_{L,\min}(T = T_{\min}, p)$ расходится $U_{L,\min}(T = T_{\min}, p) \rightarrow -\infty$ при $L \rightarrow \infty$; максимумы теплоемкости C и восприимчивости χ пропорциональны объему L^d . Кроме того, в случае ФП второго рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$ имеют четко выраженную точку пересечения. Характерные зависимости кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ и $U_L(T, p)$ от температуры для систем с разными линейными размерами при $p=0.95$ приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Заметим, что из вставки к рисунку 1 наглядно видно, что нетривиальная величина, полученная при аппроксимации в соответствии с выражением (4) $V^* \rightarrow 2/3$ при $L \rightarrow \infty$. Такое поведение как отмечалось характерно для ФП второго рода. Кроме того, из рис. 2 видно, что в критической области для $U_L(T, p)$ наблюдается четко выраженная точка пересечения и $U_L(T, p)$ не проявляет тенденцию стремления к $-\infty$ при $L \rightarrow \infty$, что также свидетельствует о ФП второго рода. Аналогичное поведение температурных зависимостей кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$ и $U_L(T, p)$ наблюдалось и для систем с концентрацией спинов $p=0.90; 0.8; 0.70; 0.65$. Определенные таким способом критические температуры приведены в таблице.

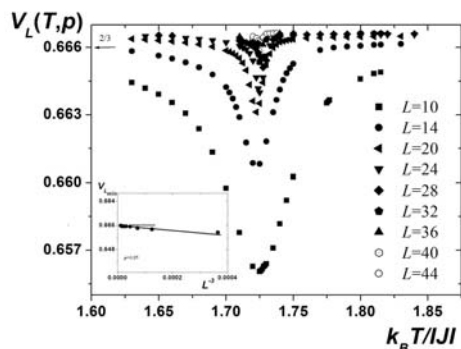


Рис. 1. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T, p)$.

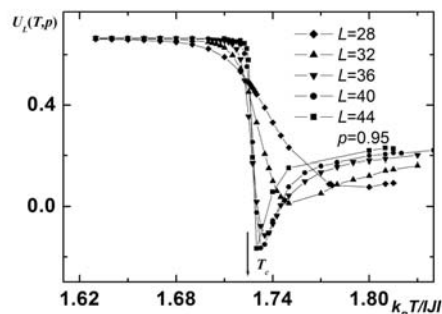


Рис. 2. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T, p)$

Таким образом, очевидно, что немагнитные примеси порядка $c=0.05$, $c=1-p$ приводит к смене ФП с первого рода на второй. Для всех рассмотренных систем, в которых наблюдается ФП второго рода нами на основе теории конечно-размерного скейлинга [5] рассчитаны статические критические индексы (КИ) теплоемкости α , восприимчивости γ , намагниченности β , и критический индекс радиуса корреляции ν . Более подробно методика определения КИ описана в работе [6]. Значения КИ представлены в таблице.

p	T_c	ν	α	γ	β	$\alpha+2\beta+\gamma=2$
0.95	1.724(4)	0.683(9)	-0.001(12)	1.273(5)	0.364(6)	2.000
0.90	1.634(2)	0.671(5)	-0.008(8)	1.275(5)	0.365(5)	1.997
0.80	1.449(2)	0.679(5)	-0.018(9)	1.279(5)	0.372(5)	2.005
0.70	1.245(3)	0.684(8)	-0.025(12)	1.281(6)	0.374(6)	2.004
0.65	1.127(3)	0.688(9)	-0.027(14)	1.284(6)	0.376(6)	2.009

Полученные данные в результате тщательных исследований свидетельствуют, что внесение в систему замороженного беспорядка в виде немагнитных примесей c , $c=1-p$, где $p < 1.00$ изменяет фазовый переход первого рода на фазовый переход второго рода. Численные значения КИ рассчитанные в области ФП второго рода на фазовой диаграмме для этой модели в пределах погрешности численного эксперимента достаточно хорошо согласуются друг с другом и подтверждают универсальность критического поведения трехмерных разбавленных систем.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-02-96506) и грантом научной школы (НШ-5547.2006.2).

- [1] Ш. Ма, Современная теория критических явлений, Мир, Москва (1980).
 [2] A.V. Harris, J. Phys. C **7**, 1671 (1974).
 [3] K. Eichhorn, K. Binder, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5209 (1996).
 [4] D. Loison, K.D. Schotte, Eur. Phys. J. B **5**, 735, (1998).
 [5] M.E. Fisher, M.N. Barber, Phys. Rev. Lett. **28**, 1516 (1972).
 [6] А.К. Муртазаев, А.Б. Бабаев, Г.Я. Азнаурова, ФГТ **50**, 703 (2008).

Формирование, оценка и измерение критических явлений пластовых углеводородных систем в недрах нефтегазоносных бассейнов (термодинамические и флюидодинамические аспекты)

Д.Ю. Бунин¹, В.А. Мирская², Ю.А. Савина¹, А.Н. Степанов¹

¹ООО «ЛУКОЙЛ-ВолгоградНИПИморнефть», Волгоград, Россия

E-mail: AStepanov@lukoilmn.ru

² Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: I.Kamilov@iwt.ru

Многолетние исследования закономерностей формирования углеводородных (УВ) скоплений в различных регионах (А.Н. Степанов и др. 1977-2008 г.г.) показывают что, формирование критических явлений в осадочном чехле нефтегазоносных бассейнов (НГБ) происходит преимущественно за счет процессов миграции и разгрузки газовых растворов (фазово-ретроградная конденсация) в пустотном пространстве структурных ловушек.

Обобщение и анализ экспериментальных данных, а также результаты проведенных термодинамических расчетов моделирования термического крекинга углеводородов указывают на отсутствие образования значительных масс углеводородных газов в условиях осадочного чехла НГБ.

Математическое исследование уравнения газонасыщенности в пористой среде на основе закона Дарси для потоков нефти и газа позволяет на количественном уровне обосновать влияние процессов, происходящих в пустотном пространстве подземного резервуара на фазовое состояние формирующихся УВ скоплений.

Анализ результатов геологоразведочных работ проведенных в условиях сверхглубин 6 - 11 км в Предкавказье, Прикаспии, впадинах Анадарко и Галф-Коста, других регионах земного шара указывает на высокую термическую устойчивость нефти, что подтверждается термодинамическими расчетами для полной системы «нефть – газ – порода – органическое вещество – пластовые воды»; - в условиях земной коры и верхней мантии нефть остается метастабильно устойчивой! При этом устойчивость уже УВ скоплений в недрах НГБ (а не просто термическая устойчивость нефти или ее отдельных компонентов, что далеко не равнозначно) рассматривается нами на основе суммы трех основных составляющих: механической (флюидодинамической), термической и химической (диффузионной), что в свою очередь только частично и статистически позволяет объяснить исчезновение (перемещение) крупных запасов УВ скоплений в условиях относительно невысоких температур

недр ($\sim 200^\circ\text{C}$) в отсутствие термодинамических запретов на деструкцию нефти при значительно больших температурах ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) и высоких давлениях более 100 МПа.

Как показывают наши экспериментальные данные по исследованию фильтрации жидкостей и газов в пористой среде при геостатических и термобарических условиях недр в значительном диапазоне изменения динамической вязкости ($0,1\text{-}500 \mu\text{Па}\cdot\text{с}$) в условиях высоких температур сверхглубин подвижности пластовых флюидов (функции их фазовых проницаемостей и динамических вязкостей) значительно возрастают, когда автомодельно выполняются критерии подобия π_1 и π_2 (Д.А. Эфрос, 1963), которые характеризуют собой отношение перепадов капиллярного и гидродинамического давлений и соотношение их градиентов при фильтрации пластовых флюидов в пористой среде.

Таким образом, в низах осадочного чехла НГБ в условиях выполнения высокотемпературной автомодельности по критериям π_1 и π_2 создаются наиболее оптимальные условия для эффективного вертикального массопереноса метастабильных газовых растворов, содержащих высокомолекулярные УВ.

Согласно выполненным нами обобщениям 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 распределения нефти и газа по различным НГБ.

На основании проведенных исследований во всем диапазоне глубин залегания НГБ выделена область метастабильной устойчивости УВ 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 и температур.

Здесь следует отметить, что для технических систем (отдельные фракции нефти и конденсата, бинарные системы) при расчете критических параметров получаются вполне удовлетворительные результаты. Для нефтяных систем переходного состояния и высоконасыщенных газоконденсатных систем использование широко распространенных кубических уравнений не дает положительных результатов.

В известных программных комплексах (Tempest, PVTx, Nysys, Eclipse и др.) для расчета критических температур и давлений используются преимущественно уравнения Пенга-Робинсона и Редлиха-Квонга-Соаве, что для переходных систем дает значительные отклонения от экспериментальных данных (Б.А. Григорьев и др. 2007 г.).

Важнейшей проблемой здесь остается представление тяжелой фракции нефтяных систем и учет условий устойчивости для полной системы нефть-газ-пористая среда. Экспериментальных исследований, посвященных определению критических свойств рассматриваемых систем еще весьма мало. Для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем положение заметно лучше, - здесь накоплен определенный комплекс экспериментальных исследований.

Работ, посвященных влиянию пористой среды на параметры пластовых флюидов как расчетного, так и экспериментального характера еще меньше. В расчетах сложных систем (и технических и природных) используются зачастую еще устаревшие малоэффективные алгоритмы. В настоящее время уже разработаны универсальные термодинамические методы изучения полных минеральных систем «вода-нефть-порода-органические вещества-газ» (и в большей мере, конечно, вода-порода), которые реализованы в известных программных средствах.

Одним из наиболее сложных моментов здесь является наличие большого количества эмпирических параметров (показатель отражения мацералов органического вещества, эффективный гидравлический радиус, извилистость, подвижность, удельная поверхность и др.), не несущих в себе свойств присущих фундаментальным величинам – теплоемкости, вязкости, поверхностного и межфазного натяжения, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, Гельмгольца и т.п., но в принципе уже намечены некоторые процедуры и операции по путям переходов «эмпирика» - «фундаментальность».

Теория стабильных стационарных мегасистем разработанная в трудах И.К. Карпова, 1981 позволяет в некоторой степени преодолевать указанные выше трудности. В работе приводятся результаты современного термодинамического моделирования сложных пластовых УВ систем, в том числе с учетом пористой среды на основе минимизации свободной энергии Гиббса. Задача расчета полного и ограниченного химического равновесия в многокомпонентных, многофазных и многоагрегатных системах сводится к задаче выпуклого программирования с использованием теоремы Куна-Таккера.

Такая запись условий равновесия обладает максимальной информативной емкостью и выразительностью и являет собой яркий пример неразрывной связи между возможностями детального описания структур феноменологической термодинамики структурами используемого математического аппарата. На основе сравнительного анализа методов моделирования по реакциям (константы равновесия) и минимизации термодинамических потенциалов показаны существенные преимущества метода минимизации.

Термодинамическое состояние системы, помимо мольных количеств независимых компонентов, определяется шестью каноническими парами

параметров: температура – давление, температура – объем, энтропия – объем, энтальпия – давление, внутренняя энергия – объем, давление-энтропия.

Учитывая значительную сложность моделирования природных геологических систем и процессов происходящих в них (тензорный характер ряда параметров), для построения адекватных моделей в режиме оптимального согласования необходимо использование строгой системы ограничений (в особенности в условиях неопределенности входной информации), развитой базы данных, современных и выверенных методов оценки критериев подобия экспериментальных моделей природным объектам, современных математических методов термодинамики и статистической физики, флюидодинамики и физики пористых сред и, в целом, всего того, что способствует созданию имитационных моделей максимально сопоставимых по сложности с природой.

Porous carbon EOS: numerical analysis of an influence of a radiation transport and non-flattop laser profile in experimental measurements

A.Aliverdiev^{1,2}, D.Batani², R. Dezulian², T.Vinci^{2,3}

¹*Institute of Physics DSC RAS, Makhachkala, Russia*

²*Dipartimento di Fisica "G. Occhialini", Università di Milano-Bicocca, Milan, Italy*

³*Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France*
e-mail: aliverdi@frascati.enea.it

The equation of state (EOS) of carbon at high pressures is a subject of interest for several branches of physics, including astrophysics (for the description of high-pressure phases is essential for developing realistic models of planets and stars [1,2], including the explanation of the the observed large magnetic fields [3,4]), material science, applied engineering (first of all including inertial confinement fusion research), etc.

The important phenomenon of carbon metallization at high pressure has been predicted theoretically but until now there are difficulties with experimental proving. The first theoretical estimates [5] set the triple point for the transition among diamond, liquid metal, and solid metal at 1.7 Mbar and 3100 K, a prediction not in agreement with experimental [6, 7]. More recent works set the metallic transition at much larger pressures. At higher temperatures, liquid phases are predicted, going from non-metallic at low pressures to semi-metallic and metallic at high ones. The first experimental evidence of a liquid metallic phase was given in [8,9]. Nowadays, the most accepted phase diagram of carbon by Grumbach and Martin [10] sets the structural changes in liquid carbon at pressures of 4 and 10 Mbar. This suggests that laser-driven shocks should reach a liquid metallic phase.

One of general limitations of shock-wave EOS experiments is that shocks compress and heat the material at the same time, so pressure and temperature are not independent variables, and thereby only data on the Hugoniot curve of the material could be obtained. One way to overcome such a limitation is to use a sample with a reduced density (porous or foam target). This changes the initial conditions in the material so that data along different Hugoniot curves are obtained. In particular, by reducing the initial density of the sample, the same shock pressure P will correspond to a higher temperature T (or internal energy E) and a reduced final density.

One of the most fruitful experimental methods is based on the impedance mismatch technique and consists in measuring the shock velocity of two different materials (test and reference) at the same time. [11] The shock-wave measurements are realised by recording the emissivity of the rear side of the shocked target with time and space resolution (fig. 1). Using rear-face, time-resolved imaging, we can experimentally determine the velocity of the shock

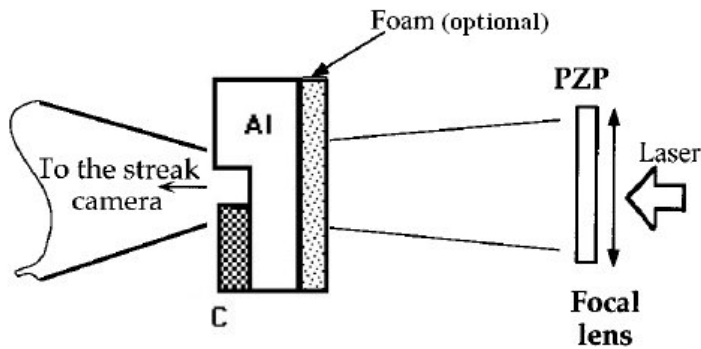


Fig.1 Scheme of the experimental setup. The CH layer may be (or may not be) present in order to reduce x-ray emission from the laser irradiated side.

propagating through the two steps D_{Al} and D_C , corresponding to particle velocities U_{Al} and U_C , respectively. If the EOS (and hence also the Hugoniot curve) of the base material (aluminum) is known, we can determine an EOS point for the test material (carbon). This is a “relative” measurement since it uses aluminum as a reference material. In order to find the EOS

point for carbon, we consider the intersection in the (P,U) plane of the line $P=\rho_C D_C U$, where ρ_C is the density of cold carbon, with the reflected shock polar drawn from the point (P_{Al}, U_{Al}) . The line $P=\rho D U$ is one of the Hugoniot-Rankine equations [12] and represents momentum conservation across the shock front. The direct and reflected shock polar for aluminum give the relation between the fluid velocity U and shock pressure P in the carbon and are derived from the EOS of aluminum which is known. The method is illustrated in Fig. 2.

One of critical points of this method is the possible expansion of the material ahead of the shock front due to preheating caused by secondary X-rays. Other critical point is the necessity of the reaching of stationary conditions for the shock. Otherwise the measured shock velocity is not corresponded to Hugoniot parameters. Although many experiments [13–15] proved the possibility of creating spatially very uniform shocks in solids, the analysis of these factors in experiments is still urgent and open question.

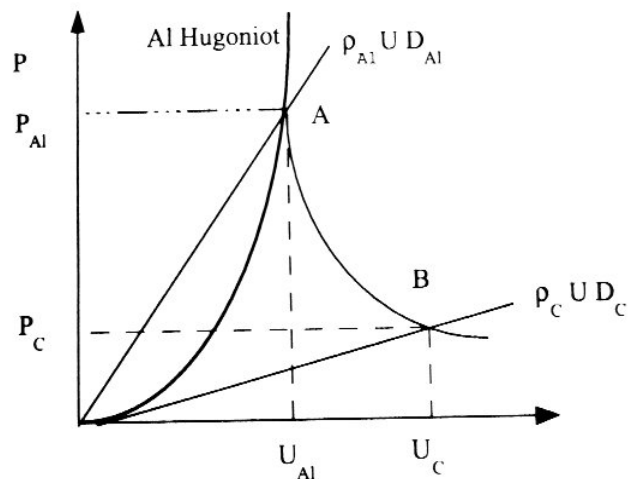


Fig.2 The illustration of “two steps–two materials” method.

The aim of this work is to find the effect of these phenomena on previous real experimental EOS results obtained for porous carbon [16] and whether it

produces a possible systematic error. On this way we have realised a set of numerical simulations with the MULTI hydro-code [17-20] and present the comparison with experimental data.

We have found that the preheating, caused by radiation transport could be resulted in quite sufficient systematic error in experiments and should be taking into account. Nevertheless for all considered diapason $\sim 10^{13}$ - 10^{14} W/cm² the corrections, caused by the heat target expansion can be considered like small constants, depending from target size. The influence of non-flat-top for the considered laser pulses can be more important. Namely our simulations show that some shocks (initiated by Gaussian pulses) don't reach stationary conditions in considered target geometry, and thereby the shock velocity, calculated from time-of-shock-arrival doesn't correspond to EOS parameters. The situation is different (and much better) in simulations with flat-top laser pulses, as well as in simulations with Gaussian pulses, but with additional foam layer.

The authors warmly acknowledge the colleagues from LULI and PALS for the realization of experiments, put for the base of numerical analysis. A.A. is also grateful to Landau Network - Centro Volta - Cariplo Foundation, INTAS (06-1000014-5638) and RFBR (09-01-96508).

- [1] S. Saumon et al., *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **99**, 713 (1995).
- [2] T. Guillot, *Science* **286**, 72 (1999).
- [3] W. J. Nellis et al., *Science* **240**, 779 (1988).
- [4] N. F. Ness et al., *Science* **246**, 1473 (1989).
- [5] J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. B* **7**, 1479 (1973).
- [6] J.W. Shaner et al., *J. Phys. (Paris), Colloq.* **45**, 235 (1984).
- [7] R. Grover, *J. Chem. Phys.* **71**, 3824 (1979).
- [8] F. P. Bundy, *Physica (Amsterdam)* **156A**, 169 (1989).
- [9] F. P. Bundy, *Nature (London)* **241**, 116 (1973)
- [10] M. Grumbach and R. Martin, *Phys. Rev. B* **54**, 15 730 (1996).
- [11] M. Koenig et al. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2260-2263 (1995).
- [12] Ya. B. Zeldovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic, New York (1967).
- [13] Th. Löwer et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3186 (1994).
- [14] M. Koenig et al., *Phys. Rev. E* **50**, R3314 (1994).
- [15] D. Batani et al., *Laser Part. Beams* **14**, 211 (1996).
- [16] D. Batani et al. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 065503 (2004).
- [17] R. Ramis, et al. *Comput. Phys. Commun.* **49**, 475-505 (1988).
- [18] R. Ramis & J. Meyer-ter-Vehn, MPQ Report 174. Garching, Germany: Max-Planck-Institut für Quantenoptik (1992).
- [19] A. Aliverdiev et al., *Plasma Phys. Control Fusion* **50**, 105013 (2008)
- [20] A. Aliverdiev et al., *Phys. Rev. E* **78**, 046404 (2008).

Исследование модулированных структур в магнетиках методами Монте-Карло

А.К.Муртазаев, Ж.Г.Ибаев

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

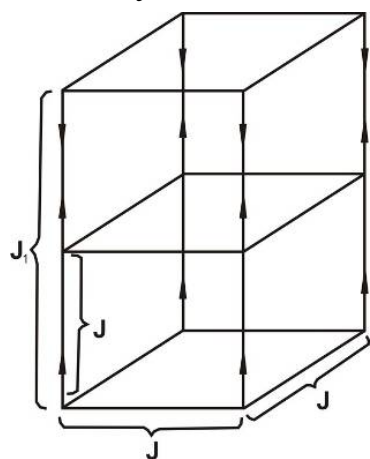
e-mail: m_akai@iwt.ru, ibaev77@mail.ru

Данные нейтронографии и симметрия хорошо изученных кристаллов практически до середины XX в. предполагали, что все магнитные структуры должны быть либо простыми ферромагнетиками, у которых магнитная ячейка совпадает с кристаллической, либо антиферромагнетиками с увеличением магнитной ячейки в 2, 4, 8 ... раз.

Первая длиннопериодическая структура, период которой не связан с периодом кристаллической решетки, была обнаружена в нитрите натрия [1]. В этом материале исследователи столкнулись с тем, что магнитный брэгговский пик располагается не в симметричной точке зоны Бриллюэна (что указывало бы на соответствующее кратное увеличение магнитной ячейки), а вблизи пика ядерного рассеяния, отвечающего некоторому узлу обратной решетки кристалла.

Эти структуры характеризуются волновым числом q , который может быть соразмерным или несоизмерным с основным периодом решетки, поэтому эти структуры также называют соразмерными или несоизмерными структурами.

Для теоретического описания таких причудливых структур используется спиновая модель с конкурирующим взаимодействием (ANNNI модель).



Модель схематически представлена на рис. 1. Спины принимают значения $S=\pm 1$ и ферромагнитным образом взаимодействуют с ближайшими соседями. В одном из направлений имеется антиферромагнитное взаимодействие со вторыми ближайшими соседями.

Гамильтониан рассматриваемой модели можно представить в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} (S_i \cdot S_j) - \frac{1}{2}J_1 \sum_i (S_i \cdot S_{i+1}), \quad (1)$$

Рис. 1. ANNNI-модель

где $J>0$ - параметр ферромагнитного взаимодействия первых ближайших соседей, $J_1<0$ - антиферромагнитного взаимодействия соседей, следующих за ближайшими вдоль оси Z .

Теоретические исследования ANNNI модели основано на большом количестве различных приближений. В рамках теории среднего поля [2],

высоко- и низкотемпературных разложений [3] была получена и объяснена фазовая диаграмма этой модели (рис. 2).

По этой диаграмме видно, что при низких температурах и малых значениях параметра взаимодействия

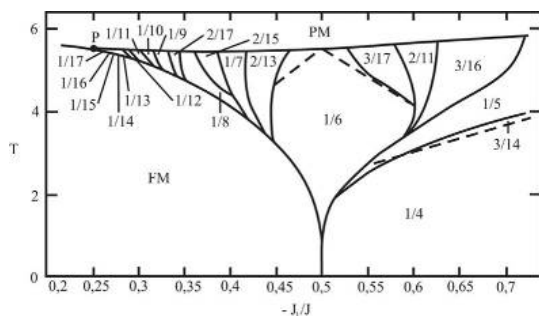


Рис. 2 Фазовая диаграмма анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями (теория среднего поля [4]).

возможны модулированные структуры, является наличие мультикритической точки типа Лифшица (рис. 2), где одновременно сосуществуют три фазы: ферромагнитная, модулированная и парамагнитная.

Хотя средне-полевые приближения качественно хорошо объясняют фазовую диаграмму ANNNI модели, но некоторые его особенности были оспорены другими приближениями, например стабильность соразмерных фаз до линии перехода к упорядоченной фазе.

Это и другие подобные проблемы привели к тому, что системы, в которых наблюдаются длиннопериодические модулированные структуры, в настоящее время интенсивно исследуются методами Монте–Карло.

В представленной работе методом Монте-Карло на основе стандартного алгоритма Метрополиса исследовались системы кубической формы с периодическими граничными условиями и размерами $L \times L \times L$ $L=8 \div 64$. На ЭВМ генерировались Марковские цепи длиной $\tau=100\tau_0$ МК-шагов/спин ($\tau_0=10^4$ МК-шагов/спин – длина неравновесного участка).

Для наблюдения за температурным ходом теплоёмкости и восприимчивости использовались выражения:

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

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

где $K=|J|/k_B T$; U – внутренняя энергия; m – подрешеточная намагниченность.

Для наблюдения за кинетикой модулированных фаз мы использовали величину:

соседей следующих за ближайшими в модели существует ферромагнитная фаза и $q=1/4$ фаза при больших значениях последней. Клин между этими двумя фазами заполнен бесконечным числом соразмерных несоразмерных фаз, описанных в рамках теории свободных фермионов [4].

Особенностью фазовой диаграммы систем, в которых

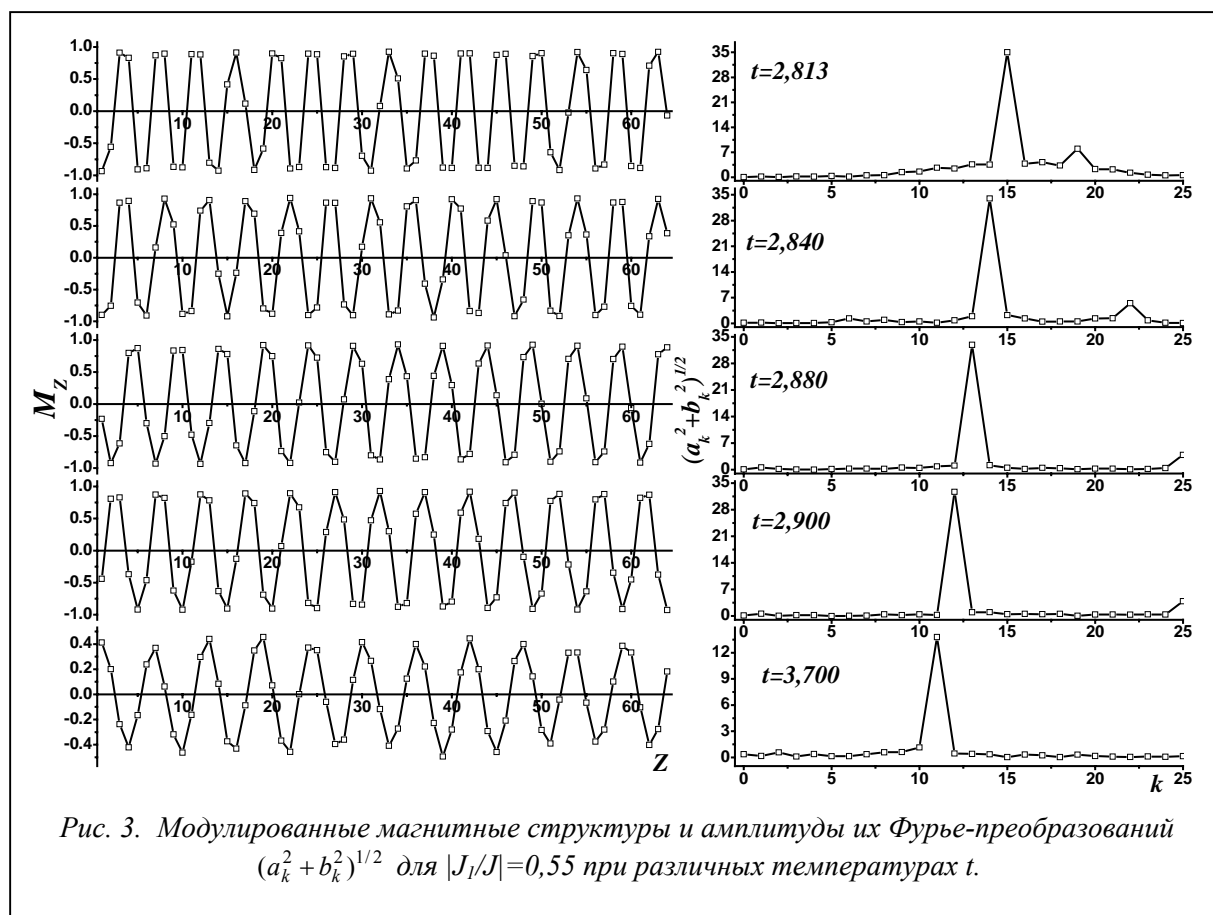
диаграммы систем, в которых

$$M_z = \frac{1}{L^2} \sum_{x,y} S_{x,y,z}, \quad (4)$$

представляющую собой усредненную намагниченность слоя, перпендикулярного оси Z.

Параметры модулированных фаз рассчитывались, применяя преобразования Фурье к величинам, полученным по формуле (4). Характерные модулированные структуры и результаты их Фурье-анализа представлены на рис 3.

Отметим, что для $|J_1/J| > 0,5$ длина волны модулированных структур увеличивается с ростом температуры от 4 до 6 единиц интервала периодичности решетки. Противоположное поведение наблюдается при $|J_1/J| < 0,5$, и при $|J_1/J| = 0,5$ имеется некоторый температурный интервал, в пределах которого длина волны практически постоянна.



Подобное поведение модулированных структур можно объяснить стремлением системы при охлаждении к своему основному состоянию.

- [1] Ю.А. Изюмов Дифракция нейтронов на длинно-периодических модулированных структурах, Москва Энергоатомиздат, 1987. – 200 с.
- [2] Bak P., Boehm J. Phys. Rev. B. **21** 5297 (1980)
- [3] M.E. Fisher and W. Selke Phys. Rev. Lett. **44** 1502 (1980)
- [4] P. Rujan, W. Selke and G.V. Uimin Z. Phys. B **53** 221 (1983)

Изменение структуры β -фазы твердого раствора парахлорнитробензола с парадибромбензолом при понижении температуры

М.А.Коршунов

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН,
Красноярск, Россия
e-mail: mkor@iph.krasn.ru*

Исследован твердый раствор парадибромбензола (ПДББ) с парахлорнитробензолом (ПХНБ) методом комбинационного рассеяния света (КРС). Этот кристалл имеет две точки эвтектики разделяющих три фазы. По рентгеноструктурным данным [1] в области концентраций от 0.0% до 28.0% ПХНБ расположена α фаза со структурой ПДББ. В области от 44.0% до 74.0% твердый раствор кристаллизуется в одной из пространственных групп $C2/m$, $C2$ или Cm (β фаза). Выше 78.0% находится γ фаза со структурой ПХНБ. Все три фазы имеют две молекулы в элементарной ячейке. β -фаза методом КРС при температурах 293 К и 77 К не изучалась. Полученные спектры решеточных колебаний твердых растворов 40%ПДББ с 60%ПХНБ при комнатной температуре (а) и температуре 77К (б) приведены на рисунке. При поляризационных исследованиях найдено, что спектр твердого раствора при температуре 273К состоит из шести интенсивных линий. При 77К число линий увеличивается рисунок (б). На рисунке (с) приведен экспериментальный спектр чистого парадибромбензола при 77К. Как видно часть линий в спектре твердого раствора (б) при температуре 77К совпадает с частотами линий парадибромбензола (с).

Для объяснения экспериментальных результатов были проведены расчеты частот решеточных колебаний смешанных кристаллов в β - фазе. Взаимодействие между молекулами описывалось по методу атом – атом потенциалов [2]. Структура молекул принималась абсолютно жесткой. Спектр частот находился по методу Дина [3]. Проведено моделирование изменения структуры решетки при изменении температуры. Было найдено, что структура β - фазы при температуре 77К состоит из областей с решеткой твердого раствора и областей со структурой ПДББ. Гистограмма спектра с учетом такой структуры представлена на рисунке (д). То есть при понижении температуры из структуры смешанного кристалла происходит выделение части молекул ПДББ которые образуют решетку ПДББ спектр, которой мы наблюдаем в спектре смешанного кристалла при температуре 77К. При повышении температуры происходит обратный процесс.

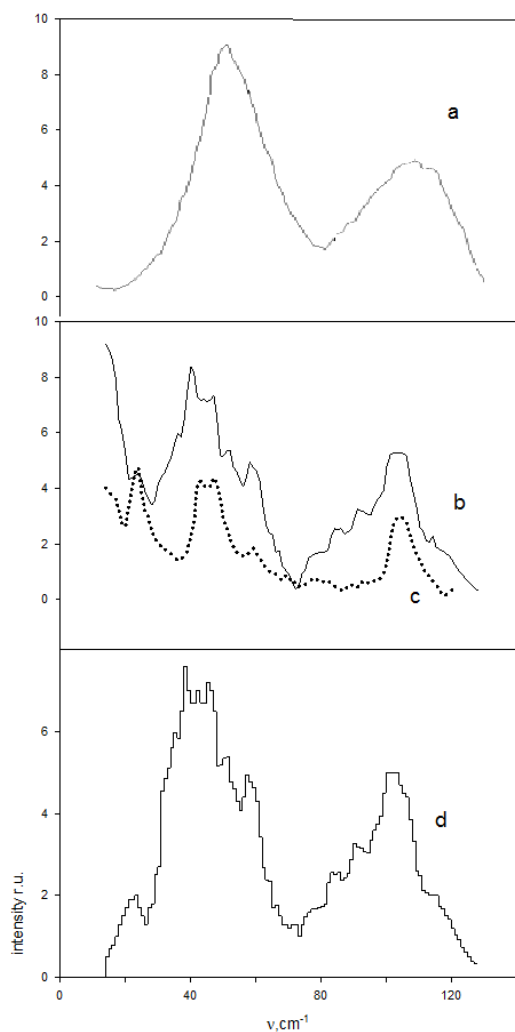


Рисунок. Экспериментальные (a,b) и расчетный (d) спектр смешанного кристалла.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния света малых частот смешанного кристалла ПДББ с ПХНБ в β – фазе изменяются при изменении температуры от 293К до 77К. Как следует из анализа спектров и моделировании изменения решетки при понижении температуры до 77К, структура β - фазы состоит из областей со структурой β – фазы содержащей молекулы парадибромбензола и параклорнитробензола и областей со структурой парадибромбензола содержащей молекулы парадибромбензола. Это подтверждается расчетами спектров решеточных колебаний твердого раствора.

- [1] С. А. Ремыга, Р. М. Мясникова, А. И. Китайгородский, Кристаллография **10**, 875(1965).
- [2] А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, Наука, Москва (1971).
- [3] П. В. Дин Вычислительные методы в теории твердого тела, Мир, Москва (1975).

Применение критерия Нуссельта для обработки экспериментальных данных по теплопроводности теплоносителей

М.А.Зарипова¹, Ш.З.Нажмудинов², А.Х.Бобоева¹, Ш.А.Аминов¹,
Э.Ш.Тауров¹, Т.Р.Тиллоева¹, Х.А.Зоиров¹, М.М.Сафаров¹, М.А.Маджидов²,
Г.Н.Неъматов³

¹Таджикский технический университет им.акад. М.С.Осими, г. Душанбе, Таджикистан

²Государственный национальный патентно-информационный центр Республики
Таджикистан, г. Душанбе, Таджикистан

³Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, г.Душанбе,
Таджикистан
mahmad1@list.ru

При проектировании твердотопливных ракетных двигателей необходимо знать газодинамические и теплофизические процессы, протекающие в камере и газоходах двигателя. Особую сложность вызывает определение газодинамических и теплофизических параметров в предсопловом объеме (ПО) и газоходах регу-лируемого твердотопливного ракетного двигателя.

Исследование теплофизических свойств технически важных композицион-ных материалов в твердой фазе в широком интервале температур имеет большое научное и прикладное значение.

Систематические исследования по теплопроводность дают полезные сведения о природе материалов, позволяет определить практическое их исследование, а также служат основой для дальнейшего развития физики твердого тела. Значение теплофизических характеристик особенно важно при конструировании промышлен-ленных типов.

В последнее время (80-ые годы прошлого столетия) широкий спектр практи-ческого использования (керамическая, нефтяная, химическая, электротехническая и другие отрасли производства, а также ракетостроение) получили зернистые (гранулированные), наноструктурные материалы. Важнейшим представителем этого рода объектов является гранулированная нанопористая окись алюминия. Теплофизические свойства монолитной окиси алюминия и гранулированной пористой окиси алюминия изучены в работах [1,2]. Но сведения по теплофизи-ческим свойствам порошков и нанопористых окисей алюминия в литературе практически отсутствуют. Хотя они необходимы для определения возможности их применения в высокотемпературных конструкциях, для расчета и управления термохимическими реакциями, определения оптимальных технологических режи-мов, оценки их термостойкости и т.д.

Для интенсификации технологических процессов при высоких температурах в качестве катализаторов используют нанопористую гранулированную окись алюминия с металлическими наполнителями. В зависимости от температуры, весовой концентрации металлических частиц изменяются теплофизические свойства данного материала, что влияет на условия его эксплуатации. Исследование процессов переноса теплоты в засыпках из нанопористой окиси алюминия с металлическим (медь, никель, иридий, рутений, кобальт) наполнителем позволит оценить диапазон изменения теплопроводности от перечисленных параметров. В связи с этим изучение теплопроводности гранулированной нанопористой окиси алюминия, особенно содержащей на поверхности различные количества металла, представляется актуальным и имеет практический интерес.

Исследования теплопроводности образцов проводились методом цилиндрического бикалориметра регулярного теплового режима первого рода [3]. Металлическая медь, нанесенная на кислородоноситель, широко применяется в химической промышленности для тонкой очистки азота от следов кислорода [4].

Катализаторы на основе никеля наиболее широко используются в промышленных каталитических процессах. Например, катализаторы с никелем являются одним из лучших в многочисленных реакциях гидрирования, а в окисной форме – очень активны в реакциях окисления молекулярным кислородом. Нанесенный на окись алюминия и другие носители никель значительно понижает температуру крекинга различных углеводородов по сравнению с катализаторами без носителя. Для никелевых катализаторов характерны различные реакции восстановления: спиртов и других окиссоединений перекисей и гидроперекисей, циклических и ароматических кетонов.

Катализаторы на основе никеля применяются для весьма важной в промышленном отношении реакции синтеза углеводородов, спиртов и других высокомолекулярных соединений из окиси углерода и водорода. Важное промышленное значение приобретают никелевые катализаторы из-за высокой активности в реакциях конверсии углеводородов с водяным паром. Вследствие высокой температуры в двигателе, а также труднодоступности экспериментальное исследование газодинамики и теплообмена затруднено и актуальным является математическое моделирование газодинамических процессов. Обычно жидкие и газообразные теплоносители нагреваются или охлаждаются при соприкосновении с поверхностью твердых тел. Процесс теплообмена между поверхностью твердого тела и жидкостью называется теплоотдачей, а поверхность тела, а поверхность тела, через которую переносится теплота, – поверхностью теплообмена или теплоотдающей поверхностью.

Согласно закону Ньютона-Рихмана тепловой поток в процессе теплоотдачи пропорционален площади поверхности теплообмена F и разности температур поверхности t_c и жидкости $t_{ж}$:

$$Q = \alpha F |t_c - t_{ж}| \quad . \quad (1)$$

Было найдено, что α зависит от коэффициента теплопроводности λ и скорости потока ω , кинематической вязкости γ , теплоемкости C , температуры жидкости $t_{ж}$ и стенки t_c и других факторов (форм поверхности Φ , размеров поверхности l_1, l_2, \dots). Таким образом,

$$\alpha = f(\omega, \lambda, C, \rho, \mu, t_{ж}, t_c, \phi, l_1, l_2, \dots) \quad . \quad (2)$$

Для изучения процессов теплообмена и упрощения задачи получения надежных данных по величине коэффициентов теплообмена большое значение имеет теория подобия физических процессов и тепловое и тепловое моделирование.

В теории физического подобия рассматриваются условия подобия физических явлений. Для установления подобия и моделирования таких явлений отдельные физические размерные величины объединяют в безразмерные комплексы, так называемые критерии подобия, которые рассматриваются как новые переменные, можно получить опытные зависимости, оказывающиеся действительными и за пределами проведенного эксперимента. В теории подобия показывается, что при правильно выбранной структуре критериев подобия они имеют свойство сохранять одно и то же значение для данной группы подобных явлений, иначе говоря, если физические процессы подобные друг другу, то одноименные критерии подобия этих процессов имеют одинаковую величину.

Поэтому α определяют с помощью экспериментов на моделях и, используя теорию подобия, переносят полученные результаты на полномерные объекты. Для этого на основе опытов составляются критериальные уравнения типа (α входит в $Nu = \alpha l / \lambda$)

$$Nu = f(Re, Gr, Pr) \quad . \quad (5)$$

При вынужденном движении жидкости влияние свободной конвекции незначительно и критерий Грасгофа Gr можно не учитывать:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad . \quad (6)$$

Наоборот, если жидкость движется свободно, то исключается Re :

$$Nu = f(Gr, Pr) \quad . \quad (7)$$

Исследование теплоотдачи предполагают получение зависимости коэффициента теплоотдачи от ряда режимных и конструктивных параметров каналов и поверхностей теплообмена. В безразмерном виде эта зависимость выражается критериальным уравнением теплоотдачи [5].

$$Nu = Ar Re^{n_r} Pr_f^{m_j} C_t C_e \quad , \quad (8)$$

где $Nu = \alpha d_s / \lambda_s$ - число Нуссельта j -го теплоносителя; α - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К); d_s - эквивалентный гидравлический диаметр канала, м; λ_s коэффициент теплопроводности теплоносителя, Вт/(м К); m - коэффициент; $Re = \omega_f d_s / \gamma_t$ число Рейнольдса: γ_t - коэффициент кинематической вязкости теплоносителя, м²/с; $Pr_f = \gamma_f / a_f$ - число Прандтля; $a_f = \lambda_f / (\rho_f C_f)$ - коэффициент теплопроводности теплоносителя, м²/с; ρ_f - плотность теплоносителя, кг/м³; C_f - удельная теплоемкость, Дж/(кг К); $C_t = (Pr_f / Pr_\omega)^\gamma$ - поправка на неизотермичность потока теплоносителя в направлении нормали к стенке; Pr_ω - число Прандтля теплоносителя при температуре стенки; $\gamma = 0,25$ - показатель степени; C_l - поправка на относительную длину канала.

В качестве теплоносителя используют воды, этиленгликоль, водные растворы этиленгликоля, диэтиленгликоля. В качестве альтернативных теплоносителей нами предлагаются некоторые водные растворы этиленгликоля с добавкой до 5% гидразина.

Теплофизические свойства водных растворов этиленгликоля и диэтиленгликоля в зависимости от температуры изучены достаточно хорошо [6]. Нами изучен антифриз (60% этиленгликоль+40% вода) разбавленный до 5% гидразина в зависимости от температуры при атмосферном давлении. Кроме того для обработки экспериментальных данных и расчета коэффициента теплоотдачи нами использован критерий Нуссельта. На основе экспериментальных данных и критерии Нуссельта в безразмерных координатах получено эмпирическое уравнение, с помощью которого можно рассчитать комплекс теплофизических характеристик исследуемых растворов.

- [1] Р.Е.Кржижановский, З.Ю.Штерн. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окиси). - Л.: Энергия, 1973, -333с.
- [2] Г.М.Кондратьев. Тепловые измерения. - М.: Машгиз, 1975.-244с.
- [3] Х. Маджидов, М.М.Сафаров, Т.П.Гайдей. Исследование эффективного коэффициента теплопроводности окиси алюминия, содержащей различные количества металла в газовых средах и вакууме // Журнал физической химии. - 1984 - Т.58, Вып.1, С.75-79
- [4] С.Н.Утрицкий, Т.П.Гайдей, И.Я.Тюряев. О возможности применения нового химического поглотителя кислорода для очистки технического азота // Технология синтеза органических соединений: Сб. - Л.-1983.- с. 40-44.
- [5] М.А.Михеев. Основы теплопередачи. - М.: Госэнергоиздат, 1956.- 392с.
- [6] Н.Б.Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. - М.: Наука, 1972.-270с.

Самоусреднение, учет поправки к конечно-размерному скейлингу и критические свойства 3D сильно разбавленной модели Изинга

А.Б.Бабаев¹, А.К.Муртазаев^{1,2}

¹ *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail: b_albert78@mail.ru

² *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия*
e-mail: m_akai@iwt.ru

Современная теория фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) в основном базируется на идеях, заложенных в гипотезе скейлинга, универсальности и в теории ренормализационной группы [1]. До недавнего времени казалось, что теория статических фазовых переходов и критических явлений в основном построена и практически прекратила своё развитие. Однако результаты, полученные при исследовании спиновых систем с замороженным немагнитным беспорядком, а так же в фрустрированных системах показывают, что многие из этих результатов выходят далеко за рамки современной теории ФП и КЯ [2].

Большинство традиционных теоретических и экспериментальных методов исследования таких систем сталкивается с серьёзными трудностями при попытке вычислить критические параметры, определить особенности, характер и механизмы их критического поведения. При изучении влияния замороженного беспорядка на ФП второго рода возникают два вопроса: изменяются ли критические показатели однородного магнетика при разбавлении немагнитными примесями, и если да, универсальны ли новые критические показатели. В работе [3] показано, что присутствие замороженных немагнитных примесей изменяет критические свойства системы, если критический показатель теплоемкости α однородной системы положителен, т.е. теплоёмкость в критической точке расходится. Это утверждение известно как критерий Харриса. Данному критерию удовлетворяют только системы, эффективный гамильтониан которых вблизи критической точки изоморфен модели Изинга.

Хотя в соответствии с выше упомянутым критерием Харриса о существовании нового класса универсальности критического поведения трехмерных разбавленных изингоподобных магнетиков в теоретических, численных и экспериментальных работах уже получен положительный ответ, но до сих пор точно неизвестно являются ли новые критические показатели универсальными, то есть не зависящими от концентрации примесей и от меры влияния кроссоверных эффектов на эти значения вплоть до порога перколяции.

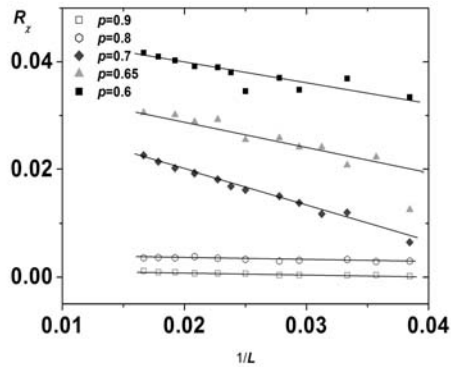


Рис.1. Зависимость относительной дисперсии восприимчивости R_χ от обратных размеров $1/L$.

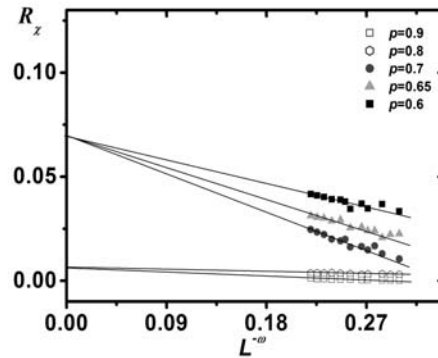


Рис.2. Зависимость относительной дисперсии восприимчивости R_χ от обратных размеров $1/L$ с учетом поправки к скейлингу.

В данной работе нами исследуются статические критические свойства трехмерной модели Изинга с замороженными немагнитными примесями на кубической решётке. Исследования проведены на основе одно-кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло. В рассматриваемой нами модели беспорядок распределен в виде немагнитных примесей каноническим способом. При этом: в узлах кубической решётки расположены спины S_i принимающие значения $S_i = \pm 1$, и немагнитные примеси (вакансии); немагнитные примеси распределены случайно и фиксированы; энергия связи между двумя узлами равна нулю, если хотя бы в одном узле находится немагнитный атом, и равна $|J|$, если оба узла заняты магнитными атомами. Микроскопический гамильтониан такой системы может быть представлен в виде

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

где J – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия между спинами, S_i и S_j – изинговские спины, $\rho_i = 1$, если узел i занят магнитным атомом, и $\rho_i = 0$, если в узле i расположена немагнитная примесь.

На рисунке 1 представлена зависимость $R_\chi = \frac{\overline{\chi^2(L)} - \overline{\chi(L)}^2}{\overline{\chi(L)}^2}$ от размеров L систем. Эти данные позволяют судить об ошибках связанных с размерами изучаемых систем. Нами также проводилась обработка этих данных с учетом поправки к КРС. Учет которых особенно важен из-за очень медленного приближения R_χ к своему универсальному асимптотическому значению. Для этого нами использовалось следующее выражение

$$R_\chi(L) = R_\chi(\infty) + A^C L^{-\omega}, \tag{2}$$

где ω – показатель поправки к скейлингу, A^C – некоторая постоянная зависящая от степени разбавления. Экстраполяция МК данных для среднеквадратичных отклонений восприимчивости - R_χ на $L \rightarrow \infty$ для всех рассмотренных концентраций спинов p приведена на рис. 2. В качестве поправки к ведущему члену скейлинга $\omega = (\phi/v)_{random}$ следуя работе [4] мы

брали значения в разбавленной области ($p \leq 0.95$) $\omega = 0.37(6)$. Как видно из рисунка 2 учет поправки позволяет выйти на асимптотический режим и корректно оценить универсальные параметры.

Для определения критической температуры использовался метод кумулянтов Биндера U_L четвертого порядка [5]. Для определения критических индексов теплоемкости α , восприимчивости γ , намагниченности β и радиуса корреляции ν использовалась теория конечно размерного скейлинга с учетом поправки к скейлингу. Более подробно эта процедура описана в работе [6].

Таким образом, значения критических индексов для различных значений p , полученные как с учетом ведущего члена поправки к КРС так и без ее учета при соответствующем $\nu(p)$ представлены в таблице 1. Тщательный анализ МК данных проведенный с использованием скейлингового выражения (2) (рис.2) демонстрируют тенденцию, указывающую на возможное существование двух классов универсальности критического поведения для трехмерной разбавленной модели Изинга с различным характером их поведения для слабо ($p \geq 0.80$) и сильно ($p \leq 0.7$) неупорядоченных систем.

p	ω	$k_B T_c / J$	ν	$1/\nu$	α	γ	γ/ν	β	β/ν	$\frac{2\beta}{\nu} + \frac{\gamma}{\nu}$
1.0	-	4.5106(6)	0.624(2)	1.602	0.108(2)	1.236(2)	1.980	0.322(3)	0.514	3.008
0.95	-	4.2591(4)	0.646(5)	1.548	-0.010(2)	1.262(2)	1.954	0.306(4)	0.474	2.901
	0.37		0.674(5)	1.484	-	1.342(4)	1.991	0.336(4)	0.499	2.989
0.90	-	4.0079(8)	0.664(6)	1.506	-0.014(3)	1.285(3)	1.935	0.308(3)	0.464	2.863
	0.37		0.678(6)	1.475	-	1.346(2)	1.985	0.338(3)	0.498	2.981
0.80	-	3.4956(6)	0.683(4)	1.464	-0.016(3)	1.299(6)	1.902	0.310(8)	0.454	2.809
	0.37		0.682(4)	1.466	-	1.348(6)	1.976	0.345(8)	0.506	2.988
0.70	-	2.9682(8)	0.716(4)	1.396	-0.087(4)	1.431(4)	1.993	0.341(4)	0.4762	2.945
	0.37		0.708(3)	1.412	-	1.418(4)	2.002	0.352(9)	0.497	2.996
0.65	-	2.7028(9)	0.713(9)	1.403	-0.091(5)	1.428(5)	2.003	0.343(4)	0.4811	2.965
	0.37		0.706(7)	1.416	-	1.413(5)	2.001	0.354(9)	0.501	3.003
0.60	-	2.4173(9)	0.725(9)	1.379	-0.093(9)	1.446(6)	1.994	0.349(9)	0.481	2.957
	0.37		0.716(8)	1.396	-	1.415(6)	1.976	0.355(9)	0.495	2.966

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-02-96506) и грантом научной школы (НШ-5547.2006.2).

- [1] А.З.Паташинский, В.А.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [2] В.С. Доценко, УФН **165**, 481 (1995).
- [3] A.V. Harris, Phys. C **7**, 1671 (1974).
- [4] H.G. Ballesteros, et. all., Phys. Rev. B **58**, 2740 (1998)
- [5] K. Binder, Z. Phys. B **43**, 119 (1981).
- [6] A.K. Murtazaev, A.V. Babaev, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**, 17, 2630 (2009).

Компьютерное моделирование магнитных фазовых переходов в аморфных сплавах системы Re-Tb

А.В.Бондарев, В.В.Ожерельев, И.Л.Батаронов, Д.А. Четкин, Ю.В. Бармин
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
e-mail: bondarev@yml.ru

Известно, что тяжелые редкоземельные металлы (РЗМ) с ненулевым орбитальным моментом обладают гигантской магнитной анизотропией [1]. Экспериментально установлено, что в аморфных сплавах (АС) системы $\text{Re}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x=20-91$ ат. %), имеет место пик на температурной зависимости магнитной восприимчивости и необратимость намагниченности, что свидетельствует о переходе из парамагнитного состояния в фазу спинового стекла [2]. Целью данной работы являлось компьютерное моделирование магнитных свойств аморфного тербия и АС системы Re-Tb.

Моделирование атомной структуры АС $\text{Re}_{100-x}\text{Tb}_x$ ($x = 5, 10, 13, 15, 20, 29, 49, 59, 91$ и 100 ат. %) проводилось методом молекулярной динамики [3]. Каждая модель содержала по $100\,000$ атомов внутри кубической ячейки с периодическими граничными условиями. Для численного решения уравнений движения использовался алгоритм Верле в скоростной форме. Для описания межатомного взаимодействия использовался полиномиальный потенциал [4].

Моделирование магнитных свойств проводилось методом Монте-Карло (МК) в рамках модели Гейзенберга. Метод МК реализован в виде стандартного алгоритма Метрополиса [5]. В работе использован модельный гамильтониан [6]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - D \sum_i (\vec{n}_i \cdot \vec{S}_i)^2 - \mu h \sum_i S_i^z, \quad (1)$$

где J_{ij} – интеграл обменного взаимодействия между спинами с номерами i и j ; D – константа анизотропии; \vec{S}_i – гейзенберговский спин; \vec{n}_i – единичный вектор, определяющий направление оси локальной анизотропии, выбранное случайным образом в каждом узле; $\mu = 9,72 \mu_B$ – эффективный магнитный момент атома Tb; h – напряженность внешнего магнитного поля.

Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния r была выбрана в виде линейной функции:

$$J(r) = \begin{cases} J_0 \frac{r_{\min} - r}{r_{\min} - r_1}, & r \leq r_{\min} \\ 0, & r > r_{\min} \end{cases}, \quad (2)$$

где $J_0 = 19,26$ К – среднее значение обменного интеграла, подобранное таким образом, чтобы температуры переходов в состояние спинового

стекла в модели были близки к экспериментальным значениям T_f для АС Re-Tb; r_1 – положение первого пика на парциальной парной функции радиального распределения $g_{Tb-Tb}(r)$; r_{min} – положение первого минимума функции $g_{Tb-Tb}(r)$. Таким образом, распределение обменных интегралов $J_{ij}(r)$ имеет вид, близкий к нормальному.

Значение константы анизотропии D являлось подгоночным параметром модели и изменялось в широких пределах ($D/J_0 = 0 - 20$).

Проводилось охлаждение модели в интервале температур $T = 100 - 1$ К с шагами $\Delta T = 5$ и 2 К. В процессе охлаждения рассчитывались температурные зависимости потенциальной энергии системы (1), намагниченности $M(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ по формуле:

$$\chi = \frac{N}{kT} \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right), \quad (3)$$

где N – число спинов в системе, $\langle \dots \rangle$ – усреднение по времени в течение 10^3 МК-шагов/спин.

С увеличением концентрации атомов РЗМ в сплаве константа случайной анизотропии увеличивается. Поэтому мы выбрали линейную зависимость константы анизотропии от концентрации атомов тербия:

$$D/J_0 = 14 \cdot x/100, \quad (4)$$

где x – концентрация атомов Tb, %. Для чистого тербия эта формула дает $D/J_0 = 14$, что близко к значению, полученному экстраполяцией на чистый тербий результатов работы [7] для АС Tb-Ag.

На рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности M , нормированной на намагниченность насыщения M_s , при различных значениях отношения константы анизотропии к среднему значению интеграла обменного взаимодействия D/J_0 . При $D/J_0 = 0$ в системе имеет место ферромагнитное упорядочение, при $D/J_0 = 1 \div 6$ – асперомагнитное и при $D/J_0 = 8 \div 20$ – сперомагнитное (спин-стекольное) упорядочение, характерное для аморфных сплавов с высокими концентрациями атомов редкоземельных элементов. Спин-стекольное состояние регистрировалось, если в магнитоупорядоченной фазе выполнялось соотношение $M/M_s < 0,1$.

Температура магнитного фазового перехода T_f определялась по положению максимумов на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. При каждой температуре значения восприимчивости усреднялись по 10 циклам, каждый из которых состоял из 10^3 МК-шагов/спин. Температура магнитного упорядочения почти одинакова для всех исследуемых значений D/J_0 и при $D/J_0 = 14$ составляет 55 К.

Далее было исследовано поведение модели (при $D/J_0 = 14$) при приложении внешнего магнитного поля. Рассчитана зависимость намагничен-

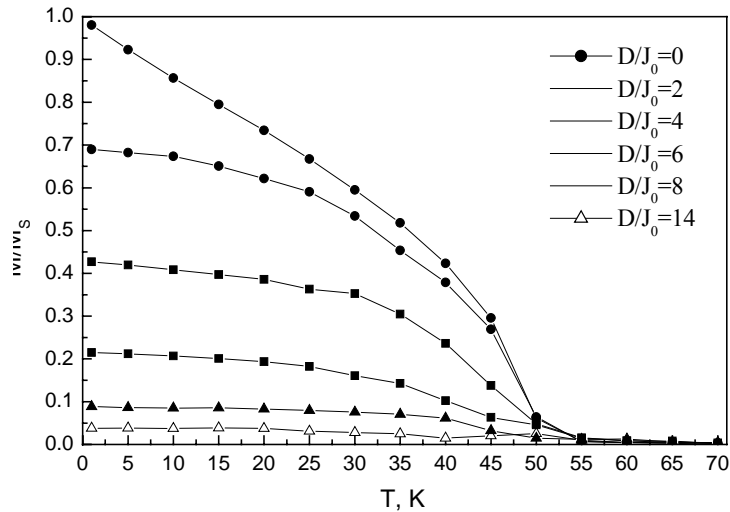


Рис.1 Температурная зависимость приведенной спонтанной намагниченности M/M_s аморфного Tb при различных значениях константы анизотропии.

ности от напряженности внешнего магнитного поля при различных температурах. Намагниченность не достигает насыщения даже в очень больших полях (до 1000 кЭ), что является характерной чертой магнетиков с большой случайной анизотропией. Рассчитаны петли гистерезиса при температурах $T = 1, 55$ и 100 К. При низких температурах наблюдаются большие значения коэрцитивного поля ($H_c \sim 30$ кЭ) и остаточной намагниченности ($M_r/M_s \sim 0,52$). Рассчитана температурная зависимость намагниченности в присутствии магнитного поля после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). При малых значениях магнитного поля ($h = 0,3$ кЭ) кривые FC и ZFC расходятся при температуре ~ 55 К, совпадающей с температурным положением пика на кривой $\chi(T)$. Приведенные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными для различных аморфных сплавов на основе РЗМ [7–9].

Для моделей AC $\text{Re}_{100-x}\text{Tb}_x$ при $x \geq 13$ ат. % наблюдается переход из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла. Сплавы с содержанием тербия $x = 5$ и 10 ат. % при всех температурах вплоть до $T = 1$ К остаются парамагнетиками. Температура магнитного фазового перехода T_f определялась по положению максимумов на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$.

На рис. 2 приведена зависимость температуры перехода T_f от концентрации атомов Tb в сплаве. С увеличением концентрации атомов Tb температура перехода линейно увеличивается, что согласуется с экспериментальными данными [2].

Ранее нами был проведен анализ атомной структуры аморфных сплавов Re-Tb в рамках теории протекания [3], было установлено, что

образование перколяционного кластера происходит при $x=13$ ат. % Tb. Таким образом, переход в состояние спинового стекла наблюдается только выше порога протекания, т.е. при $x \geq 13$ ат. %.

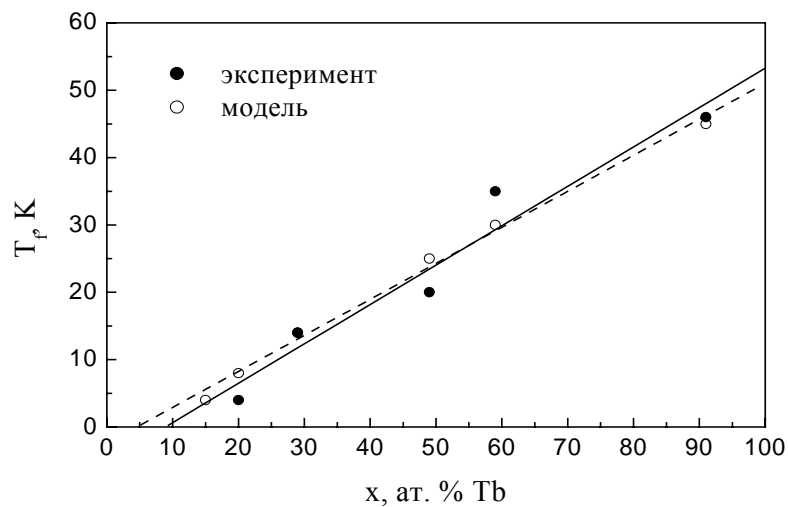


Рис. 2 Зависимость температуры перехода в состояние спинового стекла в АС Re-Tb от состава. Сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных результатов методом наименьших квадратов, штриховая линия – линейная аппроксимация результатов моделирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-02-97503 и гранта Министерства науки и образования РФ РНП 2.1.1/4406.

- [1] С.А.Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов, Изд-во МГУ, Москва (1989).
- [2] Ю.В.Бармин, С.Ю.Балалаев, А.В.Бондарев, И.Л.Батаронов, В.В.Ожерельев, Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1145 (2006).
- [3] И.Л.Батаронов, А.В.Бондарев, Д.В.Уразов, Ю.В.Бармин, Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 1162 (2005).
- [4] И.Л.Батаронов, А.В.Бондарев, Ю.В.Бармин, Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 1666 (2000).
- [5] Д.В.Хеерман, Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике, Наука, Москва (1990).
- [6] R.Harris, M.Plischke, M.J.Zuckermann, Phys. Rev. Lett. **31**, 160 (1973).
- [7] Р.Феррер, Р.Харрис, С.Х.Сунг, М.Дж.Цукерман, В кн.: Быстрозакаленные металлы, Сб. научн. трудов. Под ред. Б. Кантора. Металлургия, Москва (1983).
- [8] L.Wang, J.Ding, K.Z.Kong, Y.Li, Y.P.Feng, Phys. Rev. B **64**, 214410 (2001).
- [9] A. del Moral, J.I.Arnaudas, Phys. Rev. B. **39**, 9453 (1989).

Фазовые диаграммы анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями

А.К.Муртазаев, Ж.Г.Ибаев, Я.К. Абуев
 Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
 e-mail: m_akai@iwt.ru, ibaev77@mail.ru

Анизотропная модель Изинга с конкурирующими взаимодействиями (ANNNI – модель) впервые была введена Эллиутом в 1961 году для описания магнитной структуры *Er* [1]. Она также рассмотрена Селке и Эмансом [2]. В последующем модель использовалась многими авторами для изучения модулированных структур в *CeSb*, *MnP* и различных других сплавов и соединений, в которых наблюдаются модулированные структуры [3].

ANNNI – модель является наиболее простой моделью статистической физики, которая позволяет исследовать переход от простой периодической структуры к модулированным соизмеримым или несоизмеримым структурам. Модель настолько проста, что не может полностью описать какую-либо реальную систему, но в целом дает качественно правильную картину и поэтому может служить удобным объектом для изучения длиннопериодических структур.

Модель схематически представлена на рис. 1. Спины принимают значения $S = \pm 1$ и ферромагнитным образом взаимодействуют с ближайшими соседями. В одном из направлений имеется антиферромагнитное взаимодействие со вторыми ближайшими соседями.

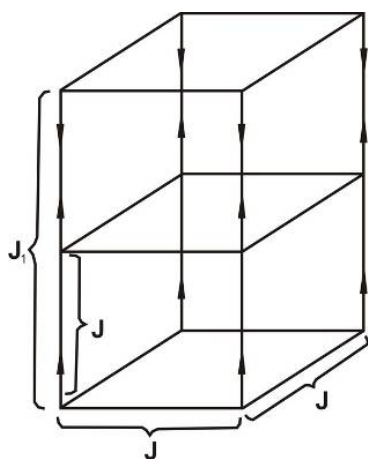


Рис. 1. ANNNI-модель

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

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} (S_i \cdot S_j) - \frac{1}{2}J_1 \sum_i (S_i \cdot S_{i+1}), \quad (1)$$

где $J > 0$ - параметр ферромагнитного взаимодействия первых ближайших соседей, $J_1 < 0$ - антиферромагнитного взаимодействия соседей, следующих за ближайшими вдоль оси Z.

Теоретические исследования ANNNI модели основано на большом количестве различных приближений. В рамках теории среднего поля [3], высоко- [4] и низкотемпературных разложений [5] была получена и объяснена фазовая диаграмма этой модели (рис. 2).

По этой диаграмме видно, что при низких температурах и малых значениях параметра взаимодействия соседей следующих за ближайшими в модели существует ферромагнитная фаза и $\langle 2 \rangle$ фаза при больших значениях последней. Клин между этими двумя фазами заполнена бесконечным числом соразмерных несоизмерных фаз, описанных в рамках теории свободных фермионов [6].

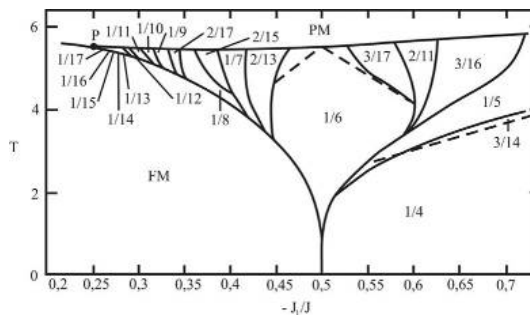


Рис. 2 Фазовая диаграмма анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями (теория среднего поля [7]).

например стабильность соразмерных фаз до линии перехода к упорядоченной фазе.

Для улучшения данных средне-полевой теории в работе [8] был

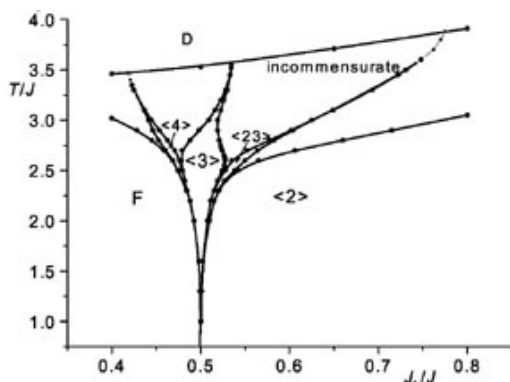


Рис. 3 Фазовая диаграмма анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями (метод эффективного поля [7]).

развит метод эффективного поля представляющий собой обобщение кластерного метода трансфер матриц успешно применяемого к 2D пространственным моделированным структурам. Результаты этого метода в большинстве своем согласуются с другими приближениями и позволяют снять противоречия предыдущих средне-полевых методов.

По данным [8] можно заключить, что фазовая диаграмма (рис. 3.) содержит бесконечное число соразмерных фаз при низких температурах, несоизмерных и разупорядоченных фаз при высоких. При низких температурах обнаружена ферромагнитная фаза, соразмерная фаза с периодичностью 4 ($\langle 2 \rangle$), структура с периодичностью 6 ($\langle 3 \rangle$) и комбинации этих последних структур типа $\langle 2^n 3 \rangle$ $n=1, 2, 3, \dots$

Ширина соразмерных фаз вблизи линии перехода «порядок - беспорядок» для всех структур стремиться к нулю. Этот факт говорит о том, что не имеется никакого прямого перехода между соразмерной и разупорядоченной фазой. Соразмерная область при высоких температурах

Особенностью фазовой диаграммы систем, в которых возможны модулированные структуры, является наличие точки типа Лифшица, где одновременно сосуществуют три фазы: ферромагнитная, модулированная и парамагнитная.

Хотя средне-полевые приближения качественно хорошо объясняют фазовую диаграмму ANNNI модели, но некоторые его особенности были оспорены другими приближениями,

очень узкая (уже, чем ширина линии на рисунке), но она сохраняется до довольно высоких температур.

Фазовая диаграмма модели также рассчитана применением метода TPVA (tensor product variational approach) в [9] (рис. 4).

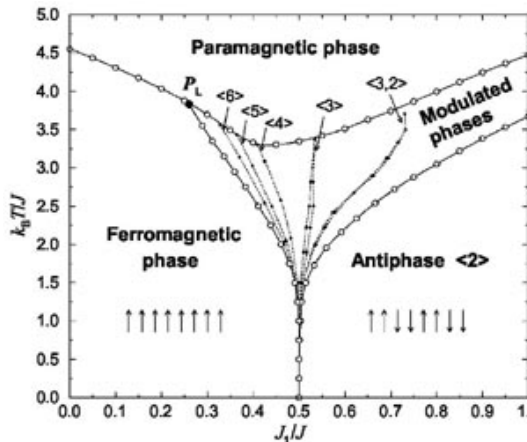


Рис. 4. Фазовая диаграмма анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями (метода TPVA [38]).

Фазовая диаграмма (рис. 4) не противоречит предыдущим данным по этой модели. Линии фазовых границ, отделяющие парамагнитную ферромагнитную, $\langle 2 \rangle$ и спиновую модулированную фазу совпадают с линиями, полученными ранее другими исследователями.

Область модулированной фазы отделяет парамагнитную фазу от фазы $\langle 2 \rangle$. Парамагнитная ферромагнитная и модулированные фазы встречаются в точке Лифшица P_L . В [9] она локализована при $|J_1/J|=0,26$ и $k_B T_L/|J|=3,83$ и согласуется с

последними Монте-Карло вычислениями проведенными Плеймлином и Хенкелем $|J_1/J|=0,270(4)$ и $k_B T_L/|J|=3,7475(50)$. На рис. 4 показаны очень узкие области типичных соразмерных фаз, таких как $\langle 3,2 \rangle$, $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ и т.д. ограниченные прерывистыми линиями. Заметим что ширины этих фаз существенно уже по сравнению с средне-полевыми приближениями [25] и приближением эффективного поля [8].

Как видно из приведенных выше рисунков фазовые диаграммы, полученные различными методами, хотя и находятся в качественном согласии, но противоречат друг другу в области модулированных структур.

Для разрешения этих противоречий нами методом Монте-Карло на основе стандартного алгоритма Метрополиса исследовались системы кубической формы с периодическими граничными условиями и размерами $L \times L \times L$; $L=16 \div 64$. 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.

Усреднением вдоль этой цепи вычислялись термодинамические параметры системы. Кроме того, выполнялось усреднение по трем различным начальным конфигурациям. При этом погрешность полученных результатов не превышает размеры используемых на рисунках символов.

Для исследования зависимости намагниченности вдоль оси Z мы использовали величину:

$$M_z = \frac{1}{L^2} \sum_{x,y}^L S_{x,y,z}, \quad (2)$$

представляющую собой усредненную намагниченность слоя, перпендикулярного оси Z.

Отметим, что в таких исследованиях число модулированных структур, наблюдаемых в системе, растет с увеличением линейных размеров. Например, для малых систем с трудом удается обнаружить отчетливые модулированные структуры, тогда как для самой большой системы с $L=64$ такие фазы легко наблюдаются. Поэтому все результаты, представленные в данной работе, относятся к системе с наибольшими линейными размерами $L=64$.

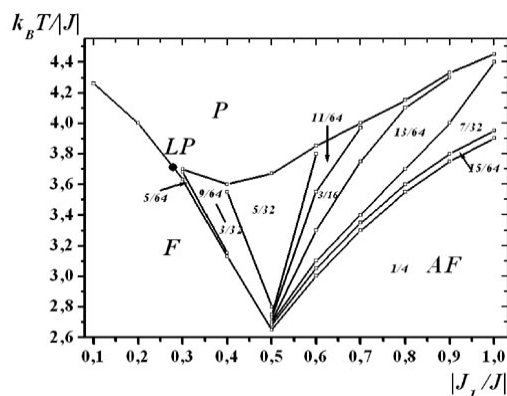


Рис. 5. Фазовая диаграмма анизотропной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями (LP – точка Лифшица, F, AF и P – ферромагнитная, антиферромагнитная и парамагнитная фазы соответственно, дробными числами обозначены значения волнового числа a)

диаграммой теории среднего поля (рис. 2). По этой диаграмме также можно оценить координаты точки Лифшица ($|J_1/J|=0,275$ и $k_B T/|J|=3,7$). Как можно заметить эти координаты находятся в хорошем согласии с результатами, полученными ранее другими авторами [9].

Используя метод кумулянтов Биндера и математический аппарат Фурье – преобразований мы построили фазовую диаграмму в координатах ($|J_1/J|$, $k_B T/|J|$) (рис. 5). Линии фазовых переходов второго рода рассчитывались, используя кумулянты Биндера, а переходов между модулированными структурами по результатам Фурье-анализа. При этом за температуру перехода принималась температура, при которой происходит скачкообразное изменение волнового числа модулированных структур.

По рис. 5. видно, что полученная нами фазовая диаграмма находится в удовлетворительном согласии с

- [1] R.J. Elliott Phys. Rev. **124** 346 (1961)
- [2] W Selke Phase Transitions **15** 2 Academic Press (1982)
- [3] Bak P., Boehm J. Phys. Rev. Lett. **42** 122 (1979).
- [4] Oitmaa J. Phys. A: Math. Gen. **18** 365 (1985)
- [5] A. M. Szpilka and M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. **57** 1044 (1986)
- [6] P. Rujan, W. Selke and G.V. Uimin Z. Phys. **B53** 221 (1983)
- [7] Bak P., Boehm J. Phys. Rev. B. **21** 5297 (1980)
- [7] A. Surda Phys. Rev. B **69** 134116 (2004)
- [8] A. Gendiar and T. Nishino Phys. Rev. B. **71** 024404 (2005)

Расчет объемных модулей упругости алмазоподобных углеродных фаз

В.А.Грешняков, Е.А.Беленков

Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия

e-mail: belenkov@csu.ru

Теоретический анализ показывает возможность устойчивого существования ряда новых углеродных фаз, в которых атомы углерода находятся в состояниях близких к состоянию sp^3 гибридизации – состоянию характерному для атомов в структуре алмаза. Такие алмазоподобные фазы могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов. Поэтому необходим теоретический расчет их механических свойств – в первую очередь оценка модулей упругости. В данной работе разработана и апробирована методика определения объемных модулей упругостей алмазоподобных углеродных фаз.

В качестве априорного допущения было принято, что в рассмотренных алмазоподобных фазах для достаточно малых, всесторонних равномерных деформаций выполняется закон Гука [1]:

$$\sigma = 3K\varepsilon, \quad (1)$$

где $\sigma = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ - среднее напряжение, $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ – диагональные элементы тензора напряжений, K – модуль объёмной упругости, $\varepsilon = (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})/3$ - средняя деформация, $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$ – диагональные элементы тензора деформаций. При малых равномерных растяжениях или сжатиях кристалла тензор деформаций принимает следующий вид:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} k-1 & 0 & 0 \\ 0 & k-1 & 0 \\ 0 & 0 & k-1 \end{pmatrix},$$

где k – относительное изменение размеров кристалла.

Предполагая, что процесс деформирования термодинамически обратим, т.е. совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в теле успевает установиться состояние термодинамического равновесия можем записать основное термодинамическое соотношение для деформированных тел:

$$dU = TdS - PdV. \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия, T – температура, S – энтропия, V – объем.

При равномерном всестороннем сжатии тензор напряжений равен $\sigma_{ik} = -P\delta_{ik}$. Все отличные от нуля его компоненты равны просто давлению. В этом случае

$$P = -\sigma. \quad (3)$$

Подставим (3) в (2) и проинтегрируем получившееся выражение:

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{S_1}^{S_2} TdS + \int_{V_1}^{V_2} \sigma dV. \quad (4)$$

Принимая допущение, что деформация изотермическая, при которой температура тела не меняется, (4) преобразуется в следующее выражение:

$$\Delta U - T\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \sigma dV. \quad (5)$$

При любой форме кристалла средняя деформация после сжатия или растяжения имеет вид:

$$\varepsilon = k - 1 = \sqrt[3]{\frac{V}{V_0}} - 1, \quad (6)$$

где V_0 и V – объёмы тела до и после деформации соответственно.

Рассчитаем произведённую силами внутренних напряжений работу при гидростатическом сжатии тела с учётом (1) и (6):

$$\int_{V_1}^{V_2} \sigma dV = \int_{V_1}^{V_2} 3K \left(\sqrt[3]{\frac{V}{V_0}} - 1 \right) dV = \frac{3}{4} KV_0 (k_2^3(3k_2 - 4) - k_1^3(3k_1 - 4)) \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5) и получим:

$$\Delta U - T\Delta S = \frac{3}{4} KV_0 (k_2^3(3k_2 - 4) - k_1^3(3k_1 - 4)). \quad (8)$$

В данной работе расчет объемных модулей упругости выполнялся для кластеров в которых ΔU определяется разностью полных энергий химических связей (ΔE_{bind}). Так как поверхность углеродного кластера пассивировалась водородом, то при его деформации ΔE_{bind} содержит как углеродную составляющую (ΔE_{bind}^C), так и водородную (ΔE_{bind}^H), т.е. для определения объёмного модуля углеродной sp^3 -фазы необходимо находить ΔE_{bind}^C . Допуская, что в результате малой деформации изменения в энергиях С-С и С-Н связей происходят пропорционально друг другу (т.е. $\frac{\bar{E}_{C-H}}{\bar{E}_{C-C}} \approx \frac{\bar{E}_{C-H}^*}{\bar{E}_{C-C}^*} = a_1$), получаем:

$$\Delta E_{bind}^C = \frac{\left(2N_C - \frac{1}{2}N_H \right) \Delta E_{bind}}{2N_C + \left(a_1 - \frac{1}{2} \right) N_H} = \frac{(4N_C - N_H) \Delta E_{bind}}{4N_C + (2a_1 - 1)N_H}, \quad (9)$$

где \bar{E}_{C-C} и \bar{E}_{C-H} - средние энергии С-С и С-Н связей, N_{C-C} и N_{C-H} - число С-С и С-Н связей в кластере.

Определяя объём углеродной части недеформированного кластера находили через характеристики соответствующей ей элементарной ячейки:

$$V_0 = N_C V_{u.c.} / n_C, \quad (10)$$

где $V_{u.c.}$ и n_C – объём элементарной ячейки углеродной фазы и число атомов в ней соответственно.

Подставляя (9) и (10) в (8), имеем окончательное выражение для модуля объёмной упругости при сжатии алмазоподобной структуры:

$$K_- = \frac{4n_C \left(\frac{(4N_C - N_H)\Delta E_{bind}}{4N_C + (2a_1 - 1)N_H} - T\Delta S \right)}{3N_C V_{u.c.} (k_2^3(3k_2 - 4) - k_1^3(3k_1 - 4))}, \quad (11)$$

$$\text{где } a_1 = \frac{\bar{E}_{C-H}}{\bar{E}_{C-C}} = \frac{(4N_C - N_H)\bar{E}_{C-H}}{2(E_{bind}|_{k=1} - N_H\bar{E}_{C-H})}.$$

Проверка адекватности расчетной методики определения объёмного модуля производилась при сопоставлении рассчитанного по формуле (11) модуля $K_{теор}$ для алмаза с его экспериментальным значением $K_{эксп}$ (442 ГПа) [2].

При апробации был выполнен сравнительный анализ десятка различных полуэмпирических квантово-механических методов, с целью определения наиболее пригодного для расчета энергетических характеристик кластеров. Наиболее корректными методами оказались PM3, MNDO и AM1, так как только данными тремя методами удалось добиться корректной геометрической и энергетической оптимизации кластера алмаза $C_{374}H_{176}$. На рисунке 1 представлены объёмные модули, рассчитанные с использованием трёх вышеуказанных методов. Энтропия алмазного кластера C_{374} была рассчитана с помощью специального метода для определения энтропии в программном пакете NucleChem на базе метода молекулярной механики MM+. Теоретически рассчитанное значение энтропии $S_{теор}$ при температуре 298 К и отсутствии деформации составило 2,402831 Дж/(К·моль), в то время как экспериментальное значение $S_{эксп} = 2,44$ Дж/(К·моль), поэтому их различие не превышает 1,6%, что говорит о хорошем соответствии с опытными данными. Так как для ковалентных кристаллов закон Гука выполняется на интервале деформаций от 0,1% до 0,3%, то основное значение теоретически рассчитанного модуля объёмной упругости алмазоподобных

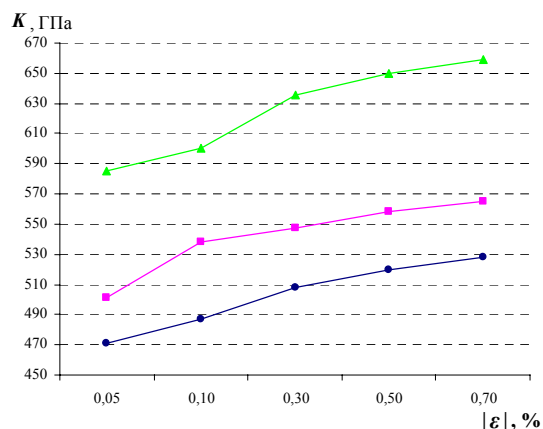


Рис. 1 Расчёт объёмных модулей алмазного кластера $C_{374}H_{186}$ ПЭКМ методами PM3, MNDO и AM1. ▲ – AM1, ■ – MNDO и ● – PM3.

структур определяется как: $\langle K \rangle = (K_{0.05}^{0.1} - K_{0.1}^{0.3})/2$, где в качестве индексов у K использованы значения $|\varepsilon|$.

Наиболее подходящим для вычисления $\langle K \rangle$ является метод РМ3, поскольку отличие от $K_{эксп}$ составило 12,6%. Значения объёмных модулей, рассчитанные с использованием MNDO и AM1, расходятся с экспериментальным на 22,9% и 39,8% соответственно. Отличие $\langle K \rangle$ от экспериментального значения может быть связано с тем, что: поверхность кластера пассивирована водородом; алмазный кластер имеет нанометровые размеры; форма кристаллита отличается от кубической; использованные методы не достаточно точно описывают зависимость энергии углерод-углеродной связи от её длины. Однако, несмотря на вышеперечисленные недостатки, значение теоретически определённого модуля объёмной упругости является достаточно близким к экспериментальному.

Предложенная методика расчета модуля объёмной упругости была использована для расчета ряда алмазоподобных фаз - лонсдейлита, ректангулана и тубулановых фаз. Было установлено, что все алмазоподобные фазы, являются высокопрочными материалами с низкой плотностью, при этом даже значение самого низкого объёмного модуля sp^3 -фазы превосходит таковой для низкоуглеродистой стали, а некоторые из алмазоподобных фаз имеют значения $\langle K \rangle$ выше, чем для карбида кремния.

Рассчитанные в данной работе объёмные модули упругости и параметры элементарных ячеек для алмаза, лонсдейлита, ректангулана и тубулановых фаз близки к найденным в работе [3]. Расхождение абсолютных значений модулей упругости составляет до 20%, причем если в работе [3] расчетный модуль упругости алмаза оказывается занижен относительно экспериментального значения, то в данной работе значение оказалось несколько выше экспериментального. Однако, не смотря на расхождение абсолютных значений объёмных модулей упругости ряд относительных значений модулей полученных в данной работе и рассчитанных Боманом и Гальвао [3] оказались достаточно близкими. Таким образом, разработанная в данной работе методика расчета объёмного модуля упругости дает адекватные результаты и может быть использована для нахождения механических характеристик новых теоретически предсказанных фаз с ковалентным типом химических связей.

[1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1987).

[2] M.H.Grimsditch, A.K.Ramdas, Phys. Rev. B **11**, 3139 (1975).

[3] R.H.Baughman, D.S.Galvao, Chem. Phys. Lett., **211**, 110 (1993).

Закономерности формирования структуры соединений фуллеренов и углеродных нанотрубок

В.А.Али-Паша, Е.А.Беленков

Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия

e-mail: belenkov@csu.ru

Недавние открытие достаточно простого экспериментального метода формирования соединений между фуллеренами и углеродными нанотрубками открывает перспективы получения различных новых наноструктурированных углеродных фаз, которые должны обладать низкой плотностью, высокими механическими характеристиками и электронными свойствами варьирующимися в широком диапазоне. Особенности структуры таких фаз должны определяться тем, каким образом формируются соединения фуллеренов и нанотрубок.

В данной работе выполнен теоретический анализ возможных способов соединений фуллеренов с углеродными нанотрубками, методом молекулярной механики ММ+ выполнен расчет геометрически оптимизированной структуры таких соединений, а также методом РМЗ рассчитаны их энергетические характеристики.

Модельно однослойные углеродные нанотрубки можно рассматривать как результат сворачивания в трубку или рулон графеновых листов. Поэтому на первом этапе был выполнен анализ возможных способов соединения фуллеренов с графеновыми слоями. Было установлено, что возможно два класса соединений.

Первый класс соединений характеризуется переходом части углеродных атомов (двух или шести) в состояние sp^3 гибридизации.

Особенностью второго класса соединений является то, что все атомы в соединении остаются в состоянии гибридизации близком к sp^2 . Причем возможно формирование соединений такого типа двумя способами.

При первом способе соединения необходимо удалить из графенового листа и из фуллерена атомы. В результате образуются не скомпенсированные оборванные связи, которые могут быть использованы для сшивки фуллерена и листа. Сшивка возможна если количество оборванных связей в листе и фуллерене одинакова. Причем удаленные атомы должны располагаться на поверхностях поблизости и быть связанными между собой, форма отверстия на поверхности, получающаяся после удаления атомов, должна быть близкой к круговой. Удалить атомы с поверхностей так, чтобы выполнялись эти условия можно только, если удаляется 1, 2, 4, 6, 12 и т.д. атомов.

Рассмотрим возникающие соединения на примере соединений C_{60} +графеновый лист. Введем следующие обозначения: $D_{m,nx}$ где D – означает «delete», т.е. что в этом типе соединения удаляются атомы,

индекс m – количество атомов удаляемых с поверхности графенового листа, n – с поверхности фуллерена, $x = a, b, c, \dots$ – индекс обозначающий изомерную разновидность соединения число возможных вариантов соединения при удалении данного числа атомов.

До образования соединения графеновый лист не имеет дефектов, фуллерен имеет 12 топологических дефектов пентагонов. Топологические дефекты графеновых слоев характеризуются параметром P равным разнице сторон топологического дефекта и гексагона. Вводя параметр W , характеризующий дефектность всей системы, вычисляемый как сумма параметров P всех простых топологических дефектов в системе, получим что в исходном состоянии $W=12$.

Если из графенового листа и с поверхности фуллерена удаляется по 1 атому, то в результате образуется по 3 оборванных связи (рис.1.а), которые сшиваясь, образуют связи соединяющие фуллерен и графеновый лист (рис.1.б). Такой способ соединения C_{60} +графеновый лист имеет только одну изомерную разновидность $D_{1,1}$. Количество топологических дефектов в таком соединении – одиннадцать дефектов 5, один дефект 9 и два дефекта 10. Суммарный индекс дефектности такой системы $W_1=0$.

Если из графенового листа и с поверхности фуллерена удаляется по 2 атома, то в результате образуется по 4 оборванных связи, которые сшиваясь, образуют четыре ковалентные связи соединяющие фуллерен и графеновый лист. Такой способ соединения C_{60} +графеновый лист имеет две изомерные разновидности: 1 - когда два атома удаляются с поверхности фуллерена между двумя шестиугольниками $D_{2,2a}$, 2 - когда два атома удаляются с поверхности фуллерена между шестиугольником и пятиугольником $D_{2,2b}$. Количество топологических дефектов в таком соединении – десять дефектов 5, два дефекта 8 и два дефекта 9. Суммарный индекс дефектности системы 0.

Следующее соединение такого типа может образоваться в результате удаления из графенового листа и с поверхности фуллерена по 6 атомов, в результате образуется шесть ковалентных связей соединяющих фуллерен и

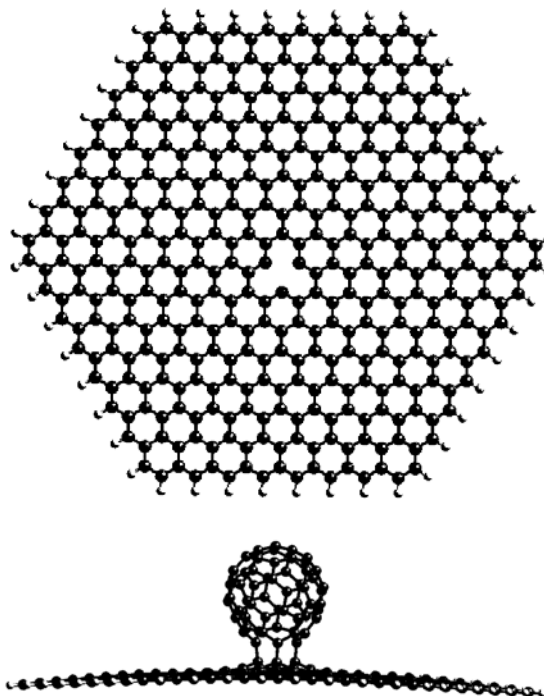


Рис.1 Формирование соединения $D_{1,1}$ графенового слоя с фуллереном C_{60} в результате удаления одного атома.

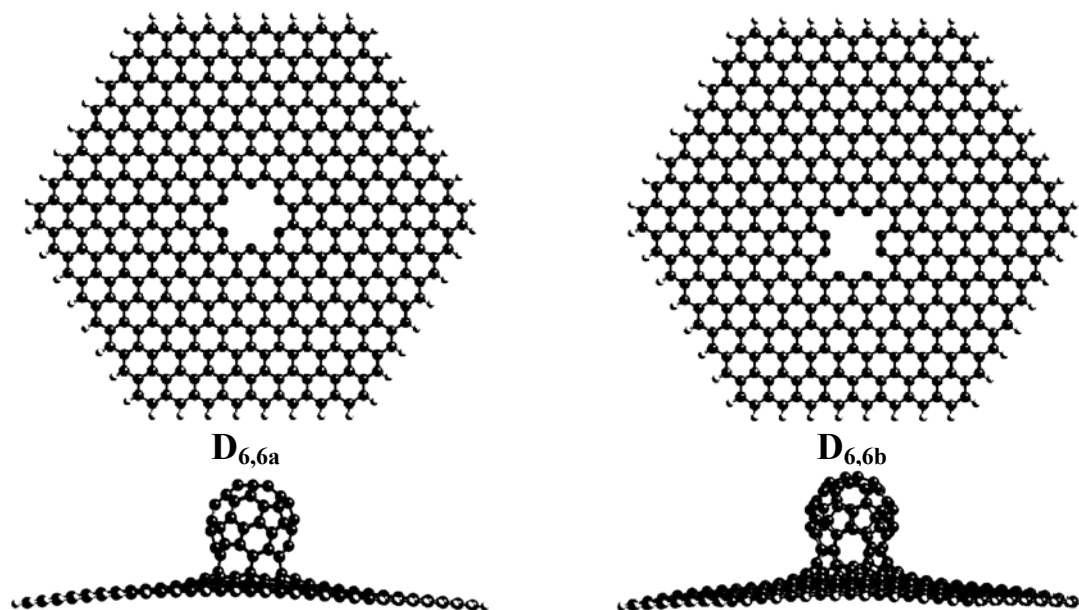


Рис.2 Формирование соединений $D_{6,6a}$ и $D_{6,6b}$ графенового слоя с фуллереном C_{60} в результате удаления одного атома.

графеновый лист. Возможно формирование двух изомерных разновидностей такого соединения $D_{6,6a}$ и $D_{6,6b}$ (рис.2). Суммарный индекс дефектности такой системы равен нулю.

При втором способе соединения атомы из графенового листа и из фуллерена не удаляются. На поверхностях происходит разрыв углерод-углеродных связей, которые затем сшиваются с разорванными связями другой структуры. В результате переходная область-соединение графенового листа и фуллерена формируется за счет атомов обеих структур, у которых произошла перестройка связей. Количество атомов в переходной области всегда четное 2, 4, и т.д. атомов, так как для ее формирования берется по одинаковому числу атомов из графенового листа и фуллерена.

Введем следующие обозначения для такого типа соединений: $T_{m,px}$ где T – означает «transit», т.е. что в этом типе соединения атомы не удаляются, а переходят в область соединения, индекс m – количество атомов переходящих в область соединения с поверхности графенового листа, p – количество атомов переходящих в область соединения с поверхности фуллерена, $x = a, b, c, \dots$ – индекс обозначающий изомерную разновидность соединения число возможных вариантов соединения при удалении данного числа атомов.

Примером структур такого типа может быть соединение фуллерена и графенового листа $T_{1,1}$ образованное парой атомов, которое образуется, если в графеновом листе и на поверхности фуллерена разорвать по две связи у одного атома. Эти атомы за счет сшивки между собой и сшивки образовавшихся оборванных связей на поверхностях образуют соединение

(рис.3). Такой способ соединения C_{60} +графеновый лист имеет только одну изомерную разновидность. Количество топологических дефектов в таком соединении – одиннадцать дефектов 5, два дефекта 7, один дефект 10 и один дефект 11. Суммарный индекс дефектности такой системы ноль. Аналогичным образом можно сформировать и другие соединения подобного типа (рис.3).

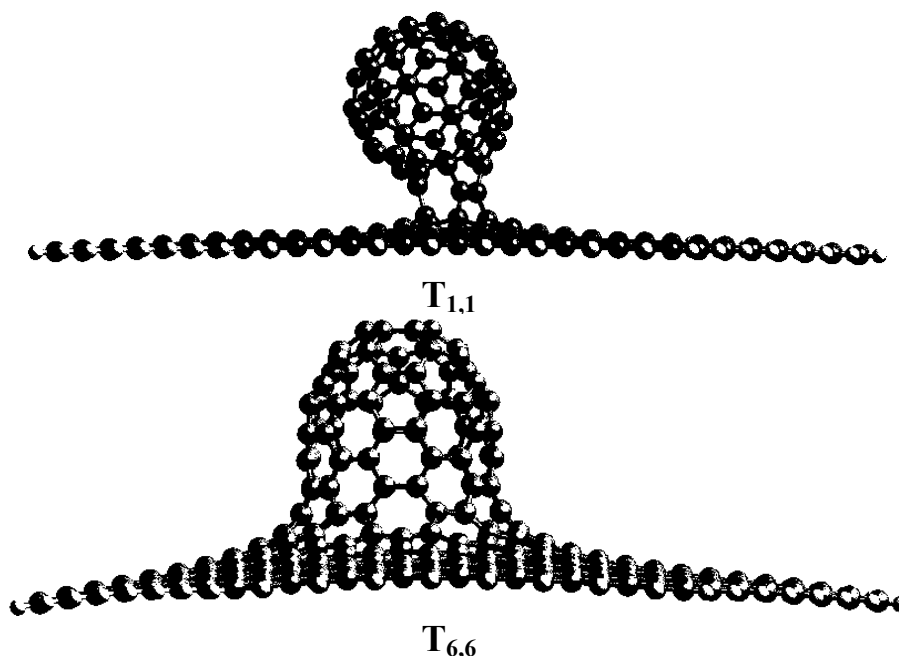


Рис.3 Геометрически оптимизированная структура соединений графенового слоя с фуллереном C_{60} образующихся результате перестройки межатомных связей.

Расчет энергетических характеристик соединений фуллеренов с графеновыми слоями показал, что минимальной энергией обладает исходное состояние – когда связи между фуллереном и слоем нет. Следующим наиболее энергетически выгодные состояния соответствуют графеновому листу который образовал связи с фуллереном за счет перехода части атомов в sp^3 гибридное состояние. Максимальной энергией связей обладает структура образовавшаяся в результате сшивки графенового листа и фуллерена переходной областью содержащей пару атомов. Дальнейшее увеличение количества атомов в переходной области приводит к уменьшению полной энергии связей.

Такое изменение энергетических характеристик соединений определяет ход процесса формирования соединений фуллеренов с графеновыми слоями. По-видимому, сначала присоединение фуллерена к графеновому слою происходит за счет перехода части атомов в sp^3 гибридное состояние. Затем в результате перестройки углерод-углеродных связей происходит формирование соединений Т типа которые эволюционируют в направлении увеличения размеров переходной области между фуллереном и слоем, что фактически означает постепенное “растворение” фуллерена в слое.

Электродинамические исследования отражающих свойств многослойных тонкопленочных структур

П.А.Макаров, Л.Н.Котов, И.В. Антоненц

Сыктывкарский Государственный Университет, Сыктывкар, Россия

e-mail: kria@syktsu.ru

В настоящее время широко исследуются электродинамические свойства тонких многослойных пленок, в частности отражение, прохождение и поглощение электромагнитных волн [1-3]. Это связано с тем, что различные металлические, диэлектрические и полупроводниковые слои находят применение во многих областях науки и техники. Изучение свойств наноразмерных пленок играет большую роль для создания и усовершенствования различных СВЧ устройств, таких как перестраиваемые фильтры, фазированные антенные решетки, перестраиваемые гетеродины с низким уровнем фазового шума, параметрические усилители, а так же СВЧ-генераторы, преобразователи частоты: смесители, делители, умножители. Тонкопленочные технологии находят применение и в интегральной электронике, при создании различных пассивных элементов высокой стабильности, например, в гибридных интегральных микросхемах применяются тонкопленочные резисторы, конденсаторы.

Большую роль в современном приборостроении играют металлические, металлодиэлектрические зеркала, ослабляющие светофильтры для широкого спектрального диапазона, градиентные ослабители (оттенители), и металлодиэлектрические узкополосные светофильтры, просветляющие покрытия, свето- и спектроделительные покрытия, поляризующие покрытия.

Изучение свойств тонких пленок толщиной порядка 10 – 500 нм в СВЧ диапазоне имеет большое значение в области обработки и хранения информации. Тонкопленочные структуры применяются, например, в приборах с зарядовой связью.

Рассмотрим нормальное падение электромагнитной волны на трехслойную структуру. Геометрия задачи показана на рис. 1.

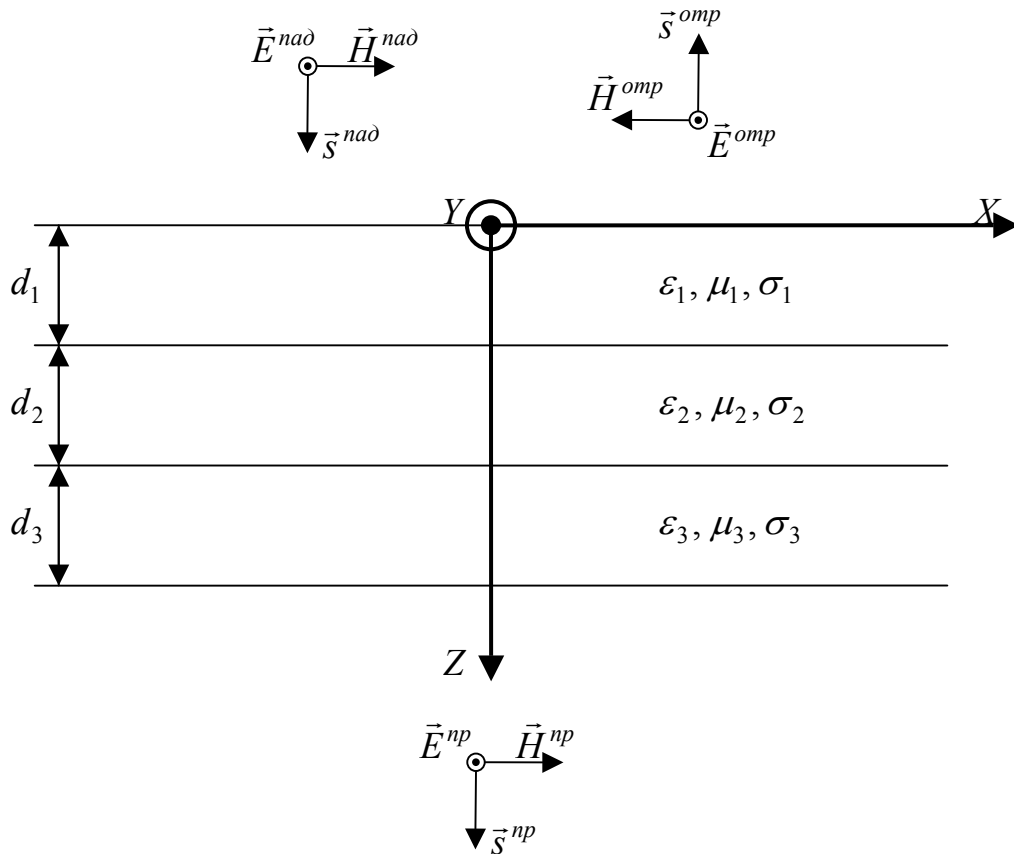


Рис. 1 Геометрия задачи

Распространение ЭМВ для данного количества слоев может быть описано методом усреднения с помощью системы уравнений, причем количество уравнений для произвольной поляризации волны должно быть равно учетверенному количеству слоев в задаче. В нашем случае система уравнений состоит из двенадцати уравнений следующего вида:

$$\begin{cases} E_y^{m-1} - E_y^m = i\omega\mu_m d_m f(k_m d_m) (H_x^{m-1} + H_x^m) \\ E_x^{m-1} - E_x^m = -i\omega\mu_m d_m f(k_m d_m) (H_y^{m-1} + H_y^m) \\ H_y^{m-1} - H_y^m = -i\omega\varepsilon_m d_m f(k_m d_m) (E_x^{m-1} + E_x^m) \\ H_x^{m-1} - H_x^m = i\omega\varepsilon_m d_m f(k_m d_m) (E_y^{m-1} + E_y^m) \end{cases} \quad m = 1, 2, 3 \quad (1)$$

Здесь и далее m - индекс, обозначающий номер слоя в рассматриваемой структуре. При этом граничные условия импедансного типа имеют следующий вид:

$$\begin{cases} E_y(z=0) = E_y^{na\partial} + E_y^{omp} = E(1+R) \\ H_x(z=0) = H_x^{na\partial} - H_x^{omp} = H(1-R) \\ E_y\left(z = \sum_{m=1}^3 d_m\right) = E_y^{np} = Ee^{-i\left(\sum_{m=1}^3 k_m d_m\right)} T \\ H_x\left(z = \sum_{m=1}^3 d_m\right) = H_x^{np} = He^{-i\left(\sum_{m=1}^3 k_m d_m\right)} T \end{cases} \quad (2)$$

При этом амплитуды напряженностей электрического и магнитного поля в вакууме связаны между собой:

$$H = \frac{E}{Z_0}, \quad (3)$$

где $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} = 120\pi$ - импеданс свободного пространства.

Используя уравнения системы (1), решаем систему граничных условий (2), откуда получаем энергетические коэффициенты отражения и прохождения в следующем виде:

$$R = \frac{\left| (a_1 - a_2)Z_0 - b_2Z_0^2 + b_1 \right|^2}{\left| (a_1 + a_2)Z_0 + b_2Z_0^2 + b_1 \right|^2} \quad (4)$$

$$T = \frac{\left| \frac{2pZ_0 e^{i\left(\sum_{m=1}^3 k_m d_m\right)}}{(a_1 + a_2)Z_0 + b_2Z_0^2 + b_1} \right|^2}{\left| (a_1 + a_2)Z_0 + b_2Z_0^2 + b_1 \right|^2} \quad (5)$$

При этом для удобства использованы следующие системы коэффициентов:

$$\begin{cases} \alpha_m = i\omega\mu_m d_m f(k_m d_m) \\ \beta_m = i\omega\varepsilon_m d_m f(k_m d_m) \end{cases} \quad m = 1, 2, 3$$

$$\begin{cases} q_m = 1 + \alpha_m \beta_m \\ p_m = \frac{1}{1 - \alpha_m \beta_m} \end{cases} \quad m = 1, 2, 3$$

$$\begin{cases} s_1 = q_2 q_3 + 4\alpha_2 \beta_3 \\ s_2 = q_2 q_3 + 4\beta_2 \alpha_3 \\ t_1 = 2(q_2 \alpha_3 + \alpha_2 q_3) \\ t_2 = 2(q_2 \beta_3 + \beta_2 q_3) \end{cases} \quad \begin{cases} a_1 = q_1 s_1 + 2\alpha_1 t_1 \\ a_2 = q_1 s_2 + 2\beta_1 t_1 \\ b_1 = q_1 t_1 + 2\alpha_1 s_2 \\ b_2 = q_1 t_2 + 2\beta_1 s_1 \end{cases}, \quad p = \left(\prod_{m=1}^3 p_m \right)^{-1}$$

Исследуем трехслойную структуру, представляющую собой наноразмерный металлический слой, покрытый диэлектриком и находящийся на диэлектрической подложке, с помощью полученных выражений. Зависимость коэффициента отражения от толщин первого и второго слоев показана на рис. 2.

При этом использовались следующие параметры задачи:

$$\begin{cases} f = 10 \text{ ГГц}, \\ \varepsilon_1 = 5, \mu_1 = 1, \sigma_1 = 0 \text{ См/м}, \\ \varepsilon_2 = 1, \mu_2 = 1, \sigma_2 = 1 \cdot 10^6 \text{ См/м}, \\ \varepsilon_3 = 10, \mu_3 = 1, \sigma_3 = 0 \text{ См/м}, d_3 = 0.5 \text{ мм}. \end{cases}$$

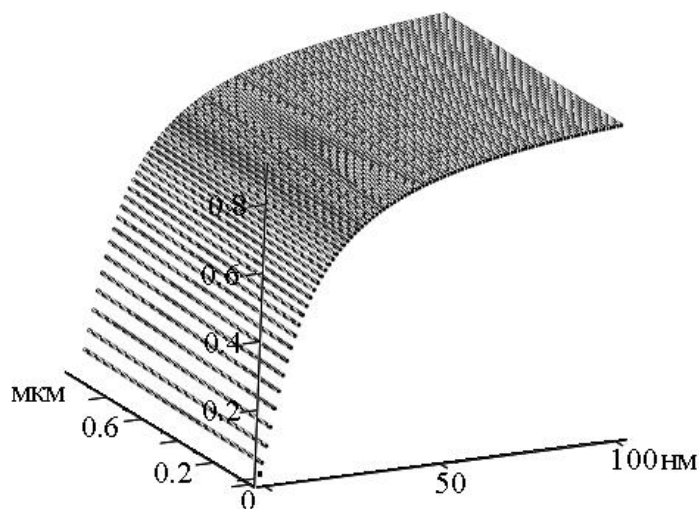


Рис. 2 Зависимость коэффициента отражения от толщин металлического (правая ось) и диэлектрического (левая ось) слоев трехслойной структуры

Из рис. 2 видно, что отражение от системы в первую очередь зависит от толщины металлического слоя, так как влияние диэлектрика вплоть до микрометров не оказывает видимого влияния на отражение. Зависимость коэффициента отражения от толщины металла имеет ярко выраженный рост и насыщение, которое наступает уже при толщинах металла около 25 нм. Таким образом, критическое поведение коэффициента отражения для рассмотренных структур возникает до толщин металлического слоя до 30 нм.

- [1] Каценеленбаум Б. З., *Высокочастотная электродинамика*. М.: Наука, (1966).
- [2] Хасс Г., Т. 1. М.: Мир, 343 С. (1967).
- [3] Антоненц И. В., Котов Л. Н., Некипелов С. В., Карпушов Е. Н., *ЖТФ* Т.74. № 11. С. 102-106. (2004).

Исследование нелинейной динамики намагниченности в многослойных структурах

Ю.В.Гольчевский

Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия

e-mail: yurag@syktsu.ru

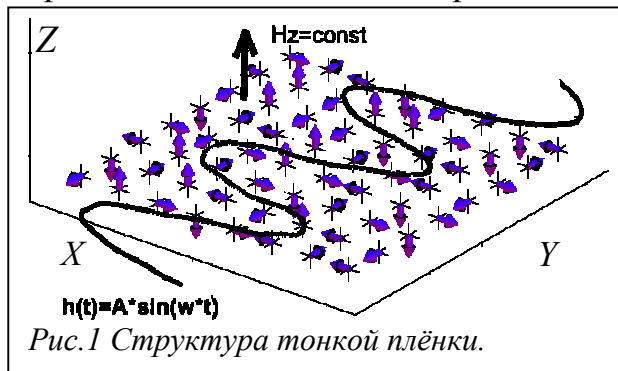
Для исследования нелинейной динамики взаимодействий и движения векторов намагниченности в ферромагнитной пластине было проведено компьютерное моделирование с помощью пакета микромагнитного моделирования OOMMF (The Object Oriented MicroMagnetic Framework) [1].

Построение модели перемагничивания ферромагнитной пластины приводилось с использованием уравнения Ландау-Лифшица [2]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma}{1+\alpha^2} ([\vec{M} \times \vec{H}_{eff}] + \frac{\alpha}{M} [\vec{M} \times [\vec{M} \times \vec{H}_{eff}]])$$

где M – намагниченность образца; H_{eff} – эффективное магнитное поле; $\gamma = 2 \cdot \pi \cdot 2.8$ МГц/Э – гиромагнитное отношение; α – безразмерный параметр затухания.

Объект исследования рассматривался в виде плёнок в трёхмерном пространстве (рис. 1), состоящих из 64 (8x8) ячеек (частиц с размерами 10 мкм). При этом в каждой ячейке содержится единичный вектор намагниченности. С течением времени векторы изменяют своё направление по осям X, Y, Z, что определяет динамику намагниченности. Эта динамика получена при экспортировании численных данных из OOMMF в программу Maple.



Рассматривалось воздействие внешнего поля, которое состояло из переменного поля, направленного по оси X $h_x(t) = A \sin \omega t$ и постоянного поля, направленного по оси Z $H_z = \text{const}$.

Также были изучены траектории вращения вектора намагниченности каждой частицы за некоторый интервал времени (пример показан на рис. 2, 3).

Аналогично, были рассмотрены взаимодействия векторов намагниченности для трех плёнок и построены траектории их вращения. Первоначальная ориентация векторов намагниченности была хаотичной, не совпадающей по всем плёнкам. Плёнки разделены немагнитной прослойкой, при этом для плёнок выполнялись граничные условия сверху и снизу.

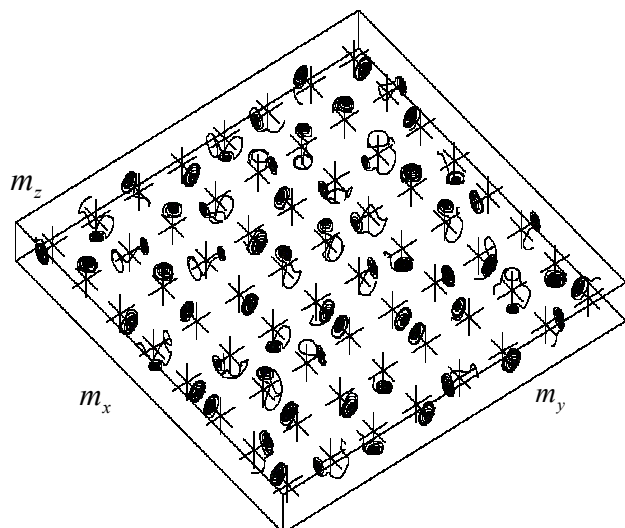


Рис. 2 Траектории вращения векторов намагниченности в пленке.

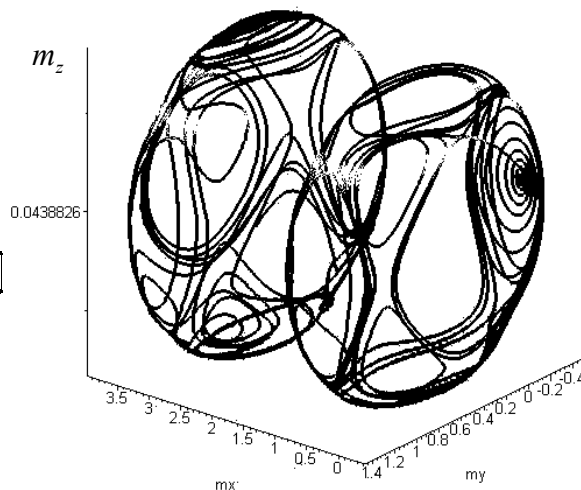


Рис. 3 Траектории векторов намагниченности двух ближайших частиц.

Было выявлено, что векторы чаще меняют своё направление при слабом переменном внешнем поле и все проекции намагниченности располагаются примерно в одном интервале, за который они не выходят. Характерно постоянное изменение направлений векторов намагниченности.

При возрастании внешнего магнитного поля, векторы намагниченности стремятся выстроиться вдоль этого поля, но как только поле перестает возрастать и начинает убывать, они начинают вращаться с разной частотой и в разных направлениях. Скорость вращения зависит от мгновенной величины внешнего поля и при изменении направления поля, направление вращения вектора намагниченности также может измениться.

При амплитуде меньшей резонансной, наблюдается медленное вращение векторов намагниченности. При длительном наблюдении процесса вращения можно заметить, что образуются небольшие области, где направления векторов совпадают. Если далее увеличивать амплитуду, то будет увеличиваться скорость вращения векторов намагниченности ячеек и существует момент, когда поле становится достаточно сильным, чтобы удержать часть векторов намагниченности в направлении внешнего поля. При этом образуется ещё больше областей с общей ориентацией намагниченности во всех плёнках. Так же плёнки влияют друг на друга, что характеризуется в ограничении поворота векторов.

При воздействии переменного поля с амплитудой меньше резонансной, все векторы сначала раскручиваются вдоль своего первоначального направления (т.е. на них действие поля незначительно), после чего, совершая вращения по окружности, меняют траекторию движения в направлении действия поля. Таким образом, движение частиц определяется воздействием переменного поля с малой амплитудой. Однако это не так заметно, так как в результате действия обменной энергии между частицами векторы намагниченности постоянно изменяют своё направление.

Векторы чаще меняют своё направление при амплитуде, большей резонансной и все проекции намагниченности располагаются примерно в одном интервале, за который они не выходят. Много пиков наблюдается в проекциях по оси Y и Z за довольно небольшой промежуток времени, что выражается в постоянной смене направлений векторов намагниченности. При увеличении амплитуды поля, все больше векторов будет направлено вдоль поля. При этом могут появляться ячейки с суммарной намагниченностью направленной против внешнего поля. Это можно объяснить тем, что векторы проскакивают положение «вдоль поля» и останавливаются в положении «против поля», вследствие накопленной энергии. Постепенно с увеличением амплитуды внешнего переменного магнитного поля все векторы намагниченности будут направлены вдоль поля. При этом всё же векторы успевают вращаться в другом направлении (не совпадающее с действием внешнего поля), которое наблюдается, когда амплитуда поля достигает максимума или минимума.

При воздействии переменного поля с амплитудой большей резонансной, частицы, которые первоначально были направлены по оси X будут раскручиваться вдоль своей оси за время примерно 5 нс (т.е. их вращение совпадает с действием переменного поля), тогда как другие частицы, направленные по другим осям, сразу же будут описывать траектории в форме сферы (на них сильнее действует внешнее поле). За время 20 нс к траектории движения вектора намагниченности будет добавляться заметное синусоидальное отклонение по оси X и Y (вынужденная нутация, связанная с действием переменного поля примерно в 5 раз большего, чем резонансное). При этом векторы чаще вращаются по окружности в плоскости ZY . Таким образом, у каждой частицы можно выделить два, описанных траекторией намагниченности, эллипса, которые симметрично расположены друг относительно друга вдоль оси X . Переход от одного эллипса к другому возникает, когда поле меняет свое направление по оси X . Траектория перехода обычно наблюдается по оси Z в виде окружности.

Рассмотрим влияние на пластину постоянного внешнего поля направленного по оси Z в отсутствие переменного поля. Амплитуда поля берется больше полей анизотропии, $H_z^* > \left| \frac{M_s^2}{2K_1} \right| \approx 1,66$ иначе сильного влияния поля на структуру не будет обнаруживаться.

При построении временных зависимостей компонент вектора намагниченности было выявлено, что все компоненты m_x, m_y, m_z магнитного момента выходят из начального положения на стационарную орбиту при различных значениях поля. Чем больше значение стационарного поля, тем быстрее компоненты намагниченности m_x, m_y приходят на одинаковые устойчивые стационарные орбиты. При небольших значениях стационарного поля компонента m_z резко убывает и переходит на стационарную орбиту

малой амплитуды. При повышении поля стационарная орбита компоненты m_z постепенно выходит из области отрицательных значений намагниченности.

Из полученных графиков также можно отметить, что при действии дополнительного постоянного поля векторы намагниченности образуют области (или домены). Они наблюдаются при малых амплитудах переменного поля (когда вращение по оси Z незначительно). По истечении длительного времени они расширяются и их становится больше. Намагниченность в плёнах направлена по оси X или по оси Y . Тогда как по оси Z значения намагниченности имеют примерно постоянную величину. Если увеличивать амплитуду поля, то в плёнках некоторое время (зависящее от величины изменения поля) будет снова наблюдаться хаотичное вращение.

Исходя из траекторий движения вектора намагниченности наблюдается можно заключить, что постоянное поле действует сильнее на структуру, когда амплитуда переменного поля меньше резонансного значения. При увеличении амплитуды переменного поля влияние постоянного поля на траекторию движения вектора намагниченности уменьшается. В этом случае в траектории движения намагниченности нарушается форма круга, которая определялась влиянием постоянного поля. Она постепенно переходит в траекторию, характерную для случая, когда на плёнку действует только переменное поле.

В заключение можно сказать, что в данной работе, путем численного моделирования уравнения динамики намагниченности, исследована нелинейная динамика структуры намагниченности в однослойной и трёхслойной немагнитной ферромагнитной пластине (на примере марганец-цинковой шпинели).

- [1] Официальный сайт OOMMF на сайте Национального института стандартов и технологий США. Электронный ресурс: <http://math.nist.gov/oommf>
- [2] А.Г.Гуревич, Магнитный резонанс в ферритах и антиферритах, Наука, Москва (1973).

Статическое критическое поведение моделей магнитных сверхрешеток $\text{Fe}_2/\text{V}_{13}$

В.А. Мутайламов¹, А.К. Муртазаев^{1,2}

¹ *Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия*

² *Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия*

В современной физике конденсированного состояния заметный интерес вызывает изучение металлических магнитных сверхрешеток [1-3]. Экспериментальные исследования таких систем сталкиваются со значительными трудностями, поэтому в последнее время для их изучения стали использоваться и методы вычислительной физики. Так в работах [4-6] исследовано статическое критическое поведение магнитных сверхрешеток $\text{Fe}_2/\text{V}_{13}$, определены статические критические индексы, изучена их зависимость от соотношения внутрислойного и межслойного обменных взаимодействий.

В предложенной в [4-6] микроскопической модели железо-ванадиевой сверхрешетки $\text{Fe}_2/\text{V}_{13}$ каждый атом железа имеет четырех ближайших соседей из прилегающего слоя железа. Слои железа сдвинуты друг относительно друга на половину постоянной решетки по направлениям x и y . Взаимодействие между ближайшими соседями внутри слоя носит ферромагнитный характер и определяется параметром обменного взаимодействия J_{\parallel} . Взаимодействие, существующее между слоями железа через ванадиевую прослойку, учитывается с помощью параметра J_{\perp} . В реальных сверхрешетках его величина и знак могут меняться в зависимости от расстояния между слоями железа, что в свою очередь зависит от количества адсорбированного в ванадиевую подсистему водорода. В нашей модели $r = J_{\perp} / J_{\parallel}$ является задаваемым параметром. Магнитные моменты атомов железа упорядочены в плоскости xy . Гамильтониан такой системы можно представить в виде модифицированной трехмерной XY-модели [4-6]

$$H = -J_{\parallel} \frac{1}{2} \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - J_{\perp} \frac{1}{2} \sum_{i,k} (S_i^x S_k^x + S_i^y S_k^y), \quad (1)$$

где первая сумма учитывает обменное взаимодействие каждого магнитного атома с ближайшими соседями внутри слоя, а вторая с атомами соседних слоев через немагнитную прослойку; $S_i^{x,y}$ – проекции спина локализованного на узле i .

Гамильтониан (1) хорошо описывает статическое критическое поведение моделей железо-ванадиевых сверхрешеток, но его невозможно применить для изучения их динамического критического поведения. Как правило, в качестве численного метода исследования спиновой динамики магнитных систем используется метод молекулярной (спиновой)

динамики, который основан на решении уравнений движения спинов в локальном магнитном поле [7]

$$\frac{d\vec{S}_i}{dt} = [\vec{S}_i \times \vec{h}_{loc}^i], \quad (2)$$

где \vec{h}_{loc}^i - локальное магнитное поле, действующее на спин \vec{S}_i , определяемое гамильтонианом системы. Однако в данном случае напрямую использовать этот метод не удастся из-за несоответствия пространственной размерности спинов в (1) и (2). В связи с этим, для исследования подобных систем в работе [8] была предложена специальная методика, основанная на использовании трехмерной модели Гейзенберга с сильно выраженной анизотропией обменной константы в z направлении.

В соответствии с этой методикой, нами предложена модель для исследования как статического, так и динамического критического поведения моделей железо-ванадиевых сверхрешеток. Гамильтониан этой модели может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{\parallel}^x S_i^x S_j^x + J_{\parallel}^y S_i^y S_j^y + J_{\parallel}^z S_i^z S_j^z) - \frac{1}{2} \sum_{i,k} (J_{\perp}^x S_i^x S_k^x + J_{\perp}^y S_i^y S_k^y + J_{\perp}^z S_i^z S_k^z), \quad (3)$$

$$J_{\parallel}^x = J_{\parallel}^y, J_{\parallel}^z = 0, \quad J_{\perp}^x = J_{\perp}^y, J_{\perp}^z = 0.$$

Как видно из формулы, данный гамильтониан аналогичен гамильтониану трехмерной модели Гейзенберга за одним исключением: взаимодействие z проекций спинов равно нулю. Отсутствие взаимодействия z проекций спинов приводит к появлению сильной анизотропии в плоскости xu , что позволяет говорить о схожести характера поведения данной модели с классической трехмерной XY-моделью.

Это предположение подтвердилось в работе [8], авторы которой показали, что полученные методом численного эксперимента значения статических критических индексов модели Гейзенберга с анизотропией типа легкая плоскость совпадают со значениями аналогичных индексов трехмерной XY-модели, хотя критические температуры этих моделей отличаются друг от друга. Также данная методика была апробирована нами при изучении критической динамики модели Гейзенберга с сильной анизотропией типа легкая плоскость на простой кубической решетке. Полученные результаты показали, что такой подход достаточно хорошо описывает как статическое, так и динамическое критическое поведение моделей планарных магнетиков, что, в частности, позволяет использовать его для изучения критической динамики моделей магнитных сверхрешеток.

Нами с использованием стандартного алгоритма метода Монте-Карло исследовано статическое критическое поведение моделей сверхрешетки $\text{Fe}_2/\text{V}_{13}$ с использованием гамильтониана (3) при отношениях межслойного и внутрислойного обменных взаимодействий $r=1.0$ и $r=0.7$. Исследовались системы, с линейными размерами, от $L=8$

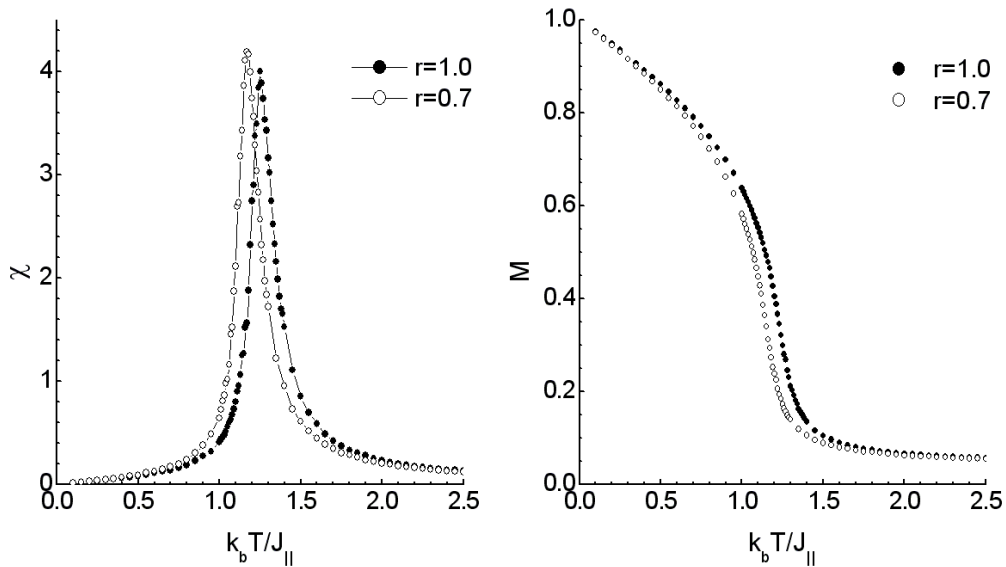


Рис.1. Зависимость восприимчивости (слева) и намагниченности (справа) от температуры в окрестностях точки фазового перехода на примере систем, содержащих 512 спинов.

(512 спинов), до $L=44$ (85 184 спинов). Как следует из (1), в случае $r=1.0$ характер статического критического поведения модели Fe_2/V_{13} должен совпадать с характером критического поведения классической 3D XY модели, что подтвердилось результатами работ [4-6].

На рис.1 приведены температурные зависимости восприимчивости и намагниченности в окрестности точки фазового перехода на примере систем, содержащих 512 спинов, полученные нами с использованием гамильтониана (3) для обоих значений r . Значения критической температуры и статических критических индексов представлены в таблице 1, в которой также приведены результаты, полученные с использованием гамильтониана (1) и теоретически предсказанные значения для трехмерной XY-модели.

Таблица 1. Критические индексы и критические температуры моделей сверхрешеток Fe_2/V_{13} .

	Fe_2/V_{13} (3)	Fe_2/V_{13} (1) [4-6]	3D XY [9]
$r=1.0$			
$k_b T_c/J_{ }$	1.242(1)	1.7463(3)	2.20167(2) [7]
β	0.346(8)	0.3417(3)	0.3485(35)
γ	1.305(8)	1.3398(3)	1.315(7)
ν	0.677(8)	0.6706(3)	0.671
$r=0.7$			
$k_b T_c/J_{ }$	1.155(1)	1.6197(3)	
β	0.342(8)	0.3392(3)	
γ	1.290(8)	1.3284(3)	
ν	0.670(8)	0.6696(3)	

Как видно из таблицы, полученные нами значения статических критических индексов хорошо согласуются с полученными в работах [4-6]. Для случая $r=1.0$ полученные результаты также хорошо согласуются с теоретически предсказанными для трехмерной XY-модели. Отметим, что определенные методом куммулянтов Биндера критические температуры полученные с использованием гамильтонианов (1) и (3) не совпадают друг с другом. Полученные результаты показывают, что использование гамильтониана (3), по-видимому, позволяет исследовать и статическое, и динамическое критическое поведение моделей железо-ванадиевых сверхрешеток при любых соотношениях внутрислойного и межслойного обменных взаимодействий.

Работа поддержана грантами РФФИ (№07-02-00194, №06-02-96602) и грантом Президента РФ по поддержке ВНШ (№ НШ-5547.2006.2).

- [1] B.Hjörvarsson, J.A.Dura, P.Isberg, et all, Phys. Rev. Lett. 79, 901 (1997).
- [2] V.Leiner, K.Westerholt, A.M.Blixt, H.Zabel, B.Hjörvarsson, Phys. Rev. Lett. 91, 37202 (2003).
- [3] V.Leiner, K.Westerholt, B.Hjörvarsson, H.Zabel, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2377 (2002).
- [4] K.Sh.Khizriev, A.K.Murtazaev, V.M.Uzdin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 300, e546 (2006).
- [5] А.К.Муртазаев, К.Ш.Хизриев, В.М.Уздин, Известия Академии Наук. Серия физическая 70, 602 (2006).
- [6] А.К.Муртазаев, УФН 176, 119 (2006).
- [7] D.P. Landau, M. Krech, J. Phys.: Condens. Matter. 11, R179 (1999).
- [8] M. Krech, D.P. Landau, Phys. Rev. B 60, 3375 (1999).
- [9] J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, J. Phys. Lett. (Paris) 46, L137 (1985).

Исследование фазового перехода в модели магнитной сверхрешетки Fe/V

К.Ш. Хизриев^{1,2}, А.К. Муртазаев^{1,2}, В.М. Уздин³, И.С. Джамалутдинова²
¹ *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*

e-mail: katal71@mail.ru

² *Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия*

³ *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Уже более десятка лет магнитные сверхрешетки Fe/V с тонкими чередующимися слоями магнитного и немагнитного вещества используются как модельные объекты для изучения эффектов, связанных с изменением эффективной размерности системы в многослойных структурах [1-7]. Минимальная толщина слоев Fe, при которой они остаются магнитными, составляет два атомных монослоя, причем температура Кюри зависит не только от количества магнитных монослоев, но и от толщины слоев немагнитного ванадия.

То, что в сверхрешетках Fe/V с достаточно тонкими слоями ванадия наблюдается поведение, присущее трехмерным системам, свидетельствует о важности межслойного взаимодействия для описания их свойств. Известно, что межслойное обменное взаимодействие в металлических магнитных сверхрешетках определяется толщиной немагнитной прослойки. В сверхрешетках Fe/V, помещенных в атмосферу водорода, происходит увеличение толщины прослойки ванадия за счет абсорбции водорода, поэтому имеется возможность управлять обменным взаимодействием и даже менять знак обменной константы. При определенном внешнем давлении водорода межслойное обменное взаимодействие в сверхрешетке обращается в ноль. Следовательно, при этих условиях должен наблюдаться переход от трехмерного к двумерному магнетизму.

Особый интерес представляют сверхрешетки с антиферромагнитным межслойным взаимодействием. Именно в таких системах наблюдается эффект гигантского магнетосопротивления. Антиферромагнитное межслойное взаимодействие в сверхрешетках Fe/V имеет место при толщинах прослойки ванадия 13-14 монослоев и железа 2-3 монослоя. Если такие сверхрешетки поместить в атмосферу водорода, то удастся подобрать диапазон давлений водорода, при котором межслойное обменное взаимодействие меняется от антиферромагнитного к ферромагнитному, проходя через ноль.

Мы исследовали магнитные свойства модели сверхрешеток Fe₂/V₁₃/Fe₃ с чередующимися магнитными (два и три монослоя Fe) и немагнитными (тринадцать монослоев V) слоями. Обменные взаимодействия между ближайшими соседями в магнитных слоях и Fe₂, и Fe₃ носят

ферромагнитный характер, и определяются параметром J_{\parallel} (внутрислойное обменное взаимодействие). Имеется также взаимодействие J_{\perp} между магнитными моментами из слоев Fe_2 и Fe_3 через слой ванадия (межслойное взаимодействие). Его величина и знак может изменяться в зависимости от толщины немагнитной прослойки. Межслойное взаимодействие для нашей модели имеет отрицательный знак. Ранее нами были исследованы [8-10] различные модели структур Fe/V с положительным межслойным обменным взаимодействием. Гамильтониан модели представим в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{\parallel} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - \frac{1}{2} \sum_{i,k} J_{\perp} (S_i^x S_k^x + S_i^y S_k^y), \quad (1)$$

где первая сумма учитывает обменное взаимодействие каждого магнитного атома с ближайшими соседями внутри слоя, а вторая – с атомами соседних слоев через немагнитную прослойку; $S_j^{x,y}$ – проекции спина локализованного на узле j .

Расчеты проводились на основе однокластерного алгоритма метода Монте-Карло для систем с периодическими граничными условиями и линейными размерами $L \times L \times L$, где $L = 10 \div 40$ – число магнитных монослоев Fe . Усреднением вдоль марковской цепи проводилось наблюдение за средней намагниченностью всей системы:

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle. \quad (2)$$

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности M при различном соотношении межслойного и внутрислойного обменов $J_{\perp} / J_{\parallel}$. Как видно из этих зависимостей наша модель сверхрешетки ведет себе как классический ферримагнетик с двумя подрешетками. В качестве подрешеток выступают двойные и тройные слои Fe .

Известно, что у таких систем температурные зависимости самопроизвольной намагниченности могут быть весьма разнообразны в зависимости от значений концентрации магнитных атомов в подрешетках и обменных взаимодействий [11]. Случай ферримагнитного поведения реализуется при отрицательном межподрешеточном обмене. В нашей модели внутрислойные взаимодействия в обеих подрешетках одинаковые, а концентрация магнитных атомов в

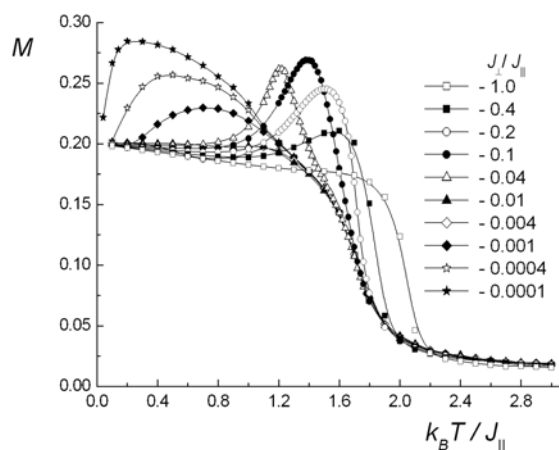


Рис. 1 Температурные зависимости намагниченности модели магнитной сверхрешетки $\text{Fe}_2/\text{V}_{13}/\text{Fe}_3$ при различных значениях соотношения межслойного и внутрислойного обменов

них различаются. Разница в концентрации в двойном и тройном слоях Fe приводит к различной температурной зависимости намагниченности при разной величине межслойного обмена между подрешетками.

При $J_{\perp} / J_{\parallel} = -1$ поведение температурной зависимости намагниченности имеет Q -тип по классификации Нееля. Уменьшение по модулю межслойного обмена приводит к плавному появлению поведения P -типа со смещением температуры фазового перехода в сторону низких температур. При этом возникает небольшой пик в температурной зависимости намагниченности, который достигает максимальной величины вблизи $J_{\perp} / J_{\parallel} = -0.1$. Ранее, именно начиная со значений межслойного обмена $J_{\perp} / J_{\parallel} = 0.1$, нами были обнаружены и изучены особенности магнитного поведения этой модели с положительным межслойным обменным взаимодействием [10]. Дальнейшее уменьшение (по модулю) отношения межслойного и внутрислойного обменов приводит к тому, что пик на зависимости намагниченности уменьшается и в пределах $0.001 < |J_{\perp} / J_{\parallel}| < 0.01$ снова проявляется Q -тип зависимости. При этом в области фазового перехода температурное поведение намагниченности практически не зависит от отношения $J_{\perp} / J_{\parallel}$.

Нами также проведены исследования модели для близких к нулю ($|J_{\perp}| \leq 0.001$) значений межслойного обмена. Для этих значений межслойного обмена наблюдается M -тип температурной зависимости, который также появляется плавно в зависимости от величины межслойного обмена.

Хотя в теории Нееля различные типы температурных зависимостей намагниченности можно наблюдать только при условии если концентрации магнитных атомов в подрешетках и значения внутри- и межподрешеточных взаимодействий различаются, в нашей модели изменение одного параметра (межслойного обмена) приводит к появлению нескольких типов зависимости намагниченности от температуры. Эта последовательность с уменьшением по модулю межслойного обмена выглядит следующим образом: Q -тип $\rightarrow P$ -тип $\rightarrow Q$ -тип $\rightarrow M$ -тип. По-видимому, это связано с наличием в тройных слоях магнитных атомов, у которых имеется полный набор соседей. А это приводит к тому, что двойные и тройные слои испытывают фазовый переход при разных температурах, особенно при малых значениях межслойного обмена [10].

Вероятно, что найденные формы температурного поведения намагниченности могут проявляться в лабораторных экспериментах на искусственно выращенных многослойных структурах. Экспериментальное исследование таких систем представляет большой интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-02-00194 и 07-02-01065), гранта Президента РФ по поддержке ведущей научной школы (№ НШ-4526.2008.2) и АБЦП 2.1.1/4215.

- [1] C.Rudt, P.Poulopoulos, J.Lindner, et.al., Phys. Rev B **65**, 220404 (2002).
- [2] V.Leiner, K.Westerholt, B.Hjorvarsson, et.al., J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2377 (2002).
- [3] M.Parnaste, M.van Kampen, R.Brucas, et.al., Phys. Rev. B **71**, 104426 (2005).
- [4] M.Parnaste, M.Marcellini, B.Hjorvarsson, J. Phys.: Cond. Matter. **17**, L477 (2005).
- [5] T.Burkert, P.Svedlindh, G.Andersson, et.al., Phys. Rev. B **66**, 220402 (2002).
- [6] A.Scherz, P.Poulopoulos, R.Nunthel, et.al., Phys. Rev B **68**, 140401 (2003).
- [7] V.Leiner, K.Westerholt, A.M.Blixt, et.al., Phys. Rev. Lett. **91**, 37202 (2003).
- [8] K.Sh.Khizriev, A.K.Murtazaev, V.M.Uzdin, JMMM **300**, e546 (2006).
- [9] A.K.Муртазаев, УФН **176**, 1119 (2006).
- [10] A.K.Муртазаев, К.Ш.Хизриев, В.М.Уздин, Известия РАН. Серия физическая **72**, 169 (2008).
- [11] С.В.Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).

Обменные взаимодействия в магнитном молекулярном нанокластере V_{15}

К.Ш. Хизриев^{1,2}, И.С. Джамалутдинова²

¹ Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: katal71@mail.ru

² Дагестанский Государственный Университет, Махачкала, Россия

В настоящее время большой интерес вызывают магнитные мезоскопические объекты, т. е. системы, в поведении которых наряду со специфическими квантовыми особенностями, характерными для индивидуальных атомов, появляются и классические черты, присущие объемным монокристаллам. К подобным объектам относятся кластеры, содержащие d - или f -ионы ($Mn_{12}Ac$, Fe_6 , Fe_8 , Fe_{10} , Fe_{17} , V_{12} и т.д.) [1-10].

Успехи высокомолекулярной химии сделали возможным синтезировать магнитные кластеры, представляющие собой металлоорганические молекулы с гигантским спином. В качестве примера укажем $Mn_{12}Ac$, Fe_8 , Fe_{17} , V_{12} [1-10]. Эти кластеры образуют молекулярные кристаллы, в которых они сохраняют свою индивидуальность, поскольку связь между кластерами является достаточно слабой. Уникальным свойством таких систем является молекулярная бистабильность [11]. Это означает, что при достаточно низких температурах они ведут себя как молекулярные магниты и в принципе могут быть использованы при записи информации. Очень важной недавно обнаруженной особенностью этих кластеров является наличие в них макроскопического квантового туннелирования намагниченности [5,8,11,12]. Также было проведено теоретическое исследование квантовой когерентности в магнитных кластерах [12]. Эти явления несомненно представляют интерес не только для понимания фундаментальных проблем магнетизма, но и открывают новые интересные перспективы в проблематике моделирования квантовых вычислений.

До недавнего времени исследовались только кластеры с целым спином, такие как $Mn_{12}Ac$ ($S = 10$ в основном состоянии), Fe_8 ($S = 10$ в основном состоянии), Mn_6R_6 ($S = 12$ в основном состоянии) и т.д. Однако для наиболее глубокого понимания физики магнитных нанокластеров представляет интерес исследование кластеров с полуцелым спином, каковым и является магнитный кластер V_{15} , поскольку, согласно теореме Крамерса, свойства систем с полуцелым спином могут качественно отличаться от таковых в случае целого спина. Данное обстоятельство и обуславливает интерес, проявляемый исследователями к этому кластеру.

При исследовании мезоскопических свойств обычно рассматривают кластер только в приближении основного мультиплета. Однако для более полного понимания физики этих объектов нужно исследовать их

внутреннее устройство, т. е. в данном аспекте обменные взаимодействия между магнитными ионами, входящими в состав кластера. Для исследования этих взаимодействий наиболее прямым методом является изучение полной кривой намагничивания в мегагауссных магнитных полях.

Существует несколько работ, в которых приведены разные значения обменных констант (табл. 1). Следует подчеркнуть, что хотя приведенные в табл. 1 значения обменных констант имеют приближенный, оценочный характер, обращает на себя внимание иерархия обменных взаимодействий, согласно которой константа J существенно превосходит по величине остальные обменные константы, что позволяет использовать теорию возмущений при расчете энергетического спектра спиновой подсистемы молекулярного нанокластера V_{15} .

Таблица 1. Значения обменных констант молекулярного кластера V_{15} .

J , К	J_1 , К	J' , К	J_2 , К	J'' , К	Работа
800	30	30	180	180	[13]
800	150	150	300	300	[14]
910	219	45	134	136	[15]
3368	160	-263	271	184	[16]
345	60	150	118	280	[17]
500	50	150	50	225	Данная работа

В работе [17] проделан подробный анализ имеющихся в литературе методов расчета и значений параметров обменных взаимодействий молекулярного нанокластера V_{15} . В ней указаны на преимущества и недостатки каждого метода исследования и с помощью аналитических и численных методов (модифицированного метода Ланцоша) рассчитан энергетический спектр и найден набор обменных констант кластера V_{15} (табл.1), который на сегодняшний день считается наиболее достоверным.

В нашей работе предложена модель молекулярного нанокластера V_{15} и проведено исследование магнитных свойств в сверхсильных магнитных полях.

Молекула полиоксованадата V_{15} имеет химическую формулу $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$. Кристаллы V_{15} обладают тригональной симметрией (пространственная группа $R\bar{3}$, параметры решетки $a = 14.029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.26^\circ$, $V = 2632 \text{ \AA}^3$ [14, 17]). Элементарная ячейка содержит два кластера V_{15} . Кластер V_{15} состоит из пятнадцати ионов V^{4+} , каждый из которых обладает спином $S = 1/2$. Ионы V^{4+} расположены в вершинах двух плоских шестиугольников и одного треугольника между ними. Схема обменных взаимодействий между ионами кластера приведена на рисунке 1. Кластер V_{15} представляет собой

низкоспиновый объект – в основном состоянии спин кластера равен $S = 1/2$, т.к. все обменные взаимодействия антиферромагнитны. Магнитное (дипольное) взаимодействие между спинами соседних кластеров пренебрежимо мало (несколько мК). Спиновый гамильтониан молекулярного кластера V_{15} имеет вид [17]

$$\mathcal{H} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + g\mu H \sum_{i=1}^{15} S_i^z,$$

где $g \approx 2$ – фактор Ланде, μ – магнетон Бора, H – величина внешнего магнитного поля,

$$H_1 = J(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4 + S_5 \cdot S_6 + S_{10} \cdot S_{11} + S_{12} \cdot S_{13} + S_{14} \cdot S_{15}),$$

$$H_2 = J'(S_2 \cdot S_3 + S_4 \cdot S_5 + S_1 \cdot S_6 + S_{11} \cdot S_{12} + S_{13} \cdot S_{14} + S_{10} \cdot S_{15}),$$

$$H_3 = J''(S_1 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_5 + S_1 \cdot S_5 + S_{11} \cdot S_{13} + S_{13} \cdot S_{15} + S_{11} \cdot S_{15}),$$

$$H_4 = J_1(S_2 \cdot S_7 + S_7 \cdot S_{10} + S_4 \cdot S_8 + S_8 \cdot S_{12} + S_6 \cdot S_9 + S_9 \cdot S_{14}),$$

$$H_5 = J_2(S_1 \cdot S_7 + S_7 \cdot S_{11} + S_3 \cdot S_8 + S_8 \cdot S_{13} + S_5 \cdot S_9 + S_9 \cdot S_{15}).$$

В модели учтены все возможные взаимодействия между магнитными моментами. С помощью метода Монте-Карло рассчитаны полевые зависимости величины магнитного момента кластера и восприимчивости для различных значений обменным параметров.

На рис. 2 приведена полевая зависимость намагниченности для модели нанокластера V_{15} при наших значениях обменных констант. На этой зависимости отчетливо видны четыре скачка в полевой зависимости величины магнитного момента кластера. Этим скачкам соответствуют максимумы в поведении восприимчивости. Положения этих скачков соответствуют положениям максимумов восприимчивости на полевой зависимости восприимчивости при экспериментальных исследованиях [18].

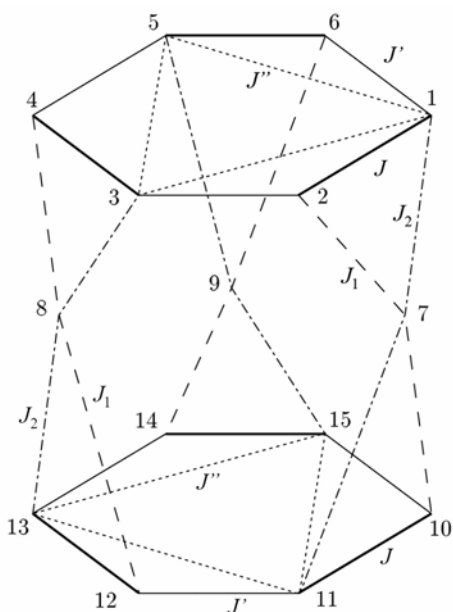


Рис. 1. Структура обменных взаимодействий в магнитном молекулярном нанокластере V_{15} .

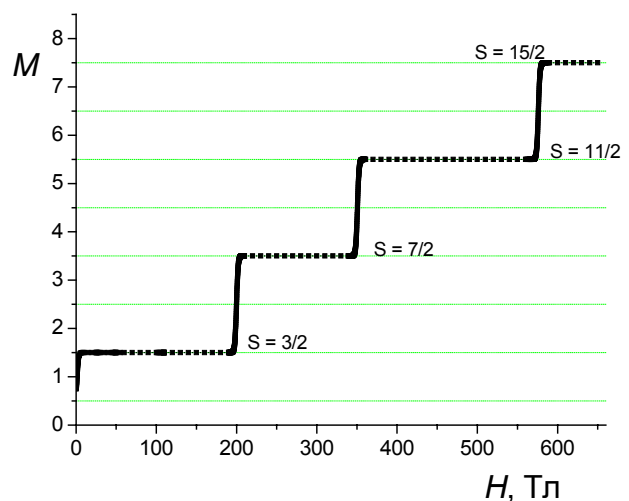


Рис. 2. Зависимость величины магнитного момента кластера V_{15} .

Первый скачок обусловлен переходом из состояния со спином $1/2$ в состояние с $S = 3/2$. При этом спины в среднем треугольнике ориентируются по полю. Следующие три скачка связаны с переориентацией спинов верхнего и нижнего шестиугольника. При каждом скачке происходит переворот двух спинов верхнего и двух спинов нижнего шестиугольника, таким образом, величина каждого скачка равна $\Delta S = 2$.

Нами проделаны расчеты для всевозможных значений обменных констант. Сопоставлением наших результатов с экспериментальными данными по полевой зависимости восприимчивости, нами рассчитаны параметры обменных взаимодействий наиболее точно описывающих ход зависимости восприимчивости и скачки на полевой зависимости величины магнитного момента кластера. В таблице 1 приведены результаты наших исследований. Полученные нами с помощью метода Монте-Карло значения обменных констант молекулярного нанокластера V_{15} несколько отличаются от значений других авторов.

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **265**, 1054 (1994).
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, H.A. Novak, *Nature* **356**, 141 (1993).
- [3] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [4] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).
- [5] V.V. Dobrovitski, A.K. Zvezdin, *Europhys. Lett.* **38**, 377 (1997).
- [6] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Muller, J. Doring, *Nature* **354**, 465 (1991).
- [7] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5872 (1991).
- [8] L. Gunther, *Europhys. Lett.* **39**, 1 (1997).
- [9] А.К. Звездин, А.И. Попов, *ЖЭТФ* **109**, 2115 (1996).
- [10] A.L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C.H. Schultz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **35**, 133 (1996).
- [11] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).
- [12] A.K. Zvezdin, V.V. Dobrovitski, B.N. Harmon, M.I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **58**, 14 733 (1998).
- [13] A.L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi, et. al., *J.Amer.Chem.Soc.* **114**, 8509 (1992).
- [14] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Muller, *Mol. Eng.* **3**, 157 (1993).
- [15] D. Boukhvalov, V. Dobrovitski, M. Katsnelson, et. al., *Phys. Rev. B* **70**, 054417 (2004).
- [16] J. Kortus, C. Hellberg, M.R. Pederson, *Phys Rev. Lett.* **428**, 361 (2006).
- [17] В.В. Костюченко, А.И. Попов, *ЖЭТФ* **134**, 697 (2008)
- [18] В.В. Платонов, О.М. Таценко, В.И. Плис и др., *ФТТ* **44**, 2010 (2002).

Компьютерное моделирование фазовых переходов в антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке

А.К.Муртазаев^{1,2}, М.К.Рамазанов^{1,3}, М.К.Бадиев¹, Г.М.Магомедов³,
С.М.Мамаева³

¹Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия
e-mail: m_akai@iwt.ru

Исследование фазовых переходов (ФП) и критических явлений (КЯ) фрустрированных спиновых систем является одной из актуальных задач статистической физики в последние годы. Особый интерес вызывает изучение природы ФП в антиферромагнетиках на треугольной решетке [1]. Это связано с тем что, для этой модели является дискуссионным вопрос о природе ФП. ФП и КЯ в фрустрированных системах в настоящее время интенсивно изучаются методами Монте-Карло (МК) [2,3]. В частности, для исследования ФС разработаны специальные репличные алгоритмы метода МК [3].

В данной работе, нами предпринята попытка исследовать природу ФП 3D фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке. Гамильтониан исследуемой модели может быть представлен в следующем виде [4]:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j), \quad (1)$$

где \vec{S}_i – трехкомпонентный единичный вектор $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$, J – константа обменного взаимодействия.

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости нами использовались выражения:

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

$$\chi = \begin{cases} (NK) \left(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right), & T < T_N \\ (NK) \langle m^2 \rangle, & T \geq T_N \end{cases} \quad (3)$$

$$\chi_k = \begin{cases} (NK) \left(\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2 \right), & T < T_k \\ (NK) \langle m_k^2 \rangle, & T \geq T_k \end{cases} \quad (4)$$

где $K = |J|/k_B T$, N – число частиц, m – магнитный параметр порядка, m_k – киральный параметр порядка, χ_k – киральная восприимчивость, U – энергия.

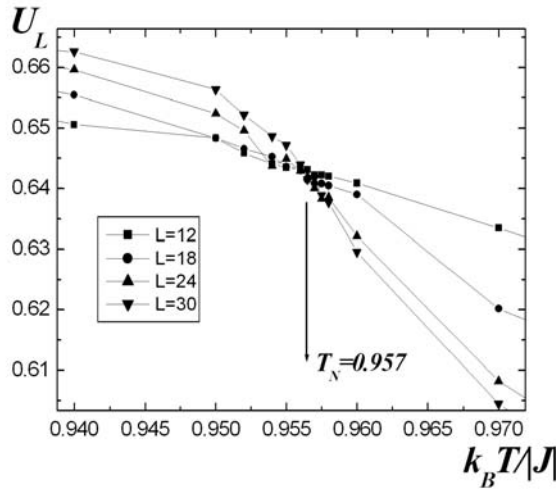


Рис. 1. Зависимость магнитного кумулянта U_L от температуры $k_B T / |J|$.

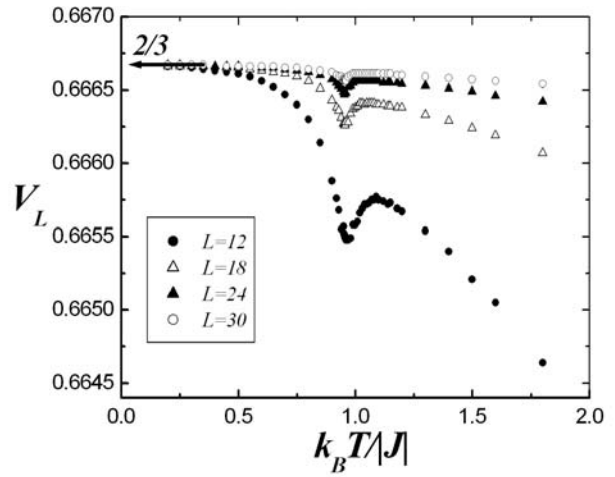


Рис. 2. Зависимость энергетического кумулянта V_L от температуры $k_B T / |J|$.

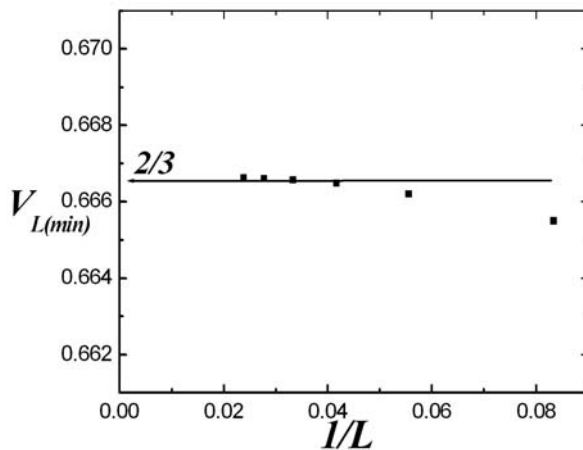


Рис. 3. Зависимость энергетического кумулянта $V_{L(min)}$ от $1/L$.

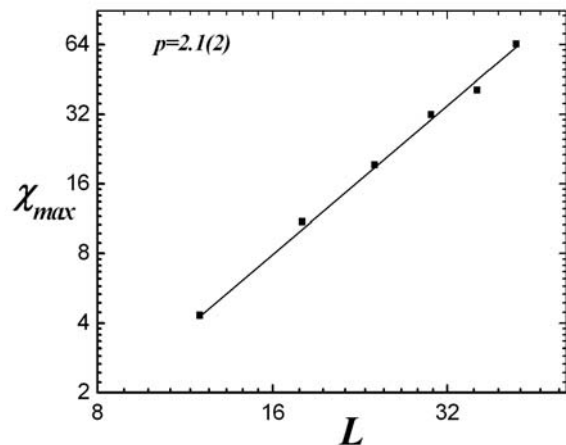


Рис. 4. Зависимость максимума восприимчивости χ^{max} от L .

Для анализа характера ФП и определения критической температуры T_N , нами использовался метод кумулянтов Биндера четвертого порядка, который имеет вид [5]:

$$V_L = 1 - \frac{\langle U^4 \rangle_L}{3 \langle U^2 \rangle_L^2}, \tag{5}$$

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2}. \tag{6}$$

где V_L – энергетический кумулянт, U_L – магнитный кумулянт.

Выражения (5) и (6) позволяют с большой точностью определить T_N для ФП и первого второго рода соответственно. Следует отметить, что применение кумулянтов Биндера позволяет также хорошо тестировать род ФП в системе. Так в случае ФП 1 рода величина V_L стремится к некоторому нетривиальному значению при $L \rightarrow \infty$ и $T = T_N(L)$, а минимальная величина V_L расходится при $L \rightarrow \infty$, что характерно для ФП 1 рода. В случае ФП 2 рода кривые температурной зависимости кумулянтов Биндера U_L имеют четко выраженную точку пересечения.

На рис.1 представлена характерная зависимость U_L от температуры для разных значений L . Этот рисунок демонстрирует точность определения критической температуры. Из графика видно, что в критической области наблюдается четко выраженная точка пересечения ($T_N = 0.957(1)$), что свидетельствует о ФП второго рода.

Кроме того, для ФП 2 рода должно выполняться следующее условие [6]:

$$V_L = V^* + bL^{-d}, \quad (7)$$

где V^* - должно быть равным $2/3$.

На рис.2 представлена температурная зависимость энергетического кумулянта V_L для разных L . Как видно из графика величина V_L стремится к $2/3$, что характерно для ФП второго рода, а величина $V^* = 2/3$. Эта величина рассчитана используя выражение (7). Из рис.3 видно, что для исследуемой модели $V^* = 0.6667(1)$.

Как известно, для ФП 1 рода максимум восприимчивости χ^{max} должен быть масштабирован с размером системы L^d , где d – размерность системы [7]. На рис.4 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость χ^{max} от L . Из рисунка видно, что угол наклона ~ 2.1 , что не равно d . Этот результат так же свидетельствует в пользу наличия в системе фазового перехода 2 рода. Таким образом, результаты нашей работы свидетельствуют о наличии в 3D фрустрированной антиферромагнитной модели Гейзенберга на треугольной решетке фазового перехода 2 рода.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 07-02-00194), грантом РФФИ - «Юг России» (проект № 06-02-96602), грантом ведущей научной школы (НШ-5547.2006.2).

- [1] H. Kawamura, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4707 (1998).
- [2] И.К. Камилов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев, УФН **169**, 773 (1999).
- [3] A.K. Murtazaev, M.K. Ramazanov, Phys. Rev. B **76**, 174421 (2007).
- [4] H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1299 (1992).
- [5] K. Binder, Z. Phys. B **43**, 119 (1981).
- [6] D. Loison, K.D. Schotte, Eur. Phys. J. B **5**, 735 (1998).
- [7] Murty S. S. Challa, D. P. Landau, and K. Binder, Phys. Rev. B **34**, 1841 (1986).

Секция Б2

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

Исследование влияния нестехиометрии на структурные изменения соединения состава $YBa_2Cu_{3.02}O_{6.93}$

М.Т.Медетбеков

Институт химии и химической технологии НАН, Бишкек, Кыргызстан

e-mail: kambar@list.ru

Большинство высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) материалов с оксидными фазами являются исключительно сложными по химическому составу и кристаллической структуре. При этом они являются крайне чувствительными к условиям синтеза, термообработке и последующей эксплуатации. В литературе опубликовано много работ, посвященных структурным [1, 2, 3], физическим [3], синтетическим [5] и прикладным аспектам [6] полученных на основе оксидов РЗЭ (редкоземельных элементов) ВТСП материалов, среди которых очень мало обзоров, рассматривающих одновременно весь комплекс проблем, да и невозможно одновременно учесть весь процесс проблем в одном контексте. Поэтому, мы коснемся лишь одной проблемы, связанной только с подвижностью атомов кислорода (сорбции-десорбция) и нестехиометрией формульных единиц. Влияние взаимного замещения РЗЭ, фазовые соотношения, свойства нестехиометрии твердых фаз по кислороду и катионам являются причиной фазовых переходов. Атомное упорядочение сильно нестехиометрических соединений внедрения распространенное, но мало изученное (по сравнению с металлическими сплавами) явление. С другой стороны, ВТСП –материалы являются открытыми системами, которые обмениваются атомами кислорода с окружающей атмосферой, т.е. происходит процесс сорбции –десорбции атома. Это свойство дает структурные изменения образца и изменения свойств сверхпроводимости, т.е. потери или восстановления сверхпроводимых свойств материала при длительном хранении в обычных условиях. В этих условиях в структуре кристаллической решетки должна быть искаженность связанных вакансий или сорбция атомов кислорода. Для этой цели подвергался исследованию рентгеновским методом образец состава $YBa_2Cu_{3.02}O_{6.93}$.

Условия съемки были таковы: снималась обзорная рентгенограмма образца, производилась расшифровка индцирования каждой линии и из этих линий подбирались тройка линий для вычисления параметров кристаллической решетки. Эти три линии 115, 213 и 117 снимались в шаговом режиме с шагом 0.02град., с экспозицией на точку 10сек. Подножия профиля линии брались широко с обеих сторон, чтобы обхватывался фон линии для вычитания фона рентгеновского профиля. Это делается для того, чтобы более точно вычислять интегральную интенсивность линии. Съемки повторяли через каждые 10 суток, чтобы узнать, как влияет фактор

времени на образец. В таблице приведены результаты съемки и обработанные данные образца.

Рентгеновские данные и результаты обработки

hkl	d (Å)	Интегр. Интенсив.	Полушир. Линии 10^{-3} см.	Периоды решет. Å а, в и с	в-а	X
31.03.08г.						
115	1.7735	1.79	1.96	3.8235	0.071	6.97
213	1.57-2	4.82	2.44	3.8945		
117	1.4231	2.53	1.25	11.6601		
10.04.08г.						
115	1.7743	2.89	2.46	3.826	0.07	6.93
213	1.5713	6.07	2.66	3.896		
117	1.423	2.69	2.19	11.6747		
21.04.08г.						
115	1.7747	2.07	1.91	3.8182	0.102	7.02
213	1.5705	3.91	2.63	3.9206		
117	1.4229	1.51	1.42	11.6579		
30.04.08г.						
115	1.7743	2.05	2.83	3.8198	0.092	7.07
213	1.5707	3.91	2.20	3.9119		
117	1.4220	1.55	1.60	11.6579		
12.05.08г.						
115	1.7757	2.07	2.45	3.8228	0.089	6.97
213	1.5716	4.65	2.66	3.9125		
117	1.4238	1.91	1.55	11.6688		
20.05.08г.						
115	1.7753	2.00	2.69	3.8250	0.075	6.92
213	1.5716	4.72	2.37	3.90009		
117	1.4239	1.82	2.03	11.6752		
30.05.08г.						
115	1.7726	10.69	2.08	3.8200	0.093	7.2
213	1.5696	33.65	2.20	3.9133		
117	1.4208	4.05	9.57	11.6433		
10.06.08г.						
115	1.7728	12.69	1.92	3.8246	0.058	6.94
213	1.5697	36.55	2.52	3.8829		
117	1.4223	21.16	2.14	11.6727		
20.06.08г.						
115	1.7731	12.95	1.79	3.82227	0.056	7.0

213	1.5699	40.66	2.67	3.8796		
117	1.4223	25.48	2.00	11.6661		

hkl - плоскости отражения, d (Å) - межплоскостные расстояния, v -а – степень искаженности структуры, X – число атомов кислорода в структуре.

По полученным данным: степени искаженности, интегральной интенсивности и ширине линии, содержанию кислорода и параметрам решетки можно судить о колебательном характере изменение всех рентгеновских параметров и расчетных данных, что видно из построенных графиков (рис.1) зависимости периодов решетки a , v и c , и нестехиометрии (рис.2) от времени (снятые через каждые десять суток). Более чувствительной оказалась ось « v ». Видимо, вдоль оси « v » в цепочке $Cu-O$ атомы кислорода $O5$ или $O1$ более подвижны или слабо связаны с узлами решетки, т.е. происходит процесс сорбции-десорбции атомов кислорода. В связи с ход кривых этим зависимос-ти кислородной нестехиометрии $x-\delta$ от времени показывает колебательный характер. Таким образом, нестехиометрия формульных индексов образца создает нестабильность в структуре, нестабильность физико-химических свойств и свойств сверхпроводимости в материале.

В работе [7] подтверждается, что в фазе орто-1 с $T_c \sim 90K$ может содержаться некоторое количество вакантных кислородных узлов в цепочках $Cu-O$, она реализуется при $0,15 > \delta > 0$, параметры решетки $a < v \approx c/3$. Настоящая работа подтверждает, что при рентгеноструктурно-прецизионном исследовании все параметры дифракции (угловые положения, интегральные интенсивности и ширина линии) связи сорбции-десорбции атомов кислорода в узлах кристаллической решетки влияют на структуру решетки и изменяют параметры решетки. Содержание кислорода и распределение кислородных вакансий в цепочках $Cu-O$ влияет как на величину ионного заряда узлов решетки, так и на плотность носителей тока и приводит к переходам металл-полупроводник, а также к целому ряду превращений в структуре решетки, которые могут быть в электронной и магнитной подсистемах. Соответственно изменяется и температура сверхпроводящего перехода T_c вплоть до полного исчезновения сверхпроводимости. Число атомов кислорода в структуре- X вычисляется с помощью выведенного для этих целей полуэмпирического уравнения [8] $X = (107,878 - 8,647 * C)$ где $-C$ - значения параметров кристаллической решетки по оси « c ». Степень искажения v -а характеризует изменения в структуре кристаллической решетки. Таким образом, можно сказать, что при хранении образца в обычных условиях происходят изменения в структуре кристаллической решетки из-за высокой подвижности атомов кислорода в структуре, т.е. сорбции-десорбции атомов кислорода.

В системе Y-Ba-Cu-O, как известно, транспорт кислорода осуществляется в базовых плоскостях, содержащих позиции O1 и O5 кислорода и Cu1 меди, а скорость диффузии в перпендикулярном направлении – вдоль оси c – много ниже, что подтверждается анализом хода кривых на рис.1,2.

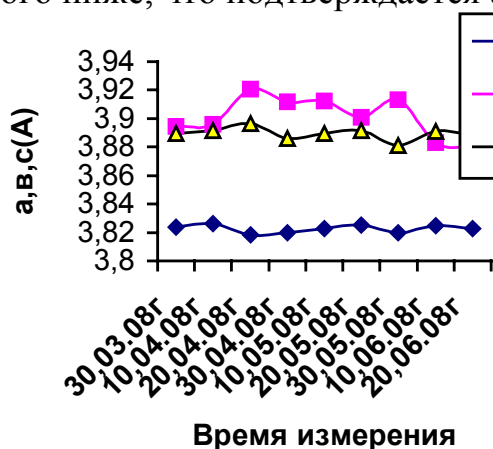


Рис.1. Зависимость периодов решетки от времени измерений через каждые 10 суток.

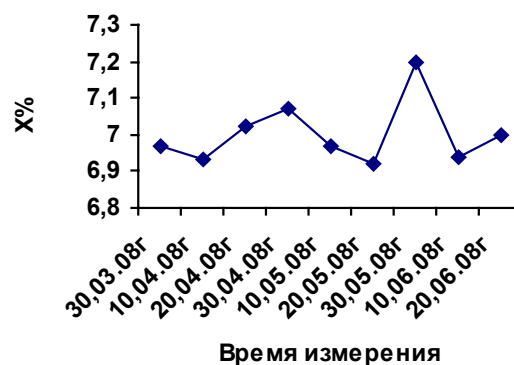


Рис.2. Зависимость величины индексов кислородной нестехиометрии $x-\delta$ от времени измерений через каждые 10 суток.

Взаимодействия обуславливает значительный эффект упорядочения. Таким образом, в ортофазе происходит упорядочение мобильных ионов кислорода в базовой плоскости с преимущественным заселением узлов типа O1 (или O5).

- [1] S.K. Agarwal, A.V. Narlikar. *Progr.Crystal Growth Charact.Mater.*, 28,219 (1994).
- [2] F.Izumi, E.Takayama-Muromachi. In *Higt-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Conceps and Technology.* (Ed.D.Shi). Pergamon Press. Oxford, 1995.P.81.
- [3] J.M.S. Skale. *Mater. Sci. Eng.*,R23. 1(1998)
- [4] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. (Под ред. Д.М.Гинзберга). Мир, Москва, 1990.
- [5] Ю.Д.Третьяков, Е.А. Гудилин. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников //Успехи химии 69(1) 2000. –С3-40.
- [6] О.Ю. Горбенко, В.Н.Фуфлыгин, А.Р.Кауль. Сверхпроводимость. Исследования и разработки, 5-6, 38 (1995).
- [7] С. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко. Пластичность и прочность металлоксидных высокотемпературных сверхпроводников //Физика низких температур, 2004, Т.30, №5, -С. 467-508.
- [8] Левин А.А., Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф. Корреляционный анализ структурных параметров $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ //Тез. Докл. 2-ой Всесоюз. Конференции по высокотемпературных сверхпроводимости. –Киев 1989. –Т.3, Секция физ. Материаловедения. –С.181-182.

Теория Ландау для титаната бария и высшие ангармонизмы

А.И.Соколов

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ais2002@mail.ru*

Феноменологическая теория успешно применяется для описания сегнетоэлектрических фазовых переходов в титанате бария вот уже 60 лет [1]. В ходе накопления экспериментальных данных, однако, было установлено, что воспроизвести температурные зависимости спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости, а также восстановить структуру диаграммы состояний BaTiO_3 в целом можно, лишь допустив, что коэффициенты B_1 и B_2 при членах вида P_x^4 и $P_x^2 P_y^2$ в разложении Ландау-Девоншира зависят от температуры [2-6]. Эта зависимость является настолько сильной, что коэффициенты четвертого порядка меняют знаки при температурах, всего на 40-70 К отличающихся от температуры сегнетоэлектрического перехода $T_0 \approx 400$ К. Недавно было обнаружено еще одно необычное свойство разложения Ландау для BaTiO_3 . Как оказалось, для корректного описания сегнетоэлектрических фазовых переходов в этом материале необходимо удерживать в разложении термодинамического потенциала члены не только шестого, но и восьмого порядка [7-11].

В настоящем докладе будет показано, что обе описанные особенности разложения Ландау для титаната бария могут иметь одну и ту же причину, а именно являться следствием аномально сильного ангармонизма сегнетоэлектрической подсистемы кристалла. Под аномально сильным ангармонизмом мы понимаем ситуацию, когда члены вида $\beta\varphi^4$, $\gamma\varphi^6$ и $\delta\varphi^8$ в решеточном гамильтониане (φ – нормальная координата, отвечающая мягкой моде) играют сопоставимые роли. Такая ситуация возникает, если константы β и γ по каким-то причинам численно малы. В этом случае их аналоги в разложении Ландау – коэффициенты B и Γ при P^4 и P^6 – могут существенно отличаться от своих затравочных значений β и γ из-за вкладов, порождаемых тепловыми флуктуациями поляризации. Здесь под флуктуационными вкладами мы понимаем регулярные (некритические) составляющие коэффициентов разложения Ландау, которые монотонно растут с температурой и не имеют выраженных особенностей в точках фазовых переходов.

Вычислим флуктуационные поправки к коэффициентам B_1 и B_2 в разложении Ландау в первом приближении по ангармоническим константам шестого и восьмого порядков. Возьмем в качестве исходного модельный гамильтониан кубического сегнетоэлектрика, который

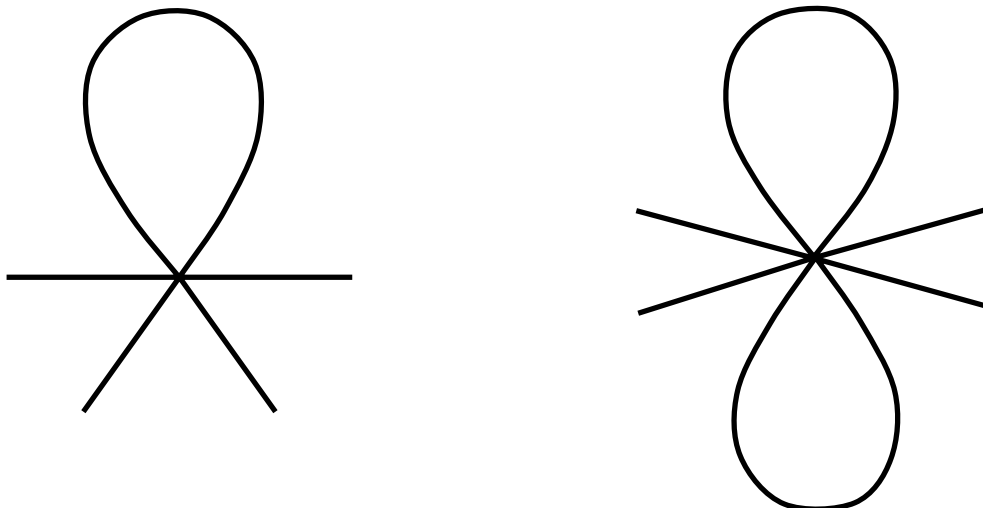
содержит все инварианты, допускаемые симметрией задачи. Ангармоническая часть этого гамильтониана имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H_{anh} = & \frac{\beta_1}{4!}(\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) + \frac{\beta_2}{4}(\varphi_1^2\varphi_2^2 + \varphi_1^2\varphi_3^2 + \varphi_2^2\varphi_3^2) + \frac{\gamma_1}{6!}(\varphi_1^6 + \varphi_2^6 + \varphi_3^6) \\
 & + \frac{\gamma_2}{48}[\varphi_1^2(\varphi_2^4 + \varphi_3^4) + \varphi_2^2(\varphi_1^4 + \varphi_3^4) + \varphi_3^2(\varphi_1^4 + \varphi_2^4)] + \frac{\gamma_3}{8}\varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^2 \\
 & + \frac{\delta_1}{8!}(\varphi_1^8 + \varphi_2^8 + \varphi_3^8) + \frac{\delta_2}{6!2!}[\varphi_1^2(\varphi_2^6 + \varphi_3^6) + \varphi_2^2(\varphi_1^6 + \varphi_3^6) + \varphi_3^2(\varphi_1^6 + \varphi_2^6)] \\
 & + \frac{\delta_3}{(4!)^2}(\varphi_1^4\varphi_2^4 + \varphi_1^4\varphi_3^4 + \varphi_2^4\varphi_3^4) + \frac{\delta_4}{96}(\varphi_1^4\varphi_2^2\varphi_3^2 + \varphi_1^2\varphi_2^4\varphi_3^2 + \varphi_1^2\varphi_2^2\varphi_3^4),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где φ – векторное поле, описывающее динамику сегнетоэлектрической подсистемы кристалла. Известно, что коэффициент при P^{2k} в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка равен полной 1-неприводимой вершине с $2k$ хвостами, взятой на нулевых внешних импульсах (см., например, [12,13]). Таким образом, в нашем случае речь идет о нахождении двух вершин-четырёххвосток, имеющих ту же тензорную структуру, что и инварианты, отвечающие коэффициентам B_1 и B_2 в разложении Ландау:

$$F = \frac{A}{2}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{B_1}{4!}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \frac{B_2}{4}(P_1^2P_2^2 + P_1^2P_3^2 + P_2^2P_3^2) + \dots
 \tag{2}$$

В первом порядке теории возмущений флуктуационные вклады $\delta B_1^{(1)}$ и $\delta B_2^{(1)}$ в эти вершины даются следующими диаграммами:



Расчет этих диаграмм несложен, наиболее существенные его детали можно найти в работе [14]. Итак,

$$\begin{aligned}\delta B_1^{(1)} &= I \left(\frac{\gamma_1}{2} + \gamma_2 \right) k_B T + I^2 \left(\frac{\delta_1}{8} + \frac{\delta_2}{2} + \frac{\delta_3}{4} + \frac{\delta_4}{4} \right) (k_B T)^2, \\ \delta B_2^{(1)} &= I \left(\gamma_2 + \frac{\gamma_3}{2} \right) k_B T + I^2 \left(\frac{\delta_2}{4} + \frac{\delta_3}{4} + \frac{5\delta_4}{8} \right) (k_B T)^2, \\ I &\cong \frac{q_D}{3\pi^2 s^2} \left(1 - \frac{1}{5} f + \frac{1}{15} f^2 - \frac{127}{5005} f^3 \right),\end{aligned}\quad (3)$$

где q_D – дебаевский волновой вектор, а s и f – параметры дисперсии и кристаллической анизотропии спектра мягкой моды.

Сравним полученные результаты с данными эксперимента. Примем, за неимением более точной информации, что константы γ_i и δ_j близки по величине к коэффициентам разложения Ландау Γ_i и Δ_j . Их значения были определены недавно путем обработки результатов диэлектрических измерений [9,11]. Во второй из этих работ получены следующие числа:

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= 1.0 \cdot 10^{12} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, \quad \Gamma_2 = -1.06 \cdot 10^{11} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, \quad \Gamma_3 = 4.41 \cdot 10^{11} \text{Vm}^9 \text{C}^{-5}, \\ \Delta_1 &= 1.95 \cdot 10^{15} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, \quad \Delta_2 = 3.64 \cdot 10^{14} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, \\ \Delta_3 &= 1.61 \cdot 10^{14} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}, \quad \Delta_4 = 0.898 \cdot 10^{13} \text{Vm}^{13} \text{C}^{-7}.\end{aligned}\quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), найдем:

$$\begin{aligned}\delta B_1^{(1)} &= 3.94 \cdot 10^{11} I k_B T + 4.69 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2, \\ \delta B_2^{(1)} &= 1.14 \cdot 10^{11} I k_B T + 1.37 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2.\end{aligned}\quad (5)$$

Эксперимент для коэффициентов разложения Ландау дает [11]:

$$\begin{aligned}B_1 &= -4.39 \cdot 10^{10} + 9.60 \cdot 10^7 T \text{ (VmC}^{-1}\text{)}, \\ B_2 &= -0.896 \cdot 10^{10} + 2.68 \cdot 10^7 T \text{ (VmC}^{-1}\text{)}.\end{aligned}\quad (6)$$

Как видно, оба коэффициента четвертого порядка монотонно растут с температурой, что находится в качественном согласии с предсказаниями теории (5). При этом различие конкретных видов температурных зависимостей здесь не очень существенно. Дело в том, что при определении B_1 и B_2 использовались экспериментальные данные,

полученные в узком (20-40 К) температурном интервале, в пределах которого парабола хорошо аппроксимируется линейной функцией.

Очень интересен другой факт. Не позволяя из-за неизвестной величины I определить абсолютные значения флуктуационных вкладов в B_1 и B_2 , формулы (5) дают возможность оценить их отношение. Как легко видеть, для линейных по T составляющих $\delta B_1^{(1)}$ и $\delta B_2^{(1)}$ это отношение равно 3.46, а для квадратичных – 3.42. Эксперимент же, как следует из (6), дает $\delta B_1^{(1)}/\delta B_2^{(1)} = 3.58$. Таким образом, теоретическое значение отношения $\delta B_1^{(1)}/\delta B_2^{(1)}$ отличается от экспериментального менее чем на 5 %.

Сильно ли изменится ситуация, если обратиться к результатам других экспериментов? Использование единственного известного на сегодня альтернативного набора экспериментальных данных [9] дает:

$$\begin{aligned}\delta B_1^{(1)} &= 3.72 \cdot 10^{11} I k_B T + 2.16 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2, \\ \delta B_2^{(1)} &= -1.04 \cdot 10^{11} I k_B T + 0.123 \cdot 10^{14} I^2 (k_B T)^2.\end{aligned}\quad (7)$$

В этом случае поправка $\delta B_2^{(1)}$ уже не является монотонной функцией температуры, но по-прежнему остается много меньшей $\delta B_1^{(1)}$ по абсолютной величине. Не исключено, что именно с этим обстоятельством связано отсутствие температурной зависимости коэффициента B_2 , восстановленного по экспериментальным данным [3,5,6], при том, что зависимость от температуры B_1 выявлена в этих работах весьма отчетливо.

- [1] A.Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); **42**, 1065 (1951).
- [2] M.E.Drougard, R.Landauer, D.R.Young, *Phys. Rev.* **98**, 1010 (1955).
- [3] E.J.Huibregtse, D.R.Young, *Phys. Rev.* **103**, 1705 (1956).
- [4] В.Г.Вакс, Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, Наука, Москва (1973).
- [5] A.J.Bell, L.E.Cross, *Ferroelectrics* **59**, 197 (1984).
- [6] A.J.Bell, *J. Appl. Phys.* **89**, 3907 (2001).
- [7] D.Vanderbilt, M.H.Cohen, *Phys. Rev. B* **63**, 094108 (2001).
- [8] I.A.Sergienko, Yu.M.Gufan, S.Urazhdin, *Phys. Rev. B* **65**, 144104 (2002).
- [9] Y.L.Li, L.E.Cross, L.Q.Chen, *J. Appl. Phys.* **98**, 064101 (2005).
- [10] Y.L.Wang, A.K.Tagantsev, D.Damjanovich, N.Setter, V.K.Yarmarkin, A.I.Sokolov, *Phys. Rev. B* **73**, 132103 (2006).
- [11] Y.L.Wang, A.K.Tagantsev, D.Damjanovich, N.Setter, V.K.Yarmarkin, A.I.Sokolov, I.A.Lukyanchuk, *J. Appl. Phys.* **101**, 104115 (2007).
- [12] А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [13] А.И.Соколов, *ФТТ* **40**, 1284 (1998).
- [14] А.И.Соколов, *ФТТ* **51**, 331 (2009).

«Лестница» фазовых переходов для титаната бария

Ю.М.Смирнов

Тверской государственный университет

e-mail: Yu.Smirnoff@tversu.ru

Титанат бария (BaTiO_3) имеет пространственную группу $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ и при охлаждении претерпевает ряд фазовых переходов: при 120°C снижает симметрию до группы 4mm , после $+5^\circ\text{C}$ переходит в группу $\text{mm}2$. При -90°C его симметрия повышается до группы 3m .

В публикациях часто эти переходы относят к ФП 1-го рода. По работе [1] для группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ переходы могут проходить в следующем порядке: $\text{m}\bar{3}\text{m} \rightarrow 4/\text{mmm} \rightarrow 4\text{mm} \rightarrow 3\text{m} \rightarrow \text{mm}2 \rightarrow \text{m}$. Как видим, из реальной цепочки переходов титаната бария выпадают группы $4/\text{mmm}$ и m . Это не означает, что их у этого вещества не может быть – титанат бария в рассмотренных случаях подлежал воздействию скалярной термодинамической силы – температуре T . Как видно из неравновесной термодинамики, действующими силами могут быть и другие скалярные величины – давление P , химический потенциал μ , а также полярные и аксиальные векторные воздействия – E – напряженность электрического поля (или P - поляризация), B – магнитная индукция и другие виды воздействий [2].

Рассмотрим в качестве термодинамической силы температуру. Расположим таблицы неприводимых представлений для групп $\text{m}\bar{3}\text{m}$, 4mm и $\text{mm}2$ (табл.1-3), выделив в них тождественные операции симметрии (система обозначений операций и представлений по [3]).

Таблица 1

$\text{m}\bar{3}\text{m}$	E	$6C_4$	$6C_2$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	-1	1	-1
A_{1k}	1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	-1	-1	1
E_g	2	0	0	2	0
E_n	2	0	0	-2	0
T_{2g}	3	-1	1	-1	1
T_{2u}	3	1	-1	1	1

Таблица 2

4mm	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1

B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Таблица 3

mm2	E	-	C_{2z}	σ_y	σ_x
A_1	1	-	1	1	1
B_1	1	-	-1	1	-1
A_2	1	-	1	-1	-1
B_2	1	-	-1	-1	1

Следует считать (как и в реальном эксперименте), что существуют совпадения одинаково расположенных операций. Это безусловно реализуется при скалярной силе T , имеющей группу симметрии $\infty/\infty m$. Рассчитаем соотношения совместности для групп $m\bar{3}m-4mm$.

Соотношения $A_{1g}-A_1$:

$$a_1 = \frac{1}{8}(1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1) > 0$$

Это соотношение реализуется.

Соотношения A_2-A_{1g} ; B_1-A_{1g} ; B_2-A_{1g} ; $E-A_{1g}$ не реализуются.

Из дальнейшего рассмотрения следует возможность реализации следующих соотношений: $T_{2g}-A_1$; $T_{2g}-A_2$; $T_{2g}-B_1$; $T_{2g}-B_2$; $T_{2g}-E$.

Таким образом, при скалярных воздействиях существует несколько путей переходов для групп $m\bar{3}m-4mm$.

В дальнейшем получена возможность реализации следующих соотношений:

A_1-A ; A_1-B_1 ; A_2-B_1 ; B_2-B_2 ; A_2-A_2 ; B_1-B_1 ; A_2-B_2 ; B_2-B_1 .

Таким образом, существует ряд переходов для групп $4mm-mm2$.

Переход с повышением симметрии $mm2-3m$ рассмотрим с учетом воздействия полярного вектора (P). Сопоставим данные для характеров полярного вектора для групп $mm2$ и $3m$ (табл. 4-7).

Таблица 4. Характеристики полярного вектора ($C_{\infty v}$) для групп $mm2$

mm2	E	C_2	$2\sigma_v$
Φ	0	π	2π
$\chi(R)$	3	-1	1

Таблица 5. Характеристики полярного вектора ($C_{\infty v}$) для группы $3m$

$3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Φ	0	$2\pi/3$	0
$\chi(R)$	3	0	1

Таблица 6. Неприводимые представления для групп $mm2$ и $3m$

mm2	E	C_{2z}	σ_y	σ_x
-----	---	----------	------------	------------

A_1	1		1	
B_1	1		1	
A_2	1		-1	
B_2	1		-1	

Таблица 7. Неприводимые представления для группы $3m$

$3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h
A_1	1	-	1	-
A_2	1	-	-1	-
E	2	-	0	-

Проверим возможность перехода $mm2-(C_{\infty v})-3m$, т.е. перехода A_2-A_2 :

$$a_2 = \frac{1}{6} \{1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 3 + (-1) \cdot (-1) \cdot 3 \cdot 1\} = 1$$

Переход $mm2$ и $3m$ при воздействии полярного вектора возможен..

Таким образом, симметрично-групповым анализом подтверждены возможности всех известных из эксперимента фазовых переходов в титанате бария.

- [1] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления Федоровских групп. М., Наука. 1986.
 [2] Смирнов Ю.М. Физика кристаллизации. Тверь. 1998. 63с.

Электронная структура триммера с кулоновским взаимодействием и с переменным числом электронов

С.С.Аплеснин¹, Н.И.Пискунова²

¹ *Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия*
e-mail: apl@iph.krasn.ru

² *Хакасский технический институт – филиал Сибирского федерального университета, Абакан, Россия*
e-mail: light_mylife@mail.ru

Интенсивное развитие нанотехнологий позволяет создавать кластеры произвольной формы и различных размеров. Данные кластеры могут использоваться в спинтронике, оптоэлектронике и наноэлектронике в качестве элементной базы для устройств хранения и записи информации со сверхвысокой плотностью информации. Нанокластеры разными способами наносятся на подложку и испытывают со стороны подложки упругие деформации, в результате этого меняется область перекрытия волновых функций и, соответственно, интегралы перескока.

Магнитная структура триммера, треугольного кластера, зависит от поля анизотропии обменных взаимодействий. В случае сильной анизотропии существует вырождение в направлении магнитных моментов, для изотропного обмена с классическим спином реализуется неколлинеарное расположение спинов. Вырождение по магнитному моменту снимается внешним магнитным полем или при нанесении нанокластеров на магнитную подложку.

Триммер является элементарной ячейкой структур с гексагональной и кагаме решеткой, и рассмотрение электронной структуры с учетом междузельного кулоновского взаимодействия, величины интегралов перескока при варьировании числа частиц позволит установить тенденции формирования фазовых переходов диэлектрик-металл-сверхпроводник, изменения в магнитной структуре в объемных кристаллах, которые наблюдались в $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [1].

Цель данной работы – исследовать влияние магнитного поля и кулоновского взаимодействия между электронами, расположенными в вершинах треугольника на величину расщепления уровней энергии вблизи химпотенциала (в объемных кристаллах это соответствует величине энергетической щели), на величину магнитного момента на узле в трех предельных случаях, кулоновское отталкивание на узле меньше ширины зоны ($U < W$), приблизительно равны ($U \approx W$) и значительно больше ($U > W$). Соответствующий гамильтониан в модели Хаббарда имеет вид:

$$H_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i (n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}) + V \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma} - \mu \sum_i (n_{i,\sigma} + n_{i,-\sigma}) - H \sum_i (n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma}), \quad (1)$$

где t – матричный элемент перескока между ближайшими узлами, U – кулоновское отталкивание электронов на узле, V – между узлами, μ – химический потенциал, H – внешнее магнитное поле. Здесь $c_{i,\sigma}^\dagger$ ($c_{i,\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) электронов со спином σ на узле i , и $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$.

Влияние упругой системы на электронные свойства наиболее существенно проявятся в изменении интегралов перескока, так $t \sim 1/a^4$, а изменение кулоновского потенциала $dV/da \sim 1/a^2$ (a – постоянная решетки). Взаимодействие электронов с оптическими и акустическими модами колебаний вблизи границы зоны можно описать в модели альтернирования обмена $t_{12} = t_0 - d/2$, $t_{13} = t_0 - d/2$ и $t_{23} = t_0 + d$. Т.е. растяжение треугольника в одном направлении индуцирует уменьшение длины связи в поперечном направлении. Гамильтониан имеет вид

$$H_1 = -t_{12} \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma}) - t_{13} \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^\dagger c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^\dagger c_{1,\sigma}) - t_{23} \sum_{\sigma} (c_{2,\sigma}^\dagger c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^\dagger c_{2,\sigma}) + U \sum_i (n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}) + V \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma} - \mu \sum_i (n_{i,\sigma} + n_{i,-\sigma}) - H \sum_i (n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma}). \quad (2)$$

Здесь мы пренебрегли изменением величины кулоновского отталкивания между узлами, т.к. $\Delta t / \Delta V \sim (\Delta a)^2$.

Методом точной диагонализации вычислили спектр собственных значений и соответствующие вектора состояний, на основе которых определили величину магнитного момента на узле $M = n_{i,\sigma} - n_{i,-\sigma}$. Величину химпотенциала вычислили из свободной энергии $\mu = -\Delta F / \Delta n = -\Delta E / \Delta n$, где $F = E - TS$.

На Рис.1 изображены максимальные и минимальные значения энергий и уровни энергии вблизи химпотенциала от величины междуузельного кулоновского взаимодействия. Интервал энергий $W = E_{max} - E_{min}$ в триммере аналогичен ширине зоны в объемных проводниках $W = 2zt$ для $W \gg U$. С ростом величины кулоновского взаимодействия зона расщепляется на две подзоны, причем в области энергий $W \approx U$ в запрещенной зоне наблюдаются конечный вес состояний на уровне химпотенциала. Для триммера $W = 4t$ при $U = 0$ и эффективная ширина зоны растет линейно $W = 2t + U + V$ для $U > 2t$, $V > 0.15U$ с ростом величины кулоновского отталкивания между электронами. Рост химпотенциала происходит при малых величинах междуузельного кулоновского отталкивания и достигнув критической величины $V_C = 0.15U$ остается постоянным.

Эффективная энергия щели, определенная из разности энергий вблизи химпотенциала $E_g = E_3 - E_2$, приведена на Рис.2. Интересно отметить, что

при определенных значениях параметра кулоновского взаимодействия между узлами, величина расщепления энергетических уровней уменьшается на порядок. Например, для $U=6t$ межузельное взаимодействие соответствует типичному значению параметров в высокотемпературных проводниках и манганитах $V/U=0.15$. На основе триммеров возможно изготовление туннельных структур, управляемых внешнего потенциалом, под действием которого незначительное смещение химпотенциала индуцирует гигантское расщепление уровней энергии на химпотенциале.

Энергия электронов в триммере на уровне Ферми варьируется также внешним магнитным полем.

Наиболее существенные изменения в величине расщепления энергии E_g наблюдаются в случае сильных электронных корреляций для $U > W$. Так для триммера с $V/U=0.1$ в поле $H=0.1t$ величина расщепления скачком резко возрастает более чем на порядок, а для $V/U=0.5$ реализуется квазивырожденное состояние. Минимум энергии, в объемных проводниках ассоциируется с нижней границей зоны, не зависит от магнитного поля, направленного по оси квантования. Возможно, магнитное состояние является синглетным, либо формируется триплет с $S^z=0$, наподобие состояния типа легкая плоскость. Максимум энергии, соответствует верхней зоне, растет линейно $E_{max} \sim 4H$. Т. е. дан-

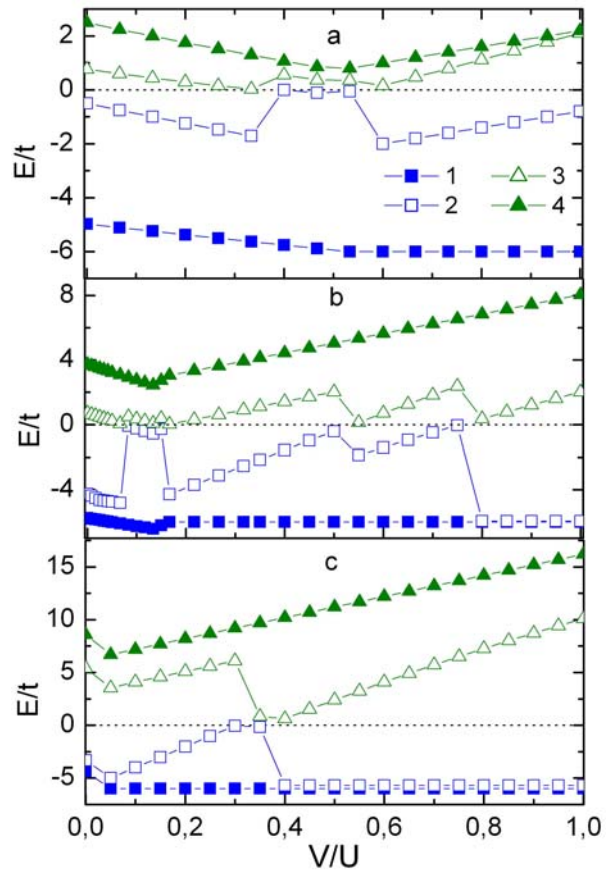


Рис.1. Зависимости минимальных(1) и максимальных (4) значений энергий и уровни энергии вблизи химпотенциала (2,3) от величины межузельного кулоновского взаимодействия для $U=3$ (a), $U=6$ (b) при $H=0.05$, $U=10$ (c) при $H=0.01$.

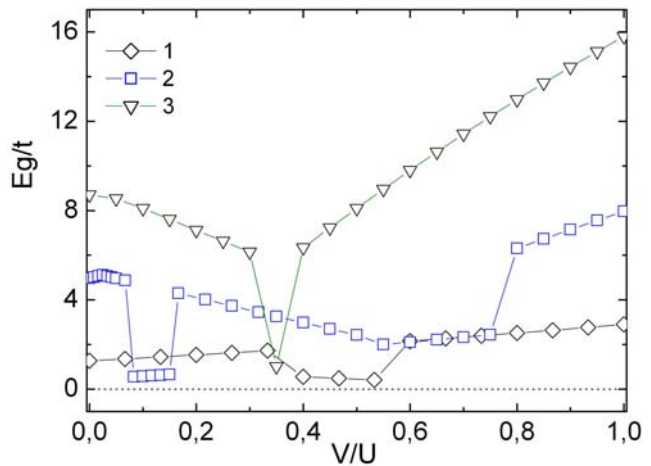


Рис.2. Эффективная энергия щели, равная $E_g = E_3 - E_2$, в зависимости от величины межузельного кулоновского взаимодействия для $U=3$ (1), $U=6$ (2) при $H=0.05$, $U=10$ (3) при $H=0.01$.

ное состояние соответствует насыщению магнитного момента в поле $H_s=2zgSJ=4J$.

Влияние упругой подложки на электронную структуру триммера рассмотрим с использованием гамильтониана (2). На Рис.3 представлены зависимости энергии триммера от величины изменения интеграла перескока. Величина расщепления уровней практически не меняется в случае $U \approx W$ при варьировании интегралов перескока в пределах 30% и увеличивается в несколько раз для $U > W$. Эффективная ширина зоны увеличивается с ростом альтернирования при условии сохранения суммы интегралов перескока постоянной величиной. Химпотенциал плавно уменьшается (Рис.4).

Итак, для триммера имеющего переменное число электронов, найдены зависимости химпотенциала от величины кулоновского отталкивания электронов и альтернирования интегралов перескока. Найдена область значений кулоновского взаимодействия между узлами и интервал магнитных полей, меняющих величину расщепления вблизи химпотенциала более, чем на порядок. В случае сильных электронных корреляций между электронами изменение интегралов перескока в пределах 30% практически не меняет электронную структуру триммера.

[1] Q. Huang, M.L. Foo, R.A. Pascal, et al. Phys. Rev. B **70**, 184110 (2004).

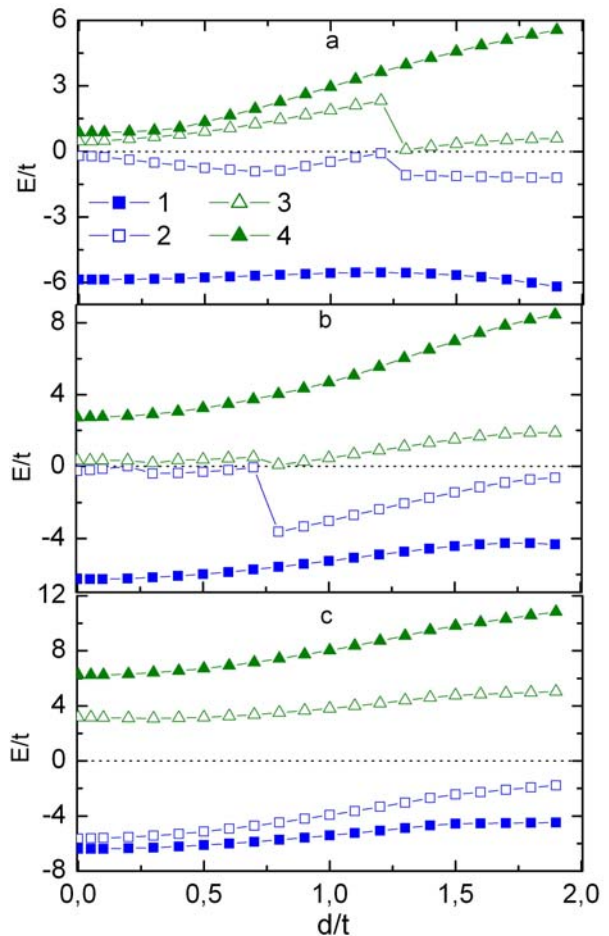


Рис.3. Зависимости минимальных(1) и максимальных (4) значений энергии и уровни энергии вблизи химпотенциала (2,3) от величины междуузельного кулоновского взаимодействия для $U=3, V/U=0.4$ (a), $U=6, V/U=0.1$ (b), $U=10, V/U=0.03$ (c) $H=0$.

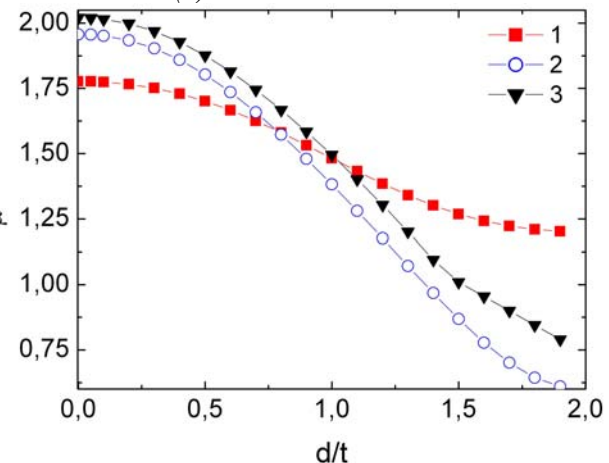


Рис.4. Значения химпотенциала в зависимости от величины альтернирования интеграла перескока для $U=3, V/U=0.4$ (1), $U=6, V/U=0.1$ (2), $U=10, V/U=0.03$ (3) $H=0$.

Магнитоэлектрические взаимодействия в пьезоэлектриках

Ю.В.Шалдин^{1,2}, А.И.Харьковский^{1,3}

¹⁾*International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures
Wroclaw, Poland*

^{1,2}*Институт кристаллографии РАН*

^{1,3}*Институт физики высоких давлений
e-mail:yuri1999@rambler.ru*

Новый этап интереса к проблеме магнитоэлектрических взаимодействий возник с середины 60-х годов прошлого столетия, когда эффект был обнаружен в сегнетомагнетиках семейства борацитов [1] и, что более удивительно, в пьезоэлектриках, названный парамагнитоэлектрическим эффектом [2]: были обнаружены как прямой (поляризация сульфата никеля в магнитном поле), так и обратный (намагничивание последнего в электрическом поле) эффекты. Таким образом, стало понятно, что объектом исследований могут служить не какие-то экзотические монокристаллы, а обычные диа-и парамагнитные пьезоэлектрики.

В рамках симметричного подхода не составляет труда установить взаимнооднозначное соответствие между внешним воздействием на пьезоэлектрик и его реакцией на магнитное либо электрическое поле. Так в случае магнитного поля соотношения имеют вид

$$P_i = \xi_{ijk} H_k^* H_j^*,$$

где здесь и далее $*$ - псевдотензоры. Полярный тензор 3-го ранга ξ определен на всех классах нецентросимметричных кристаллов и содержит 18 отличных от 0 коэффициентов ξ_{ijk} . В случае электрического внешнего воздействия на монокристаллы намагниченность последних должна описываться выражением

$$M_i = \xi_{ijk}^* E_k E_j,$$

где ξ^* - псевдотензор 3-го ранга, определенный на всех 32 классах кристаллов и матрица коэффициентов которого совпадает с матрицей пьезомагнитного эффекта [3]. Таким образом, прямой и обратный МЭЭ можно будет наблюдать только в пьезоэлектриках. Сопоставляя матрицы введенных тензоров 3-го ранга, следует отметить, что последние совпадают для кристаллов точечных групп, элементы симметрии которых содержат только операции вращений и циклической перестановки кристаллографических осей.

Если из группы пьезоэлектриков выделить парамагнитные кристаллы, то в последних при условии магнитного насыщения квадратичный МЭЭ может линеализоваться и тогда можно будет говорить об индуцированном МЭЭ в пьезоэлектриках- парамагнетиках. В этой ситуации соотношения (1) и (2) можно записать в следующем виде

$$P_i = \xi_{ij}^* H_j^* \quad (a) \quad M_i^* = \xi_{ij}^* E_j \quad (b) \quad (3)$$

Здесь мы имеем дело с несимметричным относительно перестановки индексов (i,j) псевдотензором 2-го ранга ξ^* , матрица коэффициентов которого в общем случае содержит девять независимых коэффициентов.

Аргюи очевидно, что при постановке экспериментов привлекаются образцы ограниченных размеров. Поэтому необходимо учитывать вклады магнитоэлектрики вида $m_{nljk} H_k^* H_l^*$, вводя тензор пьезоэлектрического эффекта e , и электроэлектрики через коэффициенты тензора пьезомагнитного эффекта m^* и электроэлектрику $g_{nljk} E_k E_l$.

К диамагнитным пьезоэлектрикам следует отнести те кристаллические соединения, в состав которых не входят ни редкоземельные, ни переходные элементы периодической системы.

Прямой диамагнитоэлектрический эффект (далее ДМЭЭ) исследовался на хорошо известных нелинейных кристаллах $LiJO_3$ и $KTiOPO_4$. Объектом исследований служили образцы z-среза, подобные тем, что привлекаются для исследований пироэффекта. На первом этапе применялся аналоговый метод, когда индуцированный магнитным полем заряд записывался на ленте самописца типа «Servagor» в условиях дрейфа нулевой линии измерительной системы (рис.1а). Использовался сверхпроводящий магнит, создающий магнитное поле до 15 Т. Все измерения выполнялись при температуре $\sim 4,2$ К. На рис.1б представлены результаты прямых измерений заряда ДМЭЭ при помощи электрометра 617 фирмы Keithly, имеющего цифровой выход.

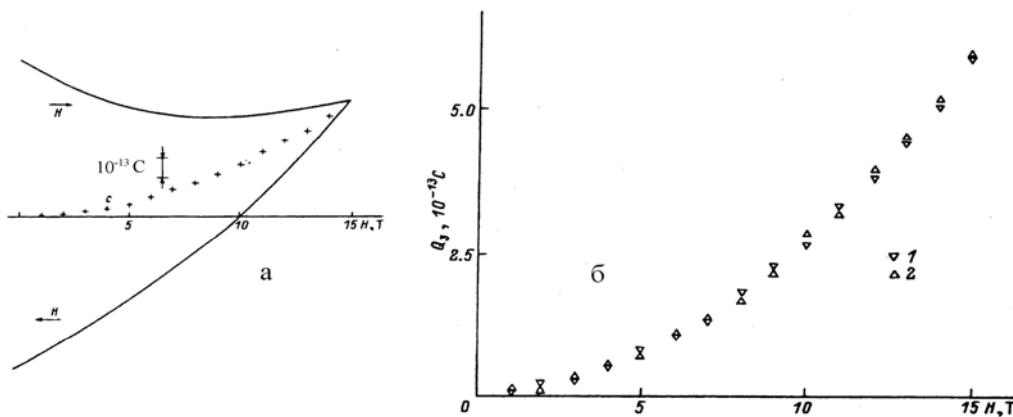


Рис. 1. Полевые зависимости величины заряда образца $LiJO_3$ z-среза при 4,2К: методика измерений а – аналоговая, б – цифровая [4].

Перед началом измерений образец погружался в жидкий гелий с целью контроля нулевой линии измерительной системы. По истечении некоторого времени дрейф нуля можно было аппроксимировать линейной функцией времени, что и было использовано в процессе обработки данных измерений. Предельная чувствительность при измерении пироэлектриков достигала $10^{-15} C$, в случае сегнетоэлектрика $KTiOPO_4$ на порядок ниже.

Как хорошо известно, к этому классу соединений следует отнести пьезоэлектрики, в состав которых входят ионы переходных (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) и редкоземельных (от церия до лютеция) металлов. Одним из представителей пьезоэлектрика-парамагнетика с ионом переходного металла является сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, точечная группа симметрии которого 422 [2]. Прямой и обратный парамагнитоэлектрический эффект (ПМЭЭ) был изучен в достаточно слабых полях в области температур от $\sim 1,3$ до 70 К, включая и область антиферромагнитного перехода ~ 3 К. Температурные и ориентационные зависимости приведены на рис.2.

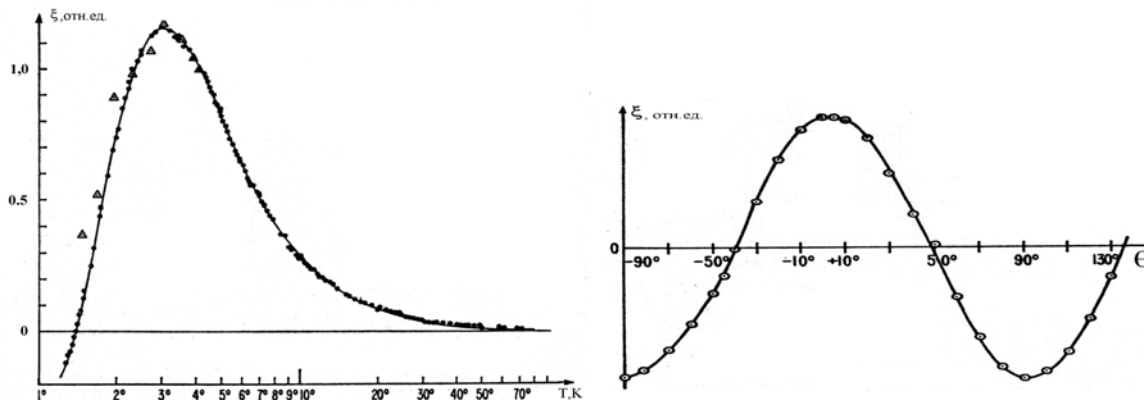


Рис.2. Температурные (слева) и угловые (справа) зависимости ПМЭЭ монокристаллах $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2].

Все измерения были выполнены модуляционным методом. В рамках феноменологического подхода была построена теория, достаточно правильно описывающая полевые, температурные и ориентационные зависимости с точностью до подгоночного параметра. В сильных магнитных полях ПМЭЭ не изучался. Из этого класса соединений следует обратить внимание на $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl , CuBr , CuI , CsCuCl_3 и др.

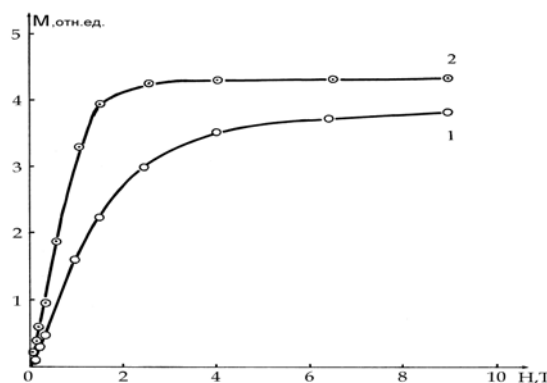


Рис.3. Намагниченность ГМО (1) и ТМО (2) вдоль полярной оси при 4,2К.

Особый интерес могут представить пьезоэлектрики, содержащие в основном мотиве структуры редкоземельных элементов. Например, исследования намагниченности монокристаллов молибдатов гадолиния

($Gd_2(MoO_4)_3$ далее ГМО) и тербия ($Tb_2(MoO_4)_3$ далее ТМО) показывают, что пределы достижения эффекта насыщения в магнитном поле различны: из-за нулевого орбитального момента f-электронов иона Gd^{+3} насыщение может быть достигнуто в более высоких полях, чем в ТМО (рис.3). Данный результат подтверждается результатами измерений полевых зависимостей прямого ПМЭЭ при изменении ориентации магнитного поля в плоскости (001) [5]. В монокристаллах ТМО в магнитном поле свыше 2.5 Т наблюдается четкий переход от квадратичной к линейной зависимости прямого ПМЭЭ при ориентации как $H \parallel (001)$, так и $H \parallel (010)$ (рис.4). Вклад магнитострикции в квадратичный линеализованный ПМЭЭ экспериментально исследовался в [6].

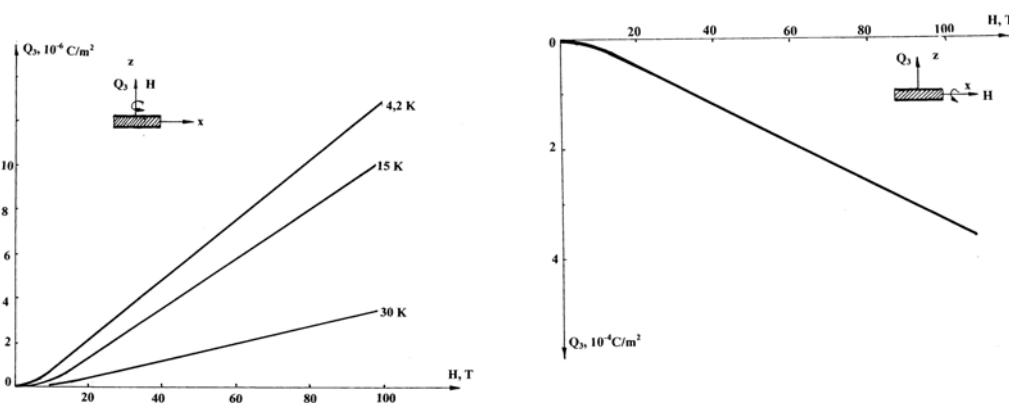


Рис.4. Полевые зависимости заряда ПМЭЭ в образцах среза ТМО при ориентации поля $H \parallel (001)$ (слева) и $H \parallel (010)$ (справа).

Круг кристаллов, содержащих редкие земли, весьма широк и разнообразен. К их числу относятся хроматы, манганаты и формиаты редких земель, часть из которых являются пироэлектриками, фториды бария с переходными металлами и др.

- [1] E.Ascher, H.Rieder, H.Schmid, H.Stössed J.Appl.Phys. **37**, 1404 (1965)
- [2] S.L.You, N.Blombergen Phys.Rev. **138**, №4A, A1218 (1965)
- [3] Ю.И.Сиротин, М.П. Шаскольская Основы кристаллофизики. М.Наука 1979 г. 640 С.
- [4] Ю.В. Шалдин ФТТ. **37** №5, 1555 (1995)
- [5] Б.К. Пономарев, Э.Штин, Г.Вигельман, А.Г.М. Янсен, П. Видер, Б.С. Б.С. ФТТ **42**, №4 716 (20
- [6] V.I.Nizhankovsky, Yu.V.Shaldin European Phys. J. в печати.

Электрофизические свойства полупроводникового твердого раствора PbSnTe:In при низких температурах и в условиях гидростатического сжатия

Р.В.Парфеньев, Д.В.Шамшур, А.Г.Андрианов, А.В.Черняев,
Н.Ю.Михайлин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: d.shamshur@mail.ioffe.ru

В работе были изучены низкотемпературная проводимость и эффект Холла в полупроводниковом твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$, а также параметры его сверхпроводящего состояния - критическая температура T_c и второе критическое магнитное поле H_{c2} как при нормальном давлении, так и в условиях гидростатического сжатия $P < 10$ кбар.

Легирование теллуридов свинца и олова, а также твердых растворов на их основе индием приводит к возникновению принципиально новых физических свойств этих материалов. В PbTe:In в области гелиевых температур наблюдаются долговременные процессы релаксации концентрации избыточных (неравновесных) носителей заряда [1]. В SnTe и в PbSnTe , легированных In, при низких температурах наблюдается переход в сверхпроводящее состояние с необычно высокими

для полупроводниковых соединений температурами сверхпроводящего (СП) перехода $T_c > 1$ К [2, 3]. Исследования показали, что специфика поведения примесей III группы (In и Tl) в халькогенидах свинца и олова связана с образованием квазилокальных примесных состояний на фоне разрешенных зонных состояний зоны проводимости или валентной зоны и их заполнением носителями [4]. Было установлено, что примесь In в PbTe создает квазилокальный уровень в зоне проводимости, тогда как примесь In в теллуриде олова создает квазилокальные акцепторные состояния глубоко в валентной зоне.

Соединения $\text{PbTe} - \text{SnTe}$ образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения; изменение соотношения между атомами свинца и

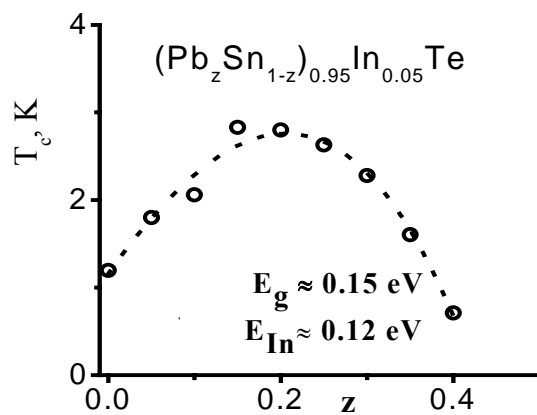


Рис. 1 Величина критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в зависимости от содержания свинца z в твердом растворе $(\text{Pb}_z \text{Sn}_{1-z})_{0.95} \text{In}_{0.05} \text{Te}$.

олова в катионной подрешетке твердых растворов системы $Pb_zSn_{1-z}Te:In$ позволяет в широких пределах управлять его параметрами, в предельных случаях переводя материал из СП состояния в полуизолирующее [5]. В СП области составов характерная зависимость $T_c(z)$ для $(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}In_{0.05}Te$ показана на рис. 1.

В качестве объекта исследования нами был выбран материал, состав которого соответствовал химической формуле $(Sn_{0.7}Pb_{0.3})_{0.95}In_{0.05}Te$. Образец был изготовлен по металлокерамической технологии, синтез проводился сплавлением в вакууме исходных компонентов полупроводниковой чистоты с последующей закалкой при комнатной температуре. После измельчения слитков до размера зерна $d \sim 0.1$ мкм проводилось горячее прессование ($P = 2000$ кг/см², $T = 400$ °C). Затем образец отжигался в вакууме при температуре 600 °C в течение 200 час. Рентгеноспектральный микроанализ не обнаружил наличия следов второй фазы в исследованном материале. В дальнейшем образец помещался в автономную камеру высокого давления, изготовленную из бериллиевой бронзы, в которой создавалось необходимое гидростатическое сжатие. Величина давления контролировалась по сопротивлению манганинового манометра.

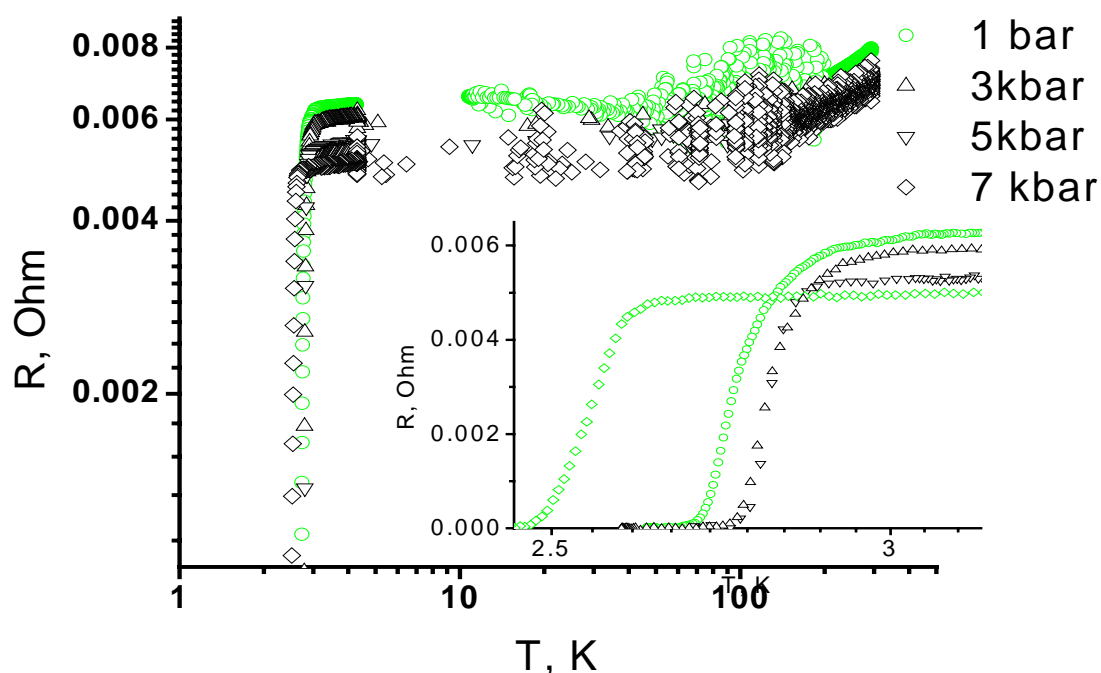


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления образца $(Pb_{0.3}Sn_{0.7})_{0.95}In_{0.05}Te$ в зависимости от величины гидростатического сжатия от 1 бар до 7 кбар. На вставке - величина критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в образце $(Pb_{0.3}Sn_{0.7})_{0.95}In_{0.05}Te$ при изменении давления от атмосферного до 7 кбар.

Ранее в [1 - 5] отмечалось, что спектр валентной зоны PbSnTe:In характеризуется наличием зон легких L и тяжелых Σ дырок, взаимное расположение которых с примесной полосой квазилокальных состояний индия определяет электрофизические (в том числе сверхпроводящие) свойства материала. Величина критических параметров СП перехода зависит также от величины плотности состояний на уровне Ферми и степени заполнения полосы In дырками. Управление СП параметрами в [2 - 5] достигалось вариацией компонентов твердого раствора.

В настоящей работе нами проведено изучение кинетических характеристик $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с фиксированным составом $z=0.3$ и $x=0.05$ в условиях гидростатического сжатия $P < 9.5$ кбар при $T = 300\text{K}$. Отметим, что при охлаждении до гелиевых температур наблюдался низкотемпературный сброс давления в автономной камере, эти значения и указаны на рис. 2 – 4.

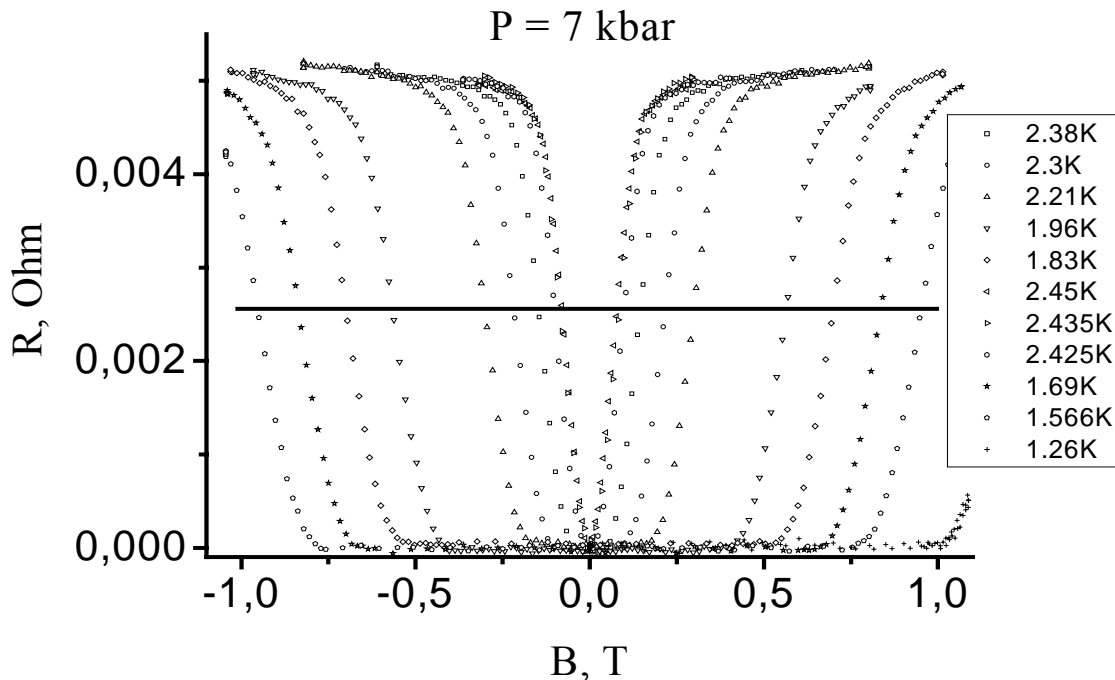


Рис.3. Зависимость сопротивления образца $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от величины магнитного поля B при различных температурах (в условиях гидростатического сжатия $P = 7$ кбар).

На рис. 2 - 4 представлены полученные экспериментальные результаты. Как следует из рис. 2, с ростом гидростатического сжатия до величины $P = 7$ кбар ($T = 4.2$ К) наблюдается уменьшение температуры СП перехода в образце $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Одновременно уменьшается сопротивление образца в нормальном состоянии ρ_N (непосредственно

перед переходом в СП состояние). Оценки температурной зависимости второго критического магнитного поля при изменении давления от атмосферного до 7 кбар (рис. 4), выполненные исходя из условия $\rho = 0.5\rho_N$ (сплошная линия на рис. 3), обнаруживают монотонное уменьшение величины dH_{c2}/dT с ростом давления.

В соответствии с выражением для вычисления плотности состояний на уровне Ферми [4],

$$N(0) \approx 5.68 \cdot 10^{14} \cdot \rho_N^* (dH_{c2}/dT) \Big|_{T_c} \quad (1)$$

полученные результаты служат указанием на то, что в образце данного состава гидростатическое сжатие приводит к смещению уровня Ферми в пределах полосы примесных состояний индия в сторону уменьшения плотности состояний. В то же время, нельзя исключить изменение вида зависимости плотности примесных состояний от энергии под действием давления (уширение примесной полосы или ее энергетический сдвиг), что должно приводить к аналогичным результатам. Тем не менее, можно сделать вывод, что гидростатическое сжатие позволило управлять параметрами СП перехода. Существенно, что в отличие от изменения состава материала, давление является «прецизионным» инструментом управления СП свойствами $(Pb_zSn_{1-z})_{1-x}In_xTe$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 07-02-00726-а, НШ-2184.2008.2 и гранта Президиума РАН.

- [1] Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. УФН, т. 172, №8, с. 875 (2002)
- [2] Бушмарина Г.С., Дабкин И.А., Компаниец В.В., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В., Шахов М.А. ФТТ, 28, в. 4, с. 1094 (1986).
- [3] Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов, ФТТ, 43, в. 10, с. 1772 (2001).
- [4] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., ФТП, т.26, в.2, с.201 (1992)
- [5] В.И. Козуб, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, Д.В. Шакура, С.А. Немов. Переход сверхпроводник-диэлектрик в $(PbzSn_{1-z})_{0.84}In_{0.14}Te$, Письма в ЖЭТФ, т. 84, №1 (2006)

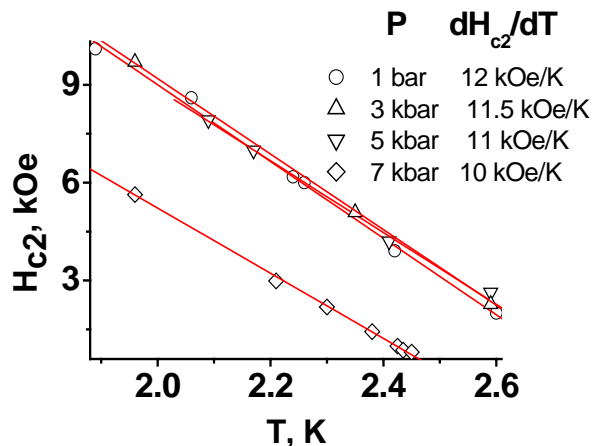


Рис.4. Зависимость второго критического магнитного поля от температуры в твердом растворе $(Pb_{0.3}Sn_{0.7})_{0.95}In_{0.05}Te$ при изменении давления.

Теплофизические свойства полупроводникового соединения CdGeAs_2 в твердом и жидком состояниях

Я.Б.Магомедов, Г.Г.Гаджиев

Институт физики им. Х.И.Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала

E-mail: Gadjiev@mail.ru

Одной из важнейших проблем современной науки и техники является эффективное преобразование тепловой энергии в электрическую. Наиболее перспективным для такого преобразования является термоэлектрический метод на полупроводниковых материалах.

Эффективность термоэлектрического преобразования $Z \cdot T = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T$ определяется электропроводностью (σ), теплопроводностью (λ), термоЭДС (α) материала термоэлемента и температурой источника тепловой энергии (T) [1]. Термоэлектрическая добротность известных низкотемпературных термоэлектрических материалов не превышает 0,7-0,8. Термоэлектрические свойства тугоплавких полупроводников, которые могут работать при более высоких температурах и иметь более высокие значения Z , мало изучены.

Исследование теплофизических свойств при высоких температурах в твердом и жидком состоянии имеет важное значение и для выяснения влияния структурного разупорядочения на зонную структуру при плавлении полупроводников. Исследование электропроводности, термоЭДС и ряда других свойств кремния, германия и некоторых полупроводниковых соединений $A^{111} B^V$ (антимониды и арсениды индия и галлия) [2-5] показало, что при плавлении эти параметры изменяются до величин, характерных металлическим расплавам. Однако, по данным некоторых авторов, температурная зависимость электропроводности, термоЭДС, плотности, вязкости, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения расплавов этих полупроводников в предкристаллизационной области при температурах, близких к точке плавления, отличается от температурной зависимости этих параметров в расплавах металлов. Полупроводниковые соединения типа $A^2 B^4 C^5_2$ являются тройными аналогами бинарных соединений $A^3 B^5$.

Учитывая, что характерной особенностью металлического состояния является электронный механизм переноса заряда и тепла и выполнение соотношения Видемана-Франца между теплопроводностью и электропроводностью, для изучения влияния структурной перестройки при плавлении на электронную структуру и механизмы переноса тепла и заряда были исследованы теплопроводность и электропроводности термоЭДС соединения CdGeAs_2 в твердом и жидком состояниях в широком температурном интервале (300-1500 К).

Высокотемпературные теплофизические свойства соединений типа $A^2B^4C^5_2$ до сих пор плохо исследованы. Авторы работы [6] измерили электропроводность соединения $CdSnAs_2$ в твердом и жидком состояниях и посчитали, что при плавлении этого соединения ближний порядок сохраняется и его расплав является жидким полупроводником..

Теплопроводность измерялась абсолютным методом сферической прослойки в стационарном тепловом режиме [7]. Исследование электропроводности и термоЭДС проводилось четырехзондовым компенсационным методом [8]. Относительная погрешность измерений при 1000 Кне превышала 7% для теплопроводности 5% для термоЭДС и 4% для электропроводности.

Исследование проводилось на поликристаллических образцах, полученных сплавлением исходных чистых компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевых ампулах. Так как соединения с мышьяком при температурах плавления и выше обладают высокой упругостью паров, в ампулы с образцом при получении соединений и в измерительные ячейки при измерении теплопроводности и электропроводности помещали небольшие излишки мышьяка, обеспечивающие равновесное давление паров. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме нагревания и охлаждения на 3-4 образцах.

Температурная зависимость средних значений теплопроводности и электропроводности $CdGeAs_2$ в твердом и жидком состояниях предоставлены в таблице и на рисунке.

T, К	300	400	540	600	710	920	990	1110	1250
$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	4,21	3,15	2,33	2,25	2,31	2,50	7,41	9,38	11,63
$\sigma \times 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,11	0,12	0,24	0,36	0,61	0,71	3,65	4,19	4,78
$\alpha \times 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	25,5	83,4	171,3	225,2	205,5	170,7	16,4	10,2	-4,2

Имеющиеся в литературе данные по явлениям переноса $CdGeAs_2$ [9-11] не согласуются между собой и относятся к низким или средним температурам. Теплофизические свойства соединения $CdGeAs_2$ при высоких температурах и в жидком состоянии не исследованы.

Полученные нами экспериментальные данные по теплопроводности и электропроводности при комнатных температурах удовлетворительно согласуются с литературными [10].

Электропроводность $CdGeAs_2$ в твердом состоянии с температурой медленно растет. При температурах, близких к температуре плавления, наблюдается экспоненциальный рост электропроводности, что характерно для области собственной проводимости полупроводников.

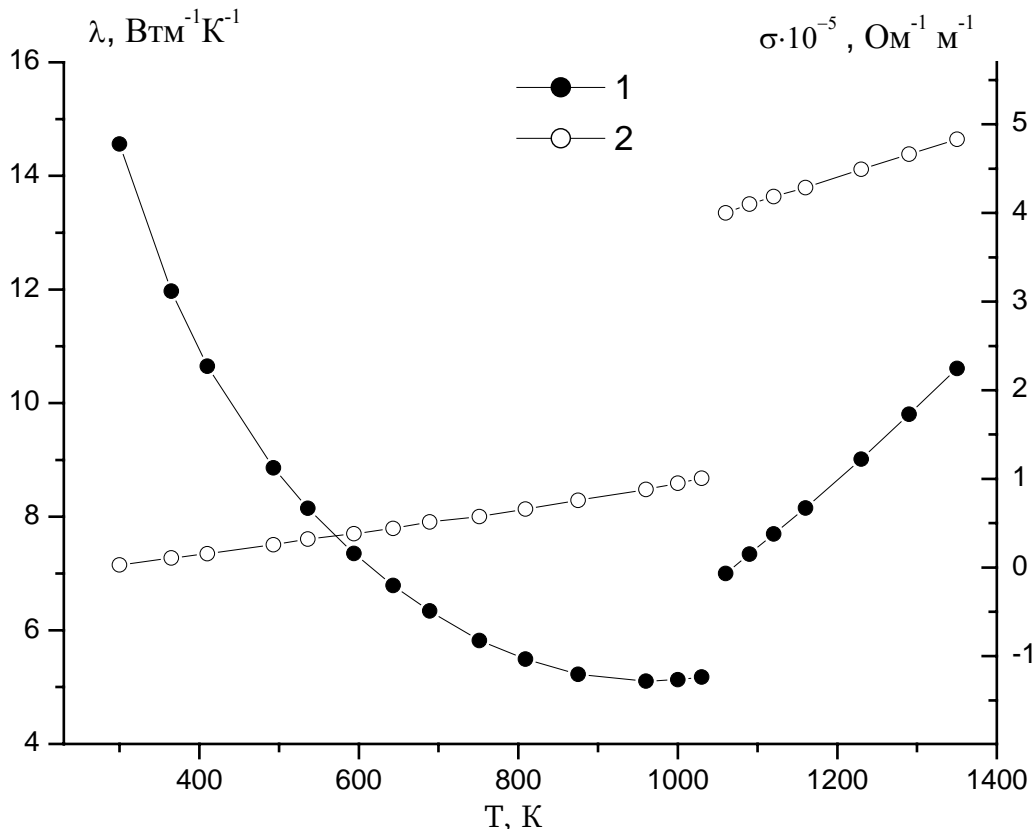


Рис.1. Температурная зависимость теплопроводности (1), электропроводности (2) CdGeAs_2 в твердом и жидком состояниях.

Экспериментальные данные по теплопроводности показывают, что основным механизмом теплопроводности в твердом состоянии является фононная теплопроводность, которая с температурой меняется по закону T^{-1} до 600К. Вычисленные по данным электропроводности электронная и биполярная составляющие теплопроводности объясняют наблюдаемое при температурах выше 600К отклонение температурной зависимости теплопроводности от закона T^{-1} .

При плавлении электропроводность и теплопроводность CdGeAs_2 увеличиваются скачком до величин, характерных металлическим расплавам [12] и после плавления продолжают расти с температурой.

Вычисленные из соотношения Видемана-Франца для случая частичного вырождения электронного газа ($L=1,9 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2 \text{ К}^{-2}$) по экспериментальным данным электропроводности значения электронной теплопроводности с учетом молекулярной доли удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по теплопроводности расплава CdGeAs_2 . Молекулярная теплопроводность вычислялась по формуле для теплопроводности полупроводниковых расплавов [13] и не превышает $0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Основные механизмы и величина теплопроводности свидетельствуют о металлической природе расплава CdGeAs_2 . Однако, температурная

зависимость электропроводности и теплопроводности показывают, что процесс структурной перестройки и металлизация в расплаве этого соединения при плавлении не проходит до конца и металлизация 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 [14]. С наличием квазизазора в функции плотности энергетических состояний и его постепенным замытием с повышением температуры следует связывать положительный температурный коэффициент электропроводности и теплопроводности расплава CdGeAs_2 . Расплав этого полупроводника является плохим металлом по классификации Мотта [14].

Список литературы

- [1] А.Ф.Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. М.:, Изд-во АН СССР, 160 с.(1956)
- [2] A.F.Ioffe, A.R.Regel. Progress in Semiconductors, L., Pergamon Press, v.4, P.237, (1960),
- [3] В.М.Глазов, С.Н.Чижевская, Н.Н.Глаголева. Жидкие полупроводники. М.:,Наука, 240с. (1967)
- [4] Я.Б.Магомедов, А.Р.Билалов. ФТП, Т.35, в.5, С.521, (2001)
- [5] Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев. ТВТ, т. 46, N 3, С.466, (2008)..
- [6] Г.Ф.Никольская, Л.Н.Бергер, И.В.Ефимовский, И.К.Щукин, И.А.Ковалева. Неорг. матер, Т.2,С.1876, (1966)
- [7] Я.Б.Магомедов. ТВТ, Т.28, С.396, (1990).
- [8] Я.Б.Магомедов, С.Н.Алиев, М.А.Айдамиров, Н.В.Лугуева. ПТЭ, № 6, С.117, (2003).
- [9] A.S/Borshchevskii, N.A.Goryunova, F.P.Kesamanly and D.N.Nasledov. Phys. Stat. Sol.,V.21, P.9, (1967).
- [10] P.Leroux-Hugon. Compt. Rend.,Acad. Sci.(France),V.256, P.3391, (1963)
- [11] Р.А.Аннамакмедов, А.Э.Баланевская, Л.И.Бергер, И.А.Лобрушина, И.К.Щукина Сб."Химическая связь в полупроводниках и термодинамика", Минск, Из-во "Наука и техника", С.317, (1966)
- [12] Л.П.Филипов. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов. М.:, МГУ, 200с., (1967).
- [13] А.Р.Регель, В.М.Глазов. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.:, Наука, , 260 с., (1982)
- [14] Н.Мотт,Э.Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.:, Мир, 472с. (1974).

Электрические и гальваномагнитные свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

А.Г. Гамзатов¹, А.Б. Батдалов¹, Л.Н. Ханов¹,
А. С. Манкевич², И. Е. Корсаков²

¹Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

Манганиты допированные одновалентными ионами (Na, K, Ag) обладают рядом существенных отличий по сравнению с хорошо изученными манганитами $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А-двухвалентный металл (Ca, Sr,...). При допировании материнского состава LaMnO_3 одновалентными ионами K^+ для сохранения зарядового баланса требуется, чтобы на каждой введенный одновалентный ион K^+ два иона Mn^{3+} перешли в состояние Mn^{4+} , что означает сужение фазовой диаграммы T - x вдоль оси x и высокие значения T_C при малом уровне допирования ($x < 0.2$). К положительным прикладным особенностям данного типа манганитов можно отнести и высокую чувствительность их физических свойств к магнитному полю, большие значения эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) и магнитокалорического эффекта (МКЭ), наблюдаемые вблизи комнатных температур.

В данном сообщении приводятся результаты исследования электросопротивления, магнитосопротивления и термоэдс керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ (0.10, 0.15, 0.175) в области $T=77$ -350 К и в магнитных полях до 20 кЭ.

Керамические образцы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ были синтезированы на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова цитратным методом. В качестве прекурсоров были использованы растворы нитратов марганца и лантана, карбонат калия, лимонная кислота и этиленгликоль. К смеси растворов нитратов марганца и лантана были добавлены лимонная кислота, карбонат калия и этиленгликоль. Полученный раствор был упарен при температуре 60 °С, в результате чего был получен гель, который при дальнейшем нагревании разлагался. Из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые

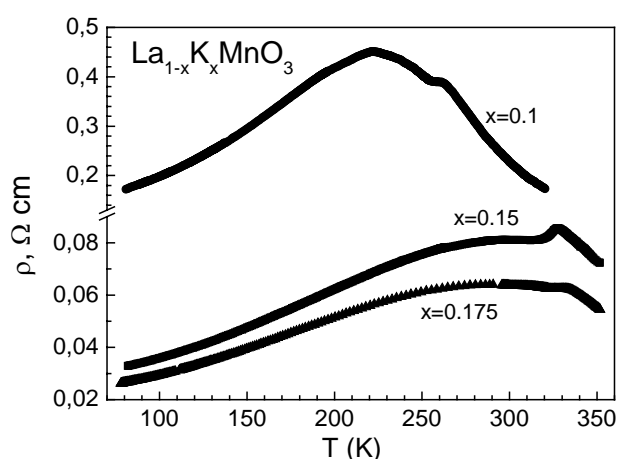


Рис.1. Температурная зависимость электросопротивления для системы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

были отожжены при 1000 °С (30 часов на воздухе в засыпке такого же состава).

На рис.1-3 приводятся результаты экспериментальных исследований. Как видно из рис. 1, температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ исследованных образцов имеет характерный и для других манганитов вид: металлический ход ниже T_{MI} (T_{MI} – температура перехода металл-изолятор), полупроводниковый выше T_{MI} . Температуры перехода металл-изолятор T_{MI} сильно разнятся от T_C , которую мы определили как температуру максимума на кривой теплоемкости $C_p(T)$. $T_{MI} < T_C$ для всех образцов. Наибольшие значения эффекта КМС в манганитах обычно наблюдаются вблизи температуры Кюри, а вдали от T_C стремятся к нулю. Как видно из рис.2, для системы $La_{1-x}K_xMnO_3$ это не так: с понижением T ниже T_C эффект возрастает без признаков насыщения вплоть до азотных температур. Такое поведение магнитосопротивления можно объяснить, если предположить, что магниторезистивный эффект в керамике $La_{1-x}K_xMnO_3$ определяется двумя независимыми механизмами: механизмом двойного обмена, имеющего место вблизи T_C и межгранульного спин-поляризованного туннелирования носителей тока между двумя антиферромагнитно упорядоченными друг относительно друга гранулами. Такое туннелирование очень чувствительно к внешнему магнитному полю и проявляется при низких температурах. Фактически это означает резкий рост магнитосопротивления при слабых полях при низких температурах. Все это хорошо иллюстрировано на рис.3. Вблизи T_C картина другая – плавный спад электросопротивления с ростом магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (09-08-96533) и программы ОФН РАН.

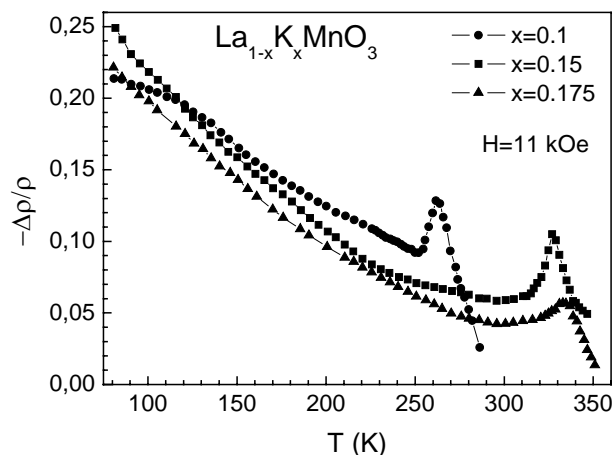


Рис.2. Температурная зависимость эффекта КМС для системы $La_{1-x}K_xMnO_3$.

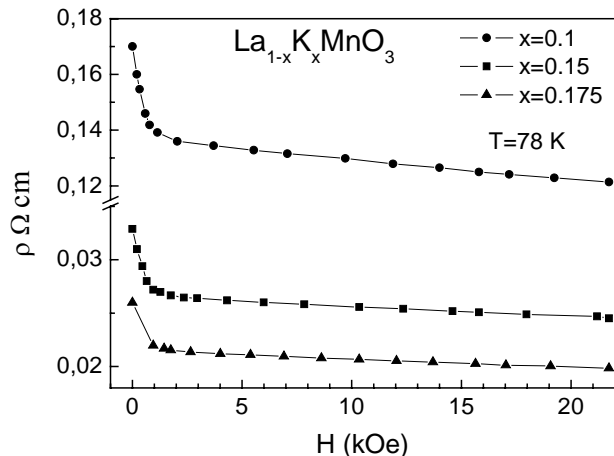


Рис.3. Полевая зависимость электросопротивления при $T=78$ К.

Позисторные материалы на основе ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ для работы в средах с низким парциальным давлением кислорода

М.Н. Палатников¹, В.В. Ефремов¹, И.П. Раевский², О.В. Макарова¹,
Н.В. Сидоров¹, К. Борманис³

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского НЦ РАН, г. Апатиты Мурманской обл., Россия; e-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²Институт Физики Ростовского Университета, Ростов-на-Дону, Россия;

³Институт Физики твердого тела Латвийского Университета, Латвия;
e-mail: bormanis@cfi.lu.lv

В системе ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (LNTN) возможно формирование кристаллических фаз с кросс-эффектами, обладающих сегнетоэлектрическими (СЭ), суперионными (СИ) и полупроводниковыми (ПП) свойствами. Закономерности формирования таких фаз непосредственно связаны с процессами упорядочения в катионных подрешетках. Твердые растворы с упорядочением структурных единиц приобретают принципиально новые свойства, отсутствующие у неупорядоченного СЭ твердого раствора.

Электропроводность оксидов семейства перовскита (в частности, ТР на основе ниобата натрия) ниже 500 °С обычно рассматривается как примесная электронная [1,2]. Тип проводимости неустойчив и легко изменяется за счет примесей и изменения условий обжига. Величина проводимости σ при спекании на воздухе слабо зависит от примесей, так как определяется, главным образом, собственными дефектами, основными из которых являются вакансии по кислороду V_o и по щелочному металлу (в нашем случае - V_{Na} и V_{Li}). Повышение концентрации А-решеточных вакансий, являющихся акцепторами, стабилизирует р-тип проводимости, не влияя сильно на величину σ . Повышение концентрации V_o , образующих донорные центры, дает возможность получать керамики с высокой проводимостью n-типа [2]. Появление в А-подрешетке (соединения типа ABO_3) катионов Li^+ малого радиуса увеличивает возможности ионного транспорта.

Керамические образцы твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ с $x=0,12$ и $y=0,3-0,8$ были получены твердофазным синтезом с последующим обжигом без давления. Измерения сопротивления проводили на постоянном или переменном токе в ходе непрерывного нагревания или охлаждения со скоростью 2-5 К·мин⁻¹. Величина объемной проводимости определялась путем дисперсионного анализа комплексного адмитанса с использованием графоаналитических методов.

При восстановлении в вакууме (остаточное давление 10⁻³ мм.Нг, температура $T_{\text{восст.}}=650-850$ °С) электрическое сопротивление R образцов керамики $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ уменьшалось на несколько порядков и

керамика приобретает полупроводниковые свойства. С ростом температуры вакуумного восстановления проводимость керамик вначале увеличивается, а затем проходит через максимум в области $T_{\text{восст.}}=750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, после чего резко уменьшается. Такой вид зависимости $\sigma(T_B)$ характерен для всех ниобатов-танталатов щелочных металлов и обусловлен образованием в вакууме при $T_B > 750\text{ }^\circ\text{C}$ вакансий в А-подрешетке, являющихся акцепторами. Введение в керамику донорных примесей позволяет скомпенсировать уменьшение σ при высоких T_B , что вполне согласуется с предложенным объяснением [2].

Твердые растворы с упорядочением структурных единиц в особых концентрационных точках ($x_i=0,125$, $\text{Li/Na}=1/7$) приобретают принципиально новые свойства, отсутствующие у неупорядоченного СЭ твердого раствора, например, суперионную проводимость. В области температур $\sim 400\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$ в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y=0,2\text{--}0,8$) наблюдается увеличение проводимости σ в пределах 1-2 порядков и резко уменьшается энергия активации проводимости (от $\sim 1,0$ до $0,2\text{--}0,3$ эВ) (Рис. 1). Такое поведение зависимости $\sigma(T)$ характерно для суперионных (СИ) фазовых переходов (ФП). В ТР LNTN, переведенных в ПП состояние путем вакуумного отжига, в интервале температур близком к СИ ФП, наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС),

$\ln(\sigma T)$, (Sm·K/m)

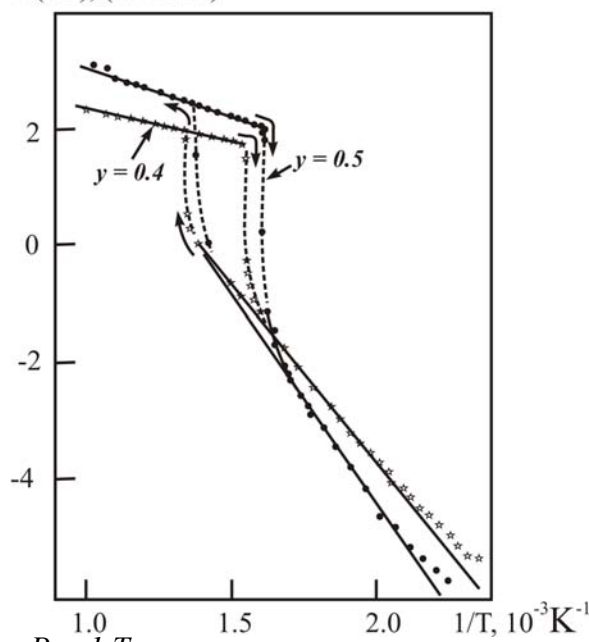


Рис.1 Температурные зависимости удельной проводимости ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$.

обусловленный взаимодействием процессов электронного и ионного транспорта зарядов, в частности, образованием двойного электрического слоя вблизи электрода. Таким образом, ТР LNTN, обладающие суперионной проводимостью и переведенные в ПП состояние, могут быть использованы как материал для позисторов-терморезисторов.

Позисторный эффект в СЭ керамике типа BaTiO_3 обусловлен барьерными слоями на границах зерен, сопротивление которых сильно зависит от диэлектрической проницаемости [3]. Одним из недостатков сегнетокерамических позисторов является невозможность их использования в средах с низким

парциальным давлением кислорода, так как при этом происходит деградация барьерных слоев [4]. Обнаруженные у полупроводниковой керамики твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ аномалии сопротивления позисторного типа проявляются при измерениях, как на воздухе, так и в

вакууме. Более того, в вакууме они более устойчивы, поскольку в этом случае не происходит окисления образцов.

На температурных зависимостях сопротивления R восстановленной керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ ($y = 0,5$), измеренных на постоянном токе, как в вакууме, так и на воздухе, в области 350-400 °С в ходе нагревания наблюдался участок ПТКС. Этот участок наблюдался и при охлаждении и имел температурный гистерезис, достигающий 15-20 К (рис. 2, кривые 1,2). Высота максимума $R(T)$ практически не зависит от степени восстановления керамики LNTN, вследствие чего скачок $R(T)$ сильнее всего выражен в наиболее проводящих (наиболее восстановленных) образцах (рис. 2, кривые 1,2). При измерениях на воздухе имело место частичное окисление образцов, приводящее к постепенному увеличению их сопротивления от цикла к циклу, однако различие в значениях R при нагреве и последующем охлаждении было существенно меньше величины скачка R в области ПТКС (рис. 2). Подобный вид температурной зависимости сопротивления наблюдался и для других составов восстановленных в вакууме ТР, например, $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ (рис. 3). Хорошо заметно постепенное увеличение сопротивления образца от цикла к циклу вследствие его частичного окисления.

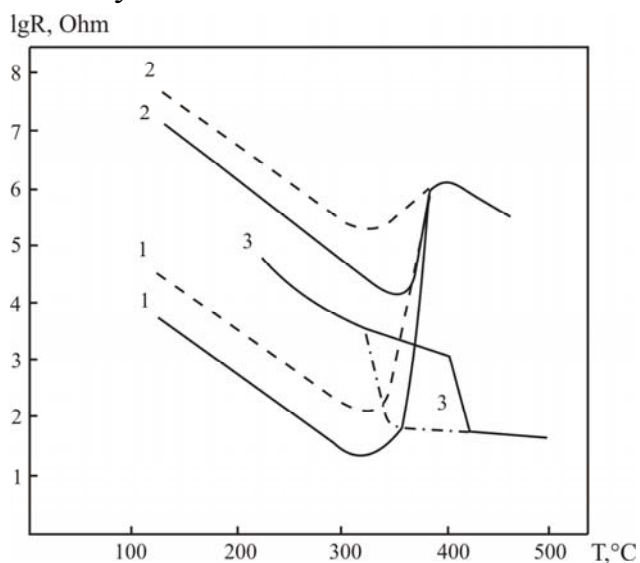


Рис. 2 Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе образцов восстановленной в вакууме керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, измеренные на воздухе в ходе разных циклов нагревания и охлаждения: 1 – первый цикл измерений, 2 – четвертый цикл измерений. Для сравнения показана (кривая 3) температурная зависимость объемного сопротивления невосстановленной керамики, определенная с помощью дисперсионного анализа комплексного адмитанса по результатам измерений в частотном диапазоне $10 - 10^7$ Гц. Сплошные линии – нагрев; пунктир – охлаждение.

В составах твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ ($y = 0,3-0,8$) не наблюдается СЭ ФП при температурах близких к области ПТКС [5], поэтому природа эффекта ПТКС в восстановленной керамике $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$, по-видимому, иная, чем в полупроводниковых керамиках других оксидов семейства перовскита [4]. Вместе с тем, как было показано выше, в невосстановленной керамике $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ в области 400-450 °С происходит переход в состояние с суперионной проводимостью, сопровождающийся скачкообразным увеличением проводимости на 1-2 порядка (рис. 1). На рис. 2 (кривая 3) показана

температурная зависимость объемного сопротивления невосстановленной керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, определенная по данным дисперсионного анализа комплексного адмитанса, что позволило исключить сопротивление приэлектродного слоя. Нижняя ветвь этой кривой соответствует состоянию с суперионной проводимостью верхняя - состоянию со

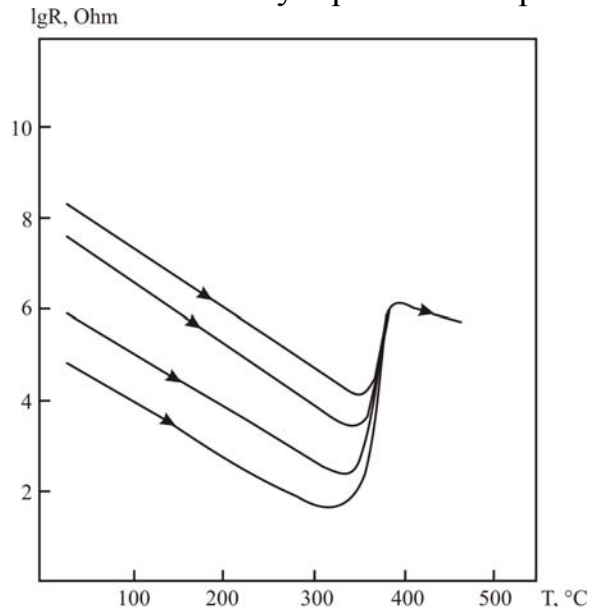


Рис. 3 Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе образца восстановленной в вакууме керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, измеренные на воздухе в ходе четырех последовательных циклов нагревания - охлаждения (кривые охлаждения на рисунке не показаны).

смешанной электронной и ионной проводимостью, причем относительный вклад последней увеличивается с ростом температуры. Из рис. 2 видно, что область эффекта ПТКС на зависимостях $R(T)$ восстановленной керамики $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ ($y=0,5$) приблизительно совпадает с областью температурного гистерезиса перехода в состояние с СИ проводимостью.

По-видимому, эффект ПТКС в твердых растворах LNTN обусловлен образованием вблизи электрода двойного электрического слоя (ДЭС) в области температур с высокой ионной проводимостью, блокирующего электронную составляющую проводимости. В пользу того, что ПТКС в восстановленной керамике $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ обусловлен образованием ДЭС, свидетельствует

существенное уменьшение аномалии $R(T)$ с ростом частоты измерительного поля уже при частотах выше 50-100 Гц (а при 1000 Гц она в 30-100 раз меньше, чем при 50 Гц). В позисторах на основе BaTiO_3 , где эффект ПТКС обусловлен различием электрических свойств объема и поверхностных слоев зерен керамики, подобное уменьшение аномалии $R(T)$ имеет место при гораздо более высоких частотах ($10^4 - 10^5$ Гц).

Работа поддержана грантами РФФИ 09-03-00141, 09-03-00189, 09-03-90401, 09-03-12004.

- [1] О.И.Прокопало, ФТТ, **21**, 3075 (1979).
- [2] I.P.Raevski, M.N.Palatnikov, V.A.Sandler, M.A.Malizkaya, Abstr. of IMFS-8, Rostov-on-Don, 155 (1998).
- [3] И.Т.Шефтель, Терморезисторы, Наука, Москва (1973).
- [4] Х.С.Валеев, В.Б.Квасков, Нелинейные металлоксидные полупроводники, Энергоатомиздат, Москва (1983).
- [5] М.Н.Палатников, Н.В.Сидоров, В.А.Сандлер, Ю.А.Серебряков, В.Т.Калинников, Изв. АН СССР, Неорг. матер., **33**, 1135 (1997).

Влияние атомов примеси Fe на структурные фазовые переходы в сегнетоэлектрике TlGaSe_2

Н.А.Боровой¹, Ю.П.Гололобов², Г.Л.Исаенко², А.И.Половина¹
¹ *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*
e-mail: borovoy@univ.kiev.ua
² *Национальный транспортный университет, Киев, Украина*
e-mail: gololo@ukr.net

Таллий-галлиевый диселенид TlGaSe_2 и его изоструктурный аналог таллий-индиевый дисульфид TlInS_2 относятся к слоистым кристаллам и являются сегнетоэлектриками-полупроводниками. Эти халькогенидные соединения привлекают к себе внимание в первую очередь необычностью и сложностью структурных фазовых переходов (ФП), происходящих в интервале температур $T=100\text{--}300$ К и связанных с образованием несоразмерно модулированных структур. Надёжно установлено существование в кристаллах TlGaSe_2 двух структурных превращений: ФП II рода, который приводит к образованию несоразмерной фазы с волновым вектором $\mathbf{k}_i=(\delta, 0, 0.25)$, где $\delta=0,04$ – параметр несоразмерности, а также ФП I рода, сопровождающегося учетверением элементарной ячейки вдоль оси С. Что касается температур ФП, то их значения в работах различных авторов несколько отличаются, а именно, для ФП II рода $T_i=115\text{--}120$ К, а для ФП I рода $T_c=107\text{--}110$ К [1]. Результаты исследований влияния различных внешних воздействий, таких, как постоянное электрическое поле, одноосное механическое напряжение, электромагнитные поля, термоциклирование, позволили существенно продвинуться в понимании физических механизмов протекания фазовых превращений, происходящих в кристаллах TlGaSe_2 . Особый интерес представляют исследования влияния примесных атомов на ФП, поскольку они часто позволяют прояснить структурные аспекты таких превращений. В частности, в [2] показано, что в кристаллической решётке TlInS_2 катионные примеси в зависимости от ионных радиусов занимают различные структурные позиции, вследствие чего по-разному влияют не только на температуры, но и процессы протекания ФП в этих кристаллах. Что касается TlGaSe_2 , то в литературе имеются довольно противоречивые данные о влиянии примесных атомов Fe на структурные превращения, происходящие в этих кристаллах при изменении температуры. Так, согласно [3], атомы Fe замещают атомы Ga в кристаллической решётке, при этом происходит смещение ФП в область более низких температур. Однако, в соответствии с результатами [4], наличие в кристаллах TlGaSe_2 атомов примеси Fe приводит к повышению температур обоих ФП. Для устранения такой неоднозначности, а также с целью выяснения физических механизмов указанных ФП в интервале температур $T=90\text{--}300$ К были проведены сравнительные рентгенографические исследования и измерены

температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ нелегированных TlGaSe_2 и легированных $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ кристаллов.

Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических образцов при отражении от плоскостей скола (001) были получены с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (излучение $\text{Co K}\alpha_{1,2}$, монохроматор Ge (111)). Образцы размещались в стандартной низкотемпературной камере УРНТ-180. Точность определения величины параметра c элементарной ячейки кристаллов была не хуже 0.002 \AA (детально методика представлена в [5]). Диэлектрическую проницаемость ϵ в направлении, перпендикулярном слоям кристаллов, измеряли на частоте 1 кГц с помощью моста переменного тока Е7-8. Температура поддерживалась постоянной с точностью до 0,5 К с использованием терморегулятора ВРТ-2 и измерялась медь-константановой термопарой (точность 0,1 К). Образцы представляли собой те же самые пластинки, которые использовались при рентгенографических исследованиях (типичные размеры $6 \times 8 \times 1 \text{ мм}^3$). В качестве контактов использовалась индий-галлиевая паста, которую наносили на предварительно обезжиренные зеркальные поверхности естественного скола (001). Исследовались образцы, изготовленные из нелегированных слитков TlGaSe_2 и слитков $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ с концентрацией Fe 0.5 mol %. Слитки были выращены модифицированным методом Бриджмена.

Отличительной чертой слоистых кристаллов является их склонность к образованию политипных модификаций, которые могут существенно отличаться по своим физическим свойствам. Поскольку для кристаллов TlGaSe_2 обнаружено существование нескольких политипов, которые отличаются значениями параметра c элементарной ячейки, был проведен предварительный рентгеноструктурный анализ образцов. Полная идентичность числа и углового положения структурных рефлексов типа (00 l) для образцов кристаллов TlGaSe_2 , и $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ свидетельствует о том, что они относятся к одному и тому же политипу с параметром элементарной ячейки $c = 15, 64 \text{ \AA}$.

На температурных зависимостях параметра $c(T)$ элементарной ячейки кристаллов TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ при температуре $T_c = 108 \text{ К}$ обнаружены скачкообразные изменения параметра c ($\Delta c \approx 0,007 \text{ \AA}$), которые соответствуют ФП I рода, зарегистрированному в кристаллах TlGaSe_2 ранее [1]. Следует отметить, что при температурах $T < T_c = 108 \text{ К}$ для обоих типов кристаллов были обнаружены структурные рефлекссы, которые свидетельствуют об мультипликации элементарной ячейки вдоль оси C . Помимо указанных аномалий на зависимостях $c(T)$ наблюдаются изломы: для нелегированных образцов при температуре $T_i = 119 \text{ К}$, а для легированных при более высокой температуре $T_i = 123 \text{ К}$. Для кристаллов TlGaSe_2 такой излом соответствует ФП II рода, в результате которого возникает несоразмерно модулированная структура [1], т.е. согласно результатам рентгенографических исследований легирование кристаллов TlGaSe_2 атомами Fe приводит

к расширению температурной области существования несоизмерной фазы на $\Delta T = 4$ К, подобно тому, как это обнаружено для его изоструктурного аналога TlInS_2 . Для обоих образцов при температуре $T_c \approx 108$ К также, как и на зависимостях $c(T)$, наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости ϵ : для $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ она имеет вид отчетливо выраженного максимума, а для TlGaSe_2 – форму изгиба. Кроме того, на зависимостях $\epsilon(T)$ для этих образцов наблюдаются также максимумы, расположенные при температурах $T = 117$ К и $T = 114$ К, соответственно, т.е. для легированного образца максимум на зависимости $\epsilon(T)$ несколько сдвинут в область более высоких температур.

Таким образом, обнаружено, что в кристаллах TlGaSe_2 ФП I рода, происходящий при температуре $T_c = 108$ К, сопровождается не только мультипликацией элементарной ячейки вдоль оси С, но и скачкообразным изменением параметра c ($\Delta c \approx 0,007$ Å), а ФП II рода, связанному с образованием при температуре $T_c = 119$ К несоизмерной фазы, соответствует излом на температурной зависимости $c(T)$. Легирование кристаллов TlGaSe_2 атомами Fe в концентрации 0.5 mol % не изменяет температурного положения структурного ФП при $T_c = 108$ К и не влияет на величину изменения параметра c элементарной ячейки. В то же время для образцов $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Fe}\rangle$ наблюдается сдвиг излома на зависимости $c(T)$ в сторону более высоких температур на $\Delta T \approx 4$ К, что свидетельствует о расширении для них температурной области существования несоизмерной фазы. Анализ полученных экспериментальных данных, проведенный с учетом особенностей строения кристаллической решетки TlGaSe_2 , структурных позиций, занимаемых в ней атомами Fe, а также специфики химических связей между атомами этого соединения, свидетельствует в пользу того, что структурный ФП I рода, происходящий при температуре $T_c = 108$ К, связан со смещением ионов Tl^+ .

- [1] А.М.Панич, D.C.Ailion, S.Kashida and N.Gasanly. Phys. Rev. B **69**, 245319 (2004).
- [2] Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.И.Наджафов, И.Ш. Садыхов. ФТТ **45**, 1085 (2003).
- [3] О.А.Самедов, Релаксорные сегнетоэлектрики на основе TlInS_2 и TlGaSe_2 : Автореф. дис. доктора ф.–м. наук: 01.04.10/ МО Азербайджанской Республики БГУ. Баку, 2005, 46 с.
- [4] А.И.Гасанов, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов, Ш.Д.Ализаде, Сборник трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, Россия, 21-25 сент. 2004, с.131.
- [5] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, А.Н.Горб, Г.Л. Исаенко. ФТТ **50**, 1866 (2008).

Низко- и инфранизкочастотные диэлектрические свойства керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

А.И. Бурханов¹, А.И. Вайнгольц¹, К. Борманис², А. Калване²

¹Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет
e-mail: burkhanov@inbox.ru

² Институт Физики твердого тела Латвийского университета

Ферротанталат свинца представляет интерес и как сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом, и как в качестве объекта, в котором возникает антиферромагнитное (ферромагнитное) упорядочение. Некоторые свойства по $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ приводятся в [1], где отмечается, что температура максимума диэлектрической проницаемости $T_m \approx -40^\circ\text{C}$. Данная температура может характеризовать среднюю температуру размытого фазового перехода из параэлектрической (кубической) в сегнетоэлектрическую (СЭ) (тетрагональную) при охлаждении материала. В тоже время в работах более позднего времени (например, [2]) сообщается о фазовом переходе между тетрагональной и моноклинной фазой в кристаллах РФТ при температурах лежащих на 40-50 градусов ниже T_m . Температура, где, по данным, приведенным в [1] происходит антиферромагнитное упорядочение в $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (или температура Нееля) расположена в интервале от -130°C до -150°C .

Несмотря на то, что СЭ фазовый переход достаточно размыт, релаксорный характер диэлектрического отклика в сегнетомагнетиках выражен мало или отсутствует вообще [1]. В [3], где исследовался диэлектрический отклик монокристалла $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ на частотах от 0,1 кГц до 1 МГц было показано, что в данном объекте четко проявляются частотный сдвиг T_m , хотя и значительно слабее, чем в модельных релаксорах типа PMN.

Если принять во внимание, что в релаксорах существенно выражены процессы медленной релаксации поляризации, то представляет интерес - как эти процессы будут проявляться в ферримагнетиках. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование диэлектрических свойств керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ в более низкочастотном диапазоне, включая и инфранизкие частоты и при более низких температурах, чем в [3].

Образцы и методика измерений

Измерение диэлектрических параметров в диапазоне частот от 0,25 Гц до 1000 Гц проводились с использованием установки мостового типа, собранной на основе стандартных схем [4]. В качестве электродов использовали воженное серебро. Керамические образцы $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ были получены с использованием обычной керамической технологии. Порошки ферротанталата свинца были синтезированы из

соответствующих оксидов методом термохимической реакции в твердой фазе. Избыток оксида свинца PbO был добавлен к смеси, чтобы компенсировать испарение PbO при синтезе.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рис.1 иллюстрирует поведение действительной $\epsilon'(T)$ составляющей диэлектрической проницаемости на частоте 1 и 1000 Гц. Видно, что максимумы $\epsilon'(T)$ существенным образом размыты. Установлено, что в интервале температур ($T_m + |40|$ градусов) хорошо выполняется квадратичный закон (Врезка, рис.1): Оценка параметра размытия σ , согласно [5],

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \epsilon_m \cdot \operatorname{tg} \alpha}} \tag{1}$$

где α -угол наклона касательной к кривой

$$\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m}\right) = f(T - T_m)^2 \tag{2}$$

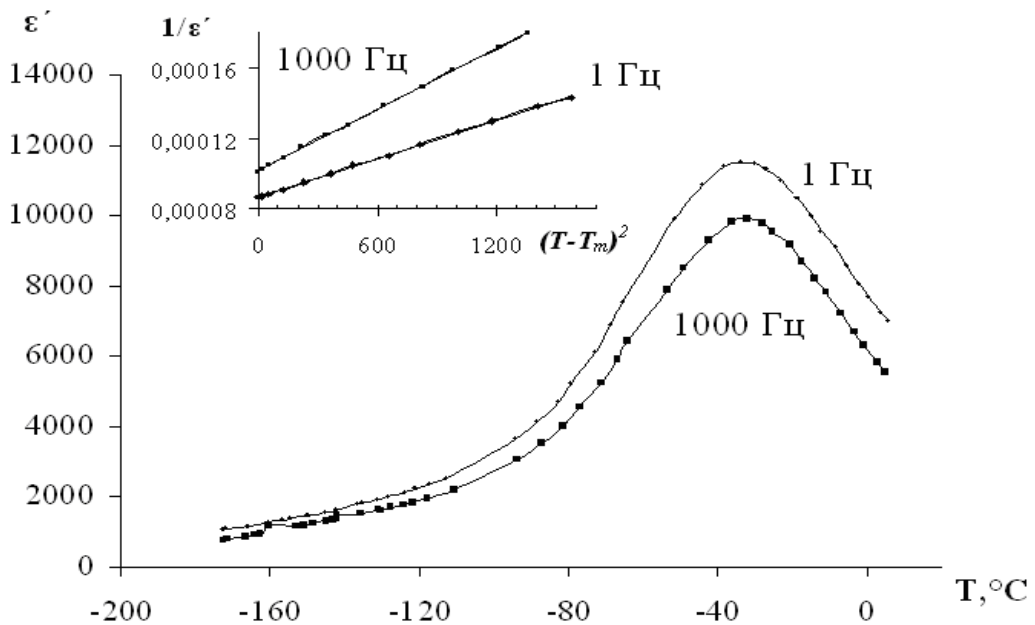


Рис.1 Температурное поведение действительной $\epsilon'(T)$ составляющей диэлектрической проницаемости на частоте 1 и 1000 Гц. Врезка: Линейная аппроксимация обратной диэлектрической проницаемости на двух частотах в

виде квадратичной зависимости $\frac{1}{\epsilon} = f(T - T_m)^2$ -

показала, что $\sigma \approx 35$ °C на частоте 1 кГц и 30 °C на 1 Гц. Такие значения близки к значениям σ , получаемым для модельных релаксоров типа PMN или PLZT. Величины температур T_m для соответствующих частот составили : $T_{m \ 1000 \text{ Гц}} \approx -32$ °C для и $T_{m \ 1 \text{ Гц}} \approx -34$ °C . Таким образом

частотный сдвиг составил всего 2 градуса на 3 порядка частоты, что значительно меньше, чем это наблюдается в тех же релаксорах PMN, PLZT для соответствующего диапазона частот.

Если сравнивать с данными [3] можно сказать, что в исследуемой керамике значения σ оказались несколько выше, а частотный сдвиг меньше чем в монокристалле, что, в общем, согласуется с существующими выводами о влиянии керамической природы материала на релаксорные свойства СЭ с размытым фазовым переходом.

Из поведения диэлектрических потерь $\epsilon''(T)$ (рис.2) следует, что

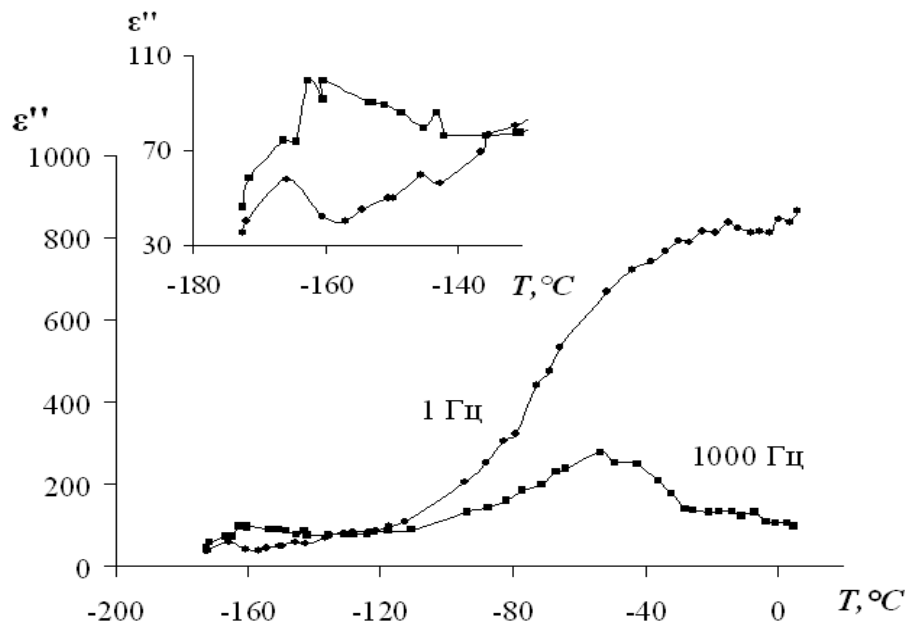


Рис.2. Температурное поведение мнимой $\epsilon''(T)$ составляющей диэлектрической проницаемости на частоте 1 и 1000 Гц (врезка: ход кривых $\epsilon''(T)$ на 1000 Гц и 1 Гц в низкотемпературной области в более увеличенном масштабе),

аномалия в виде максимума $\epsilon''(T)$ в области размытого СЭ фазового перехода проявляется лишь на частоте 1 кГц ($T_{me''} \approx -53^\circ\text{C}$). Таким образом, температура максимума $\epsilon''(T)$ расположена существенно ниже T_m , что характерно для СЭ с размытым фазовым переходом. Максимум $\epsilon''(T)$ на 1 Гц, вероятнее всего, скрыт из-за значительного вклада в диэлектрические потери на инфранизких частотах проводимости материала, которую обуславливает присутствие Fe. В данном случае можно предположить, что температура максимума $\epsilon''(T)$ на 1 Гц (при вычете вклада проводимости) расположена там, где существенно увеличивается скорость спада $\epsilon''(T)$ с уменьшением температуры (т.е. около -58°C). Это, в общем, согласуется с релаксорным характером T_m .

При рассмотрении более глубокой низко-температурной области ($T < -120^\circ\text{C}$), в поведении диэлектрических потерь выделяется аномалия в интервале ($-150 \div -170^\circ\text{C}$). Врезка иллюстрирует в более увеличенном

масштабе ход кривых $\varepsilon''(T)$ на 1000 Гц и 1 Гц в данной температурной области. Видно, что на 1000 Гц проявляется максимум $\varepsilon''(T)$ при $T \approx -160$ °С, а на 1 Гц, где значения $\varepsilon''(T)$ становятся существенно меньше, чем $\varepsilon''(T)$ на 1 кГц, максимум $\varepsilon''(T)$ проявляется при $T \approx -165$ °С. Учитывая литературные данные [1], где указывается на появления антиферромагнитного упорядочения в области от -130 °С до -180 °С можно предполагать, что обнаруженное аномальное поведение диэлектрического отклика обуславливается именно с эти явлением (магнитоэлектрическое взаимодействие). Однако возможно, что такое поведение $\varepsilon''(T)$ связано с известными процессами «замораживания» доменной структуры в сегнетоэлектрическом материале в глубокой низкотемпературной области как показано в [6] на примере сегнетокерамики PZT. Для более однозначных выводов необходимо проведение дополнительных исследований и, в частности, измерений низко - и инфранизкочастотного диэлектрического отклика при различной степени поляризации материала во внешнем смещающем поле.

Литература:

- [1] Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики М., Наука. (1982).
- [2] Geddo-Lehmann A., Sciau P. // J.Phys.: Condens. Matter. **11**, 1235 (1999).
- [3] Раевский И.П., Еремкин В.В., Смотрakov В.Г. и др. // Кристаллография. **47**. №6, 1076 (2002)..
- [4] ASTM–D 150–70 – Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе. // Сборник стандартов США. – ЦИОНТ ПИК ВИНТИ №25, М. (1979).
- [5] Исупов В.А. //ФТТ. **28**. №7. 2235 (1986).
- [6] Arlt G., Diderichs H. and Herbiet R. // Ferroelectrics, **74**. 37 (1987).

Диэлектрические свойства и релаксация метастабильных состояний слоистого кристалла TlGaSe_2

В.П.Алыев¹, В.Б.Алиева¹, С.С.Бабаев¹, Т.Г.Мамедов¹, Ф.А.Микаилов^{1,2},
У.Д.Микаилова¹

¹ *Институт Физики НАНА, Баку, Азербайджан*
e-mail: tamedov_tofik@mail.ru

² *Институт Технологии, Коджаели, Турция*
e-mail: faik@penta.gyte.edu.tr

Кристаллы TlGaSe_2 представляют собой предмет многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, целью которых являлось изучение природы и последовательности структурных фазовых переходов (ФП), имеющих место в TlGaSe_2 при понижении температуры. Монокристаллы TlGaSe_2 относятся к моноклинной сингонии и при нормальных условиях принадлежат к пространственной группе симметрии C_{2h}^6 [1]. Многочисленными исследованиями показано, что с понижением температуры при атмосферном давлении эти кристаллы претерпевают последовательность структурных ФП: вблизи $T_i \approx 115\text{K}$ из высокотемпературной параэлектрической фазы в несоизмеримую (НС) фазу и в окрестности $T_c \sim 105\text{K}$ из НС-фазы в соизмеримую (С) сегнетоэлектрическую фазу с учетверением элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c [2]. Установлено, что спонтанная поляризация ориентирована параллельно слоям. Следует заметить, что температуры ФП для образцов TlGaSe_2 из разных технологических партий могут отличаться на несколько градусов по температурной шкале. ФП в НС-фазу связан с потерей устойчивости слоистой кристаллической решетки TlGaSe_2 по отношению к некоторым степеням свободы, отвечающим волновому вектору $\vec{k} = \delta(\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 0,25\vec{c}^*$, где \vec{a}^* , \vec{b}^* и \vec{c}^* - вектора обратной решетки, δ -параметр несоизмеримости TlGaSe_2 [2, 3, 4]. Согласно результатам этих работ структурный ФП при $T \sim 115\text{K}$ сопровождается появлением несоизмеримой модуляции с параметром несоизмеримости $\delta = 0,02$. При $T = T_c$ параметр δ скачком обращается в нуль, так что сегнетоэлектрические свойства низкотемпературной С-фазы в TlGaSe_2 связаны с «запиранием» волнового вектора модуляции на рациональном значении $\kappa_i = (0; 0; 0,25)$. Пространственная группа симметрии низкотемпературной полярной фазы, а также температурный ход параметра δ несмотря на многочисленные попытки, до сих пор экспериментально не выявлена. Отметим также, что для кристаллов TlGaSe_2 характерны отклонение состава от стехиометрии и образование многочисленных политипов [5, 6].

В настоящей работе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств в широком температурном интервале, включающим температуры ФП, в режимах охлаждения и нагрева и

временной зависимости диэлектрической проницаемости в соразмерной сегнетоэлектрической фазе кристалла TlGaSe_2 .

Для исследований использовались специально подобранные высокоомные образцы TlGaSe_2 в форме плоскопараллельных пластин с линейными размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$, вырезанные из выращенных модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера монокристаллических слитков. В качестве электродов использовалась электропроводящая серебряная паста. Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ проводились в динамическом режиме с помощью автоматического моста переменного тока на частоте 5 kHz . Температура контролировалась медь-константановой термопарой с помощью компаратора напряжений с точностью $\pm 0,01 \text{ K}$.

На рис. 1 представлены $\epsilon(T)$ TlGaSe_2 , измеренные при циклах охлаждения-нагрев с постоянной скоростью $\sim 0,5 \text{ K/мин}$. Как видно из рисунка, величина

диэлектрической постоянной зависит от направления изменения температуры.

На кривой нагрева в температурных точках 108 K и 115 K ϵ кристалла TlGaSe_2 испытывает аномалии,

связываемые с ФП в

НС и С фазу. Отметим, что ϵ также испытывает

небольшие аномалии,

при температурах 65 K и 242 K . Это согласуется с результатами [7, 8] о

наличии структурных ФП при упомянутых температурах.

В широком температурном интервале, включающем температуры ФП

при 65 K , 108 K и 115 K , (до температуры 145 K) наблюдается температурный

гистерезис диэлектрической проницаемости. Гистерезис, наблюдаемый в

TlGaSe_2 в температурном интервале $100 \div 120 \text{ K}$, свидетельствует о наличии

долгоживущих метастабильных состояний, вызванных пиннингом

доменоподобной солитонной структуры. Особый интерес вызывает

наличие температурного гистерезиса при температурах выше 115 K .

Подобный термический гистерезис ϵ является характерным для

кристаллов с НС фазами в температурном интервале, где синусоидально-

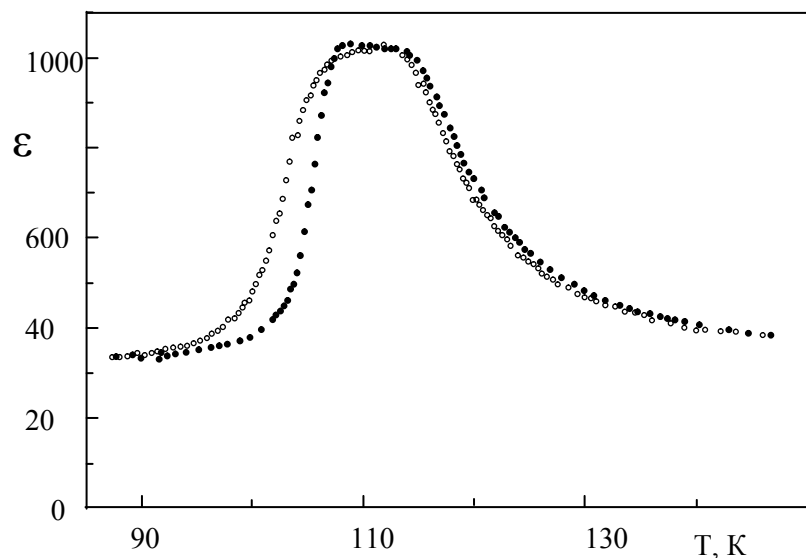


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ TlGaSe_2 , измеренной в режимах охлаждения (○) и нагрева (●).

модулированная структура трансформируется в доменоподобную солитонную структуру и обуславливается зацеплением солитонной структуры дефектами кристаллической решетки.

Присутствие температурного гистерезиса ε TlGaSe_2 при температурах выше 115К, позволяет сделать заключение о возможности существования несоизмерности в температурном интервале выше 115К. Поэтому, ФП при $T=242\text{К}$ в TlGaSe_2 можно интерпретировать как еще один ФП в НС фазу в этом кристалле. На возможное существование доменоподобной солитонной структуры в TlGaSe_2 выше $T=115\text{К}$ указывают и проведенные нами исследования $\varepsilon(T)$ в интервале частот 1кГц-15МГц, свидетельствующие о дисперсии в интервале температур от 90К до 145К. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристалле TlGaSe_2 связана с солитонным вкладом в ε . С увеличением частоты выше 1кГц уменьшается солитонный вклад в ε , в результате чего и наблюдается уменьшение величины диэлектрической проницаемости.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что фаза, существующая в кристалле TlGaSe_2 в интервале 108К-242К, обладает всеми признаками НС фазы. Описанные выше результаты предполагают две возможные последовательности ФП в исследованных кристаллах TlGaSe_2 :

1. Образцы претерпевают ФП в НС фазу при $T \approx 242\text{К}$, а при $T \approx 115\text{К}$ претерпевают НС-НС ФП, сопровождающийся сменой параметра несоизмерности.

2. В интервале температур 108К÷115К существуют две независимые неустойчивости, связанные с ФП при $T_{11} \approx 242\text{К}$ и $T_{12} \approx 115\text{К}$. Ранее вывод о наличие подобной последовательности ФП в TlInS_2 был сделан в работе [9].

Для выявления последовательности ФП в TlGaSe_2 и изучения кинетики метастабильных состояний, нами исследованы изменение со временем t величины ε при различных фиксированных температурах ($95\text{К} < T < 105\text{К}$)

в
соразмерной С фазе вблизи
 T_c . Сначала образец был
охлажден от
параэлектрической фазы до
температуры выдержки,
затем температура была
стабилизирована и были
изучены зависимости
диэлектрической
проницаемости от времени.
Показано, что зависимость
 ε от времени хорошо

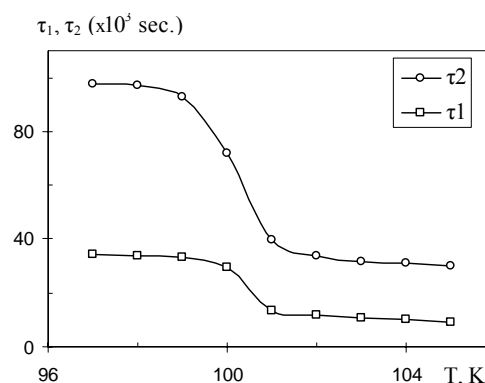


Рис. 2 Температурные зависимости времен релаксации τ_1 и τ_2 сосуществующих фаз в метастабильном хаотическом состоянии TlGaSe_2 .

описывается формулой описанной в [10]:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp(-\sqrt{t/\tau})$$

Здесь: ε_0 и ε_∞ -значения диэлектрической проницаемости в момент времени $t=0$ и $t \rightarrow \infty$ (равновесное значение), соответственно; τ -константа времени релаксации.

Равновесные значения диэлектрической постоянной ε_∞ при установленных температурах были выбраны как средние арифметические между значениями $\varepsilon(T)$, измеренными в течение цикла нагрев-охлаждения.

Анализ экспериментальных данных выявил наличие двух различных релаксационных процессов, сосуществующих в исследованном температурном интервале. С понижением температуры оба времени релаксации несколько растут, резко увеличиваются в окрестности $T \sim 101\text{K}$ и насыщаются при дальнейшем понижении температуры (рис.2). Это насыщение может являться результатом стабилизации двух сосуществующих полярных структур, сформированных в результате последовательных ФП при более высоких температурах.

Вышеизложенные результаты позволяют прийти к заключению, что в исследуемом TlGaSe_2 сосуществуют две нестабильности, приводящие к формированию двух полярных подрешеток. Кристаллическая структура при понижении температуры ниже $T=108\text{K}$ характеризуется наличием хаотического состояния, обусловленного сосуществованием солитонов высокотемпературных НС состояний и двух различных полярных подрешеток. Дальнейшее понижение температуры приводит к исчезновению вблизи $T \approx 101\text{K}$ хаотической фазы.

- [1] V.D. Muller, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 258 (1978)
- [2] D. McMorrow, R. Cowley, P. Hatton, J. Banys, J.Phys: Condens. Matter, **2**, 3699 (1990)
- [3] С.Г. Абдуллаева, А.М. Абдуллаев, К.К. Мамедов, Н.Т. Мамедов, ФТТ, **26**, 618 (1984)
- [4] В.А. Алиев, Э.Ф. Багирзаде, Г.Д. Гусейнов, Н.З. Гасанов, Препринт №212 ИФАН Азерб. ССР Баку, 54 (1987)
- [5] H. Hann, B. Wellman, Naturwissenschaften, **2**, 42 (1967).
- [6] T. Isaaks, J. Feichtner, J. Sol. St. Chem., **14**, 260 (1975).
- [7] Ю.П. Гололобов, В. М. Перга, И. Н. Саливонов, Е.Е. Щиголь, ФТТ, **34**, 115, (1992).
- [8] K. Allakhverdiev, F. Salaev, F. Mikailov, T. Mamedov, Sov. Phys. Solid State, **34**, 1938 (1992).
- [9] F. Salaev, K. Allakhverdiev, F. Mikailov, Ferroelectrics, **131**, 163 (1992).
- [10] С. А. Гриднев, Природа, **8**, 52 (2003).

Влияние освещения на диэлектрическую релаксацию в монокристалле-релаксоре SBN-75

А.И.Бурханов¹, К.П.Гужаковская¹, Л.И.Ивлева²

*1 Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Волгоград, Россия*

e-mail: burkhanov@inbox.ru

2 Институт общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Москва, Россия

В настоящее время активно развивается направление, связанное с изучением свойств сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (релаксоров) в силу своей перспективности в современном приборостроении - голографическая запись, динамическая голографическая интерферометрия, оптические голографические усилители [1, 2, 3].

В связи с неупорядоченностью структуры релаксоров процессы релаксации физических свойств в такого рода материалах, как правило, существенным образом зависят от предыстории материала [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния внешних воздействий на характер фотодиэлектрического отклика в монокристалле-релаксоре ниобата бария стронция с добавками хрома в области размытого фазового перехода.

Образцы и методика измерений

Образец для исследований представлял собой монокристалл ниобата бария стронция с примесью хрома SBN - 75 + 0.01at% Cr ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Cr}_{0,01}^{3+}$), выращенный модифицированным методом Степанова в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Данный монокристаллический материал был приготовлен в виде прозрачного параллелепипеда с отполированными до оптического качества поверхностями и нанесенными на 2 противоположные грани серебряными электродами.

Методика измерений включала в себя нагрев образца выше температуры T_m , соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$, затем охлаждение до исследуемой температуры и измерение на установке мостового типа [5] значений действительной (ε') и мнимой (ε'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости (ε^*). Измерительное поле $E_{\perp} = 0,01$ В/см подавали по направлению полярной оси кристалла. Излучение от светодиода мощностью $0,15$ В/см² направлялось перпендикулярно полярной оси на грани кристалла размером 3×5 мм². Толщина кристалла составляла $4,5$ мм. Перед изменением условий эксперимента (выдержка без освещения или выдержка при освещении) всегда осуществлялся нагрев образца выше температуры T_m .

Экспериментальные результаты и обсуждение

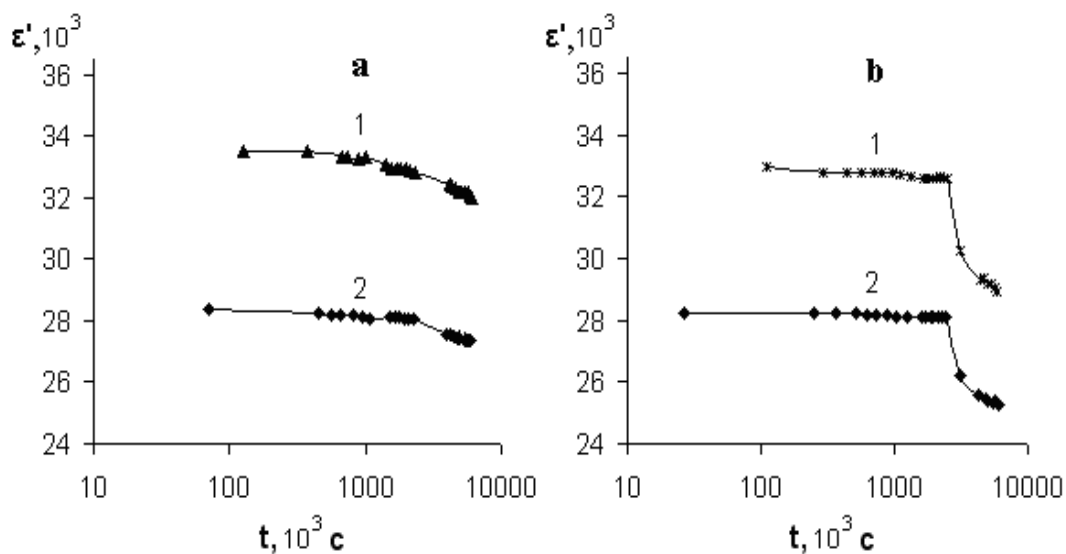


Рис.1 Поведение временных зависимостей $\varepsilon'(t)$ на частотах 10 и 1000 Гц, кривые 1 и 2, соответственно, до включения смещающего поля ($E_{\perp} = 1800$ В/см) – время $t < 2400$ с и после включения смещающего поля при $t > 2400$ с в монокристалле SBN - 75 + 0.01at% Cr .

На рис.1 представлено поведение временных зависимостей $\varepsilon'(t)$ монокристалле SBN-75 + 0.01at% Cr на частотах 10 и 1000 Гц, кривые 1 и 2, соответственно, до включения смещающего поля ($E_{\perp} = 1800$ В/см) – время $t < 2400$ с и после включения смещающего поля при $t > 2400$ с как без освещения (рис. 1a), так и при освещении (рис. 1b).

Температура измерений $T = 49,5^{\circ}\text{C}$ практически соответствовала температуре максимума $\varepsilon'(T)$ в данном материале ($T_m = 50^{\circ}\text{C}$ для 1000 Гц). Видно, что в случае без освещения (рис. 1a) имеет место монотонное уменьшение $\varepsilon'(t)$ с течением времени. При этом логарифмический характер спада

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon_0'(t) - \alpha \cdot \lg\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (1)$$

начинается с $t \approx 500$ с. После подачи E_{\perp} незначительно увеличивается скорость спада. В данном случае наиболее показательными параметрами изменения $\varepsilon'(t)$ могут являться (см. табл. 1): $\Delta\varepsilon'(t) = \varepsilon'_{\max}(t) - \varepsilon'_{\min}(t)$ – где $\varepsilon'_{\max}(t)$ – максимальное и $\varepsilon'_{\min}(t)$ – минимальное значения на соответствующих частотах и $\frac{\Delta\varepsilon'(t)}{\varepsilon'_{\max}(t)} \cdot 100\%$, представляющее собой относительное изменение значений $\varepsilon'(t)$ на соответствующих частотах.

В случае освещения образца (рис. 1b), видно, что до включения поля выполняется логарифмический закон (1), а после подачи E_{\perp} характер

поведения $\varepsilon'(t)$ меняется существенным образом: для этого временного интервала ($t > 2400$ с) спад описывается экспоненциальным законом:

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon_0' - \beta \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

где ε_0' - для каждого случая представляет собой величину, приближенно равную среднему значению $\varepsilon'(t)$, τ - время релаксации, β - коэффициент, характеризующий условия эксперимента (температура, частота, поле: β для 10 Гц – 1,83, а для 1000 Гц – 1,47).

Такое резкое изменение значений диэлектрической проницаемости при подаче поля на освещенный кристалл связано с тем, что степень поляризации образца даже при относительно невысоком значении E_{\perp} существенным образом увеличивается. Причиной этого, вероятнее всего, являются неравновесные носители [6], образующиеся при фотоэлектрическом эффекте и компенсирующие внутренние смещающие поля, характерные для релаксора в обычных условиях. Уменьшение внутренних полей будет способствовать процессам переключения поляризации в исследуемом материале. Данное поведение соответствует исследованным ранее реверсивным зависимостям $\varepsilon''(E)$ в образце – SBN - 75 + 0.01at% Cr [7].

Таблица 1. Изменение диэлектрического отклика $\Delta\varepsilon'(t)$ с течением времени и относительное изменение диэлектрического отклика $\frac{\Delta\varepsilon'(t)}{\varepsilon'_{\max}(t)} \cdot 100\%$ в зависимости от условий освещения кристалла на частоте 10 и 1000 Гц.

Параметр	Без освещения	При освещении
$\Delta\varepsilon'(t)_{10\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}}$	1535	4041
$\Delta\varepsilon'(t)_{1000\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}}$	1027	2968
$\Delta\varepsilon'(t)_{10\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}} / \varepsilon'(t)_{\max 10\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}}$	4,58 %	12,26 %
$\Delta\varepsilon'(t)_{1000\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}} / \varepsilon'(t)_{\max 1000\text{.}\tilde{A}\tilde{\sigma}}$	3,62 %	10,51 %

Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [8, 9], где по поведению петель гистерезиса в кристаллах $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Cr}_{0,01}^{3+}$ с двойным легированием ионами La и Ce и SBN-75 зафиксировано увеличение поляризации материала, которое объясняется экранированием неравновесными зарядами неоднородно распределенного внутреннего поля.

[1] L.I.Ivleva, N.V.Bogodaev, V.V.Osiko, N.M.Polozkov, Optical materials., 4, 168 (1995)

- [2] T.R.Volk, Th.Woike, D.Doerfler, L.I.Ivleva, K.Pankrath, M.Woelecke, *Ferroelectrics.*, 203, 457 (1997)
- [3] K.Megumi, H.Kozuka, M.Kobayashi, Y.Furuhata, *APL*, **30**, 12, 631 (1977)
- [4] А.И. Бурханов. Автореферат доктора физ.-мат. наук. Воронежский ГТУ, Воронеж. (2004). 32 с.
- [5] AS TM–D 150–70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе, Сборник стандартов США, Москва (1979)
- [6] В. М.Фридкин, Сегнетоэлектрики-полупроводники, Наука, Москва (1976)
- [7] К.П.Гужаковская, XV Всероссийская научная конференция студентов физиков, материалы конференции, Кемерово, 26 марта – 02 апреля 2009 г., с. 199-200.
- [8] В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Т.Р.Волк, Е.С.Иванова, Л.И.Ивлева, *ФТТ* **47**, 2, 286 (2005).
- [9] В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Е.С.Иванова, Т.Р.Волк, *ФТТ* **48**, 6, 1042 (2006).

Теплоемкость сегнетокерамики ЦТСЛ в области размытого фазового перехода

С.Н.Каллаев¹, Р.М.Митаров², З.М.Омаров¹, Х.Алилов, К.Борманис³

¹*Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
Махачкала, Россия*

²*Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия*

³*Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия*

В последнее время повышенный интерес проявляется сегнетокерамическим соединениям, в которых могут реализовываться размытые фазовые переходы - сегнеторелаксоры. Характерной особенностью этих материалов является то, что в области размытого перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). Известно, что для сегнеторелаксоров можно выделить три характерные температуры: T_d – температура появления наноразмерных полярных областей (температура Бернса), T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости и T_c – температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние, причем $T_d > T_m > T_c$.

Сегнеторелаксоры достаточно широко исследовались в последние годы с помощью различных методов, но, тем не менее, осталось немало нерешенных вопросов, касающихся природы фазовых превращений и аномального поведения физических и структурных свойств в широкой области температур. В частности, теплофизические свойства, которые позволяют получить важную информацию о физических процессах и явлениях, исследованы недостаточно. В работе [1] проведено исследование теплоемкости сегнетоэлектрика-релаксатора монокристаллического SBN легированного примесями лантана и церия. Получено хорошее согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости и расчетной кривой для двухуровневой модели, однако численные оценки, проведенные авторами, имеют качественный характер из-за малости величины аномальной теплоемкости.

Соединение ЦТСЛ 9/65/35 ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3 - \text{La}$) относится к семейству кислородных оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксаторным поведением. Согласно [2] в релаксорной керамике ЦТСЛ при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т.е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости сегнетокерамической керамики ЦТСЛ в

области размытого фазового перехода. Образцы ЦТСЛ (Pb(Ti,Zr)-La) для исследования теплоемкости и теплового расширения изготовлены в Институте физики твердого тела Латвийского госуниверситета. Образец ЦТСЛ для измерения коэффициента теплового расширения представлял собой параллелепипед размерами 10x4x5 мм, а для теплоемкости - пластина диаметром 5мм и толщиной 1мм. Измерение теплоемкости в интервале температур 150-800К проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix. Масса образца. Скорость изменения температуры (нагрева) образца составляла 5 К.мин⁻¹. Управление процессом измерения и обработки экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований. Погрешность измерения теплоемкости и коэффициента теплового расширения составляет 2-3%. Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостный dilatометр.

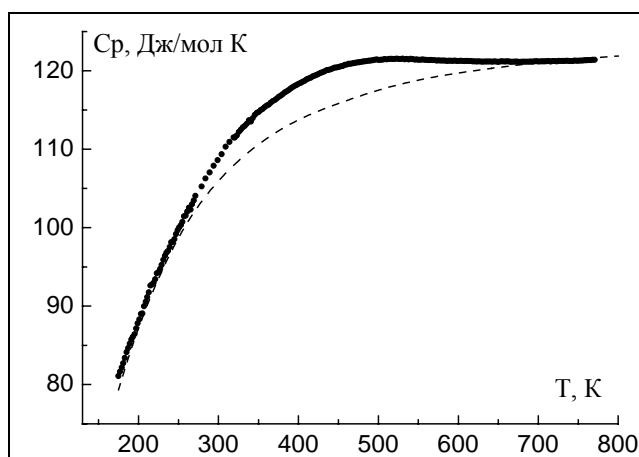


Рис.1 Температурная зависимость теплоемкости ЦТСЛ (точки - эксперимент, штриховая линия - результат аппроксимации фононной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна).

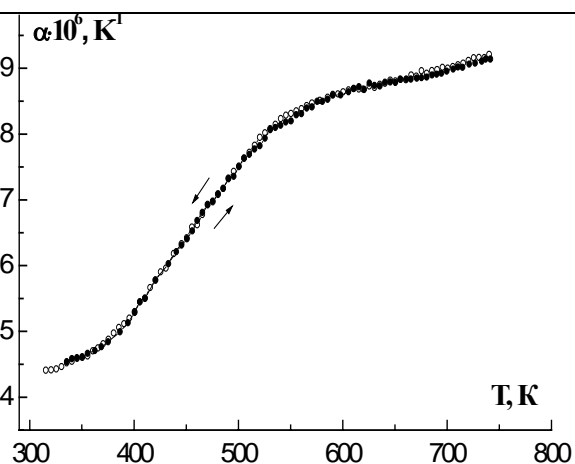


Рис.2. Зависимость коэффициента теплового расширения ЦТСЛ от температуры

На рис.1 и 2 представлены температурные зависимости теплоемкости (точки - экспериментальные данные, штриховая линия - фонная теплоемкость как комбинация функций Дебая и Эйнштейна) и коэффициента теплового расширения релаксорной керамики ЦТСЛ. На кривой зависимости теплоемкости от температуры в окрестности $T_m = 425\text{K}$ наблюдается куполообразная аномалия, характерная для размытых фазовых переходов. При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фонную теплоемкость. Для этого необходимо иметь данные по сжимаемости и коэффициенту теплового расширения. Данные по сжимаемости ЦТСЛ в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фонную теплоемкость

использованы данные коэффициента теплового расширения (рис.2) и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ [3], близкого родственного ЦТСЛ. Ангармонический вклад в фоновую теплоемкость ЦТСЛ при 700К составляет примерно 1 Дж/моль К, т.е. менее одного процента общей теплоемкости и это обусловлено низким коэффициентом теплового расширения. Поэтому при анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие C_p и C_v можно не принимать во внимание. Коэффициент теплового расширения ЦТСЛ в интервале 150-750 К меняется от $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис.2). Так как исследуемый кристалл ЦТСЛ относится к кубической сингонии, то для него объемный коэффициент теплового расширения $\beta = 3\alpha$, где α - коэффициент теплового расширения. Наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости в интервале 259–650К в окрестности $T_m = 425 \text{ K}$, которое свидетельствует об избыточной теплоемкости (рис.1). Для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномальной составляющей использована модель, описывающая фоновую теплоемкость суммой функций Дебая и Эйнштейна $C_p = [D(\theta/T) + E(\theta/T)]$, где θ - характеристическая температура Дебая, рассчитанная по низкотемпературным данным теплоемкости ($\theta = 445\text{K}$).

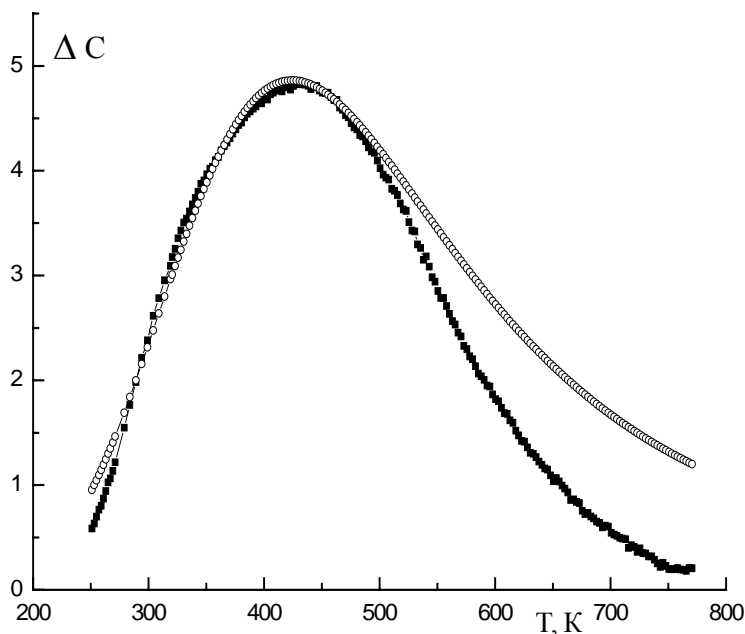


Рис.3. Аномальная составляющая теплоемкости ЦТСЛ (● – из эксперимента, ○ - результат аппроксимации выражением (2))

В интервале 200-124К теплоемкость с понижением температуры уменьшается линейно (рис.1) и такое отклонение от дебаевской зависимости теплоемкости от температуры характерно для большого числа кристаллов [1, 3] и это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

Аномальная теплоемкость определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью. $\Delta C = C_p - C_L$.

Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ (рис.3) позволяет интерпретировать ее как аномалия Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером ΔE . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером ΔE , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющие две структурно-эквивалентные позиции [1]. Выражение для теплоемкости Шоттки для двухуровневой модели имеет вид [4]:

$$\Delta C_p = R \frac{g_1}{g_0} \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]^2}, \quad (2)$$

где g_1/g_0 - отношение кратностей вырождения уровней.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2) и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC , получены модельные параметры g_1/g_0 и ΔE . Согласие эксперимента с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достигнуто путем деления теплоемкости Шоттки на R . (рис.3). Это свидетельствует о том, что количество атомов переходящих на вышележащий энергетический уровень (или меняющие свои позиции атомы) составляет примерно 0,12 моля одного из элементов (или группы элементов), входящих в состав ЦТСЛ. Этими атомами могут быть атомы лантана, которые составляют около 9-10 ат.%.

Таким образом, характер температурной зависимости избыточной теплоемкости сегнеторелаксора ЦТСЛ позволяет однозначно заключить отсутствие термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости. Аномальное поведение теплоемкости в области 250-650К обусловлено с изменениями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей.

- [1] Е.Д.Якушкин. ФТТ, т.46, вып. 2, 2004. с.325-328.
- [2] G. Haerling, C. Land. J. Amer. Cer. Soc. 54, 1 (1971).
- [3] М.В.Горев, И.Н.Флеров, В.С.Бондарев. ЖЭТФ, 2003, т.123, в.3, с.599
- [4] В.П.Жузе Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука. Л. (1973) с.304.
- [5] Б.А.Струков, К.А.Минаева, Т.Л.Скоморохова, В.А.Исупов.ФТТ. 8, 972 (1966).

К формуле расчета T_c сложных сегнетоэлектриков

А.М.Агаларов¹, И.К.Камилов¹, С.Н.Каллаев¹, А.Ю. Моллаев¹,
Л.А.Сайпулаева, Н.В. Мельникова²

¹ *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail: luizasa11@mail.ru

² *Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия*
e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

В микроскопической теории сегнетоэлектриков механизмом возникновения спонтанной поляризации при фазовом переходе T_c (ФП) служит сценарий «мягкой моды», предложенный впервые В.Л.Гинзбургом [1]. Согласно этой теории в критической точке T_c происходит гашение «мягкой моды» (т.е. обращение в нуль полюса функции комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)=\varepsilon'+i\varepsilon''$). Этот механизм работает в обоих классах сегнетоэлектриков с ФП типа порядок - беспорядок (дипольных моментов отдельных элементов решетки) и типа смещения (подрешеток кристалла) [2].

Однако, широко известная из теории среднего поля, формула Кюри-Вейсса $T_c = \beta C/4\pi$ (β -фактор Лорентца) лишь качественно (по порядку величины T_c) согласуется с экспериментом в случае ФП порядок-беспорядок и не согласуется в случае ФП типа смещения [3]. Два примера centrosymmetric кристаллов ($\beta=4\pi/3$): KN_2PO_4 (ФП порядок-беспорядок, $T_c^{\text{exp}}=123\text{K}$, $C=3600$); BaTiO_3 (ФП типа смещения, $T_c^{\text{exp}}=403\text{K}$, $C=1.7 \cdot 10^5$) [2,4].

Для класса простых соединений сегнетоэлектриков существуют различные формулы для оценки T_c , базирующиеся на полуэмпирических и (или) микроскопических принципах теории спонтанной поляризации [2,5]. В частности, недавно в [6] предложена формула T_c для сегнетоэлектриков с ФП типа смещения, в основе которой лежит предположение об упругих актах столкновения заряда (электронов, протонов, ионов) и формальное введение некоторой эффективной «частицы» в уравнение Шредингера. Однако формулы эффективной массы и волновые функции оказались не обоснованными и несогласованными с многочастичной квантовой механикой. Как следствие, оценки T_c для ряда сегнетоэлектрических кристаллов расходятся с экспериментом (T_c^{exp}).

В данной работе, для оценки T_c ФП типа порядок-беспорядок и типа смещения, предложена формула, предсказывающая реалистичные величины T_c в случае сложных (многокомпонентных) сегнетоэлектрических соединений. Определение эффективной «свободной частицы» дано с учетом длины химической связи между дипольно-активными элементами и их окружением в решетке.

Предположим, что смещения центров тяжести зарядов

(ответственные за поляризацию в системе) в электрон – атомных (е – А1, А2, А3, А4, ...) и атом – атомных (А1-А2, А1-А3, А2-А3, ...) актах взаимодействия в решетке кристалла возникают на масштабах времени Δt и энергий ΔE , согласованных с первым принципом Гейзенберга: $\Delta t * \Delta E = h$. Интервал времени Δt можно оценить, например, в случае е-А взаимодействия: $\Delta t = 2n <d> / v$, где $n=1,2,3,4,\dots$ - число столкновений, $<d>$ - средняя длина связи между атомами, что можно считать пропорциональной постоянной решетки [8]. Скорость v определим из соотношений баланса кинетических энергий $p_e/2m_e = p_A/2M_A$ и импульсов $p_e = \hbar k$, $p_A = M_A v$ частиц, считая их столкновения (взаимодействия) строго упругими на указанных выше квантовомеханических масштабах, где $k = 2\pi/a$, a - параметр решетки. С учетом величины интервала $\Delta t = 2(m_e M_A)^{1/2} <d>^2 n^2 / h\pi$ и известного соотношения $\Delta E = k_B T$ получаем, при $n=2$, формулу

$$T_c = \pi \hbar^2 / 16 k_B <d>^2 (m_e M_A)^{1/2} \quad (a)$$

Как видно, точка T_c спонтанной поляризации зависит от эффективной массы $\mu_{eff} = (m_e \cdot M_A)^{1/2}$ некоторой "частицы", ассоциированной с элементарным носителем заряда m_e и атомом (молекулой, ионом, радикалом) M_A , а также от квадрата длины химической связи $<d>$. В формуле (а) мы предполагаем, что постоянная решетки $a = 2<d>$.

Для обоснования качественной формулы (а) укажем, что, согласно квантовомеханическим принципам спонтанного нарушения симметрии, явление возникновения отличного от нуля параметра порядка (в смысле теории среднего поля) ассоциируется с рождением в системе определенной "свободной" частицы с эффективной массой (M_{eff}). В этом смысле оператор кинетической энергии "свободной" частицы можно представить в виде

$$H = - \hbar^2 \Delta / 2\mu_{eff} \quad (b)$$

где эффективная масса μ_{eff} , в случае N- компонентного химического соединения $\{A_1 A_2 A_3 A_4 \dots\}$, определена путем обобщения формулы (а) выражением $\mu_{eff} = (m_e M_{eff})^{1/2}$. Здесь «приведенная» масса атомов (M_{eff}) в координационной ячейке данного сегнетоэлектрического соединения вычислена с учетом многочастичной механики и дается выражением

$$M_{eff}(N) = M_{AN}^{\frac{1}{2^{N-1}}} \prod_{n=1}^{N-1} M_{An}^{\frac{1}{2^n}} \quad (c)$$

Из уравнения Шредингера $i\hbar \Psi_t = H\Psi$, с учетом решения в виде плоской волны

$$\Psi(r,t) = \Psi_0 \exp [i(kr - \Omega t)]$$

и определенных выше соотношений для модуля волнового вектора $k = 2\pi/<a>$ и интервала энергий $2\Delta E = \hbar\Omega/2$, при условии, что $\Delta E = k_B T_c$, получаем окончательное выражение для

$$T_c = \pi \hbar^2 / 4 k_B (m_e M_{eff})^{1/2} <a>^2 \quad (d)$$

Как видно формула (d) для класса простых сегнетоэлектриков ($N=1,2$) полностью совпадает с формулой (a), полученной из первых принципов квантовой механики. В случае сложных (многокомпонентных) сегнетосистем предсказания формулы (d) находятся в удовлетворительном согласии с данными известных экспериментов [см.Табл.].

№ образца	Химическое соединение	Пост.решетки <a> Å	T_c , К	T_c^{exp} , К
1	BaTiO ₃	3,663	401	403 ^[3]
2	LiNbO ₃	4,105	1475	1470 ^[8]
3	KH ₂ PO ₄	10,18	123	123 ^[2]
4	Cs ₂ HgCl ₄	7,585	187	191 ^[7]
5	K ₂ SeO ₃	10,47	93	93 ^[5]
6	SnBi ₃ Ti ₂ NbO ₁₂	3,851	446	441 ^[9]
7	CuSnSbS ₃	9.402	913,5	
8	CuSnSbSe ₃	8.5	756	
9	AgPbSbSe ₃	5.920	150	
10	AgSnSbSe ₃	5.7991	163.13	
11	CuSnAsSe ₃	6.95	135.94	
12	AgPbAsSe ₃	9.1	63.45	

Заметим также, что новые формулы (a),(d) в кооперации с экспериментом позволяют идентифицировать дипольно-активные элементы, ответственные за ФП (спонтанную поляризацию) в системе и, следовательно, могут оказаться полезными в деле диверсификации технологий создания нового химического соединения с заданными свойствами.

- [1] Гинзбург В.Л., Теория сегнетоэлектрических явлений, УФН, Т.38, 1949, с.490
- [2] Струков Б.А., Леванюк А.П., Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах- М.:Наука,1995,с.238
- [3] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Физика сегнетоэлектрических явлений- Л.:Наука, 1985,с.395
- [4] Камиллов И.К., Каллаев С.Н., Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с несоизмерными структурами- Изд-во ДНЦ РАН, Махачкала,2002, с.202
- [5] I.Inbar and Cohen R.E., Phys.Rev.,B53,1193 (1996)
- [6] H.R.Ott and Mushkolaj S., Phys.Rev.Lett. 101,409(2009)
- [7] S.N.Kallaev, V.V.Gladkii, I.K.Kamilov, Ferroelectrics, V.106,209(1990)
- [8] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела-М.: Наука,1978,с.792
- [9] I.A.Trifonov et.al., Inorganic materials, v.36,183(2000)

Высокотемпературные теплофизические свойства некоторых полупроводниковых соединений $A^2B^4C^5_2$ и их расплавов

Я.Б.Магомедов, Г.Г.Гаджиев, З.М.Омаров

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия

E-mail:Gadjiev@mail.ru

Наиболее перспективным для преобразования тепловой энергии в электрическую является термоэлектрический метод на полупроводниковых материалах. Термоэлектрическая добротность оупроводникового термопреобразователя $Z \cdot T = \alpha^2 \sigma T / \lambda$ определяется электропроводностью (σ), теплопроводностью (λ), термоэдс (α) материала термоэлемента и температурой источника тепловой энергии (T) [1]. Термоэлектрическая добротность известных низкотемпературных полупроводниковых термоэлементов не превышает 0,7-0,8. Термоэлектрические свойства тугоплавких полупроводников, которые могут работать при более высоких температурах и иметь более высокие значения Z , мало изучены.

Исследование теплофизических свойств полупроводников при высоких температурах в твердом и жидком состояниях имеет важное значение и для выяснения влияния структурного разупорядочения при плавлении полупроводников на зонную структуру. Исследование электропроводности, термоэдс и ряда других свойств кремния, германия и некоторых полупроводниковых соединений A^3B^5 (антимониды и арсениды индия и галлия) [2,3] показало, что при плавлении эти параметры изменяются до величин, характерных для металлических расплавов. Однако, по данным некоторых авторов [2-4] температурная зависимость электропроводности, термоэдс, плотности, вязкости, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения расплавов этих полупроводников при температурах, близких к точке плавления, отличается от температурной зависимости этих параметров в расплавах металлов.

Учитывая, что характерной особенностью металлического состояния вещества является электронный механизм переноса заряда и тепла и соотношение Видемана-Франца между ними, для уточнения металлической природы расплавов и для вычисления их термоэлектрической добротности были исследованы теплопроводность, электропроводность и термоэдс соединений $CdSnAs_2$, $CdGeAs_2$, $ZnSnAs_2$ и $ZnGeAs_2$ и их расплавов при высоких температурах (300-1300K).

Высокотемпературная теплопроводность исследована в стационарном тепловом режиме абсолютным методом сферической прослойки [5], а электропроводность и термоэдс - контактным компенсационным четырехзондовым методом [6]. Используемые нами методы и устройства позволяют проводить исследования кинетических

параметров полупроводников и химически агрессивных, склонных к испарению и разложению полупроводниковых расплавов в широком температурном интервале в твердом и жидком состояниях. Средняя относительная погрешность измерения не превышает 7, 5 и 4 % при 1000°К для теплопроводности, термоэдс и электропроводности соответственно.

Измерения проводили в атмосфере аргона в закрытых автоклавах в режиме нагревания и охлаждения на 3-4 образцах. Средние значения экспериментальных данных по теплопроводности (λ , Вт·м⁻¹К⁻¹), электропроводности ($\sigma \cdot 10^{-5}$, Ом⁻¹м⁻¹) и термоэдс ($\alpha \cdot 10^6$, В·К⁻¹) для разных температур представлены в таблице. Вычисленные по этим данным значения термоэлектрической добротности ZT не превышает 0,4-0,5 для всех исследованных соединений даже при высоких температурах перед плавлением и практическое применение их в термопреобразователях нецелесообразно.

Для всех исследованных объектов наблюдается слабый рост электропроводности с температурой в твердом состоянии. При высоких температурах, близких к температуре плавления, наблюдается резкое увеличение электропроводности, что связано с проявлением собственной проводимости.

Для объяснения температурной зависимости теплопроводности мы рассмотрели различные механизмы переноса тепла. Для случая частичного вырождения состояния электронного газа ($L=1,7 \cdot 10^{-8}$, Вт²·К⁻²) вычислены электронная (λ_e) и биполярная ($\lambda_{бп}$) составляющие теплопроводности по формулам Видемана- Франца и Давыдова–Шмушкевича. Из-за малой электропроводности электронная и биполярная составляющие теплопроводности мала и сумма $\lambda_e + \lambda_{бп}$ не превышает 30% от общей теплопроводности перед плавлением для всех исследованных соединений. Путем вычитания электронной и биполярной составляющих из экспериментальных данных по теплопроводности была вычислена фононная доля теплопроводности, значение которой при 300° К согласуется с вычисленными из формулы Лейбфрида-Шлемана значениями и с температурой меняется по закону T^{-1} при комнатных и близких к комнатной температурах. При более высоких температурах, близких к температуре плавления, температурная зависимость $\lambda_{ф}$ отклоняется от закона T^{-1} в сторону усиления. Отклонение температурной зависимости фононной теплопроводности от закона T^{-1} при высоких температурах можно объяснить рассеянием акустических фононов оптическими. При низких температурах перенос тепла осуществляется акустическими фононами и тепловое сопротивление решетки в основном обусловлено рассеянием акустических фононов в результате процессов переброса. При высоких температурах возбуждаются оптические ветви колебаний и в зависимости от отношения масс

элементов, входящих в элементарную ячейку решетки, частоты их могут оказаться близкими к граничной частоте продольных акустических фононов, и они становятся дополнительным источником рассеяния акустических фононов.

Таблица

Высокотемпературные термоэлектрические параметры соединений CdSnAs_2 , CdGeAs_2 , ZnSnAs_2 и ZnGeAs_2 и их расплавов в зависимости от температуры (300–1200)

CdSnAs_2	T, K	300	410	540	650	770	870	1000	1100	1200
	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	9,10	7,31	5,71	5,40	5,43	5,70	8,71	10,7	12,4
	$\sigma \times 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,55	0,79	1,01	1,39	1,69	2,11	4,45	4,91	5,52
	$\alpha \times 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	-52,1	-85,9	-110,	-100	-45,5	-64,9	-8,1	-4	4,12
Z·T	0,005	0,03	0,1	0,16	0,05	0,13	0,003	0,001	0,001	
CdGeAs_2	T, K	300	400	540	600	710	920	990	1110	1250
	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	4,21	3,15	2,33	2,25	2,31	2,50	7,41	9,38	11,63
	$\sigma \times 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,11	0,12	0,24	0,36	0,61	0,71	3,65	4,19	4,78
	$\alpha \times 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	25,5	83,4	171,3	225,2	205,5	170,7	16,4	10,2	-4,2
Z·T	0,001	0,01	0,16	0,51	0,64	0,71	0,01	0,005	0,001	
ZnSnAs_2	T, K	300	410	536	689	960	1030	1090	1160	1290
	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	14,56	10,65	8,15	6,34	5,20	5,41	7,20	8,20	9,43
	$\sigma \times 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,03	0,18	0,32	0,49	0,88	1,21	4,10	4,31	9,43
	$\alpha \times 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	21,02	24,50	27,13	26,08	16,51	15,21	10,43	7,71	-3,65
Z·T	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,004	0,05	0,005	0,006	0,003	0,001	
ZnGeAs_2	T, K	300	600	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	13	6,21	4,63	4,16	4,05	9,41	10,38	11,56	12,45
	$\sigma \times 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,03	0,27	0,62	0,63	0,81	3,34	3,81	4,29	4,65
	$\alpha \times 10^6, \text{В} \cdot \text{К}^{-1}$	72,32	105,5	186,3	204,2	135,3	10,42	7,41	-3,2	-4,5
Z·T	$4 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,4	0,55	0,4	0,005	0,001	0,001	0,991	

Нами исследованы теплопроводность, электропроводность и термоЭДС этих полупроводников и в расплавленном состоянии [8-10]. При плавлении электропроводность и теплопроводность увеличиваются, а термоэдс уменьшается до величин, характерных для жидких металлов [7].

Вычисленные из соотношения Видемана-Франца для случая частичного вырождения электронного газа ($L=1,9-2,1 \cdot 10^{-8}, \text{Вт}^2 \cdot \text{К}^{-2}$) по экспериментальным данным электропроводности значения электронной теплопроводности (λ_e) с учетом молекулярной теплопроводности (λ_m) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Молекулярная теплопроводность вычислялась по формуле для теплопроводности полупроводниковых расплавов [4] и не превышала (0,3–0,4) $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Такое изменение электрических параметров соединений A^3B^5 бинарных аналогов этих соединений, при плавлении наблюдали ранее и другие авторы [2,3], которые объясняли это резким увеличением концентрации электронов проводимости в результате разрушения пространственной системы жестких гомеоплярных связей и перехода в металлическое состояние. Как известно [7], в металлоподобных

расплавах с температурой электропроводность уменьшается, а величина теплопроводности зависит от электропроводности и определяется соотношением Видемана-Франца для вырожденного электронного газа.

В отличие от расплавов соединений A^3B^5 электропроводность и теплопроводность расплавов соединений $A^2B^4C^5_2$ после плавления продолжают расти с температурой.

Рост электропроводности и аномалии в температурных зависимостях других параметров при дальнейшем нагревании расплавов после плавления позволяют утверждать, что процесс структурной перестройки и металлизация при плавлении этих полупроводников не проходит до конца. Такая неполная металлизация свидетельствует о наличии минимума функции плотности энергетических состояний электронов в том интервале энергий, где имеется запрещенный зазор в кристаллическом полупроводнике [11]. С наличием квазизазора в функции плотности энергетических состояний и его постепенным замытием с повышением температуры следует связывать положительный температурный коэффициент электропроводности и теплопроводности расплавов соединений $A^2B^4C^5_2$. Расплавы этих полупроводников являются плохими металлами по классификации Мотта [11].

- [1] А.Ф.Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 160с.(1956)
- [2] В.М.Глазов, С.Н.Чижевская, Н.Н.Глаголева. Жидкие полупроводники. Наука, Москва (1967).
- [3] А.Ф.Иоффе. Некристаллические, аморфные и жидкие электронные полупроводники. Избранные труды. Л.: Наука. Т.2. 660 с (1975).
- [4] А.Р.Регель, В.М.Глазов. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, , 260 с., (1982)
- [5] Я.Б. Магомедов. ТВТ, т.28, N 2, с.396-399, (1990)
- [6] Я.Б.Магомедов, С.Н. Алиев, М.А. Айдамиров, Н.В.Лугуева. ПТЭ, № 6, с.117-120, .(2003).
- [7] Л.П.Филиппов. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов.М.: МГУ, 200 с., (1967)
- [8] Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев, Ш.М. Исмаилов. Изв. РАН, Серия физич, т.69, N 7, с.1020-1023, (2005)
- [9] Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров. Изв РАН, Серия физич., т. 70, N 4, с.600-603, (2006).
- [10] Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев. ТВТ, т. 46, N 3, с.466-469, (2008)..
- [11] Н.Мотт, Э.Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 472с., (1974).

Температурная зависимость теплоемкости и теплопроводности ниобатов серебра и натрия

Г.Г.Гаджиев¹, З.М.Омаров¹, Х.Х.Абдуллаев¹, Л.А.Резниченко²,
О.Ю.Кравченко²

¹Институт физики ДНЦ РАН г.Махачкала
e-mail:Gadjiev@mail.ru

²НИИ физики при ЮФУ, г.Ростов на Дону

Сегнето - (СЭ) и антисегнетоэлектрики (АСЭ) ниобаты серебра (AgNbO_3) и натрия (NaNbO_3) имеют высокие температуры Кюри -340 и 360°C соответственно. Они перспективны как самостоятельные соединения в качестве основы активных материалов высокотемпературной пьезокерамики.

Наличие фазовых переходов (ФП) попадающих в интервале рабочих температур многих функциональных устройств, может оказывать существенное влияние на температурную и временную стабильность пьезоэлектрических свойств керамик.

Основными параметрами стабильной работы пьезокерамик в широком интервале температур являются данные по теплоемкости, коэффициента теплового расширения-КТР и теплопроводности. Эти данные позволяют разработчикам выбрать оптимальные варианты получения условий работы в экстремальных условиях.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости удельной теплоемкости (C_p) и теплопроводности ниобатов серебра и натрия.

Теплоемкость измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1, теплопроводность- абсолютным компенсационным методом в стационарном режиме.

Образцы для исследований были получены в НИИ физики Южного Федерального университета (Ростов н/Д) методом горячего прессования при непосредственном участии (разработчик) проф. Л.А.Резниченко [1].

При комнатной температуре они являются антисегнетоэлектриками ромбической симметрии. После прессования образцы отжигались в течении 2 часов при температурах 1080 и 1200°C . Полученные образцы по плотности отличались от теоретической плотности. Наименьшей плотностью обладает ниобат натрия -4.40 г/см^3 по сравнению

В табл. представлены некоторые физические свойства исследованных объектов при 300K .

Состав	$\rho, \text{г/см}^3$	T_c, C	$\lambda, \text{Вт/м}\cdot\text{K}$	$C_p, \text{Дж/кг}\cdot\text{K}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
AgNbO_3	5.46	340	2.84	384	3.944	3.915	3.944
NaNbO_3	4.40	360	2.42	550	3.921	3.285	3.923

Здесь ρ -плотность; T_c -температура Кюри; а,в,с-постоянные решетки в Ангстремах.

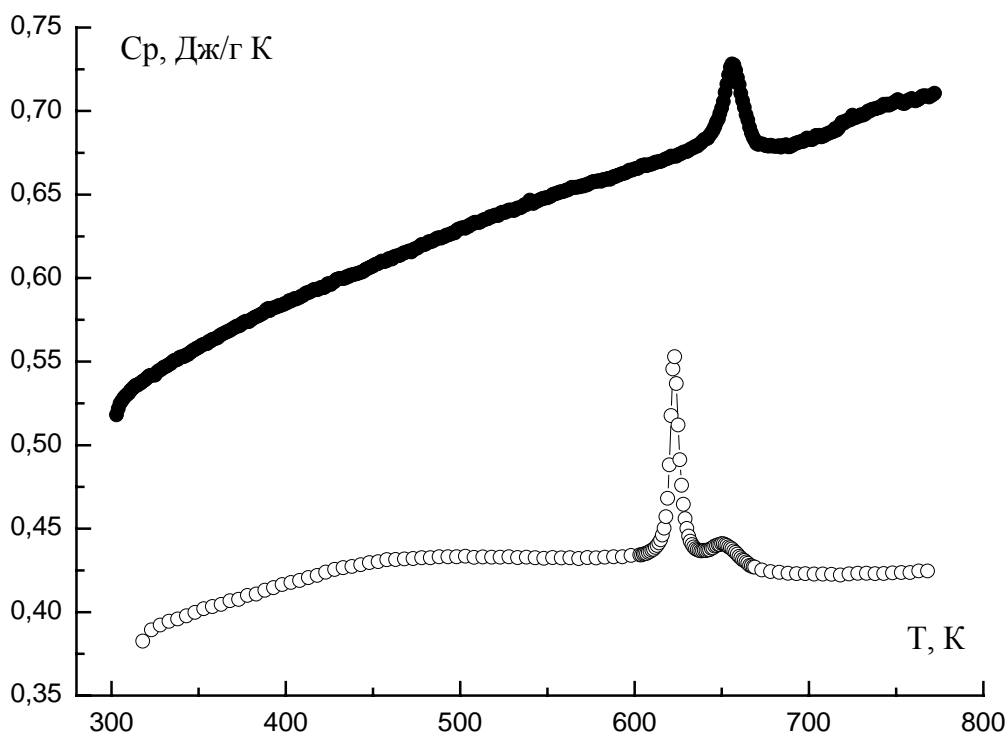


Рис.1 температурная зависимость теплоемкости ● - $AgNbO_3$ и ○ - $NaNbO_3$

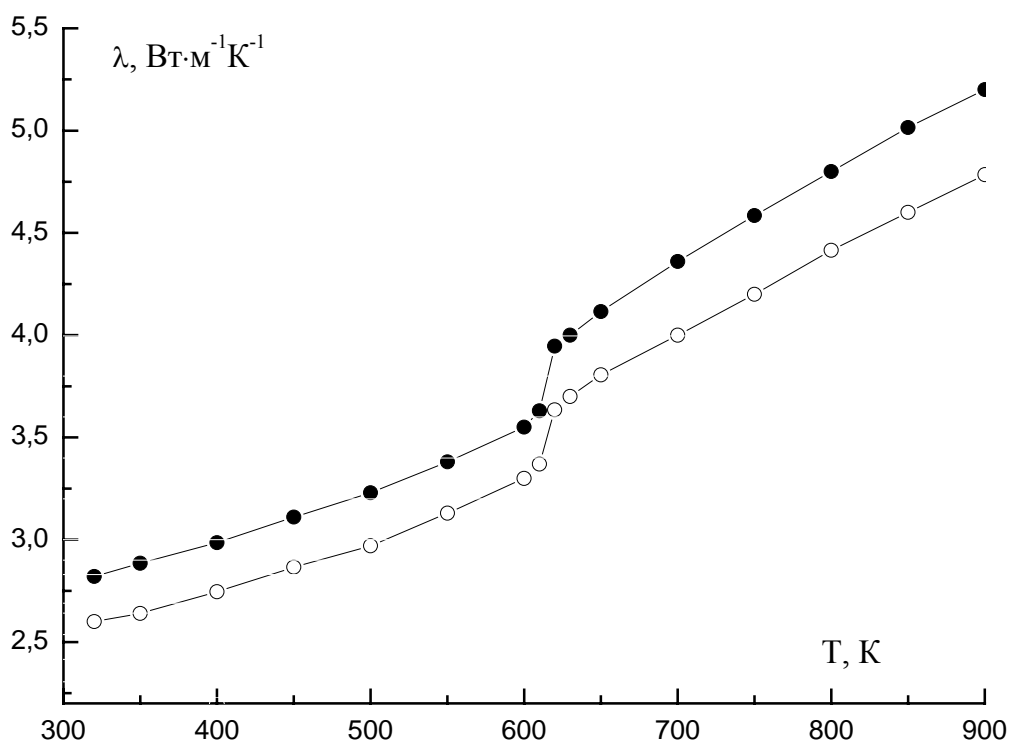


Рис.2 Температурная зависимость теплопроводности ● - $AgNbO_3$ и ○ - $NaNbO_3$

На рис.1 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости AgNbO_3 и NaNbO_3 .

Для обоих составов с температурой до 600К C_p растет и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными по формуле $C_p(T)=a+bT-cT^2$, где a, b, c -постоянные. Далее наблюдается их интенсивный рост с максимумами для AgNbO_3 555 при 628К и для NaNbO_3 725 Дж/гК при 660К. В дальнейшем C_p резко уменьшается.

В отличие от ниобата серебра в ниобате натрия наблюдается два фазовых перехода (рис.1). Рентгенографически установлено, что кроме фазового перехода выше 600К наблюдается второй фазовый переход при температуре 690К, связанный переходом из ромбической в ромбоэдрическую[1]. В ниобате серебра в исследованном интервале температур по данным C_p наблюдаются фазовые переходы от 440 до 500К и 600-650К.

На рис.2 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплопроводности. В обоих составах λ с температурой растет, а в областях структурных переходов наблюдается незначительный ее скачкообразный рост идентично скачкам удельной теплоемкости.

Литература

- [1] Л.А.Резниченко, Л.А.Шилкина, О.Н.Разумовская и др. // Изв. Вузов Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2004. Спецвыпуск С.96-99.

Спектроскопия электродного импеданса модифицированного титаната бария в окрестности температуры структурного фазового перехода

М.А.Гираев

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

e-mail: mag-giraev@mail.ru

Работа посвящена изучению электродного импеданса разнофазной гетеросистемы титанат бария/водный электролит до и вблизи критической температуры.

Ранее [1] было установлено, что поведение проводимости и диэлектрической проницаемости керамического титаната бария в увлажненной среде отличается от таковых в сухой атмосфере. Причиной тому служили протоны, индуцированные в приповерхностном слое титаната бария находящегося в контакте с водной средой в окрестности температуры структурного фазового перехода (ТСФП).

В настоящей работе приведены некоторые опытные данные по комплексной проводимости керамического титаната бария, полученные методом импедансной спектроскопии при температурах до и вблизи критической температуры.

Объектом исследования служили керамические таблетки модифицированного титаната бария ($Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$) для которой ТСФП составляла $T_c \approx 40^\circ C$. Полупроводниковый титанат бария имеет ширину запрещенной зоны ~ 3 эВ, обладает слабо выраженной электронной проводимостью (связана с бариевой вакансией), подвижность электронов около $5 \cdot 10^{-2}$ м²/В с. В [2] отмечается, что ионная проводимость в нем, несмотря на преимущественно гетерополярный характер химической связи, практически отсутствует, вследствие чрезвычайно малой подвижности самых ионов, а модификация $BaTiO_3$ частичным замещением бария стронцием способствует, не меняя его проводимости, изменить лишь температуру структурного фазового перехода и температурную зависимость диэлектрической проницаемости.

Омический контакт к электродам создавался нанесением индиевой амальгамы на одной из сторон образца. Токопровод и не рабочая поверхность электрода были изолированы от прямого контакта с раствором электролита слоем парафина. Рабочим электролитом служил раствор щелочи NaOH.

Тестируемая поверхность электрода имела размер ~ 0.4 см² – намного меньше площади платинового контрэлектрода, вводимого в раствор электролита для емкостных измерений.

Спектр импеданса Z снимали по последовательной схеме замещения с помощью моста переменного тока Р568 или Р5021. При этом на ячейку накладывают гармонический электрический сигнал с частотой f ($\omega=2\pi f$), а измеряют сигнал отклика как составляющие импеданса – R и C . Частотный диапазон спектра $\sim 10^2 - 10^5$ Гц.

Эксперименты проводились при комнатной температуре и в темноте. Постоянный режим температуры раствора в ячейке поддерживали с помощью ультратермостата.

Экспериментальные данные частотной зависимости импеданса двойного электрического слоя (ДЭС), существующий на границе раздела титанат бария/раствор NaOH, в координатах Бode (модуль импеданса и фазовый угол относительно частоты f) представлены на рис. 1 и 2. В этих диаграммах наиболее детально проявляются все изменения отклика исследуемой системы на возмущающий сигнал. Данные на рисунках соответствуют температурам 23°C и 40°C .

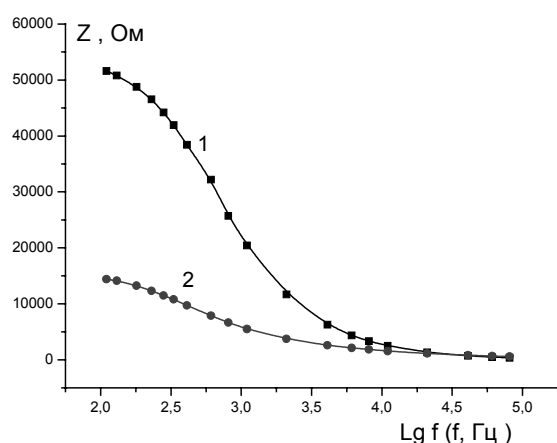


Рис.1. Частотный спектр импеданса

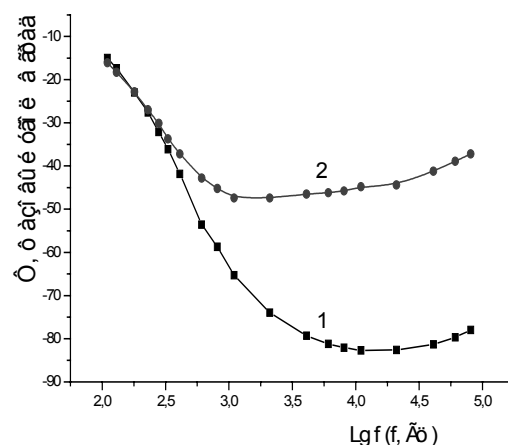
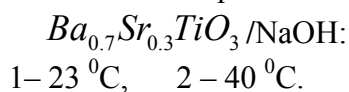
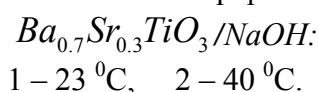


Рис.2. Частотный спектр фазового угла



Приведенные на рисунках результаты показывают, что спектры импеданса и угла сдвига системы $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{NaOH}$ обнаруживает явную зависимость от частоты тестируемого сигнала. Характер $Z(f)$ зависимости отчетливо выражен в пределах промежуточных частот. На сравнительно низких и высоких частотах импеданс практически не зависит от частоты.

Кроме того, наблюдается некоторое различие в спектрах импеданса в исследованных температурах. Видно, что дисперсия $Z(f)$ при температуре близкой к T_c намного слабее, чем при 23°C . Особенно заметна эта разница в спектрах импеданса в области относительно низких частот.

Причины, приводящие к спектру импеданса межфазной границы (МФГ) достаточно много (см., например, [3]). В данном случае основной причиной этому служит поликристаллическая структура электрода.

Известно[4], что керамический титанат бария состоит из мелких кристаллитов в оболочке из очень тонкого приповерхностного слоя (прослойки). Отличие прослойки от кристаллитов по диэлектрическим и электрическим свойствам значительно в случае модифицированного титаната бария. Считают, что это связано не только с разницей в концентрациях кислородных вакансий, но и с разным содержанием модификатора в кристаллитах и прослойке. В результате процессы, протекающие в частях поликристаллического образца, будут соответствовать процессам в его кристаллитах и прослойках. Моделирование электрического поведения поликристаллических структур в таких случаях проводят с помощью электрических эквивалентных схем (ЭЭС), состоящие из нескольких последовательно соединенных RC – ячеек (R и C пассивные составляющие импеданса). Их полное сопротивление переменному току Z (импеданс) определяется выражением

$$Z = R_0 + \frac{R_1}{1+i\omega C_1 R_1} + \frac{R_2}{1+i\omega C_2 R_2} + \dots \quad (1)$$

Из (1) следует, что если $C_1 \ll C_2$ (для керамического титаната бария это неравенство имеет место[2,5]), то в областях относительно низких и высоких частот для Z имеем приближенные равенства $|Z|_{\omega \rightarrow 0} \cong R_1 + R_0$ и $|Z|_{\omega \rightarrow \infty} \cong R_0$. На рис. 1 им (R_1+R_0 и R_0) соответствуют площадки–плато, отвечающие условиям практического отсутствия влияния емкостной составляющей импеданса на $Z(f)$.

Анализ данных на рисунках показывает, что для исследованной системы $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3/NaOH$ в ЭЭС, в место сосредоточенных R,C элементов, нужно ввести им соответствующие элементы с распределенными параметрами. Для емкости – это элемент с постоянным сдвигом фаз (ЭПФ), чей импеданс формально описывается дробно-степенным выражением[5]

$$Z_{yio} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (2)$$

Заметим, что при некоторых значениях показателя степени Z_{yio} приобретает определенный смысл: емкостной при $n \rightarrow 1$, постоянная Варбурга при $n = 0.5$, проводимости при $n \rightarrow 0$ и величина, обратная индуктивности при $n = -1$. Для промежуточных значений показателя степени n выражение (3) описывает различный характер частотной зависимости импеданса. Графики, соответствующие выражению (2), в билогарифмическом масштабе для 23 °С (кривая 1) и 40 °С (кривая 2) приведены на рис.3. Оцененные по линейным участкам на графике значения для n составляют 0.95 и 0.55 соответственно.

Довольно высокое значение показателя степени ($n > 0.9$), полученное для 23 °С (температура достаточно далекая от T_c), показывает незначительное отклонение импеданса от идеального емкостного поведения.

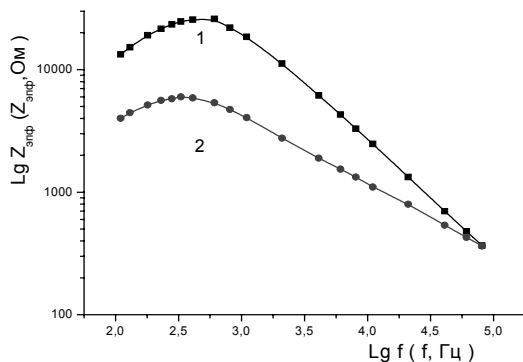


Рис.3. Логарифмическая зависимость $Z_{эф}(f)$ 1. $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2. $T_c=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

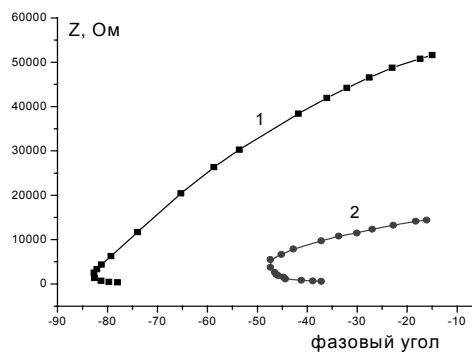


Рис.4. Зависимость импеданса Z от фазового угла: 1. $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2. $T_c=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

В области ТСФП значение $n \approx 0.55$ подчеркивает активный характер титаната бария в контакте с жидкой средой. Возможно, вблизи критической температуры имеет место взаимодействие вакансий кислорода (в титанате бария) с раствором электролита как это было нами отмечено в [1]. Данные на рис.4, в какой-то мере, подтверждают такое предположение.

Для нахождения элемента ЭЭС, связанного с сопротивлением, в работе была использована методика перестроения графической зависимости составляющих импеданса ($\text{Im}Z$ от $\text{Re}Z$) в билогарифмическом масштабе [6]. Перестроенные годографы импеданса в этом случае имеют «скобкообразный» вид с линейным участком в области средних частот. Аппроксимирующая прямая линия на таком графике в точке $\text{Re}Z = 0$ отсекает мнимую ось величину $(\lg R_F)/2$, где R_F – сопротивление утечки.

Таким образом, совокупность результатов, приведенных в работе позволяет вывод о том, что спектры импеданса исследованной системы $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{NaOH}$ при температурах до и близкой к ТСФП обусловлен поликристаллической структурой электрода титаната бария. Отмечено, что для модельного описания спектра электродного импеданса в эквивалентных цепях нужно использовать элементы с распределенными параметрами емкостного характера при температуре далекой от T_c и смешанного характера при ТСФП.

[1] Гираев М.А., Османов О.М. //Электрохимия. 1993. Т.29. С. 787.

[2] Аморфные и поликристаллические полупроводники. (сб. ст. под ред. Хейванга В.). М.: Мир. 1987.

[3] Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. М. УРСС. 2003.

[4] Титанат бария. Ростов-на –Дону. Изд.РГУ. 1971.

[5] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991

[6] Елкин В.В. Кротова М.Д. , Плесков Ю.В. //Электрохимия. 2003. Т. 39.С. 1053

Секция АЗ

Критические явления в жидкостях

Степень неадекватности двухфазной модели микроэмульсий

В.Н.Карцев¹, Н.Г.Полихрониди², Д.В.Батов³,
С.Н.Штыков¹, Г.В.Степанов²

¹*Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

²*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала*

³*Институт растворов РАН, Иваново
ShtykovSN@mail.ru*

В работах [1,2] предложен и развит подход к решению задач термодинамики микроэмульсий, основанной на соединении двух концептуальных схем: двухфазной модели гомогенной на макроуровне микроэмульсии (МЭ) и строгого термодинамического способа решения задач гетерогенного комплекса, состоящего из макрофаз. Итогом такого модельного подхода явилось утверждение: при неизменности состава системы термодинамические соотношения, существующие между её параметрами, инварианты для гомогенных, гетерогенных и микроэмульсионных систем. Тонким моментом этого утверждения является вопрос об адекватности двухфазной модели МЭ, точнее о степени ее неадекватности. Обсудим этот вопрос.

Степень неадекватности модели можно оценить из анализа термодинамических соотношений, которые строго выполняются для гомогенных и гетерогенных на макроуровне систем и приближенно – для микроэмульсионных систем. Рассмотрим, например, два термодинамических соотношения:

$$C_p - C_V = \frac{T \cdot \alpha^2}{\rho \cdot \beta_T} \quad (1)$$

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

где C_p – изобарная теплоемкость; C_V – изохорная теплоемкость; ρ – плотность системы; $(\partial P / \partial T)_V$ – термический коэффициент давления;

$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ – термический коэффициент объемного расширения;

$\beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ – изотермическая сжимаемость.

Приложим соотношение (1) и (2) к микроэмульсионной системе и каждый из термодинамических параметров этих уравнений будем измерять независимо друг от друга. В этом случае данные эксперимента позволят сопоставить левую и правую части уравнений (1) и (2) соответственно. Отметим, что левые части уравнений (1) и (2) —

результаты прямых измерений функций $(C_p - C_v)$ и $(\partial P / \partial T)_V$ микроэмульсий, а правые части этих же уравнений — результаты расчета указанных функций с использованием модельного подхода. Расхождения численных значений соответствующих частей уравнений (1) и (2)

$$\Delta_1 = \left| \frac{T\alpha^2}{\rho \cdot \beta_T} - (C_p - C_v) \right|, \quad (3)$$

$$\Delta_2 = \left| \frac{\alpha}{\beta_T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right|, \quad (4)$$

будут следствиями двух причин:

- степени неадекватности двухфазной модели МЭ;
- погрешностей измерений термодинамических параметров уравнений.

Абсолютная максимальная суммарная погрешность экспериментального определения параметров уравнений (1) и (2):

$$\Delta_{\Sigma,1} = \delta C_p + \delta C_v + \delta \left(\frac{T\alpha^2}{\rho \cdot \beta_T} \right), \quad (5)$$

$$\Delta_{\Sigma,2} = \delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \delta \left(\frac{\alpha}{\beta_T} \right), \quad (6)$$

определит экспериментально обусловленную максимальную величину несоответствия частей этих уравнений. Выберем эту величину в качестве единицы измерения общего несоответствия частей уравнений (1) и (2) и рассмотрим отношения:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_{\Sigma,1}}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_{\Sigma,2}}. \quad (8)$$

Если расхождения соответствующих частей уравнений (1) и (2) не будут превышать максимальные погрешности измерений параметров этих уравнений, то отношения (7) и (8) будут принимать значения, лежащие в интервале

$$0 \leq \varepsilon_{1,2} < 1$$

В этом случае можно утверждать, что влияние эффекта неадекватности модели на нарушения равенств (1) и (2) меньше погрешностей эксперимента. Если же влияние неадекватности двухфазной модели МЭ на нарушения равенств (1) и (2) существенно превосходит экспериментальные погрешности, определяемые уравнениями (5) и (6), то отношения (7) и (8) будут больше единицы:

$$\varepsilon_{1,2} > 1.$$

Отметим, что $\varepsilon_{1,2} = 1$ в случае выполнения равенств:

$$\Delta_1 = \Delta_{\varepsilon,1}; \Delta_2 = \Delta_{\varepsilon,2}$$

Таким образом, величины $\varepsilon_{1,2}$ несут в себе информацию о неадекватности двухфазной модели МЭ.

Для проверки неадекватности двухфазной модели МЭ выбран ряд гомогенных на макроуровне микроэмульсий трех различных типов: дисперсии нанокнопель воды в масле (МЭ-1), бинепрерывная микроэмульсия (МЭ-2), дисперсии нанокнопель масла в воде (МЭ-3) [1].

Необходимые для оценки степени неадекватности двухфазной модели МЭ данные эксперимента были получены нами. По этим данным были рассчитаны функции, позволяющие оценить степень неадекватности модели (см. табл.).

Таблица. К оценке адекватности двухфазной модели МЭ

МЭ	МЭ-1		МЭ-2		МЭ-3	
	15°	25°	15°	25°	15°	25°
ε_1	-	-	0.84	0.11	1.1	0.74
$\Delta_{\varepsilon,1}$, Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	-	-	0.11	0.11	0.11	0.11
Δ_1 , Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	-	-	0.093	0.012	0.119	0.081
$C_p - C_v$, Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	-	-	0.211	0.336	0.278	0.276
ε_2	3.3	2.5	3.7	3.5	1.6	3.1
$\Delta_{\varepsilon,2}$, МПа·К ⁻¹	0.043	0.041	0.041	0.040	0.038	0.039
Δ_2 , МПа·К ⁻¹	0.143	0.103	0.154	0.139	0.063	0.12
$\varepsilon_{на,2}$, %	12	7	13	12	3	10

Из табл. видно, что среднее значение $\langle \varepsilon_1 \rangle$ равно ~ 0.7 . Следовательно, влияние неадекватности двухфазной модели МЭ на нарушение равенства (1) меньше $\Delta_{\varepsilon,1}$ — суммарной абсолютной погрешности экспериментального определения параметров уравнения (1). Это не позволяет оценить неадекватность модели: можно указать лишь интервал (равный Δ_1) внутри которого заключена неадекватность модели. Среднее относительное расхождение частей уравнения (1) составляет

$$\frac{\langle \Delta_1 \rangle}{(C_p - C_v)} = 28\%$$

Следовательно, влияние эффекта неадекватности двухфазной модели на нарушение равенства (1) меньше 28% от величины разности теплоемкостей ($C_p - C_v$) микроэмульсий.

Оценим степень неадекватности модели, анализируя уравнение (2). Из данных табл. 4 видно, что среднее значение $\langle \varepsilon_2 \rangle \sim 3$, т.е. значительно больше единицы. Это означает, что влияние неадекватности двухфазной модели микроэмульсий на нарушение равенства (2) больше $\Delta_{\varepsilon,2}$, т.е. больше суммарной абсолютной погрешности определения параметров уравнения (2). Последнее обстоятельство позволяет рассчитать величину степени неадекватности модели МЭ из следующих рассуждений. Представим расхождение Δ_2 суммой:

$$\Delta_2 = \Delta_{\varepsilon,2} + \Delta_{\text{на},2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{на},2}$ — вклад в несоответствие частей уравнения (2), обусловленный неадекватностью двухфазной модели МЭ. Подставив (9) в (8), найдем

$$\varepsilon_2 = 1 + \Delta_{\text{на},2} / \Delta_{\varepsilon,2}. \quad (10)$$

Из (10) выразим вклад в Δ_2 , обусловленный неадекватностью двухфазной модели МЭ:

$$\Delta_{\text{на},2} = (\varepsilon_2 - 1) \cdot \Delta_{\varepsilon,2} \quad (11)$$

Относительную величину

$$\varepsilon_{\text{на},2} = \left(\frac{\Delta_{\text{на},2}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \right) \cdot 100\%, \quad (12)$$

назовем степенью неадекватности модели. Учитывая в определении (12) выражение (11), получим

$$\varepsilon_{\text{на},2} = \frac{(\varepsilon_2 - 1) \cdot \Delta_{\varepsilon,2}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \cdot 100\%. \quad (13)$$

В последней строке табл. 4 приведены рассчитанные при 15 и 25 °С значения степени неадекватности $\varepsilon_{\text{на},2}$ для трех типов микроэмульсий. Видно, что они мало отличаются друг от друга, а *среднее значение степени неадекватности модели равно*

$$\langle \varepsilon_{\text{на},2} \rangle = 10\% .$$

Таким образом использование при анализе неадекватности двухфазной модели уравнения (2) устраняет неопределенность её оценки по уравнению (1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 08-03-00725а и № 09-03-12140офи_м.

- [1] В.Н. Карцев, С.Н. Штыков, Л.С.Штыкова, Коллоид. журн., **67**, 479, (2005).
- [2] В.Н. Карцев, Н.Г. Полихрониди, Д.В. Батов, С.Н.Штыков, Г.В. Степанов, Журн. физ. хим., **84**, в печати, (2010).

Влияние температуры на протонные переходы и установление ближнего порядка в жидкой воде

А.А. Абдуллаев

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

Структура жидкой воды исследована еще очень слабо, особенно экспериментальными методами. Сейчас определённые опытным путём свойства основываются на ошибочных представлениях о её безструктурности. Из-за отсутствия в физике воды общепринятых представлений о структуре воды многие её свойства отнесены к классу «аномальных». Так, например, температуры: $0 < T \leq 4^{\circ} \text{C}$ и рост среднего значения координационного числа V_T с ростом температуры именуется «термоаномалиями». Эти и ряд других аномалий жидкой воды могут быть поняты и научно обоснованы в рамках проблемы взаимосвязи структуры и свойств.

Исследования, проведенные в последние годы показали [1, 2] в формировании структуры жидкой воды определяющее значение имеют: резонансное взаимодействие (РВ) атомов (молекул), рост координационного числа с ростом температуры, протонные переходы в молекулярных комплексах и кооперативная природа водородных связей (н-связей). Структурирование жидкой воды осуществляется в виде образования в ней ассоциаций частиц различных размеров и форм. Отметим, что ещё одна дополнительная сложность воды заключается в её ассоциированности, теория которой ещё не разработана. В данной работе исследованы процессы формирования и изменения структуры в локальных областях жидкой воды под влиянием внешних воздействий, в частности, температуры. Из-за отсутствия теории жидкого состояния при описании их свойств используются модельные представления. В твердотельной модели жидкого состояния динамики жидкой воды в основном определяется резонансным взаимодействием атомов (молекул) и водородными связями (н-связями) [1, 2]. Однако прежде чем перейти к рассмотрению свойств указанной динамики воды целесообразно проанализировать аномальные свойства, а именно рост зависимости среднего значения координационного числа V_T с ростом температуры. С другой стороны число соседей атома кислорода в результате экспериментально наблюдаемых межмолекулярных и внутримолекулярных переходов протонов уменьшается, причем это уменьшение тем больше, чем больше частоты квантовых межмолекулярных и внутримолекулярных переходов, которые оказываются одинаковыми [1]. В температурной шкале параметр квантовых переходов протонов ниже обозначенных через T_0 .

Обратимся теперь к анализу безразмерного параметра резонансного взаимодействия (РВ) атомов (молекул). Согласно теории РВ параметр α_T определяет не только интенсивность соответствующего взаимодействия, но и скорость процесса передачи энергии возбуждения от атома к атому, время передачи которой обратно пропорционально координационному числу V_T .

Приведенные выше соображения и учет характера роста координационного числа V_T с ростом T практически однозначно определяют следующие важные соотношения:

$$\alpha_T = \frac{T}{T+T_0}, \quad \bar{V}_T = V_0 \alpha_T \quad (1)$$

Где V_0 - возможное число протонов в окрестности атома кислорода ($V_0 = 4$).

Далее, используя параметр РВ в координатном представлении

$$\alpha_R = \left(\frac{R_0}{R} \right)^3,$$

Где R – расстояние между резонансно взаимодействующими атомами, находим:

$$R_T = R_0 \left(1 + \frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что РВ атомов (молекул) в зоне своего действия осуществляет термическое сжатие, а не расширение. В частности можно полагать, что наблюдаемый на практике рост координационного числа V_T с ростом T обуславливается характером зависимости РВ атомов от температуры.

Из-за отсутствия теории жидкого состояния для исследования вопросов структуры приходится привлекать модельные представления. В твердотельной модели жидкого состояния энергетический спектр изотропных колебаний при учете РВ атомов подразделяется на валентные и деформационные колебания, отношение частот которых является рациональным числом для их квантовых состояний системы [2]. В результате оказывается, что квантовые состояния субмолекулярных частиц

обладают своеобразными резонансными свойствами. В частности, выяснилось, что РВ существует не только между двумя атомами (молекулами), находящимися в основном и в возбужденном состояниях, но и между по-разному возбужденными атомами. В последнем случае деформационные колебания находятся в более высоких состояниях, чем валентные колебания. При осуществлении резонанса между по-разному возбужденными состояниями валентных и деформационных колебаний вследствие перекрытия их энергетических состояний возникают связанные валентно-деформационные колебания. Энергия связи валентных и деформационных колебаний в твердотельной модели жидкого состояния соответствует энергии водородной связи, т.е. величине:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_0 \alpha_T (1 - \alpha_T) \quad (3)$$

Где ε_0 - энергетическая постоянная, связанная с энергией связи ε_{H} формулой (3).

Определим теперь пределы возможных изменений безразмерного параметра РВ. Максимальное значение α_T следует определить из условия полного разделения состояний валентности и деформационных колебаний, когда валентные колебания находятся в основном состоянии, а деформационные – в возбужденном. Это требование однозначно приводит к значению $\alpha_{\text{H.б}} = 0.8$, $T_{\text{H.б}} = 4T_0$. Из инвариантности выражения для энергии относительно замен $\alpha_T \leftrightarrow 1 - \alpha$ следует $\alpha_{\text{H.м}} = 0.2$. В итоге спектр значений параметра α_T разделяется на два интервала $0 < \alpha < 0.25T_0$ и $0.25T_0 \leq T \leq 4T_0$. В интервале: $0 < T \leq 0.25T_0$ по модели твердого тела н-связи не возникают и жидкая вода оказывается более уплотненной по сравнению с водой с н-связями. В интервале: $0.25T_0 \leq T \leq 4T_0$ жидкая вода имеет н-связи и характеризуется значительно большей физической информацией. В нем существует характеристическая температура T_0 и соответствующее значение параметра $\alpha_T = 1/2$. При всех $\alpha_T < \alpha(T_0)$ наблюдают туннельные переходы протонов, а влияние термического сжатия не значительно. Однако при $\alpha_T > \alpha(T_0)$ на переходы протонов сильнее влияет локальное термическое сжатие и температуры становятся фактором определяющим природу и тип переходов протонов в молекулы воды. Сейчас надежно установлено, что при низких T ($T > T_0$) преобладают межмолекулярные переходы, а при высоких – внутримолекулярные.

Для определения характеристической температуры, при которой происходит изменение типа протонного перехода целесообразно использовать параметр локального термического сжатия $\gamma_{\text{ТС}} = 1/2\alpha^2$ определяемый давлением резонансных сил во втором порядке теории возмущений по α_T . Разумно полагать, что изменение типа протонного

перехода с межмолекулярного на внутримолекулярный происходит при равенстве и преобладании сил термического сжатия над силами межмолекулярной н-связи, т.е. при

$$\frac{1}{2}\alpha_T^2 \geq \alpha(1-\alpha) \text{ или } \alpha_T \geq \frac{2}{3}, T_K = 2 T_0 = 30^\circ \text{C} \quad (4)$$

Здесь использовано экспериментальное значение параметра T_0 ($T_0 = 15^\circ \text{C}$). Подчеркнем, что превышение сил термического сжатия над силами межмолекулярных н-связей из-за кооперативной природы последних приводит к распаду межмолекулярных и образованию внутримолекулярных н-связей.

В физике химии воды обсуждаются данные по синхронным переходам протонов в воде в областях с линейными размерами порядка 10^{-4} см. Области воды с линейными размерами порядка 10^{-4} см обладают сдвиговой прочностью, определяемой параметром локального сжатия и могут рассматриваться как метастабильные молекулярные кластеры [2].

В заключение отметим, что выполненный в работе анализ показал, наблюдаемые на эксперименте переходы протонов являются внутримолекулярными и обусловлены кооперативной природой образования и распада водородных связей.

Литература

- [1] Г. Н. Зацепина. Физические свойства и структура воды. Изд. Московский университет. 1987. С. 171
- [2] Т. Н. Саркисов. Структурные модели воды. УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 833- 845

Скейлинговое уравнение состояния в явном виде для критической области жидкости с учетом асимметрии

П.П.Безверхий^{1,2}, В.Г.Мартынец¹, Э.В.Матизен¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: ppb@che.nsk.su

² Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

Современные уравнения состояния (УС) скейлинга для области критической точки жидкость-пар основаны на параметрических УС Скофилда. Методом вывода непараметрического УС [1,2] нам впервые удалось получить масштабное УС с учетом асимметрии реальных жидкостей, в котором давление P и теплоемкость C_v получены как явные функции $\tau = (T - T_c)/T_c$, $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ (ρ - плотность, T - температура). Следуя [1,2], запишем выражение для обобщенного упорядочивающего поля h_1 (аналога химического потенциала μ для симметричных систем):

$$h_1 = m A_1 |A_1|^{\delta-1} + k \cdot A_1 [(h_2 - h_p)^\gamma - (h_b - h_p)^\gamma - |h_b|^\gamma], \quad (1)$$

где

$$h_b = -q |A_1|^{1/\beta}, \quad h_p = -q_p |A_1|^{1/\beta}. \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2) h_2 – обобщенное неупорядочивающее поле (аналог T), с которым сопряжена обобщенная плотность A_2 (аналог энтропии), A_1 – сопряженная с полем h_1 обобщенная плотность (аналог ρ), входящие в дифференциал $d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2$ термодинамического потенциала симметричной системы. $\gamma, \beta, \delta = (\gamma + \beta)/\beta$ – критические индексы; m, k – подгоночные константы, h_b – значения h_2 на кривой насыщения (бинодали), h_p – значения h_2 на S-спинодали (кривой расходимости обобщенной восприимчивости $(\partial A_2 / \partial h_2)_{h_1}$, расположенной в лабильной области [1]). В уравнении (2) $q = (m/k)^{1/\gamma}$. и q_p – коэффициенты бинодали и S-спинодали, связанные соотношением универсальности $q_p/q = 4.0015$ [2] при $\gamma = 1.239$, $\beta = 0.3255$ для трехмерной модели Изинга, принятых как универсальные индексы для описания разных по асимметрии систем (He^4 , SF_6 , изобутан). Коэффициент $q_s = 2.4196q$ для спинодали $h_s = -q_s |A_1|^{1/\beta}$ (h_s – значения h_2 на спинодали), найден из $(\partial h_1 / \partial A_1)_{h_2} = 0$ [2].

Перейдем к описанию критической точки жидкости с помощью преобразований Покровского. Согласно [3], имеем:

$$\Delta\rho = A_1 + bA_2, \quad \sigma = A_2 + aA_1, \quad h_1 = \eta + a\tau, \quad h_2 = \tau + b\eta, \quad (3)$$

где $\eta = (\mu - \mu_c)/(\rho_c/P_c)$, $\sigma = (s - s_c)/(T_c/P_c)$, P - давление, s – энтропия единицы объема, индекс c отмечает критическое значение величины, a и b – константы, определяющие величину «перемешивания» полей.

Используя уравнение (1), получим УС в симметричных переменных, связанных через (3) с P , ρ и T . Очевидно, дифференциал $dP = \rho d\mu + s dT$ после применения (3) в переменных симметричной модели имеет вид:

$$d\pi = [(1 - bM)/(1 - ab) + A_1]dh_1 + [(M - a)/(1 - ab) + A_2]dh_2. \quad (5)$$

Здесь $\pi = (P - P_c)/P_c$, $M \equiv s_c T_c / P_c$. Дифференциал $d\pi$ (5) также является полным в силу полноты $d\Phi$. Это позволяет получить выражение для A_2 [2]:

$$A_2 = -k\gamma \int A_1 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{\gamma-1} dA_1 + \varphi_1(h_2), \quad (6)$$

где $\varphi_1(h_2)$ - регулярная часть A_2 , простейший вид которой $\varphi_1(h_2) = C_1 h_2$, C_1 – константа. Интеграл в A_2 (6) может быть выражен (для $h_2 > 0$ и для интервала $h_b < h_2 < 0$, где h_b – значения h_2 на бинодали) в виде ряда:

$$A_2 = \frac{k\gamma\beta(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{1-\alpha}}{q_p^{2\beta}} \left[\frac{1}{\alpha-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\beta-n)!}{n!(n+\alpha-1)} \frac{(-h_2)^n}{(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^n} \right] + C_1 h_2, \quad (7)$$

Из (7) получаем асимптотический вид A_2 на критической изохоре ($A_1 = 0$):

$$A_2(h_2, A_1 = 0) = C_s h_2^{1-\alpha} + C_1 h_2, \quad (8)$$

где $1-\alpha = \gamma+2\beta - 1$, $C_s = k\beta\gamma \text{B}(\alpha-1, 2\beta) / q_p^{2\beta}$, $\text{B}(\alpha-1, 2\beta) = 2.6396$ – бэта-функция Эйлера (при $\alpha=0.11$, $\beta=0.3255$).

Получив аналитический вид для A_2 (6), восстановим $d\pi$ (5):

$$\pi = \frac{1-bM}{1-ab} h_1 - \frac{k\delta}{1+\delta} (q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^2 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma - \int_0^{A_1} x (h_2 + q_p |x|^{1/\beta})^\gamma dx + (M - a)h_2 / (1 - ab) + C_s h_2^{2-\alpha} / (2 - \alpha) + C_1 h_2^2 / 2, \quad (9)$$

где формула $h_1 = -k(q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^2 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma$ следует из (1, 2).

УС (9) в силу условий (3) при $b = 0$ ($\Delta\rho = A_1$, $\tau = h_2$) совпадает с полученным ранее симметричным УС [1,2]. В симметричной модели пограничная кривая находится из условия $h_1 = 0$, которое приводит к зависимости (2) с $q = (m/k)^{1/\gamma}$ для $h_2 = h_b$. Для учета асимметрии согласно (3) имеем на бинодали ($h_1 = 0$) $\eta = -a\tau$, $h_2 = (1 - ab)\tau$, т.е. ввиду малости b можно считать $h_2 = \tau$. Поэтому асимметрия в основном определяется преобразованием $\Delta\rho = A_1 + b A_2$, где интеграл A_2 (6) в пределах от 0 до A_1 вдоль бинодали взят точно при $h_2 = -q|A_1|^{1/\beta}$ и учете уравнения (8):

$$A_2 = [-k\gamma\beta(q_p - q)^{\gamma-1} / (q^{1-\alpha}(1-\alpha)) - C_s] |h_2|^{1-\alpha} \quad (10)$$

Подставляя $h_2 = \tau$ и $A_1 = \Delta\rho - b A_2$ (A_2 по формуле (10)) в бинодаль (2), получим $\Delta\rho = \pm(\tau/(-q))^\beta - b[k\gamma\beta/(1-\alpha) \cdot (q_p - q)^{\gamma-1} / q^{1-\alpha} + C_s] |\tau|^{1-\alpha}$ - асимметричный вид бинодали и "закон прямолинейного диаметра"

$$(\rho_{жс} + \rho_c) / (2\rho_c) = 1 - b \left[\frac{k\beta\gamma(q_p - q)^{\gamma-1}}{(1-\alpha)q^{1-\alpha}} + C_s \right] \cdot |\tau|^{1-\alpha} \quad (11)$$

Асимметричный вид спинодали тот же, что для бинодали с заменой q на q_s .

Для получения асимметричного УС (АУС) из (9) с помощью (3) применим приближение $h_2 \approx \tau$, учитывая, что на критической изохоре ($A_1 = 0$) выполняется $h_1 = 0$, как и для бинодали. Замена A_1 в УС (9) на выражение $A_1 = \Delta\rho - b A_2(\tau, A_1 \approx \Delta\rho)$ с A_2 по (6) или (7) в пределах 0 - $\Delta\rho$, дает громоздкий и неудобный для практики вид АУС. Поэтому интеграл в

(6) преобразуем по формуле "взятия по частям" к виду с множителем $(h_2 + q_p|A_1|^{1/\beta})^\gamma$, который можно разложить по отношению $q_p|A_1|^{1/\beta}/h_2$ до членов 1-го порядка [1]. В результате получаем аппроксимацию для A_2 :

$$A_2 = -k\gamma \int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p|x|^{1/\beta})^{\gamma-1} dx \approx -k\gamma|\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2/2, \tag{12}$$

где принято в качестве нулевого приближения $A_1 \approx \Delta\rho$. Расчет показывает, что поведение аппроксимации A_2 (12) и точной формулы (7) для A_2 в пределах 0- $\Delta\rho$ практически совпадает в широком интервале по $\Delta\rho$ для симметричного УС. В результате имеем простой вид для A_1 :

$$A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2/2. \tag{13}$$

Разлагая в ряд в том же приближении скобку $(h_2 + q_p|x|^{1/\beta})^\gamma$ под интегралом в УС (9) с учётом выражения для h_1 и формулы (13) для A_1 , получим масштабное АУС, удобное для аппроксимации P - ρ - T данных:

$$\pi = \frac{1-bM}{1-ab} [-k(q_p - q)^\gamma A|A_1|^{\delta-1} + kA(\tau + q_p|A_1|^{1/\beta})^\gamma] - \frac{k\delta}{1+\delta} (q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^\delta (\tau + q_p|A_1|^{1/\beta})^\gamma - \tag{14}$$

$$k|\tau|^{\gamma-1} A_1^2 \left(\frac{\tau}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta} q_p|A_1|^{1/\beta} \right) + (M-a)\tau/(1-ab), \quad A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2/2.$$

При выводе (14) учтено, что интеграл в УС (9) на нижнем пределе есть $-C_s h_2^{(2-\alpha)}/(2-\alpha) - C_1 h_2^2/2$. При вычислении производных от давления следует пользоваться исходным УС (9) и (13). Преобразования $\sigma = A_2 + aA_1$, $\tau = h_2$ и выражения (7, 13) позволяют учесть также асимметрию энтропии и C_v .

В АУС (14) подгоночными константами являются k , q (или m), a , b , M . Для определения констант уравнения (14) мы взяли P - ρ - T данные по He^4 [4] и по SF_6 [5], как наиболее точные в критической области в большом

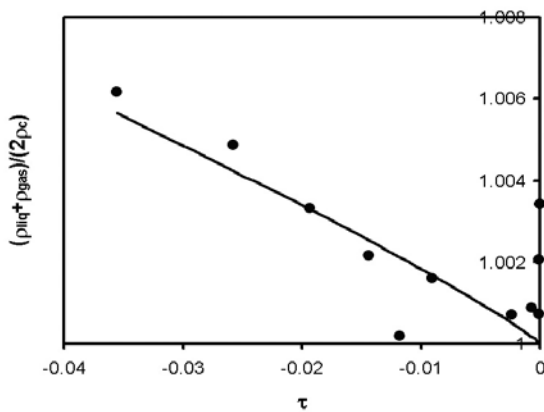


Рис.1 Асимметрия бинадали в окрестности критической точки He^4 . • - данные [6], линия – расчет по формуле (11).

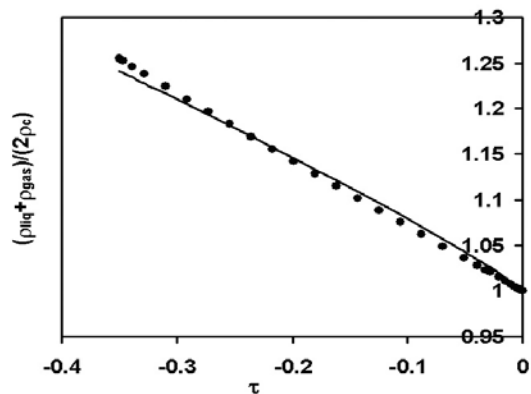


Рис.2 "Прямолинейный диаметр" кривой равновесия фаз SF_6 . Точки – данные [7], линия – расчет по (11).

интервале по плотности ($|\Delta\rho| < 0.5$). Для изобутана ($i-C_4H_{10}$) P - ρ - T данные в интервале от 380 К до 500 К взяты из работ [8-13].

Для аппроксимации P - ρ - T данных уравнением (14) нами использованы P_c , ρ_c , T_c как экспериментальные величины, для гелия ($T_c = 5.1968$ К, $P_c = 0.227195$ Мра (1704.1 Тор), $\rho_c = 69.56$ кг/м³) [14] и для SF_6 (T_c

= 318.723 К, $P_c = 3.755$ МПа, $\rho_c = 742.26$ кг/м³) [5]. Значения $T_c = 407.81$ К, $P_c = 3.629$ МПа, $\rho_c = 225.5$ кг/м³ для изобутана взяты из [15].

Для нахождения подгоночных констант АУС (14) применялись стандартный метод наименьших квадратов и метод конфигураций. Погрешность аппроксимации $\sigma = \sqrt{(\sum_1^N (P_{i,exp} - P_{i,calc})^2)/(N - n)}$, где N – число точек массива данных, n – число констант УС, $P_{i,exp} - P_{i,calc}$ – невязка между экспериментальным и расчетным давлением. При изменении P более, чем в 5-10 раз, погрешность $\sigma\% = \sqrt{\sum_1^N ((P_{i,exp} - P_{i,calc})/P_{i,exp})^2/(N - n)} \cdot 100\%$.

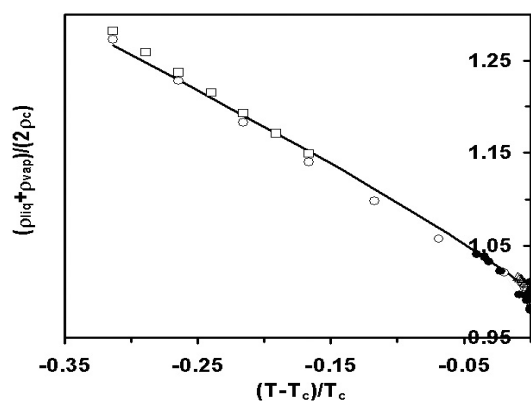


Рис.3 Изобутан. Расчетное поведение (линия) "прямолинейного диаметра" по (11) с константами АУС (14), точки – данные бинадали: \circ – [9]; \square – [16]; \bullet – [17].

Оптимальные значения констант АУС (14) для He^4 ($q = 0.48643$, $k = 6.9864$, $a = 0.8680$, $b = -0.00965$, $M = 4.8598$, $\sigma/P_c = 0.22\%$), для SF_6 ($q = 0.2080$, $k = 14.6102$, $a = 0.9444$, $b = -0.0148$, $M = 8.4043$, $\sigma\% = 0.53\%$) и для $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($q = 0.19790$, $k = 13.0811$, $a = 1.8701$, $b = -0.0195$, $M = 9.3781$, $\sigma\% = 0.54\%$) приведены для интервала $|\Delta\rho| < 0.45$. На рис. 1, 2, 3 показано линейное поведение (11), совпадающее с независимыми данными по кривой насыщения, не использованными в подгонке АУС.

- [1] П.П.Безверхий, В.Г.Мартынец, Э.В.Матизен, ТВТ **45**, 510 (2007).
- [2] П.П.Безверхий, В.Г.Мартынец, Э.В.Матизен, ЖФХ **81**, 978 (2007).
- [3] А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [4] В.Ф.Кукарин, В.Г.Мартынец, Э.В.Матизен и др., ФНТ **6**, 549 (1980).
- [5] M.Funke, R.Kleinrahm, W.Wagner, J. Chem. Thermod. **34**, 717 (2002).
- [6] P.R.Roach, Phys. Rev. **170**, 213 (1968).
- [7] M.Funke, R.Kleinrahm, W.Wagner, J. Chem. Thermod. **34**, 735 (2001).
- [8] G.Masui, Y.Honda, M.Uematsu, J. Chem. Thermod. **38**, 1711 (2006).
- [9] H.Miyamoto, T.Koshi, M.Uematsu, J. Chem. Thermod. **40**, 1222 (2008).
- [10] Y.Kayukawa, M.Hasumoto, et al., J. Chem. Eng. Data **50(2)**, 556. (2005).
- [11] H.Miyamoto, M.Uematsy, J. Chem. Thermod. **38**, 360 (2006).
- [12] J.A.Beattie, D.G.Edwards, S.Marple, J. Chem. Phys. **17**, 576 (1949).
- [13] M.Waxman, J.S.Gallagher, J. Chem. Eng. Data **28 (2)**, 241 (1983).
- [14] В.Ф.Кукарин, В.Г.Мартынец, Э.В.Матизен и др., ФНТ **7**, 1501 (1981).
- [15] D.Bucker, W.Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data **35**, 929 (2006).
- [16] S.Glos, R.Kleinrahm, W.Wagner, J. Chem. Thermod. **36**, 1037 (2004).
- [17] Y.Higashi, J. Chem. Eng. Data **51**, 406 (2006).

Влияние примесей на температурную зависимость межфазного натяжения в водно-углеводородных смесях

Г.М.Атаев, М.Г.Рабецкий

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: ataev@mail.ru

В последнее время в связи с востребованностью исследований малых объектов и их систем (под техническим грифом «нанотехнологии») значительно возрос интерес к межфазным явлениям, поскольку резко возросшая доля энергии межфазных поверхностей и формирует значительное количество особенностей нанообъектов. Наиболее удобной для исследования характеристикой межфазной поверхности является МФН (межфазное натяжение), поскольку сочетает относительную несложность измерений с хорошей информативностью – величина МФН позволяет судить о значении энергии межфазной поверхности и о химическом составе межфазного слоя.

Зависимость МФН от поверхностного натяжения компонентов, как известно, описывается правилом Антонова. Вообще говоря, правило Антонова в точности выполняется либо для идеальных модельных жидкостей, представляющих собой сплошную изотропную среду и абсолютно несмешивающихся, либо для мгновенно образованной межфазной поверхности, которая, строго говоря, неравновесна – и потому сомнительна сама попытка термодинамического описания ее свойств.

Однако и в теории, и на практике всегда имеют дело с поверхностями, которые находятся в ТД равновесии. Представляло как практический, так и научный интерес определить выполнимость правила Антонова для равновесного состояния при различных температурах.

Наши эксперименты [1] показали, что при относительно высоких температурах (порядка 100 С и выше) наблюдается хорошее согласие с правилом Антонова. Однако при снижении температуры наблюдается заметно нарастающее отклонение, т.е. чем ниже температура, тем значение МФН оказывается меньше предсказываемого правилом Антонова [2]. Подобное поведение может объясняться либо тем, что поверхность при охлаждении сильно адсорбирует примеси, снижающие МФН, либо образованием между поверхностными слоями обеих фаз водородных связей, которые разрушаются при более высоких температурах.

С целью изолированного изучения влияния примесей на величину и температурную зависимость МФН было предпринято последующее исследование, задачей которого является изучение выполнимости правила Антонова и причин отклонения от него. Исследование проводилось методом большой капли; методика эксперимента и конструкция установки

те же, что и в предыдущих исследованиях. Результаты для некоторых составов приводятся на рис.1.

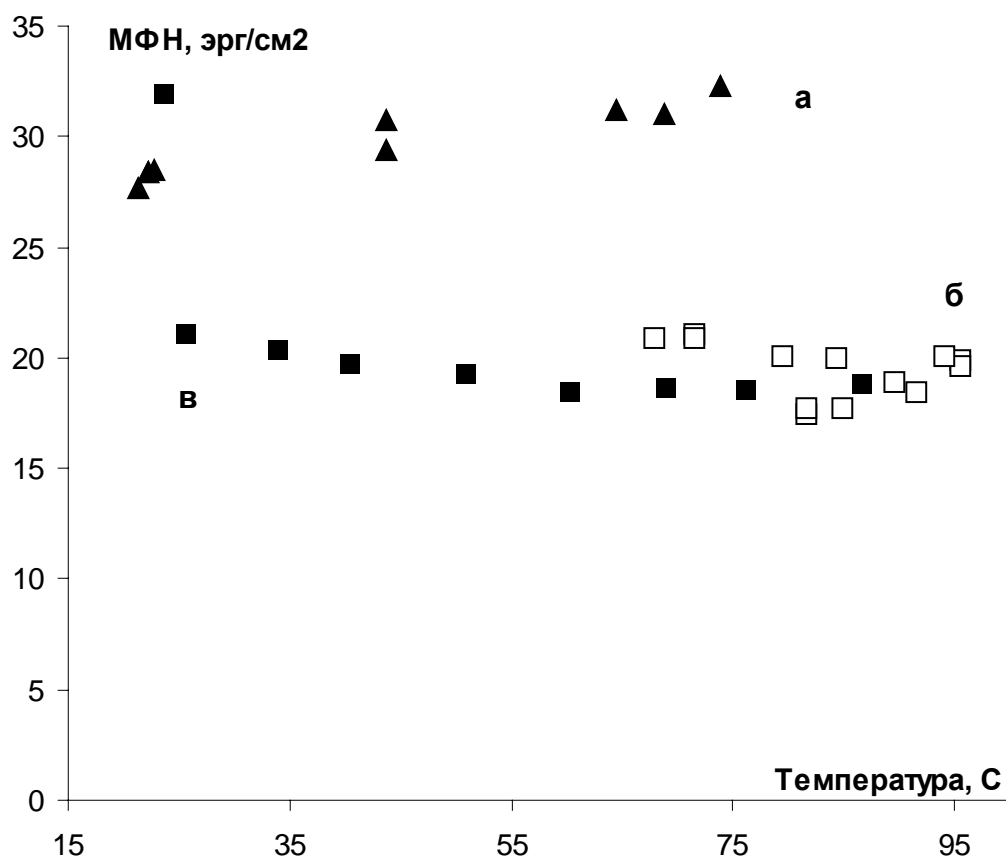


Рис.1. Температурная зависимость МФН для смесей додекана:
а) с чистой водой; б) с насыщенным водным р-ром ZnO;
в) с с разбавленным вдвое насыщенным р-ром ZnO.

Как видно отсюда, наличие поверхностно-активной примеси приводит к поведению, несколько отличающемуся от температурного поведения МФН исходной бинарной смеси: теперь не наблюдается положительной температурной производной МФН, которая имела место в диапазоне от комнатных температур до 100 °С. Это свидетельствует в пользу того, что аномальное отклонение от правила Антонова при температурах ниже 100 °С обусловлено не столько примесями, сколько образованием нестабильных водородных связей между молекулами поверхностных слоев обеих фаз.

[1] Г.М.Атаев, М.Г.Рабецкий. Температурная зависимость межфазного натяжения в системе вода – н-гексан. В сб. трудов Межд. конф. «ФПКНЯКС», Махачкала, 2007.

[2] Г.М.Атаев. ЖФХ, 2007, №12, с.2400.

Критические явления жидкость-газ в системе вода – н-гексан для 0,935 мольных долей H_2O

Г.В. Степанов, С.М. Оракова, Е.И. Безгомонова, А.Р. Расулов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: orakova.s@mail.ru

Изучение теплофизических свойств бинарных расслаивающихся смесей н-алканов, содержащих полярный компонент – воду, представляет большой интерес для нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетики, химических технологий. Эти исследования актуальны и позволяют определить не только закономерности в поведении термодинамических свойств бинарных систем, но и выяснить степень экстрагирования углеводородов водой при критических и сверхкритических параметрах. В таких системах наблюдаются критические явления жидкость – газ н-гексана с примесью воды. Вода, в данном случае, выполняет роль балластного объема [1].

Критические явления жидкость - газ системы углеводород – вода для состава 0,935 мольных долей H_2O изучены нами на примере системы алкан (н-гексан) – вода на основе результатов исследования изохорной теплоемкости.

Изохорная теплоемкость системы н-гексан – вода для состава 0,935 мольных долей H_2O экспериментально исследована на высокотемпературном адиабатном калориметре Х.И. Амирханова. Для исследований использовали калориметры объемами $100,085 \pm 0,00002 \text{ см}^3$ и $412,344 \pm 0,005 \text{ см}^3$ при атмосферном давлении и температуре 293,15 К.

Калориметр представляет собой сферический сосуд, окруженный сферической оболочкой с зазором между ними в 1,5 мм. Зазор заполняется порошкообразным полупроводником (закисью меди), имеющем большую термоэдс. Это позволяет с высокой точностью ($5 \cdot 10^{-4}$ К) поддерживать изотермичность в адиабатной оболочке (слое закиси меди). Объем калориметра был определен по хорошо известным P, V, T – данным воды [2].

Погрешность в определении объема калориметра при любых температурах и давлениях, с учетом поправок на расширение от температуры и давления, не превышает 0,13 %. Масса исследуемого образца определялась на аналитических весах с точностью 0,005 %. Максимальная погрешность в измерении плотности составляет 0,14%.

Температура измерялась малогабаритным индивидуально отградуированным термометром сопротивления с точностью 0,01 К.

Для исследования использовалась вода двойной перегонки и н-гексан марки «хч». Состав смеси определялся взвешиванием. Заливка исследуемого образца осуществлялась под вакуумом, каждый раз с новой порцией компонентов.

Общая погрешность в определении изохорной теплоемкости C_{vx} с учетом всех систематических поправок составляет 2 %.

Методика измерений подробно освещена в работах [2-4]. Калорические и визуальные исследования [5] показали, что при нагревании по изохоре наблюдается первый фазовый переход жидкость-газ гексана, находящегося над жидкой фазой воды.

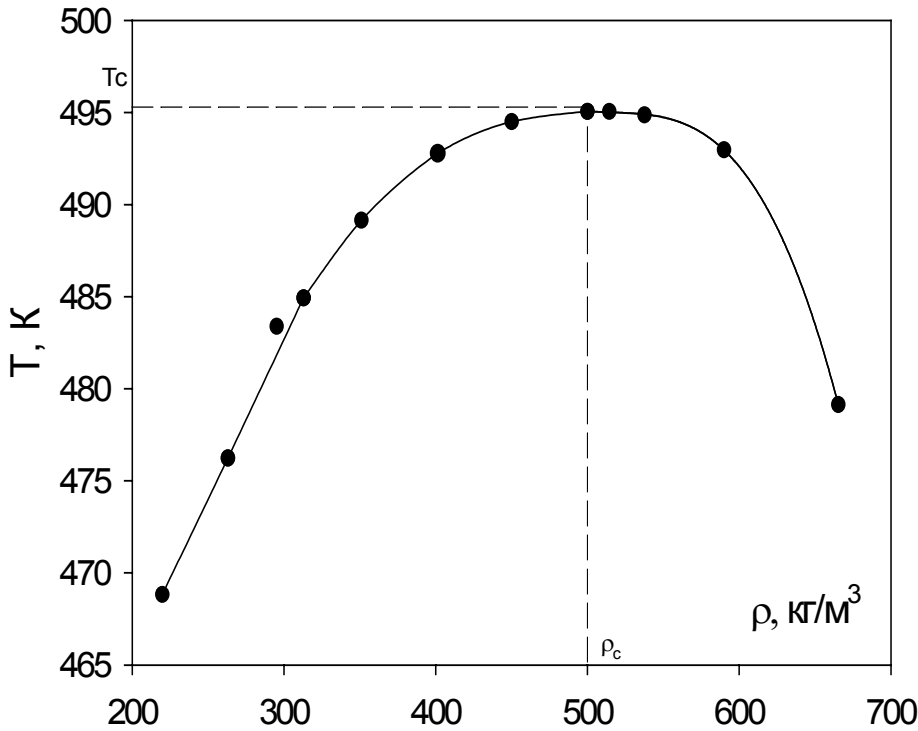


Рис. 1

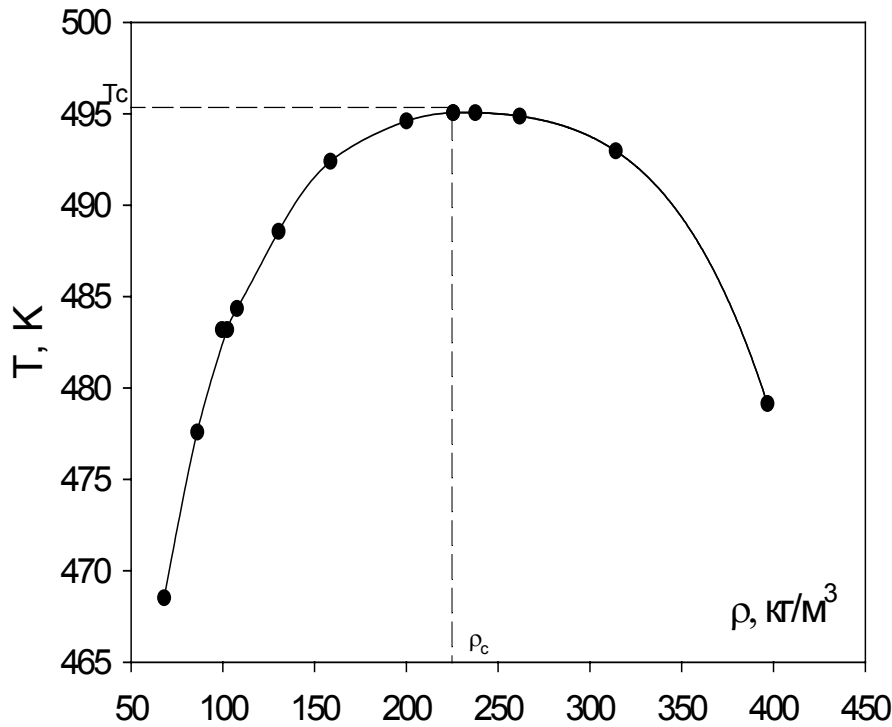


Рис. 2

Исследования проводились по 12 изохорам в интервале плотностей смеси 219,78 – 665,34 кг/м³. Кривая фазового равновесия жидкость – газ смеси представлена на рисунке 1. Критические параметры смеси: $T_c=495,06$ К; $\rho_{c1}= 500$ кг/м³.

Объем, занимаемый чистой водой легко определяется по справочным данным, что позволяет определить объем пространства, в котором находится н-

гексан (или слабый раствор воды в н-гексане) и его пар. Зная массу н-гексана по экспериментальным изохорам, рассчитывали плотность н-гексана, соответствующую для данной температуры.

Таким образом, мы получили зависимость T от ρ н-гексана на кривой фазового равновесия жидкость – газ в присутствии жидкой фазы воды (рис.2). По форме пограничная кривая водно-углеводородной системы очень напоминает форму пограничной кривой для чистого н-гексана, различаются лишь критические параметры: $T_c=495,06\text{K}$; $\rho_{c2}= 225,49 \text{ кг/м}^3$ (для чистого н-гексана $T_c=507,85\text{K}$; $\rho_c= 234 \text{ кг/м}^3$).

Пограничная кривая н-гексана в присутствии воды (см. рис.2) описывается уравнением скейлинга [6]:

$$\frac{\rho_L - \rho_g}{2\rho_c} = B_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta, \text{ где } \beta=0,375\pm 0,026; B_0=2,491\pm 0,016$$

- [1] Е.И. Безгомонова, С.М. Оракова, Г.В. Степанов, Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 258-260 (2007).
- [2] Х.И. Амирханов, Г.В. Степанов Б.Г. Алибеков, Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Дагестанский филиал АН СССР, 216 (1969).
- [3] I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov, A.R. Rasulov, E.I. Milikhina, J. Chem. Eng. Date. V. 46, 1556-1567 (2001).
- [4] Х.И. Амирханов, Г.В. Степанов, И.М. Абдулагатов, О.А. Буй, Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Дагестанский филиал АН СССР, 196 (1989).
- [5] Е.И. Милихина, Г.В.Степанов, Г.М. Атаев, Сборник трудов Международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах”, Махачкала, 89-91 (2002).
- [6] М.А. Анисимов, Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М: Наука, 108 (1987).

PVT-данные и фазовое равновесие системы вода-н-пентан в области верхнего локуса критических точек

С.М.Расулов, И.А.Исаев

Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

Знание взаимной растворимости и парообразования системы углеводород – вода имеет важное значение для разработки оборудования и расчета процессов в нефтехимическом производстве с целью прослеживания их фазового распределения в ходе непрерывной технологической переработки. В литературе имеется достаточно работ по измерению термодинамических свойств водно – углеводородных систем [1-13], но только в работах [2,3,13] приведены данные, относящиеся к системе н.пентан – вода.

Нами проведено исследование фазового равновесия в системе вода – н – пентан с концентрациями 61; 65; 70; 75; 80 и 90 мас.% воды. Для этой цели методом пьезометра постоянного объема измерена P, V, T – зависимость вышеуказанных систем в температурной области 310 – 680 К, при давлениях 0,04 – 60 МПа и в пределах удельного объема гомогенной области 1,4 – 12,78 см³/г.

Основной частью измерительной установки является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали. Для лучшего выравнивания температуры на трубку при помощи горячей прессовки надет медный блок, на торцах которого просверлены отверстия для термопар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя терморегуляторами и измерялась с погрешностью $\pm 0,014$ К. Давление фиксировалось мембранным датчиком, установленным на одном конце трубки, и измерялось до 1 МПа образцовым стрелочным манометром типа МО при более высоких давлениях – грузопоршневым манометром МП – 600 с погрешностью 0,05 %. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде с погрешностью 0,12 %. Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали. На изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через запорный вентиль на торце пьезометра. Погрешность определения плотности изменялась от $\pm 0,15$ % до $\pm 0,12$ % в зависимости от величины плотности. Более полное описание экспериментальной установки приведено в работе [14]. Для подготовки смесей были использованы дегазированная вода двойной дистилляции и н – пентан для спектроскопии.

Измерения проводились по изохорам. Для каждого состава получено по 9 – 11 изохор, охватывающих область удельных объемов, указанных выше, области фазовых переходов, критические и сверхкритические области.

При температурах, соответствующих фазовым переходам, на изохорах исследуемой смеси наблюдаются изломы функции $P = f(T)$, т.е. dP/dT претерпевает скачок. Единственная изохора, соответствующая максимальной температуре перехода жидкость – жидкость, проходит без излома и перегиба. Кроме того, изохоры с удельным объемом большим, чем удельный объем указанной изохоры, и изохоры с меньшим удельным объемом имеют перегибы противоположных направлений. В первом случае величина dP/dT имеет минимум, а во втором – максимум. Геометрическое место точек изломов дает линии фазового равновесия углеводородная жидкость – газ и водная жидкость – газ исследуемой смеси в $P - T$ диаграмме. Полученные таким образом линии фазового равновесия жидкость – газ представлены на рисунке. Линия фазового равновесия для концентраций 61 и 65% в области наших измерений меняется непрерывно, резко переходя в область высоких давлений. Фазовая диаграмма исследуемой системы относится к III типу по классификации Скотта и Ван-Кониенбурга

[17]. Смесь с концентрацией 61% попадает в область разрыва критической линии, а для смеси с концентрацией 65% критические условия возможно реализуются при высоких параметрах состояния. Для концентраций 70; 75,48; 80 и 90% линии фазового равновесия жидкость – газ переходят в линии фазового равновесия газ – газ через локальные температурные максимумы и минимумы. С увеличением концентрации воды в смеси, тем больше разница между температурными экстремумами. Критическая температура находится между этими экстремумами.

Верхний локус критической кривой начинается в критической точке воды и переходит через температурный минимум в область высоких давлений. Температурный минимум на критической кривой равен 625,5 К и давление в этой точке равно 33,7 МПа. При минимуме критической температуры $dT_c/dx=0$, а $dP_c/dx \neq 0$. Точка с температурным минимумом разделяет двухфазную область на две части. Верхняя ее часть соответствует равновесию газ – газ, которое существует и выше критической температуры воды. Нижняя часть области соответствует равновесию жидкость – газ. Поэтому эту точку называют двойной гомогенной точкой или же двойной критической точкой. Показано, что в этой точке критические показатели вдоль линии постоянной температуры удваиваются [13,15,16]. На $P-T$ диаграмме область фазового равновесия газ – газ ограничена кривой, идущей от двойной критической точки в сторону более высоких тем-

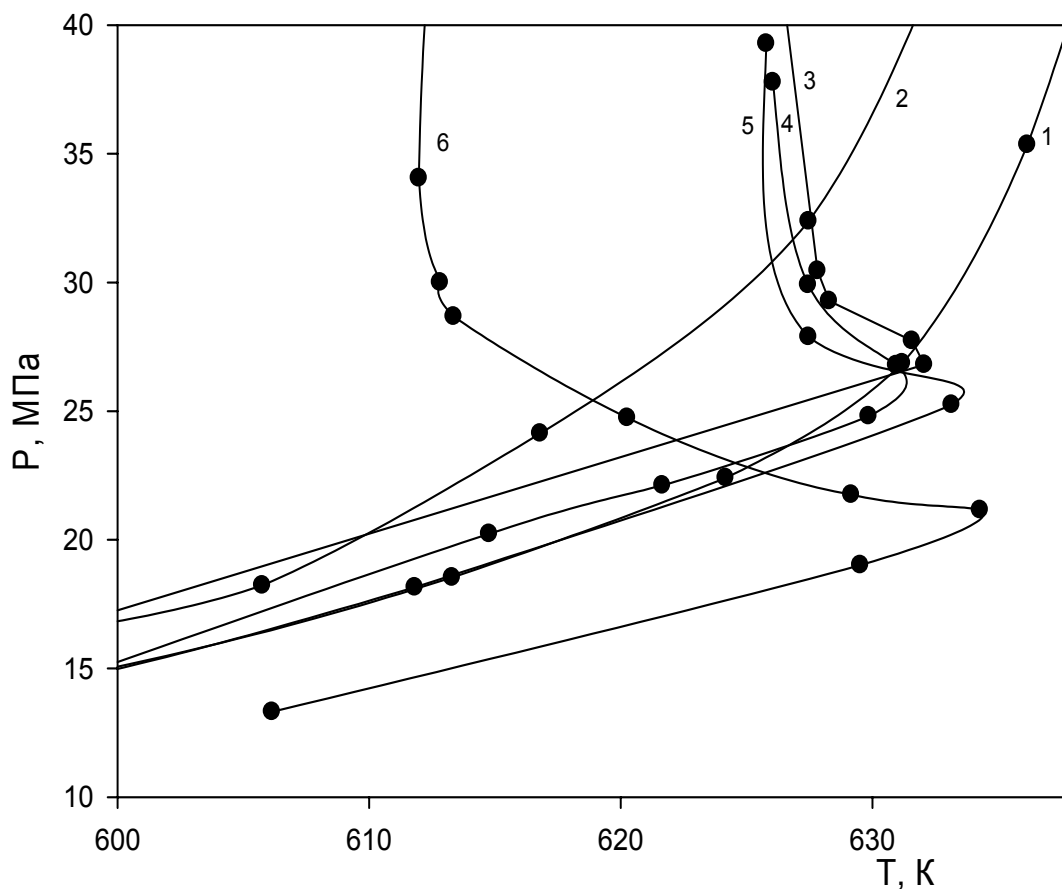


Рис. 1. Фазовое равновесие жидкость – газ (газ – газ) для системы н.пентан – вода при различных массовых концентрациях воды: **1** – 61; **2** – 65; **3** – 70; **4** – 75,48; **5** – 80; и **6** – 90%.

ператур и давлений, и изотермой идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. Явление ограниченной взаимной растворимости газов подробно исследовано в работе [18].

Линии фазового равновесия углеводородная жидкость – газ на P-T диаграмме имеют форму петли с критическими параметрами равными таковым как для верхней конечной критической точки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-00369).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] De Loos Th.W.de, Penders W.G., Lichtenthaler R.// J Chem. Thermodyn. 1982. V.14. P.83.

- [2] De Loos Th. W., Van Dorp J.H., Lichtenthaler R.N.// Fluid Phase Equilibria. 1983. V.10. P.279.
- [3] Brunner E. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V.22. P.335.
- [4] Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V.23. P.105.
- [5] Roof J.G. // J.Chem.Eng. Data. 1970.V.15. № 2. P. 301.
- [6] Rebert Ch. J.,Hayworth K.E. //A.I.Ch.E. Journal. 1967.V.13. № 1. P.118
- [7] Scheffer F.E.C.// Koninkl. Akad. Wetenschah. Amsterdam. 1913. V.16. P. 404.
- [8] Kamilov I.K., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Rasulov A.R., Milihina E.I.// J. Chem. Eng. Data. 2001. V.46. №6. P.1556.
- [9] Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Малышева Л.В.// ТВТ. Т.35. №2. С.228.
- [10] Степанов Г.В., Оракова С.М., Безгомонова Е.И., Расулов А.Р.// Вестник ДНЦ. 2007. №28. С12.
- [11] Расулов С.М. // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. №2. С.203.
- [12] Расулов С.М., Расулов А.Р. // ТВТ. 2000. Т.38. №3. С.412.
- [13] Расулов С.М., Расулов А.Р. // ЖФХ. 2009. Т.83. №5. С.873.
- [14] Расулов С.М., Хамидов М.М // Приборы и техника эксперимента. 1999. №1. С.148.
- [15] Собянин А.А.// УФН. 1986. Т.149. Вып. 2. С.325.
- [16] Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л. и др.// ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 1. С.115.
- [17] Van Konynenburg P.H., Scott R.I.// Phil. Trans. Roy. London. 1980. V.298. P.495.
- [18] Циклис Д.С. Расслоение газовых смесейю М.: Химия. 1969. 160 с.

Уравнение состояния на основе модели взаимодействующих точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний

Г.Г.Петрик

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

Известно, что в области исследований, связанной с прогнозированием теплофизических свойств жидкостей и газов, важнейшим результатом признан вывод о том, что для описания термодинамических свойств обширнейшего класса нормальных веществ оказывается достаточным однопараметрическое приближение, справедлив однопараметрический закон соответственных состояний (ЗСС) [1]

$$Z = Z(\tau, \varphi, a), \quad (1)$$

τ , φ - приведенные температура и объем, Z - фактор сжимаемости, a - определяющий критерий термодинамического подобия (ОКТП).

Следует различать две стороны проблемы. Первая касается формы самого уравнения. Вторая касается смысла и способов введения параметра a . В число самых известных ОКТП входят: критический фактор сжимаемости (КФС) Z_C , ацентрический фактор Питцера ω_p , критерии Риделя α_R и Филиппова A_ϕ . КФС здесь – характеристика индивидуальности вещества; интервал наиболее вероятных (экспериментальных) значений его весьма узок – (0.30 - 0.27). Кроме того, для его определения требуется знать значения всех трех критических параметров. Поэтому вполне естественным было стремление исследователей найти более доступный ОКТП. Три последних параметра были введены различным образом независимо и почти в одно время на основе информации о зависимости приведенного давления насыщенных паров от температуры вблизи точки кипения. Следовательно, они определены через конкретное свойство вещества. Получены формулы [1], которые связывают все шкалы названных выше ОКТП между собой.

Что касается вопроса о форме уравнения, то в общем виде он не решен вследствие сложности. В свое время вывод об однопараметрическом приближении был сделан на основе анализа только фактического материала. В [1] отмечалось, что априорная попытка успехом не увенчалась. Поэтому большое значение имеют модельные подходы к этой проблеме. Напомним о двух наиболее общих подходах при разработке моделей: простые, но физически обоснованные уравнения состояния (УС) и так называемые полиномиальные – в виде разложений с большим числом подгоночных коэффициентов, не имеющих физического смысла. Получается, что хотя установлен исключительно важный факт, что для описания свойств необходимо знание только одного параметра -

одного ОКТП, но реально приходится иметь дело со многими (даже десятками) коэффициентами эмпирических УС полиномиального типа. Приведем цитату из монографии [2] Л.П.Филиппова 1988г.: «...сейчас важно подчеркнуть желательность отхода от традиционных бездумно-полиномных способов описания PVT-соотношений, поисков компактных и физически осмысленных форм представления термического уравнения состояния». Прошло 20 лет, но высказывание по-прежнему актуально.

В этом контексте неминуемо упоминание о модели Ван-дер-Ваальса - самой плодотворной, самой знаменитой модели теплофизики. На основании УС ВдВ было введено само понятие соответственных состояний и из этого УС следовало, что КФС $Z_c=0.375$ (при этом также впервые возникает вопрос о трактовке рассчитываемого по УС КФС – математическая это характеристика уравнения или физическая характеристика индивидуальности вещества).

Сам Ван-дер-Ваальс, высказываясь по поводу параметров своего УС, отметил «асимметричность» их введения. Действительно, для всякого кто признает существование материи, собственный объем молекул, с которым связан параметр b , -это атрибут материи, но непонятно, почему сила притяжения, с которой в его модели связан параметр a , должна быть таким атрибутом.

В настоящее время в литературе известно множество термических УС, являющихся эмпирическими модификациями уравнения Ван-дер-Ваальса. При этом авторы считают, что сохраняют молекулярную модель, использованную Ван-дер-Ваальсом при выводе его уравнения, следовательно, модель жестких сфер. Хотя жесткая сфера – это не самая простая модель молекулы, а характер взаимодействия, заложенный ВдВ, далеко не общий. Это означает, что они сохраняют прежний смысл только за двумя параметрами уравнения, хотя число параметров в их уравнениях может меняться от двух до пяти. Авторы специально оговаривают, что КФС, рассчитываемый по УС, является математической характеристикой и при этом его величина должна быть больше экспериментальных значений. Некоторые получают формулы, которые эти характеристики связывают.

Существует множество вопросов, на которые невозможно получить ответы, оставаясь в границах стандартных представлений. Сформулируем некоторые из них - какое из уравнений является наиболее оптимальным при описании свойств? Почему несущественные изменения формы УС ведут к значительному улучшению описания свойств? Каков смысл третьих параметров в УС различного вида? Одинаков ли смысл параметра b в различных УС? Чем руководствоваться при априорном выборе независимых величин, число которых оказывается больше числа уравнений-связей? Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения КФС? Могут ли авторы УС-модификаций считать, что молекулярные модели новых УС остаются

такими же, как у Ван-дер-Ваальса? Список вопросов на этом далеко не исчерпан. Поставленные вопросы подталкивают к анализу имеющихся простых малопараметрических уравнений. И анализ показывает, что в иерархии УС отсутствует УС на основе самой простой, но реалистичной молекулярной модели – взаимодействующих точечных центров (ТЦ).

УС на основе модели взаимодействующих ТЦ было получено нами [3] на основе «доваальсовой» информации. УС трехчленное трехпараметрическое. В отличие от УС ван-дер-ваальсового типа все три параметра УС имеют смысл, связанный с силами притяжения и отталкивания ТЦ, (поскольку собственного объема у ТЦ нет): отталкивание (b), притяжение (c), различие в характере двух сил (a).

УС имеет вид (в стандартных обозначениях):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (2)$$

Был введен параметр $\chi=c/b$, вначале как формальный, затем как физически обоснованный, связанный (на основании определения параметров) с соотношением изменений доступного объема, вызванного силами притяжения и отталкивания.

В приведенном (приведение через критические параметры) виде УС:

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\varphi} + \frac{\tau\beta}{\varphi(\varphi-\beta)} - \frac{\alpha}{\varphi(\varphi+\chi\beta)} \right], \quad \pi = \pi(\varphi, \tau, \beta, \alpha, Z_c, \chi) \quad (3)$$

или для фактора сжимаемости

$$Z = 1 + \frac{\beta}{\varphi-\beta} - \frac{\alpha}{\tau(\varphi+\chi\beta)}, \quad Z = Z(\varphi, \tau, \beta, \alpha, \chi). \quad (4)$$

Приведенное УС (3) содержит четыре параметра – Z_c и β , α , χ . Являются ли они независимыми величинами? Решающим при поиске ответа стало то, что параметр χ оказался управляющим параметром модели – было найдено [4], что значение χ определяет значения всех приведенных параметров модели, в том числе и КФС. Здесь мы приводим формулы для расчета параметров β , σ , Z_c в виде явных функций от χ , что стало возможным благодаря полученному общему решению кубического уравнения при заданном χ , при условии, что $\chi=\text{const}$ (был использован метод из [5]). Полученные выражения имеют вид:

$$\beta = \frac{1}{\chi} \left(\sqrt[3]{(1+\chi)} - 1 \right),$$

$$\sigma = \left(\sqrt[3]{(1+\chi)} - 1 \right).$$

Выражение для параметра α получено в виде:

$$\alpha = \frac{a}{RT_c V_c} = \frac{(1+\chi\beta)^2}{(1-\beta)^2(2+\chi\beta)}.$$

Подставив явные выражения для параметров σ и β , можно получить α как явную функцию величины χ . Получается довольно громоздкое выражение, которое мы не приводим

Для критического фактора сжимаемости (КФС) - интегральной характеристики вещества в критической точке - получили:

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)(\chi-1)+2\chi+1}}.$$

Тогда, очевидно, исходное трехпараметрическое (2) (или четырехпараметрическое – в приведенном виде (3)) УС взаимодействующих ТЦ превращается в однопараметрическое семейство уравнений и может быть записано в форме, которая подчеркнет его однопараметрическую суть

$$\pi = \pi(\varphi, \tau, \chi). \quad (5)$$

Из анализа уже полученных результатов и сравнения (1) и (5) следует вывод, что параметр χ обоснованно может рассматриваться как ОКТП, занимая место в одном ряду с перечисленными выше известными критериями. Кроме того, управляющий параметр модели ТЦ χ , новый ОКТП, является более фундаментальным по сравнению с другими ОКТП, - (он связан непосредственно с силами ММВ), т.к. именно задание χ определяет все другие величины (через КФС):

$$\lg A = 18.697Z_c(\chi) - 4.790; \quad a_\omega = 3.5851 - 12.422Z_c(\chi); \quad \alpha_R = 23.1776 - 61.08Z_c(\chi)$$

Поскольку мы не пользовались при получении (5) фактическим материалом, как делали это Ридель, Питцер и Филиппов, предлагая эмпирические аппроксимации для (1), можно утверждать, что существование однопараметрического ЗСС подтверждено в рамках физически обоснованной модели.

Согласно [1, 2], частные аппроксимации, полученные Риделем и Питцером, - $Z(\pi, \tau, \alpha)$ и $Z(\pi, \tau, \omega)$ - даны в виде таблиц и в виде графиков и имеют довольно сложный вид. Гораздо больше порядка в расположении соответствующих кривых в функции $Z(\varphi, \tau, a)$. Переход к переменным φ, τ (V, T) приводит к гораздо более простым закономерностям. Преимущества использования объема в качестве независимой переменной отчетливо проявляются и при описании плотности насыщенных паров, вязкости, теплопроводности и коэффициента самодиффузии газов и жидкостей. Эти и ряд других фактов позволяют говорить об **особой и даже определяющей роли молярного объема в описании свойств жидкостей и газов**. Из соображений физического характера роль объема отражает важнейшую сторону рассматриваемых объектов – геометрический фактор, среднее расстояние между молекулами.

Возвращаясь к исследуемой нами модели и к результатам, относящимся к параметру χ , можно считать, что выявленный в модели управляющий параметр χ , в определение которого входят изменения доступного объема за счет сил притяжения и отталкивания, подтверждает

ту определяющую роль молярного объема в описании свойств жидкостей и газов, о которой говорил и которую доказывал на анализе фактического материала в своих работах [1,2] Л.П.Филиппов.

Подчеркнем, что входящий в эти формулы КФС Z_C должен являться реальной характеристикой конкретного вещества. Вопрос, который возникает на этом этапе, может быть сформулирован следующим образом.

Какими должны быть значения χ , чтобы дать экспериментальные значения КФС, являющиеся параметрами индивидуальности, как это предполагается в формулах с участием ОКТП? (Эта проблема рассматривается в отдельном докладе автора).

Естественно, мы отдаем себе отчет, что полученное и исследуемое в настоящей работе (и вообще в работах этого этапа) УС, не может претендовать на роль общего термического УС. Кстати, именно потому, что мы видим недостатки и ограничения полученного УС, мы не рассчитываем по нему свойства конкретных веществ. Ведь, как известно, такой способ апробации УС малопродуктивен – подгоночные параметры различных УС могут быть подобраны так, что расчеты дадут практически одинаковые результаты, но судить о качестве самих УС по ним невозможно. Именно поэтому так трудно сравнивать УС. И именно поэтому мы надеемся, что полученные нами результаты внесут свой вклад в создание эффективной методики апробации термических уравнений состояния. Тем более что результаты, полученные даже для такой простой модели, оказываются весьма важными в принципиальном отношении. Кроме того, мы можем указать направления, следуя которым, полученное УС (2) взаимодействующих точечных центров будет оптимизировано и тем самым с большими физическими основаниями сможет применяться для описания свойств веществ. Перечислим основные явные недостатки рассматриваемой модели. 1.Отталкивание в УС носит жесткий характер. 2. Мы рассматриваем пока один случай для управляющего параметра χ , когда χ – постоянная величина. 3. В основе нашего УС – примитивная модель, заменяющая реальную молекулу – точечный центр.

Следовательно, имеются как минимум три направления оптимизации разрабатываемого УС, в которых требуется продолжать исследования.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-08-96521).

- [1] Л.П.Филиппов, Закон соответственных состояний, Изд-во МГУ, (1983).
- [2] Л.П.Филиппов, Методы расчета и прогнозирования свойств веществ, изд-во Московского университета, 252с., (1988).
- [3] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 113-116, (2005).
- [4] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 226-229, (2007).
- [5] С.Уэйлес, Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч.- М.: Мир, (1989).

Исследование фазовых переходов и критических свойств системы этанол–н-гептан

Э.А.Базаев, А.Р.Базаев

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

e-mail: emilbazaev@mail.ru

Алифатические спирты (метанол, этанол, 1-пропанол) и н-алканы (C_2H_6 – C_8H_{18}) образуют при нормальных условиях гомогенные растворы. Авторы не располагают данными экспериментальных исследований фазовых переходов и КС этих растворов. Исключением является работа [1], посвященная системе метиловый спирт–н-гексан.

Реализация фазовых переходов и КС вещества в эксперименте затруднено из-за того, что вблизи КС система чрезвычайно чувствительна к внешним воздействиям: гравитация, электромагнитные поля, температурная неоднородность [2]. В данной работе для уменьшения гидростатического градиента давления, вызывающего неоднородность плотности по высоте, пьезометр цилиндрической формы с внутренним диаметром 2 см и объемом 32.4 см^3 установлен горизонтально в воздушном термостате и предусмотрено перемешивание исследуемого вещества шариком. Температурная неоднородность минимизирована автоматическим поддержанием температуры опыта с помощью цифрового прецизионного регулятора температуры ПРОТЕРМ-100С. Температуру опыта контролировали с помощью трех эталонных платиновых термометров сопротивления, установленных в трех сечениях корпуса пьезометра. В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют балластные объемы, и все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта.

Для измерений использовали этанол чистотой 99,5% масс. и н-алканы марки «Ч» Новочеркасского завода синтетических производств.

Методом безбалластного пьезометра постоянного объема [3,4] проведены измерения p, ρ, T, x -зависимостей системы этанол–н-гептан для значений состава x 0.2, 0.5 и 0.8 мольных долей н-гептана в двухфазной, однофазной (жидкой и газовой), окологкритической и сверхкритической областях в диапазоне температуры 373.15–623.15 К, давления 0.2–40 МПа и плотности 30–500 кг/м^3 . Измерения проведены по изохорам.

p, ρ, T -данные н-гептана взяты из литературных источников (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>). В Интернете отсутствуют сведения о p_s, ρ_s, T_s -данных этилового спирта. Результаты наших измерений (табл.2) дали значения критических температуры и давления, близкие к данным NIST, но отличаются от приведенных в работе [5]. Видимо, это связано с тем, что этанол нестандартное вещество и его критические параметры зависят от его чистоты.

Некоторые полученные результаты обработаны в различных термодинамических сечениях. Установлено, что характер зависимости p от T как для чистых компонентов, так и для смесей одинаков. На рис.1 приведена такая зависимость смеси состава 0.5 м.д. Такой же характер зависимости давления от температуры у растворов состава 0.2 и 0.8 м.д. н-гептана. Как видно

(рис. 1), при фазовом переходе пар-жидкость, когда $\rho > \rho_k$, изохоры 15–31 расходятся от кривой упругости насыщенного пара $T_s=f(p)$ в область жидкого состояния, а при фазовом переходе жидкость-пар, когда $\rho < \rho_k$, изохоры 1–13 расходятся от кривой упругости в область газового состояния. При $\rho = \rho_k$ изохора 14 непрерывно переходит в область сверхкритического состояния и в критической точке ($T_k=527.35$ К, $\rho_k=251.0$ кг/м³, $p_k=5.35$ МПа) имеет общую касательную с кривой упругости насыщенного пара.

По точкам фазовых переходов на кривых упругости насыщенного пара чистых компонентов и смесей (табл.1) построены диаграммы сосуществования фаз в ρ_s, T_s -плоскости (рис. 2). Как видно, по форме эти диаграммы почти не отличаются от аналогичных для чистых компонентов.

По экспериментальным p, ρ, T, x -данным в критической области и по диаграмме (рис. 2), графоаналитическим методом [6] оценены значения критических параметров растворов (табл.2).

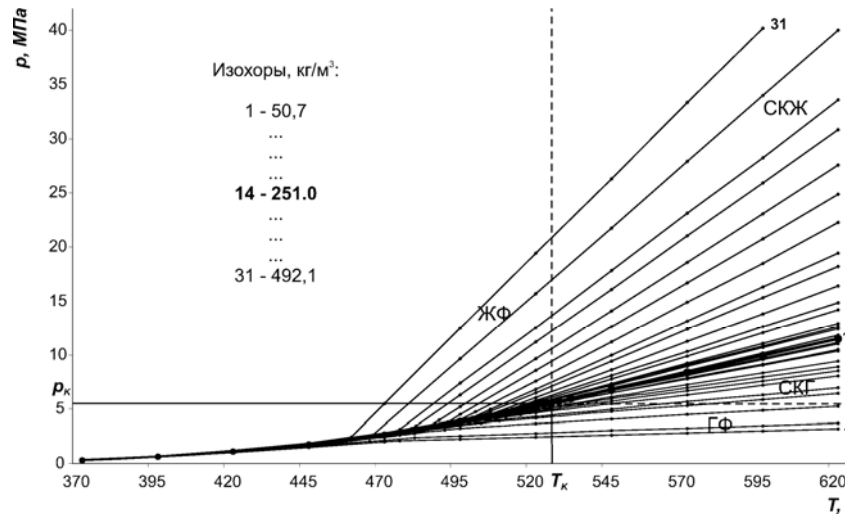


Рис.1 Изохоры зависимости давления от температуры состава 0.5 м.д.: ЖФ – жидкая фаза, ГФ – газовая фаза, СКЖ – сверхкритическое жидкоподобное состояние, СКГ – сверхкритическое газоподобное состояние.

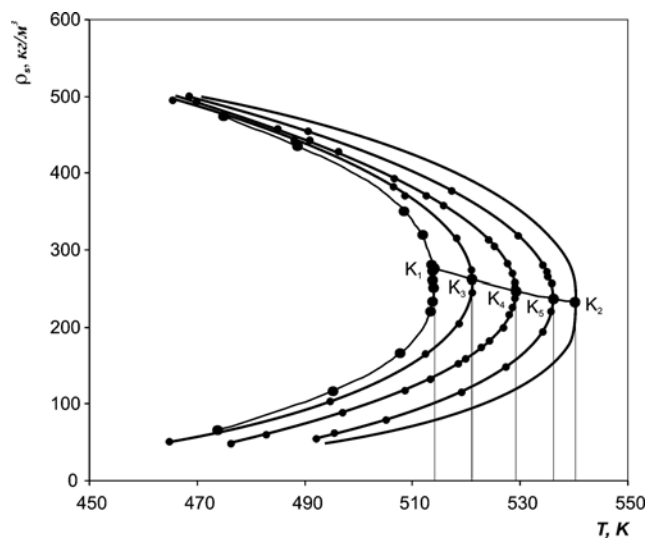


Рис.2 Зависимость плотности жидкой $\rho_{ж}$ и газовой $\rho_г$ фаз от температуры в ρ_s, T_s -плоскости.

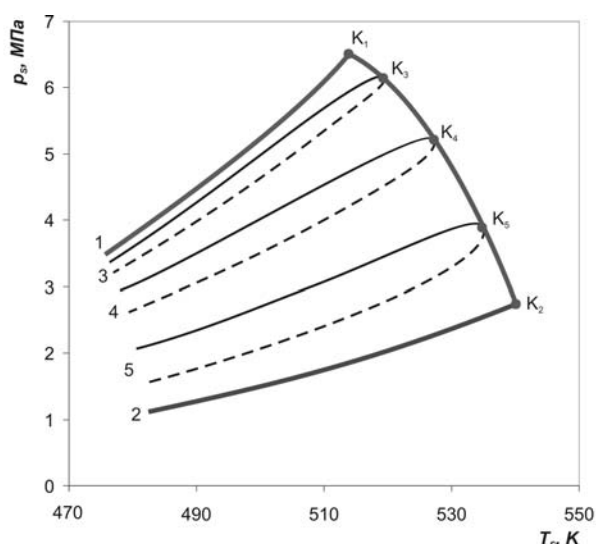
Таблица 1. Экспериментальные значения параметров кривых сосуществования фаз.

T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$	T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$	T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$
0,2 м.д.			0,5 м.д.			0,8 м.д.		
455,15	2,37	526,48	486,15	2,35	60,69	470,15	1,64	498,61
466,15	2,95	496,99	499,15	3,04	90,23	491,15	2,29	453,20
488,15	3,92	444,99	508,15	3,66	118,25	515,15	3,19	376,58
504,15	4,99	381,95	512,15	3,99	133,68	528,15	3,66	317,68
506,15	5,14	374,99	517,15	4,37	153,93	533,15	3,89	280,32
516,15	5,85	316,28	521,15	4,77	175,58	534,15	3,94	270,15
519,15	6,15	274,96	524,65	5,10	200,44	534,65	3,96	259,22
518,95	6,17	247,45	526,15	5,34	227,27	535,15	4,01	238,92
516,15	5,97	205,46	527,15	5,37	239,93	534,65	3,98	221,63
512,15	5,50	168,18	527,35	5,37	252,24	533,15	3,86	196,15
497,15	4,14	104,62	526,15	5,30	283,48	528,15	3,40	149,98
463,15	2,45	52,35	522,15	5,05	313,20	520,65	2,97	118,29
			510,15	4,29	373,10	508,15	2,38	81,63
			505,15	3,97	392,88	497,15	2,02	62,97
			491,65	3,19	442,50	493,15	1,90	57,46
			486,15	2,95	456,65	473,15	1,42	32,21

Таблица 2. Экспериментальные значения критических параметров.

$x, \text{ м.д. н-гептана}$	T_k, K	p_k, MPa	$\rho_k, kg/m^3$	Z_k
0	514,65	6,20	270,00	0,247
0,2	519,80	6,05	262,50	0,303
0,5	527,35	5,35	251,80	0,356
0,8	535,05	3,90	240,80	0,327
1	540,13	2,74	232,00	0,263

На рис. 3 приведены проекции кривых равновесия жидкость - пар и критической кривой на p, T -плоскость: 1,2 – проекция кривых равновесия фаз чистых этанола и н-гептана соответственно; 3-5 – проекция кривых жидкости (сплошные) и пара (пунктирные) для растворов состава 0.2, 0.5, 0.8 мол.доли н-гептана; K_1, K_2 – критические точки этанола и н-гептана; K_3-K_5 – критические точки растворов. КТ растворов находятся между КТ чистых компонентов и образуют гладкую кривую.

Рис.3. Зависимость плотности жидкой $\rho_{ж}$ и газовой $\rho_{г}$ фаз от температуры в p_s, T_s -плоскости.

На рис. 4 приведена зависимость фактора сжимаемости чистых компонентов и растворов от давления в двухфазной и критической областях. По диаграмме видно, что величина сжимаемости чистых компонентов в КС примерно одинакова, а растворов заметно выше, особенно состава около 0.5 м.д.

Z_k (рис.5) может быть описана выражением $Z_k = -0,239x^3 - 0,059x^2 + 0,307x + 0,254$.

По полученным новым результатам исследования фазовых переходов и КС системы этанол–н-гептан можно сделать важный вывод о том, что математические критерии описания КС чистого вещества могут быть применимы для оценки критических параметров гомогенных бинарных растворов алифатический спирт–н-алкан.

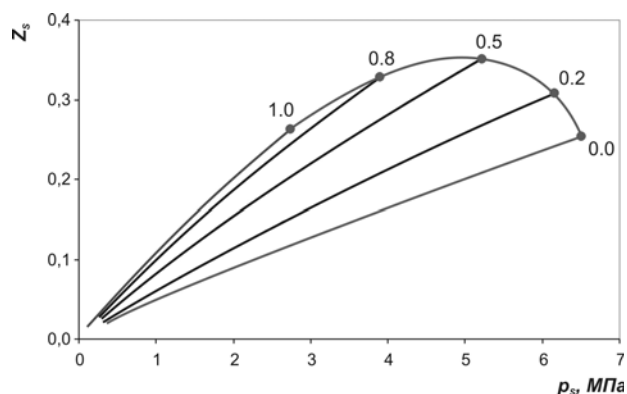


Рис.4. Зависимость фактора сжимаемости от давления на кривой насыщения для различных значений состава.

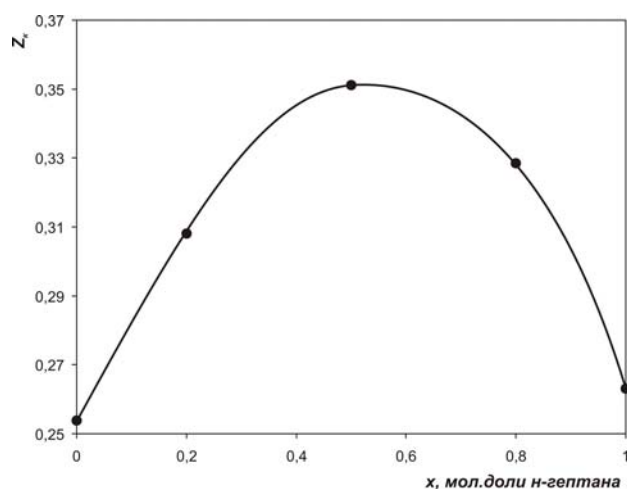


Рис.5. Зависимость фактора сжимаемости от состава в критическом состоянии.

- [1] Басок Б.И. Термодинамические свойства системы гексан-метиловый спирт на поверхности сосуществования в широкой окрестности критической линии парообразования. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев.: КГУ, 1985. 181 с.
- [2] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419с.
- [3] Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А. Термические свойства системы вода-метанол состава 0.5 массовых долей при температурах 373.15-673.15 К и давлениях до 60 МПа // ТВТ. 2004. Т.42. №6. С.885.
- [4] Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдулагатов И.М. Термические свойства системы вода-этанол в около- и сверхкритическом состояниях // ТВТ. 2007. Т.45. №2. С.208.
- [5] Большая Российская энцикл., 1988. -783с.: ил. ISBN 5-85270-310-9 (т.5)
- [6] Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.

Термодинамические свойства бутиловых спиртов

*Л.М.Раджабова, А.Р.Расулов, Г.В.Степанов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: radzhabova.l@mail.ru*

Бутиловые спирты – органические соединения с химической формулой C_4H_9OH , востребованные в различных отраслях промышленности. Они используются для производства лакокрасочной продукции, для синтеза органических соединений и производства реактивов. Синтез бутиловых спиртов имеет немалое значение для таких отраслей производства как легкая промышленность, фармацевтика, химическая промышленность. В настоящее время довольно перспективным считается использование бутиловых спиртов в качестве биотоплива, а также в топливных элементах, как сырье для производства водорода.

Важность исследования термических и калорических свойств, и, особенно изохорной теплоемкости, связана с тем, что данные именно об этих свойствах являются чувствительным критерием достоверности уравнений состояния и могут быть использованы для расчета комплекса термодинамических функций.

Однако в литературе мало данных о термодинамических свойствах бутиловых спиртов, особенно вблизи критической точки и сверхкритической области. Можно назвать только несколько работ [1-5], в которых имеется информация о кривых сосуществования бутиловых спиртов. В основном исследования относятся к жидкой фазе [2,3], к тому же у Хасаншина [3] данные приведены при атмосферном давлении ($P = 1$ атм). У Амброуза и Таунсенда [1] опубликованы результаты измерений, как по жидкой, так и по паровой фазе, однако, как и в [2,3] практически отсутствуют данные вблизи критической точки.

Также недостаточно данных по экспериментальному исследованию такой важной термодинамической величины, как изохорная теплоемкость, особенно вблизи критической точки.

В данной работе представлены результаты исследования изохорной теплоемкости C_v *n*-бутанола и плотности ρ бутиловых спиртов на линии фазового равновесия жидкость-пар в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки.

В таблице 1 представлена область исследования - интервалы температур и плотностей.

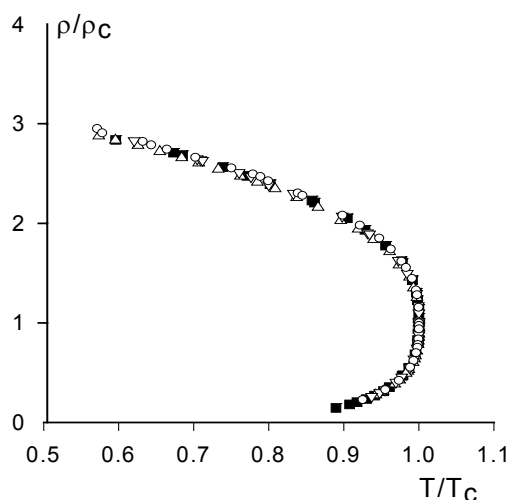
Температура на кривой фазового равновесия определялась по скачкам изохорной теплоемкости C_v по известной методике [6]. Температура при фиксированных плотностях определялась с помощью метода термограмм и по нарушению режима адиабатичности [6] из-за

скачка теплоемкости C_V при переходе пограничной кривой. Измерение температуры производилось платиновым термометром сопротивления ПТС-10 с точностью 0.01 К. С учетом ошибок отнесения, погрешность определения ортобарической плотности составляла 0.12 – 0.15 %. Для исследований использовались бутиловые спирты “хч” с концентрацией основного вещества 99.93 %. Результаты измерений приводятся в работах [8-11].

Таблица 1. Область исследования

Спирты	Интервал температур, К	Интервал плотностей, кг/м ³
н-бутанол	321.65 - 563.05	61.9 - 796.80
изобутанол	326.40 – 547.67	40.0 – 772.2
вторбутанол	307.37 – 535.95	76.4 – 795.0
третбутанол	314.10 – 506.04	70.56 – 765.0

На основе всех экспериментальных данных [8-12] для всех исследованных спиртов построена обобщенная кривая сосуществования в приведенных координатах ρ/ρ_c и T/T_c . Как видно из представленного рисунка, практически все точки хорошо укладываются на кривую сосуществования, характерную для однокомпонентных жидкостей. Это говорит о том, что для всех бутиловых спиртов выполняется принцип термодинамического подобия.



Экспериментальные значения плотности ρ , соответствующие температуре T перехода через кривую сосуществования описаны уравнением, которое учитывает все основные положения теории скейлинга [7,13]

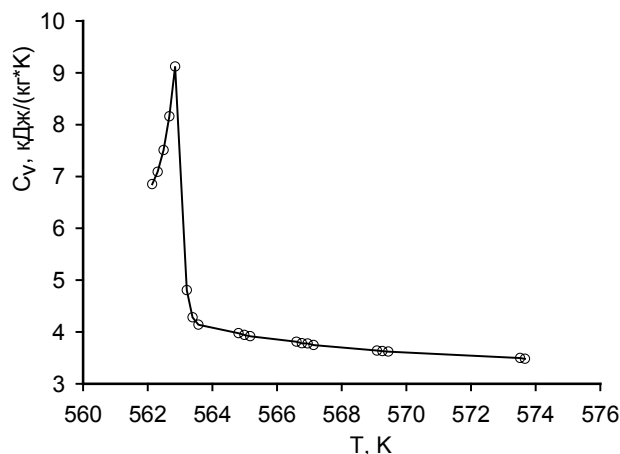
$$\rho = \rho_c \left(1 + B_0 |\tau|^\beta + B_1 |\tau|^{\beta+\Delta} + B_2 |\tau|^{1-\alpha} + B_3 \tau \right) \quad (1)$$

Здесь β , α , Δ - критические индексы, причем α и Δ фиксированы ($\alpha = 0.11$, $\Delta = 0.50$); B_0 , B_1 , B_2 и B_3 – критические амплитуды; $\tau = (T_c - T)/T_c$ – приведенная температура; ρ_c , T_c – критическая плотность и температура, соответственно. В качестве критических параметров использованы

значения полученные нами. Критические параметры и параметры уравнения (1) приведены в работе [12].

Изохорная теплоемкость н-бутанола измерялась вдоль 16 изохор в критической области и области паровой фазы в интервале плотностей 61.9 - 470.1 кг/м³. На рисунке показана зависимость C_v от T вдоль критической изохоры бутанола-1 $p = 270.0$ кг/м³.

Для описания поведения изохорной теплоемкости было составлено кроссоверное уравнение состояния [14]. Кроссоверное уравнение состояния является теоретически наиболее обоснованным и объединяет кроссовер (переход) от сингулярного асимптотического поведе



нению в критической точке к регулярному поведению вдали от критической точки. Оно основано на введении кроссоверной функции в шестичленное разложение Ландау [14] для свободной энергии Гельмгольца. Плотность свободной энергии Гельмгольца $A(\tau, p)$ записывается в виде суммы регулярной и сингулярной частей. Регулярная часть представлена двумя функциями A_0 и h_0 , записанными в виде усеченных рядов Тейлора. Сингулярная часть свободной энергии Гельмгольца ΔA имеет вид шестичленного разложения Ландау. Степень приближения к критической точке регулируется кроссоверной функцией и в непосредственной близости к критической точке ряд Ландау превращается в разложение Вегнера. Уравнение имеет вид:

$$A(\tau, \rho) = \frac{P_c}{RT_c} [\Delta A(\tau, \rho) + A_0(\tau) + \rho h_0(\tau)] \quad (2)$$

Здесь, R - молярная газовая постоянная. Значение $P_c = 4.413$ МПа мы взяли из работы [1].

Кроссоверное уравнение состояния (2) описывает экспериментальные значения изохорной теплоемкости н-бутанола с погрешностью, не превышающей 5 % в диапазоне плотностей $0.4 \rho_c \leq \rho \leq 1.7 \rho_c$ (при $T = T_c$) и температур $0.95 T_c \leq T \leq 1.30 T_c$ (при $p = p_c$).

- [1] D.Ambrose, R.Townsend, The Critical Properties and Vapour Pressures, above Five Atmospheres, of Six Aliphatic Alcohols, J. Chem. Soc. № 7, 3614. 1963.

- [2] W.Dannhauser, L.W.Bahe, Dielectric Constant of Hydrogen Bonded Liquids III. Superheated Alcohols, J. Chem. Phys. V. 40, № 40, 3058 (1964).
- [3] Т.С.Хасаншин, Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении, Мн.: Навука і тэхніка, 215 (1992).
- [4] Т.Н.Васильковская, Л.Е.Шелковенко, В.С.Золин, И.Ф.Голубев, Термодинамические свойства изобутилового спирта, ИФЖ, Деп. в ВИНТИ № 2581- 85, Минск (1985).
- [5] J.L Hales, J.H.Ellender, J. Chem. Thermodyn. V.8, № 12, 1181 (1976).
- [6] Х.И.Амирханов, Г.В.Степанов, И.М.Абдулагатов, О.А.Буй, Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов, Махачкала (1989).
- [7] Г.В.Степанов, И.М.Абдурахманов, Chem. Phys. ,Т. 74, № 10, 1769-1771 (2000).
- [8] Г.В.Степанов, К.А.Шахбанов, А.Р.Расулов, Кривая фазового равновесия жидкость-пар для н-бутанола, ЖФХ, Т. 74, № 12, 2263-2264 (2000).
- [9] Г.В.Степанов, А.Р.Расулов, К.А.Шахбанов, Л.М.Раджабова, Кривая сосуществования фаз изобутанола, ТВТ, Т. 39, № 2, 322-324 (2001).
- [10] Г.В.Степанов, А.Р.Расулов, Л.М.Раджабова, К.А.Шахбанов, Фазовое равновесие жидкость-пар для 2-метил-2-пропанола, ТВТ, Т. 40, № 4, 680-682 (2002).
- [11] Г.В.Степанов, А.Р.Расулов, Л.М.Раджабова, К.А.Шахбанов, Фазовые равновесия жидкость-пар втор-бутилового спирта в интервале температур 307.37-535.95 К, ЖФХ, Т. 77, № 3, 440-442 (2003).
- [12] Л.М.Раджабова, Г.В.Степанов, А.Р.Расулов, Кривые фазового равновесия алифатических спиртов C_1-C_8 , Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». 12-15 сентября Махачкала, 254-257 (2007).
- [13] М.А. Анисимов, Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах, М.: Наука, 108-109 (1987)
- [14] G.X.Jin, S.Tang, J.V.Sengers, Phys. Rev. E47, 388 (1993).

Корреляция между теплофизическими свойствами и структурой ассоциированных жидкостей

Г.Г. Гусейнов

*Учреждение Российской Академии наук, Институт физики им. Х.И.Амирханова
ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: guseinovgg@mail.ru*

Исследованы водные растворы неорганических кислот и щелочей с целью выявления структурных особенностей, характерных только растворам электролитов. Исследования проведены, чтобы проверить применимость фундаментальных уравнений, таких как: Дебая, Предводителя-Варгафтика, Риделя для оценки теплопроводности водных растворов электролитов.

Используя наши экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов кислот и щелочей, проведены исследования для выявления корреляции между теплопроводностью и некоторыми фундаментальными характеристиками вещества, такими как: плотность, скорость звука, изобарная и изохорная теплоемкости.

Целью этих исследований была проверка возможности применения для описания процесса переноса тепла в растворах электролитов концепции Дебая о гипер акустических колебаниях. Проверялась, и вообще, применимость формулы Дебая для определения коэффициента теплопроводности водных растворов электролитов :

$$\lambda = 1/3(u_{\text{с}} \rho L) \quad (1),$$

получены интересные результаты и сделаны соответствующие выводы.

Располагая надежными экспериментальными данными по теплопроводности и изохорной теплоемкости для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ мы решили исследовать корреляцию между: отношением теплопроводности к скорости звука ($\lambda_{\text{T}} / u_{\text{T}}$) и объемной теплоемкостью ($c_{\text{p}} \cdot \rho$); температуропроводностью [$\lambda_{\text{T}} / (c_{\text{p}} \cdot \rho)$] и скоростью звука (u_{T}); теплопроводностью (λ_{T}) и скоростью звука (u_{T}); температуропроводностью [$\lambda_{\text{T}} / (c_{\text{p}} \cdot \rho)$] и характеристическим размером жидкости ($\rho^{1/3} \cdot M^{-1/3}$). Подобные исследования не были проведены лишь по причине того, что отсутствовали экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности и изохорной теплоемкости. Кроме того, система гидроксид натрия - вода является одной из заслуживающих всестороннего исследования объектов, по которой имеются надежные данные по теплофизическим свойствам [1-3].

Об актуальности проведения исследований с целью установления взаимосвязи между свойствами жидкостей указывается в работах [4-7].

Из корреляции между теплопроводностью (λ_T) и скоростью звука (u_T) для системы $H_2O-NaOH$ при различных концентрациях, давлении 0,1МПа по изотермам, показанным на рис.1., можно сказать, что в пределах

погрешности экспериментальных данных по теплопроводности (λ_T) и скорости звука (u_T), между (λ_T) и (u_T) соблюдается линейная зависимость, т.е. между (λ_T) и (u_T) прямо пропорциональная зависимость. По Филиппову Л.П. [8], это является критерием того, что подтверждает утверждения Дебая [9,10] о том, что в жидкостях передача тепла осуществляется гипер акустическими волнами – колебания среды – фонами. При построении графика вместо скорости гиперзвука взята скорость звука для системы $H_2O-NaOH$ - [11,12]. Корреляция между отношением теплопроводности к скорости звука

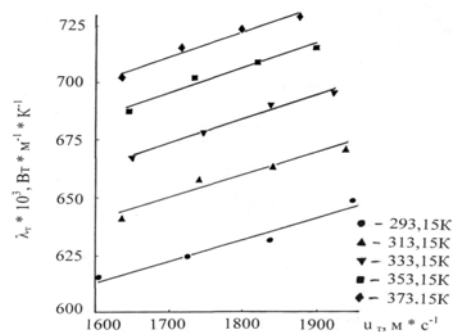


Рис.1

(λ_T / u_T) и изохорной теплоемкостью (c_v) для системы $H_2O-NaOH$ показывает, что линия регрессии (см. рис.2) проходит через начало координатной оси. Это однозначно указывает на то, что между (λ_T / u_T) и (c_v), также прямо пропорциональная зависимость и, в формуле Дебая (1) - [9,10], действительно на правой стороне должен находиться (c_v), и эту формулу, скорее всего, можно применить для оценки теплопроводности растворов электролитов. На подобном же графике, где только вместо (c_v) находится (c_p) – изобарная теплоемкость, продолжение линии на графике не проходит через начало координат (см. рис.2). Данные по (c_v) были заимствованы из работ [12,13], а для (c_p) - из [14].

Надо отметить, что наилучший результат дает (см. рис.2.) использование данных по изохорной теплоемкости (c_v), полученных Дворянчиковым В.И., Степановым Г.В. [13].

Проверена, также, применимость формулы Риделя [15] - (2):

$$\lambda = \lambda_b + \sum \alpha_i C_i \quad (2),$$

где C_i – концентрация электролита в молях на литр воды;

α – коэффициенты, характерные для каждого иона.

Нами был проведен расчет теплопроводности водных растворов ортофосфорной кислоты (масс. доля H_3PO_4), указанных на рис.3 концентраций, в интервале температур 290-373К при давлении 0.1МПа.

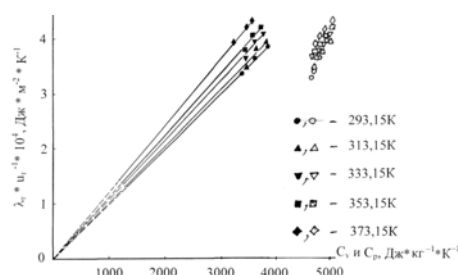


Рис.2.

На рис.3, также, показана корреляция между коэффициентом теплопроводности и степенью ассоциации жидкости для системы $H_2O-H_3PO_4$. Результаты сравнения отображены на рис.3, из которой видно, что рассчитанные значения теплопроводности для системы $H_2O-H_3PO_4$ систематически выше, по сравнению с экспериментальными данными полученными нами, и расхождения составляют до 24%. Причину такой большой разницы мы видим в том, что, по-видимому, неправильно были определены значения степени ассоциации для анионов (PO_4^{3-}) Риделем Л. [15]

В литературе имеется известное уравнение Предводителя-Варгафтика [5,6], предлагаемое для расчета теплопроводности ассоциированных жидкостей:

$$\lambda = \alpha^{-1} A c_p \rho^{4/3} M^{-1/3} \quad (3),$$

где ρ – плотность; c_p – изобарная теплоемкость; M – молекулярная масса; A – величина, не зависящая от рода жидкости, но являющаяся функцией температуры; α – степень ассоциации жидкостей. Варгафтик Н.Б. и Осьминин Ю.П. [16], допуская, что степень ассоциации (α) для воды и водных растворов одинаковы, получили уравнение (3), которое было приведено выше.

Мы решили выяснить, сохраняется ли степень ассоциации (α) для жидкостей в уравнении (3). Для этого была установлена корреляция между отношением теплопроводности раствора (λ_p) к произведению плотности ($\rho^{4/3}$) на изобарную теплоемкость (c_p) раствора от состава электролита (на примере системы $H_2O-H_2SO_4$) – (см. рис.4).

Из рис.4. видно, что степень ассоциации в системе $H_2O-H_2SO_4$ не сохраняется при изменении концентрации и температуры раствора. Подобное исследование стало возможным лишь благодаря полученным нами надежным экспериментальным данным по теплопроводности водных растворов серной кислоты.

Таким образом, предложен подход, при помощи которого можно применить известные уравнения для оценки теплопроводности растворов, и выявить механизмы передачи тепла -

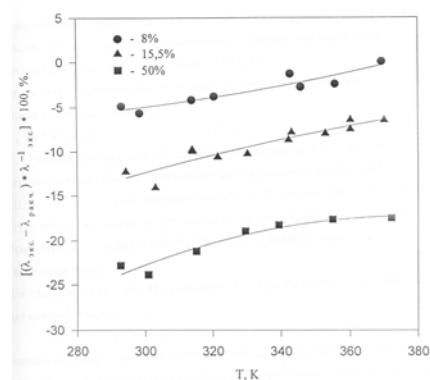


Рис.3.

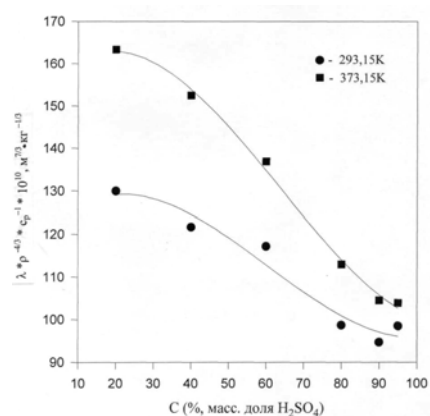


Рис.4

теплопроводностью в водных растворах, а также внесут определенный вклад в теорию жидкого состояния вещества. Кроме того, предложенные подходы дают возможность сделать выводы о структурных изменениях, происходящих в растворах.

Литература

- [1] Мартынова О.И., Андросов В.И., Воспенников В.В. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ИВТАН, Москва (1982).
- [2] Александров А.А., Утенков В.Ф., ТВТ, 1997, **35**, 5, 829-833 (1997).
- [3] Edril R.G., Indian J. Appl. Phys., **7**, 1, 67-68 (1969).
- [4] Мамедов А.М., ИФЖ, **43**, 1, 81-83 (1982).
- [5] Предводителей А.С., ЖЭТФ, **4**, 1, 68-75 (1934).
- [6] Предводителей А.С., ЖФХ, **22**, 3, 339-348 (1948).
- [7] Спириин Г.Г., ИФЖ, **36**, 4, 591-596 (1979).
- [8] Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей, Изд-во МГУ, Москва (1970).
- [9] Debye P., Zustandsleichung und quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung vortrage über die Kinetische Theorie der Materie and der Elektrizitat, Teubner, Berlin.- 1914.
- [10] Debye P. Vorträge über der kinetische Theorie der Materie und Electrizzität, 1941.
- [11] Aleksandrov A.A., Okhotin V.S., Kochetkov A.I. Proc. of the 10th Int. Confer. on the Properties of Steam, Mir Publishers, Moscow, **2**, 299-305(1984).
- [12] Александров А.А., Охотин В.С., Кочетков А.И. Сб.: Ультразвук и термодинамические свойства вещества, КГПИ, Курск (1986).
- [13] Дворянчиков В.И., Степанов Г.В. Сб.: Изохорная теплоемкость технически важных жидкостей, Изд-во Дагестанского филиала АН СССР (Махачкала).
- [14] Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико – химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. – М.: Химия (1988).
- [15] Riedel L. Chem. Ing. Tech., **23**, 321 (1951).
- [16] Варгафтик Н.Б., Осьминин Ю.П. Теплоэнергетика **7**, 11(1956).

Уравнение кривой сосуществования широкого класса жидкостей в критическом состоянии на основе модели Ван-дер-Ваальса

А.Д. Алехин¹, Б.Ж. Абдикаримов², Л.А. Булавин^{1,3},
Ю.Л. Остапчук¹, Е.Г. Рудников¹, Е.Т. Шиманская³

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: os@ukr.net

² Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда,
Казахстан

³ Национальный университет "Киево-Могилянская академия", Киев, Украина

В настоящее время продолжает оставаться актуальной проблема разработки расширенного уравнения состояния вещества в широкой окрестности термодинамических параметров, включая и близкую окрестность критической точки (КТ) [1, 2].

В данной работе для разработки расширенного уравнения кривой сосуществования (КС) вещества была использована модель системы в окрестности КТ, как газ флуктуаций параметра порядка [3], по аналогии с поведением реального газа Ван-дер-Ваальса [4].

Флуктуационная часть термодинамического потенциала F_0 такой системы имеет вид подобный выражению для энергии идеального газа $F_0 = N_\phi k_B T = C_0 R_c^{-3}$. Здесь N_ϕ – не число молекул вещества, а количество нанofлуктуаций параметра порядка в одном моле вещества.

Дополняя свойства невзаимодействующих между собой кластеров флуктуаций ФТФП [1] свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса [4], можно на основе симметричных масштабных уравнений состояния вещества [1] получить асимметричные уравнения состояния, которые бы отвечали более широкой окрестности КТ. Для этого, согласно [3], необходимо учесть собственный объем кластеров флуктуаций и силы взаимодействия между ними на расстояниях $r \geq R_c$.

В этом случае, исходя из [3], уравнение флуктуационной части термодинамического потенциала [1] можно представить в виде

$$F_\phi = \frac{F_0}{\omega} \left(1 + \left(\frac{1}{\omega} - 1 \right) \Delta \rho_0 \right) \left(1 - \frac{n-1}{n} x \right) - AC_0^3 R_c^{-4} \quad (1)$$

Здесь $\Delta \rho \approx -\Delta V = (V_K - V) / V_K$; $\omega = (1 - V_\phi / V_K)$; $\rho_\phi = \rho_K / (1 - \omega)$ – плотность вещества внутри флуктуации; "А" – постоянная, которая характеризует силы взаимодействия между кластерами флуктуаций на расстояниях $r \geq R_c$; $F_0 = N_\phi k_B T = C_0 R_c^{-3}$ [1, 2]; $\Delta \rho_0 = dF_0 / d\mu$; $C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$ – постоянная величина; параметр $x = N_{\phi n} / N_\phi = x_0 t^{\Delta_0} =$

$x_0 \left(\frac{T-T_k}{T_k} \right)^{\Delta_0}$ определяет степень ассоциации флуктуаций в системе; N_ϕ – общее число флуктуаций в одном моле вещества, которые занимают объем $V_\phi = \frac{4}{3} \pi R_c^3 N_\phi$; $N_{\phi n}$ – число флуктуаций, которые образуют комплексы из n флуктуаций (при $t \Rightarrow 0, x \Rightarrow 0$); $1/\omega \approx 1/\omega_0 (1 + \text{const} \cdot \Delta S_\mu) = 1/\omega_0 (1 + \text{const}' \cdot t^{1-\alpha-\beta})$, $\omega_0 = 1 - b/V_k$. Согласно ФТФП [1] радиус корреляции системы вдоль направления границы раздела фаз имеет вид $R_c^{-1} = t^\nu \Phi_1(Z_1^*) = t^\nu \sum_{n=0}^{\infty} b_n (\Delta\mu |t|^{-\beta\delta})^n$.

Тогда на основе (1) и [1] находим уравнение для параметра порядка $\Delta\phi$

$$\Delta\phi = \frac{dF}{d\mu} = \pm B_0 |t|^\beta \pm B_1 |t|^{\beta+\Delta_0} + B_2 |t|^{2\beta} + B_3 |t|^{1-\alpha} - B_4 |t|^{\beta+\nu} + \dots \quad (2)$$

Заметим, что полученное уравнение (2) по своему виду совпадает с другими расширенными уравнениями КС вещества [2, 6, 7 и др.], которые успешно применяются при анализе и обработке экспериментальных данных в широкой окрестности КТ. Вместе с тем параметры B_n уравнения (2), в отличие от расширенных уравнений состояния [5 – 7], имеют четко определенный физический смысл.

В данной работе уравнение КС (2) было использовано для анализа температурной зависимости плотности $\Delta\rho^*(t)$ широкого класса индивидуальных диэлектрических жидкостей: вода (1), гептан (2), этан (3), неон (4) [8 – 10] (рис. 1); а также металлических жидкостей рубидий (1), цезий (2) [11] (рис. 2) вблизи критической температуры жидкость-пар. Эти $\Delta\rho^*(t)$ данные показаны на рис. 1, 2.

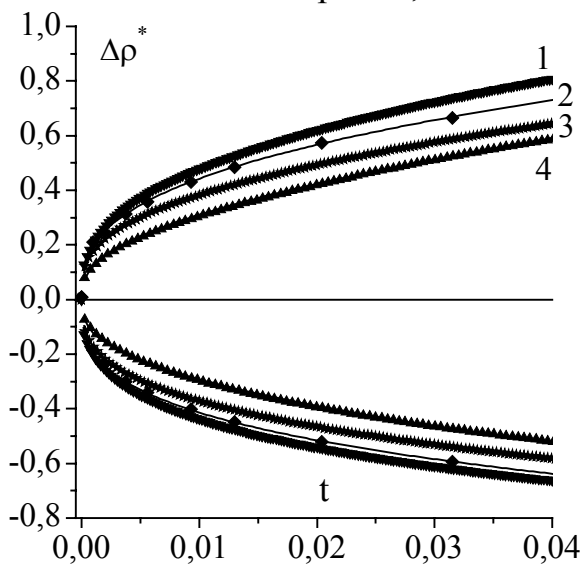


Рис. 1

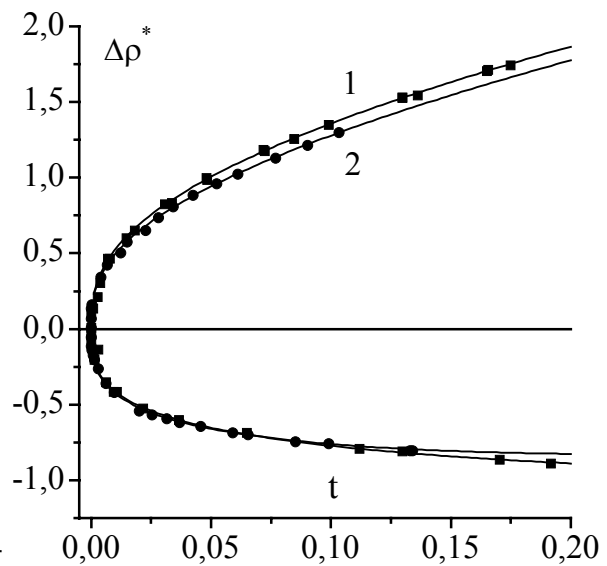


Рис. 2

Результаты расчетов параметров B_n по данным рис. 1, 2 представле-

ны в табл. 1. При расчетах B_n были использованы значения критических показателей, полученные методом введения малых параметров [12] в соотношения ФТФП [1]: $\nu = 0,636$; $\beta = 0,338$; $\alpha = 0,091$.

Табл. 1

Вещество	$\rho_k, \text{кг/м}^3$	$T_k, \text{К}$	B_0	B_1	B_2	$B_3 - B_4$
Вода	322,0	647,10	2,18	0	0,2	0,92
Гептан	233,0	540,16	2,03	0	0,1	0,65
Этан	206,6	305,33	1,80	0	0	0,50
Неон	481,9	44,49	1,20	2,3	0	0,60
Цезий	292,0	2016,7	2,19	0,41	1,03	0,61
Рубидий	379,0	1923,7	2,17	0,16	0,18	1,79

Исходя из гипотезы изоморфизма [2] уравнение (2) было использовано для анализа температурных зависимостей мольной концентрации $c_{\mu i}(T)$ ряда растворов алканов (\times октан, $*$ декан, \bullet додекан, \blacklozenge тетрадекан, \blacktriangleleft гексадекан) в нитробензоле [13, 14] (рис. 3), а также металлических расплавов In-Te (1), In-Se (2) [15] (рис. 4).

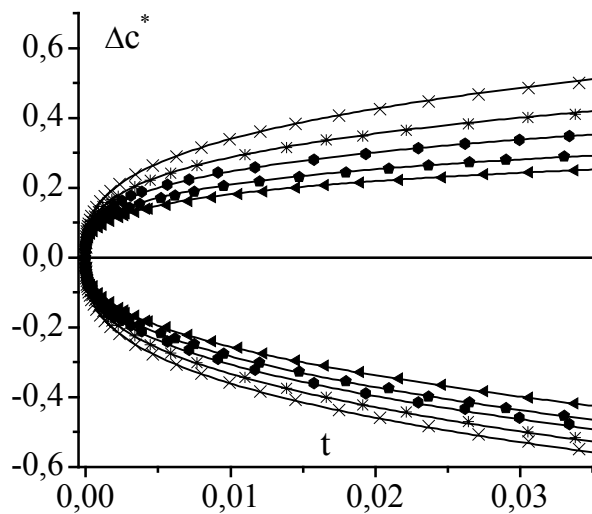


Рис. 3

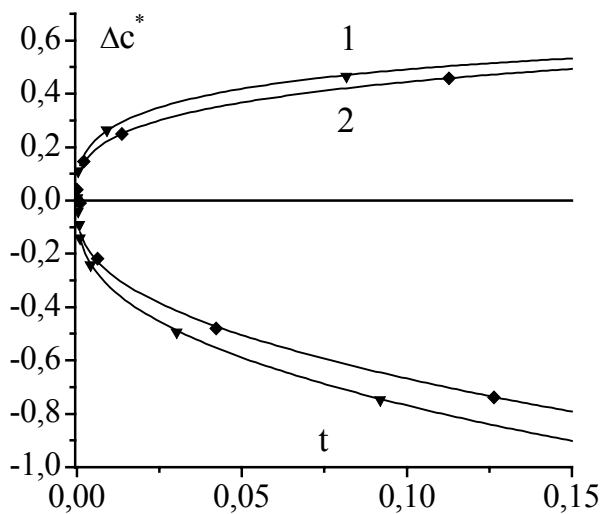


Рис. 4

На основе данных, представленных на этих рисунках и расчетов согласно уравнению (2) были рассчитаны параметры B_n уравнения состояния (2). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из рис. 1 – 4 видно, что экспериментальные данные $\Delta r^*(t)$ и $\Delta c^*(t)$ хорошо согласовываются с расширенным уравнением кривой сосуществования жидкость-пар и жидкость-жидкость (2), которое предложено в этой работе на основе модели системы вблизи КТ как газ флуктуаций параметра порядка со свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса [3, 4].

Табл. 2

Раствор/Расплав	c_k	T_k, K	B_0	B_1	B_2	$B_3 - B_4$
нитробензол–						
– октан	0,505	293,1	1,66	0	-0,27	0,1
– декан	0,574	296,0	1,47	0	-0,52	0
– додекан	0,630	300,4	1,31	0	-0,69	0,05
– тетрадекан	0,676	304,94	1,155	0,11	-0,81	-0,05
– гексадекан	0,717	309,69	1,02	0,165	-0,83	0
In-Te	0,198	817,5	1,42	-0,15	-0,58	-0,13
In-Se	0,192	949,5	1,17	0,13	-0,46	-0,12

- [1] А.З.Паташинский, В.А.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [2] Ch.Hongyuan, M.A.Anisimov, J.V.Sengers, Fluid Phase Equilibria **128**, 67 (1997).
- [3] А.Д.Алехин, Известия вузов. Физика **3**, 103 (1983).
- [4] И.Д.Ван-дер-Ваальс, Ф.Констамм, Курс термостатики. Т.2, ОНТИ, Москва (1936).
- [5] F.J.Wegner, Phys. Rev. B: Solid state **5(11)**, 4529 (1972).
- [6] M.E.Fisher, G.Orkoulas, Phys. Rev. Lett. **85**, 696 (2000); Y.C.Kim, M.E.Fisher, G.Orkoulas, Phys. Rev. E **67**, 061506 (2003).
- [7] D.G.Friend, H.Ingham, J.F.Ely J. Phys. Chem. Ref. Data **20(2)**, 275 (1991).
- [8] Л.А.Булавин Свойства жидкостей в критической области, Киевский университет, Киев (2002).
- [9] Л.М.Артюховская, Е.Т.Шиманская, Ю.И.Шиманский, ЖЭТФ, **63**, 2159 (1972).
- [10] W.Wagner, A.Pruss, J. Phys. Chem. Ref. Data, **31(2)**, 387 (2002).
- [11] S.Jüngst, B.Knuth, F.Hensel, Phys. Rev. Lett. **55, 20**, 2160 (1985).
- [12] A.D.Alekhin, Journal of Molecular Liquids, **120**, 43 (2005).
- [13] Xu.An, F.Jiang, H.Zhao, Ch.Chen, W.Shen, J. Chem. Thermodynamics **30**, 751 (1998).
- [14] Xu.An, H. Zhao, F.Jiang, W.Shen, J. Chem. Thermodynamics **30**, 21 (1998).
- [15] Л.А.Булавин, Б.И.Соколовский, Ю.А.Плевачук, В.М.Склярчук, Переход металл-неметалл в ионно-электронных жидкостях, АСМІ, Киев (2008).

О единственности уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в модели жестких сфер и точечных центров

Г.Г.Петрик

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: galina_petrik@mail.ru

В работе продолжено исследование аналитических возможностей молекулярной модели точечных центров и термического уравнения состояния, полученного на ее основе [1]

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

Как специально отмечают авторы множества известных УС ван-дер-ваальсового типа, рассчитываемый по уравнению критический фактор сжимаемости (КФС) Z_c является математической характеристикой уравнения и оказывается больше соответствующего экспериментального значения КФС. Однако однопараметрическое семейство уравнений, в которое превращается УС (1) благодаря выявленному управляющему параметру χ модели, характеризуется тем, что включает множество УС с реалистичными значениями КФС. В одном из представленных автором докладов, где уже обсуждалась эта проблема, было продемонстрировано, что значения управляющего параметра модели, дающие эти значения КФС, обоснованы на молекулярном уровне.

Отсюда следует, что и значения других параметров УС, определяемых параметром χ , также возможны. Первым из этих параметров является приведенный параметр $\beta = b/V_c$. При этом мы выходим на еще один аспект указанной выше проблемы. Он касается соотношений, связывающих критический молярный объем V_c и параметр b . В таблице приведены результаты расчета приведенного параметра β и обратной ему величины, которая входит в качестве коэффициента в выражение, связывающее V_c и параметр b :

$$V_c = (1/\beta) b. \quad (2)$$

χ	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	10	100
β	0.333	0.29	0.26	0.238	0.22	0.207	0.196	0.186	0.177	0.163	0.15	0.122	0.03
$1/\beta$	3	3.44	3.85	4.2	4.54	4.82	5.109	5.376	5.62	6.13	6.58	8.17	27.7
Z_c	0.375	0.35	0.333	0.32	0.31	0.302	0.295	0.29	0.28	0.274	0.266	0.244	0.15

Если судить по таблице, то значениям χ , дающим УС с реалистичными значениями КФС, отвечают соотношения вида $V_c = (4.5-7)b$. Однако известные УС рассматриваемого типа, где вклады от сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) разделены, дают другой, весьма узкий интервал для соответствующего коэффициента: $V_c = 3b$ (УС

Ван-дер-Ваальса), $V_c = 3.847b$ (УС Редлиха-Квонга), $V_c = 4b$ (УС Бергло). Единое мнение насчет истинности этого соотношения отсутствует. Однако УС, которые дают большие значения множителя в этом выражении $V_c = b^*$ (8, ... 10, ... 20), в литературе не рассматриваются. Почему? Чем руководствуются авторы, конструируя УС так, чтобы значения коэффициента попадали в этот «умеренный» интервал (и пренебрегая тем, что рассчитанные значения Z_c не совпадают с экспериментальными)? Это можно объяснить единственно тем смыслом, который авторы УС-модификаций вкладывают в параметр b , (полагая вслед за Ван-дер-Ваальсом), что он связан с полным объемом молекулы - величиной, которая в модели жестких сфер должна быть практически постоянной - константой индивидуальности. Именно поэтому на их взгляд значения коэффициента, выпадающие за пределы интервала (3-4), некорректны и авторы фиксируют их в указанном узком интервале.

Однако возникает важный вопрос. Имеет ли параметр b один и тот же смысл для УС ВдВ и других УС, считающихся его модификациями?

Если нам удастся доказать, что смысл его различен, это будет означать, что авторы УС необоснованно фиксируют умеренный интервал значений, и тем самым будет доказано, что простые УС, дающие экспериментальные значения КФС, также имеют право на существование

О различном смысле параметра b в разных УС. О единственности УС ВдВ в модели жестких сфер и взаимодействующих точечных центров

Обратимся к большой группе УС ван-дер-ваальсового типа, для которых первый вклад имеет вид $RT/(V-b)$. Оставим первый вклад без изменения, но знаменатели второго вклада различных УС приведем к виду УС (1). Получаем общую форму подобных УС:

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

(Заметим, что недавно нам стали доступны три англоязычных работы, в которых УС именно такой формы были предложены независимо друг от друга). При стандартном подходе к этим УС, когда (по Ван-дер-Ваальсу) определены только два параметра, третий параметр c не имеет смысла. (Авторы указанных уравнений считают также). Нет сомнений, что УС ВдВ входит в эту группу. Тогда оказывается, что среди всех уравнений в модели жестких сфер УС ВдВ выделяется тем, что для него равен нулю некий параметр, не имеющий смысла! Приняв в (3) $c=b$, получаем считающееся двухпараметрическим УС Редлиха-Квонга. Исследовавший это УС Праузнитц пришел к выводу, что смысл константы b (если, следуя Ван-дер-Ваальсу, связывать ее с объемом молекул) здесь не определен, а само значение - «некорректное». В то же время было отмечено, что если для чистых веществ ее можно рассматривать как подгоночный параметр,

то при попытке рассчитать свойства смесей, необходимо ясно представлять физический смысл этой величины.

Возникает важный вопрос. А не может ли быть так, что именно обращение в нуль третьего параметра c УС (3) и придает вполне определенный смысл параметрам b и a , и именно тот, что вложил в них Ван-дер-Ваальс? Если же параметр $c \neq 0$, то смысл параметров b и a , скорее всего, должен измениться. Такой поворот заставляет сделать выбор между моделью молекулы в виде (пока и условно) жесткой сферы и УС вида (3) с неопределенными параметрами и более простой моделью молекулы – ТЦ и УС (1), где все параметры имеют смысл. Наш выбор очевиден – это М/О в виде ТЦ и соответствующее УС (1).

Обратимся к оригинальному УС ВдВ

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

Перейдем от жестких сфер к ТЦ с жестким отталкиванием, согласно описанному выше (см. доклад автора об УС с реалистичными значениями КФС), и получим УС ВдВ для ТЦ:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0)}. \quad (5)$$

Проследим за отличиями в смысле параметра b двух УС – (4) и (5). В форме (4) оригинальное УС учитывает вклад, связанный с наличием собственного объема жестких сфер. По Ван-дер-Ваальсу величина b равна учетверенному объему молекул, другие авторы дают другие значения этого множителя, но в любом случае параметр b связан с собственным объемом М/О, заменяющих реальные молекулы.

Рассмотрим УС ВдВ в форме (5) для ТЦ. У ТЦ собственный объем отсутствует, и теперь параметр b имеет другой смысл. Он связан с учетом одной из двух действующих сил (отталкивания), $b = \Delta V_f(rep)$, **совместное проявление которых** и обеспечивает появление у ТЦ некоего эффективного собственного объема (ЭСО), определенного конкретным расстоянием между центрами. Другими словами, отталкивание определяет только часть ЭСО. Но поскольку, как считал сам Ван-дер-Ваальс [2], – **силы притяжения настолько слабы, что не влияют на расстояние между объектами**, т.е. параметр c ($c = -\Delta V_f(attr) = V_i(attr) = 0$) в УС (5) равен нулю, то **весь эффективный собственный объем М/О в этом (!) случае определяется только силами отталкивания**. Таким образом, УС ВдВ оказывается единственным и в модели взаимодействующих ТЦ, но не с формальной точки зрения, как это было выше (см.(3)) для сфер, а физически обоснованно. Только для него ЭСО полностью определяется силами отталкивания. В любом ином УС семейства (1) ЭСО ТЦ определяется не только отталкиванием, но и притяжением и априори допустить то, что предположил ВдВ, было бы некорректно. Кроме того, только в УС Ван-дер-Ваальса - в виде (4) для сфер и в виде (5) для ТЦ -

смысл двух параметров, обозначенных одинаково - через b , - совпадает. И можно говорить, что b в (5) есть ЭСО ТЦ или b в (4) определен силами отталкивания. Иначе: для УС ВдВ параметр b равен (или пропорционален) эффективному собственному объему М/О, полностью определенному силами отталкивания. Можно сделать вывод, что смысл параметра b понятен для УС ВдВ в двух моделях и понятен для любого УС в модели ТЦ. (Например, в УС Редлиха - Квонга для ТЦ смысл b и c ясен, а из формы уравнения (где эти два параметра равны) следует, что оно описывает такое состояние модельного «вещества», в котором проявления двух сил в отношении доступного объема уравниваются).

В то же время в любом другом уравнении ван-дер-ваальсового типа, приведенному к виду (3), где $c \neq 0$, смысл b не совпадает с тем, который был вложен в него Ван-дер-Ваальсом в УС (4). Приходится признать, что в случае УС (3) не только смысл третьего параметра c не определен, но и смысл параметра b тоже не очень ясен (и не только для УС Редлиха-Квонга). Если он связан с полным эффективным объемом молекулы, то в формировании последнего участвует и притяжение. Если же за b , например, как и для ТЦ, отвечают только силы отталкивания, то он не является полным объемом, а его частью. Т.к. часть меньше целого, то уменьшение одного из сомножителей (b) приведет к увеличению связанного с ним коэффициента $1/\beta$ в выражении (2). (Поэтому поиски смысла параметров УС ван-дер-ваальсового вида (3) пока отложим).

В любом случае, если смысл параметра b оказывается неопределенным, то у авторов УС рассматриваемого ван-дер-ваальсового типа нет оснований считать, что этот параметр должен быть связан с критическим молярным объемом так умеренно, как это демонстрируют известные УС. А это значит, что КФС, рассчитываемые по соответствующим УС, не обязаны иметь завышенные по сравнению с экспериментальными значения. И мы опять приходим к заключению о возможности применения УС с реалистичными значениями КФС, которые в настоящее время в литературе отсутствуют. Тем более, что в пользу такого вывода свидетельствует результат, приведенный в предыдущем докладе и представляющийся довольно обоснованным о том, что в новом семействе УС притягивательный вклад, наиболее важный при описании свойств в критической области, оказывается оптимизированным, что, собственно, и дает реалистичные значения КФС.

Работа поддержана РФФИ (грант 09-08-96521).

- [1] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 113-116, (2005).
- [2] А.Я.Кипнис, Б.Е.Явелов, Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. Л.: Наука, 309с., (1985).

Об аналитических возможностях простой модели. Два управляющих параметра – термодинамический и молекулярный.

Г.Г.Петрик

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

Множество работ, опубликованных и публикуемых по теме термических уравнений состояния (УС) - явное свидетельство не только актуальности темы, но и отсутствия кардинальных решений. Предложено большое количество частных форм малопараметрических УС, считающихся модификациями УС Ван-дер-Ваальса, предложены и исследованы общие кубические уравнения [1, 2]. Показано, что при надлежащем эмпирическом подборе параметров все известные частные формы могут быть получены из общих УС. На этом основании делается вывод, что проблема простых кубических УС исчерпана и новой информации получить не удастся.

Однако сам по себе такой переход «от общего к частному» не дает ответа ни на один из вопросов, которые могут быть сформулированы при внимательном прочтении многочисленных работ. (Заметим, что в работах, представленных на этой конференции, мы касались некоторых из них). Вот неполный перечень. Чем объяснить, что несущественные (с точки зрения математики) изменения формы УС ведут к значительному улучшению описания свойств? Каков смысл третьих параметров в УС различного вида? Одинаков ли смысл и каковы корректные значения параметра b в различных УС? Являются ли параметры УС независимыми величинами? Чем руководствоваться при априорном выборе независимых величин, число которых оказывается больше числа уравнений-связей? Почему среди простых УС отсутствуют уравнения, дающие экспериментальные значения критического фактора сжимаемости (КФС)? Почему рассчитываемые по УС значения КФС должны быть больше их экспериментальных значений? К чему ведет условие постоянства параметров? Могут ли авторы новых УС-модификаций считать, что лежащие в их основе молекулярные модели остаются такими же, как у Ван-дер-Ваальса? И, наконец, какое УС является наиболее оптимальным и как его выбрать? (Последний вопрос стал заголовком аналитической работы [2] – «Cubic equation – what?»).

Перечень вопросов можно было бы продолжить. Однако и так понятно, что, во-первых, пока ответы на эти вопросы не будут получены, не стоит ожидать прогресса в указанной области и, во-вторых, если ответы на эти вопросы не получены до сих пор, это означает, что причина, скорее всего, - в самом подходе к проблеме. Более того, мы предполагаем, что,

если оставаться в рамках стандартного эмпирического подхода к этим УС, ответы на поставленные вопросы вообще не могут быть получены.

Прямым доказательством этого могут служить интереснейшие результаты, полученные более тридцати лет назад [3-5] и не дождавшиеся обоснования и объяснения ни у самих авторов, ни у тех, кто шел за ними.

В последние три года нами разрабатывается простая модель, в рамках которой удастся ответить на многие из перечисленных выше вопросов. В основе нового УС лежит простейшая, но реалистичная модель молекулярного уровня – взаимодействующие точечные центры (ТЦ).

Все три параметра УС связаны с проявлением сил взаимодействия, что обосновало введение параметра χ , связывающего проявление сил притяжения и отталкивания на доступный для центров объем. Этот параметр оказывается управляющим для модели ТЦ. В рассматриваемую модель взаимодействующих ТЦ легко включаются многие УС ван-дер-ваальсового типа, в том числе трехпараметрические модификации УС Редлиха - Квонга, о которых идет речь ниже, (мы показываем это в нескольких докладах этой конференции).

В трех работах [3-5] (они стали доступны нам год назад) были независимо предложены УС одинаковой функциональной формы $P(V)$. Принято считать, что именно оптимальность этой формы должна обеспечить адекватное описание или прогноз объемных свойств вещества. Эти работы заслуживают подробного рассмотрения, чего мы не можем позволить себе из-за нехватки места. Поэтому подчеркнем только наиболее важное. Форма УС демонстрирует влияние УС ВдВ и УС Редлиха-Квонга:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

Как обычно при стандартном подходе, смысл третьего параметра c не определен; в двух работах из трех считается, что b и c – постоянные.

С точки зрения полученных и обсуждаемых нами результатов особо важно подчеркнуть, что в двух работах [3, 4] фактически было введено в рассмотрение отношение двух параметров. Остановимся на одной из них.

Авторы [4], перейдя в УС к фактору сжимаемости Z , априори задают в качестве определяющей переменной КФС. После ряда преобразований они получают систему из трех уравнений (мы ее не приводим), решение которой при заданном значении Z_C дает значения трех параметров УС.

Буквально двумя строками ниже, не делая никаких пояснений, в связи с чем в их рассуждениях появляется отношение двух параметров, авторы пишут: «введя символ θ для выражения $(1+D_C/B_C)^{1/3}$ (в наших обозначениях этому отвечает $(1+c/b)^{1/3}$), мы можем продемонстрировать следствия этих трех уравнений в особенно простой форме». (Повторив выкладки авторов, мы пришли к выводу, что полученные уравнения никоим образом с отношением параметров не связаны. И, скорее всего, в работе опущена часть текста, в которой они выходили на возможность

введения θ .) В отдельной таблице приведены все указанные параметры, в том числе и КФС, в виде многочленов от θ (для трех УС – Ван-дер-Ваальса, Редлиха – Квонга и идеального газа). Т.е. практически найдя определяющий (управляющий) параметр модели в виде θ , **получив такой важный результат, они не задаются принципиальным вопросом (во всяком случае, следов этих размышлений в работе не обнаружено)– какой смысл имеет этот фактор θ , либо определяющее его отношение параметров УС (в наших обозначениях это параметр χ), а все равно задают в качестве определяющего КФС!**

Все полученные авторами [3-5] выражения были формальны, и это объясняется отсутствием смысла у третьего, введенного ими эмпирически в УС, коэффициента c . Последнее же объяснялось тем, что, изменив форму УС (т.е. термодинамическую модель свойств вещества), авторы со ссылкой на Ван-дер-Ваальса, не меняют представлений молекулярной модели. (Именно так невольно научный авторитет выдающегося ученого стал тормозом на пути научного прогресса и теперь – уже в 21 веке - нам приходится рассуждать об упущенных много лет назад аналитических и расчетных возможностях).

И это еще раз наглядно свидетельствует о том, что старый подход себя исчерпал.

Управляющий параметр θ молекулярного уровня модели.

Обратившись к докладу автора об однопараметрическом законе соответственных состояний, увидим, что в формулы, **полученные нами в этом году** для ряда величин, входит выражение, для которого мы введем специальное обозначение θ : $\theta = \sqrt[3]{(1 + \chi)}$.

Этому соответствует связь между параметрами: $\chi = \theta^3 - 1$. (2)

Тогда полученные нами расчетные выражения для параметров могут быть представлены в виде функций новой переменной θ :

$$\beta = \frac{1}{1 + \theta + \theta^2}, \quad \sigma = \theta - 1, \quad Z_c = \frac{1 + \theta + \theta^2}{(1 + \theta)^3}, \quad \alpha = \frac{(1 + \theta + \theta^2)^2}{(1 + \theta)^3}.$$

Именно такие выражения были получены, **не объяснены и не использованы** в работе [4] 33 года назад. Конечно, наука, как и история, не знает сослагательного наклонения, но если бы много лет назад удалось выйти на модель взаимодействующих ТЦ, которую мы исследуем на данном этапе работы, то, вероятно, можно было бы рассчитывать на существенный прогресс в области исследований, связанной с термическим УС). Весьма интересно однако, что и мы в своих работах (два года назад) [6,7], где был выявлен управляющий параметр модели χ и показано, что все параметры определяются его значением, параметра θ не вводили. Почему? Потому что в [6,7] не искалось общее решение кубического уравнения для параметра β (которое на практике оказалось возможным), но рассматривались частные случаи для различных значений параметра χ .

Если сравнить выражения для параметров УС, полученные в виде функций от χ и θ , то выражения, полученные в виде функций от θ , представляются даже более простыми. Это обстоятельство заставляет задуматься над смыслом нового параметра. Что касается самого χ , то установлено, что он является **управляющим параметром термодинамического уровня** (он определен через изменения доступного объема V , его значение определяет все параметры термического УС).

Вернемся к рассуждениям для модели ТЦ. Когда мы говорим о проявлении сил на молекулярном уровне, то допускаем (или исходим из того), что оно сводится к изменению межмолекулярных расстояний. И уже изменение расстояний между центрами – как следствие – ведет (в стандартном приближении касающихся оболочек) к изменению эффективных собственных объемов (что равнозначно запрещенным или исключенным объемам, приходящимся на один модельный объект). Следовательно, налицо такая цепочка: силы притяжения и отталкивания \rightarrow к изменению расстояния между центрами \rightarrow к изменению эффективных собственных объемов. Изменения объема (параметры b и c) появились в УС при его получении, поэтому введение параметра χ было вполне обоснованно и, как оказалось, себя полностью оправдало:

$$\chi = \frac{\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)}. \quad (3)$$

Если теперь допустить, что $\Delta V = \Delta r^3$, выражение (3) примет вид

$$\chi = \frac{\Delta r^3_f(attr)}{\Delta r^3_f(rep)}. \quad (4)$$

Подставим (4) в (2), извлечем кубический корень и получим, что параметр θ определен отношением величин Δr – изменений составляющих расстояния между центрами, определяемых силами притяжения и отталкивания, действующими между ТЦ. Эти предварительные результаты, относящиеся к молекулярному уровню, позволяют назвать параметр θ **молекулярным управляющим параметром** и заставляют продолжить исследования модели взаимодействующих точечных центров.

.Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 09-08-96521).

[1] M.M.Abbott. Cubic Equation of State, AIChE J., 1973, 19, 595.

[2] Martin J.J., Ind. Eng.Chem. Fundam., 18, 2, 81-97, (1979).

[3] Fuller G.G., Ind.Eng.Chem.Fundam. 15, 254, (1976).

[4] Usdin E., McAuliffe I.C., Chemical engineering science, 31, 11, 1077, (1976).

[5] Adashi Y., Lu B.C.-Y., Sugie H., Fluid Phase Equilibria, 13, 133-142, (1983).

[6] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 226-229, (2007).

[7] Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева, Вестник ДНЦ РАН, 27, 5-12, (2007).

Исследование термической стабильности жидких систем

Т.А.Джаппаров, А.Р.Базаев

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

emilbazaev@mail.ru

Одним из требований, предъявляемых к веществам, используемым в различных технологических процессах в качестве растворителей и теплоносителей, является термическая стабильность в течение длительного времени, т.е. они должны сохранять свои физико-химические свойства. Так, например, рабочее вещество в закрытом бинарном цикле теплообменной аппаратуры, периодически переходя из одного агрегатного состояния в другое, должно длительное время сохранять термическую стабильность.

В качестве растворителей и рабочих тел, как правило, используют органические вещества, в частности, алифатические спирты. Известно, что они относятся к термически нестабильным веществам. В научной литературе имеются противоречивые данные о температуре начала термического разложения молекул спиртов [1-7]. Существует различные методы определения термического разложения веществ. В работе [6] процесс разложения этанола и 2-пропанола определен качественным анализом продуктов реакции. В работе [7] термическое разложение метилового спирта изучено по росту давления при различных значениях температуры опыта.

В настоящей работе нами исследована термическое разложение молекул метилового, этилового и 1-пропилового спиртов в диапазоне температур 553,15 - 623,15 К по роста давления в закрытой системе при постоянной температуре опыта. Исследования проводились на экспериментальной установке для pV -измерений методом пьезометра постоянного объема. Блок-схема установки приведена на рис.1. Установка состоит из рабочей ячейки – пьезометра постоянного объема 1, системы регулирования температуры 2, системы заполнения ячейки исследуемыми веществами 3, системы измерения давления в ячейке 4, системы отбора и анализа проб 5.

Основным узлом установки является рабочая ячейка (рис.1), изготовленная из нержавеющей стали марки 12Х17Н10Т формы цилиндра с внутренним диаметром 19 мм и наружным – 55 мм. Рабочий объем ячейки при нормальных условиях – 30,5 см³. На одном торце цилиндра установлен запорный (регулируемый) вентиль (12) с возвратно – поступательным движением иглы, к другому торцу соединен датчика давления (тензопреобразователь) с помощью капиллярной линии.

Температуру опыта измеряли цифровым вольтметром В7-78 в комплекте с хромель-копелевой термопарой (6), установленной в корпусе

пьезометра, и поддерживали с помощью микропроцессорного регулятора температуры Минитерм 300 (9-11) с точностью ± 0.1 °С.

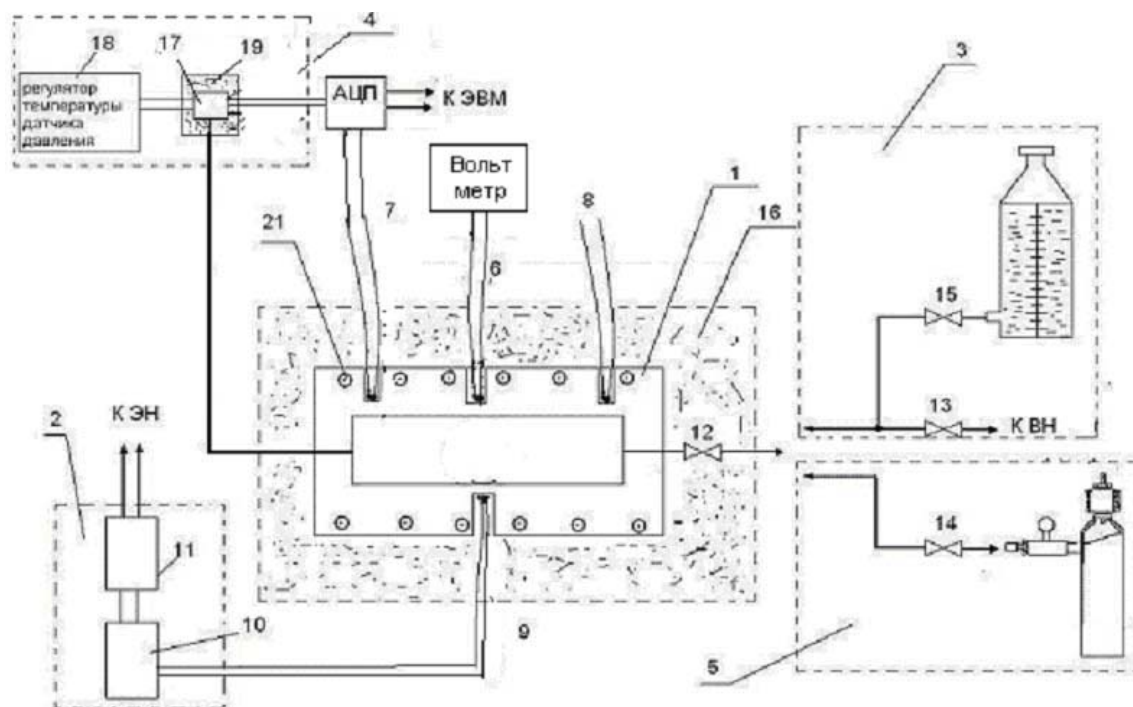


Рис.1. Блок- схема установки: 1- рабочая ячейка; 2- система регулирования температуры; 3- система заполнения ячейки исследуемым веществом; 4- система измерения давления; 5- система отбора и анализа проб; 6-7-9- термопары; 10- микропроцессорный регулятор температуры (МИНИТЕРМ 300); 11- усилитель мощности; 12-15- вентили; 16-17- теплоизоляция; 18- регулятор температуры датчика давления; 19- интегральный тензопреобразователь Д100; 21- электронагреватель; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ВН – вакуумный насос; ЭН – электронагреватель.

Давление в системе измеряли тензопреобразователем типа «Д100». Линейная зависимость тензопреобразователя обеспечивалась термостатированием его при температуре 313.15 К с помощью электронного регулятора температуры (17- 19). Предельная допустимая погрешность измерения давления тензопреобразователя составляет ± 0.02 МПа. Рост давления в системе при постоянной температуре опыта в режиме реального времени отображался на мониторе ЭВМ.

Исследованное вещество отбирали в вакуумированные ампулы из титанового сплава, помещаемые в сосуд Дьюара с жидким азотом, и определяли его количество взвешиванием на аналитических весах.

Одинаковое количество спиртов поддерживали при температурах выше их критических значений непрерывно в течение 2-х суток и следили за изменением давления в системе. При температурах до 573,15 К роста давления для всех трех спиртов не было обнаружено. При температуре 573,15 К для метанола был обнаружен рост давления 0,106. Для этанола и 1-пропанола был обнаружен рост давления при температурах 578,15 К и 583,15 К соответственно 0,088 МПа и 0,098 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Температуры начала термического разложения спиртов

Название вещества	Время выдержки (час)	Рост давления, МПа	Температура, К
Метанол	48	0,106	573,15
Этанол	48	0,088	578,15
1-пропанол	48	0,098	583,15

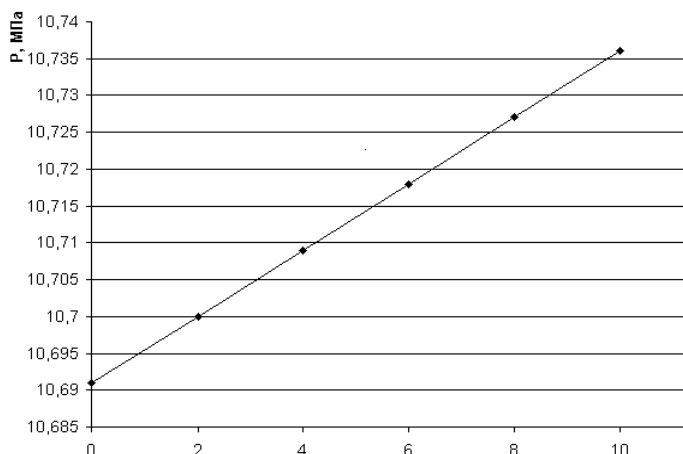
Для 1-пропанола скорость термического разложения была изучена для различных температур и плотностей (табл.2). Скорость термического разложения определяли по росту давления в единицу времени при постоянной температуре опыта ($\Delta P/\Delta t$).

Таблица 2. Скорость термического разложения 1-пропанола ($\Delta P/\Delta t$ – МПа/час) в зависимости от температуры опыта и плотности спирта.

Плотность, ρ кг/м ³	Температура, К		
	593,15	603,15	613,15
164	0,002	0,0035	0,0065
328	0,006	0,009	0,016
492	0,012	0,018	0,03

На рис.2 приведена зависимость роста давления 1-пропанола плотностью $\rho=328$ кг/м³ в единицу времени для температуры $T=603,15$ К.

Рис.3 иллюстрирует зависимость скорости термического разложения 1-пропанола в зависимости от плотности при постоянной температуре опыта, а на рис.4 показана зависимость скорости термического разложения 1-пропанола в зависимости от температуры при постоянной плотности.

Рис.2. Зависимость роста давления 1-пропанола плотностью $\rho=328$ кг/м³ в единицу при $T=603,15$ К.

Полученные нами результаты показали, что:

1. Время необходимое для достижения термодинамического равновесия в закрытой системе, которое в экспериментах не превышает 3-5 часов, недостаточно для установления температуры начала термического разложения. Для этого необходимо следить за ростом давления в системе в течение десятков часов, что мы и делали.

2. Степень термического разложения молекул спиртов зависит от длительности воздействия температуры опыта.

3. Скорость термического разложения спиртов увеличивается с ростом температуры опыта и с ростом плотности вещества.

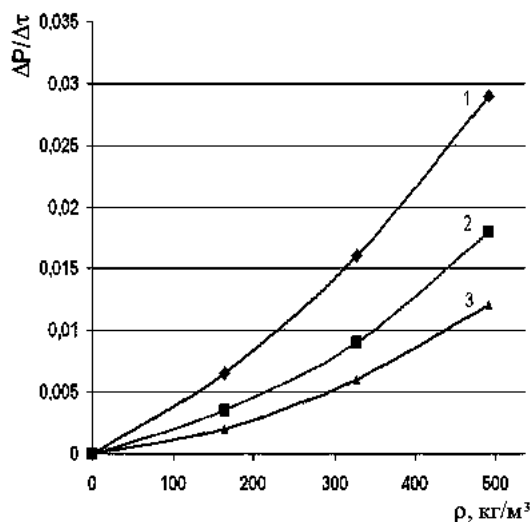


Рис.3. Зависимость скорости термического разложения 1-пропанола в зависимости от плотности при постоянной температуре опыта: 1- 613,15 К, 2-603,15 К, 3-593,15 К

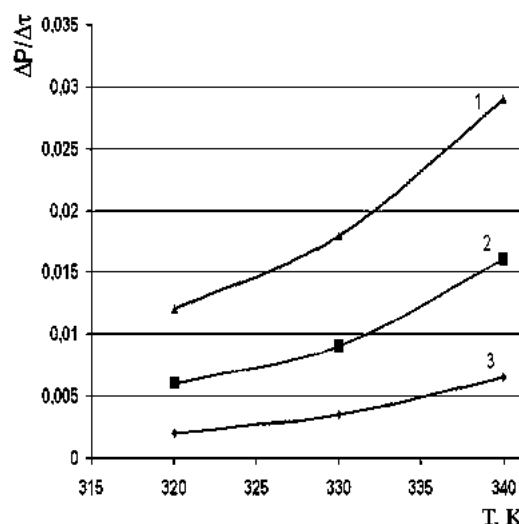


Рис.4. Зависимость скорости термического разложения 1-пропанола в зависимости от температуры при постоянной плотности: 1- 492 кг/м³, 2- 328 кг/м³, 3-492 кг/м³

- [1] Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование pvt-зависимости этилового спирта//Теплоэнергетика. 1967. Т. 14. С. 77.
- [2] Хищенко К.В., Рогаткин Д.А., Юндев Д.Н., и др. Некоторые результаты исследования кинетики терморазложения и испарения высокотепературных веществ// ТВТ. 1998. Т. 36. № 2. С. 227.
- [3] А. Р. Базаев, Э. А. Базаев, Б. А. Алирзаев, Г. А. Рабаданов. PVT измерения метанола в критической и сверхкритической областях параметров состояния. Сборник трудов международной конференции 11-14 сентября 2002г.
- [4] Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдулагатов И.М. Термические свойства системы вода – этанол в около- и сверхкритическом состояниях// ТВТ. 2007. Т 45. № 2. С. 208 – 216
- [5] Никитин Д.Е. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции// ТВТ. 1998 Т.36. №2. С.322
- [6] F. Barr-David and B. F. Dodge. Chem. Eng. Department, Yale University, New Haven, Conn. V.4., №2. 1959
- [7] G. C. Straty, A.M.F. Palavra and T.J. Bruno. Int. Journal of Thermophysics. V.7., №5. 1986.

Теплоемкость нанофлуктуационных систем вблизи критической точки

А.Д. Алехин ¹, Б.Ж. Абдикаримов ², Е.Г. Рудников ¹,
О.И. Билоус ³, Ю.Л. Остапчук ¹, Л.Н. Гаркуша ¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua

² Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда,
Казахстан

³ Национальный авиационный университет, Киев, Украина

На данное время в течение интенсивных исследований критического состояния вещества в макроскопических системах [1, 2] значительной актуальности приобрело научное направление изучения малых ограниченных систем, размер которых L близкий к величине радиуса корреляции R_c вблизи критической точки (КТ). Для таких систем М. Фишером [3, 4] предложенные уравнения для R_c и термодинамического потенциала $F_{\text{синг}}$ в виде

$$R_c = Lf_{R_c}(x, y) = Lf_{R_c}(a|t|L^{1/\nu}, b\Delta\mu L^{1/\xi}); \quad (1)$$

$$F_{\text{синг}} = L^{-d}f_{F_{\text{синг}}}(x, y) = L^{-d}f_{F_{\text{синг}}}(a|t|L^{1/\nu}, b\Delta\mu L^{1/\xi}) \quad (2)$$

Здесь f_{R_c} и $f_{F_{\text{синг}}}$ – масштабные функции переменных x и y ; $t = (T - T_k)/T_k$; $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$; T_k , μ_k – критические значения температуры и химического потенциала; d – размерность пространства; ν и ξ – критические показатели радиуса корреляции [1]. В общем виде при $L \Rightarrow R_c$ вид функций f_{R_c} , $f_{F_{\text{синг}}}$ – не определен. Но в случае $L \Rightarrow \infty$ уравнения (1), (2) переходят в уравнение флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1]. Для ограниченных систем ($L \Rightarrow R_c \sim |t|^{-\nu}$, $L \Rightarrow R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$), исходя из (1) [3 – 4], находим, что $\Delta\mu \sim L^{-1/\xi}$.

Объективную информацию о свойствах вещества в этих малых ограниченных системах можно получить, изучая особенности поведения неоднородных макроскопических систем в гравитационном поле вблизи КТ. Дело в том, что именно такая неоднородная система состоит из непрерывного высотного распределения малых флуктуационных систем, размер которых $L = 2R_c$ изменяется в пределах величин $L = (10^2 - 10^4) \text{ \AA}$. А индивидуальные характеристики этих малых ограниченных систем определяют и непременно влияют на свойстве общей макроскопической системы.

Этот вывод подтверждается анализом свойств макронеоднородных систем в поле гравитации Земли и свойств наносистем вблизи КТ, проведенный в работах [5, 6].

Исходя из тождественного поведения систем макронеоднородных и

наносистем вблизи КТ на основе ФТФП [1, 2] и [3, 4] в работах [5, 6] были предложены следующие уравнения радиуса корреляции $R_c(t, \mu)$ и термодинамического потенциала $F_{\text{синг}}$ трехмерных ($d = 3$) наносистем: вдоль направления критической изоохоры $Z_1^* = |\Delta\mu|/|t|^{v/\xi} \ll 1$

$$R_c^{-1} = (L f_{R_c})^{-1} = t^v \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n Z_1^{*2n} \right), \quad F_{\text{синг}} = L^{-3} f_{F_{\text{синг}}} = t^{3v} \left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n Z_1^{*2n} \right)^3; \quad (3)$$

вдоль направления границы раздела фаз $Z_1^* = \Delta\mu/|t|^{v/\xi} \ll 1, t < 0$

$$R_c^{-1} = (L f_{R_c})^{-1} = |t|^v \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n} \right), \quad F_{\text{синг}} = L^{-3} f_{F_{\text{синг}}} = |t|^{3v} \left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n} \right)^3; \quad (4)$$

вдоль направления критической изотермы $Z_2^* = t/\Delta\mu^{\xi/v} \ll 1$

$$R_c^{-1} = (L f_{R_c})^{-1} = |\Delta\mu|^{\xi} \left(\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n} \right), \quad F_{\text{синг}} = L^{-3} f_{F_{\text{синг}}} = |\Delta\mu|^{3\xi} \left(\sum_{n=0}^{\infty} d_n Z_2^{*n} \right)^3 \quad (5)$$

При этом в уравнениях (3)–(5) при переходе от систем макроскопических ($L \gg 2R_c$) к малым, ограниченным ($L \Rightarrow 2R_c$) нужно постепенно учитывать и изменение зависимости химического потенциала $\Delta\mu(L)$ от линейного размера системы L . Так, если для систем макроскопических, согласно [6] $\Delta\mu \sim \text{const}/(1 - \varepsilon L^{-1}) \sim L^{-\xi}$ ($\xi \approx 0,4$), то для ограниченных, согласно М.Фишеру [3,4], эта зависимость значительно возрастает ($\Delta\mu \sim L^{-1/\xi}$).

Тогда на основе (3) – (5) можно найти термические и калорические уравнения состояния вещества в ограниченных системах: $\Delta\rho = dF/d\mu$; $\beta_T = d\rho/d\mu = d^2\Phi/d\mu^2$; $\Delta s = dF/dt$ и $C_v = ds/dt = d^2F/dt^2$. В общем же случае уравнения состояния ограниченных систем ($L \geq 2R_c$) [3,4] можно представить с помощью уравнений параметрического скейлинга [7].

Исходя из вида масштабных функций f_{R_c} (3) – (5) можно констатировать, что в малых ограниченных системах ($L \Rightarrow 2R_c$), как и в системах макроскопических ($L \gg 2R_c$), температурные производные $(dR_c/dt)_{\Delta\mu}$ при постоянных полях $\Delta\mu$ в разных предельных случаях $Z_1^* \ll 1$ и $Z_1^* \gg 1$ ($Z_2^* \ll 1$) имеют разные знаки: $[dR_c(Z_1^* \ll 1)/dt]_{\Delta\mu} < 0$ и $[dR_c(Z_1^* \gg 1)/dt]_{\Delta\mu} > 0$. Т.е. температурная зависимость радиуса корреляции $R_c(t)$, сжимаемости $\beta_T(t) \sim R_c^{2-\eta}$, как и систем макроскопических [5, 6], являются немонотонными с максимумами в закритической области температур $t > 0$. На основе того, что в ограниченных системах $\Delta\mu \sim L^{-1/\xi}$ [3, 4], можно спрогнозировать, что такие же самые немонотонные зависимости $R_c(t)$ и $\beta_T(t)$ будут наблюдаться и при постоянных размерах L ограниченных систем. Т.е. эти зависимости в закритической области температур $t > 0$ будут иметь вид такой, как для систем макроскопических.

Для проверки вида предложенных уравнений (3)-(5) необходимо использовать результаты экспериментальных исследований свойств наносистем вблизи КТ. На данное время наиболее интенсивно исследуется калори-

ческая характеристика наносистем - теплоемкость. Такие опыты проводятся как в земных условиях [8] так и в космосе [9,10]. Эти данные показанные на рис. 1, 2.

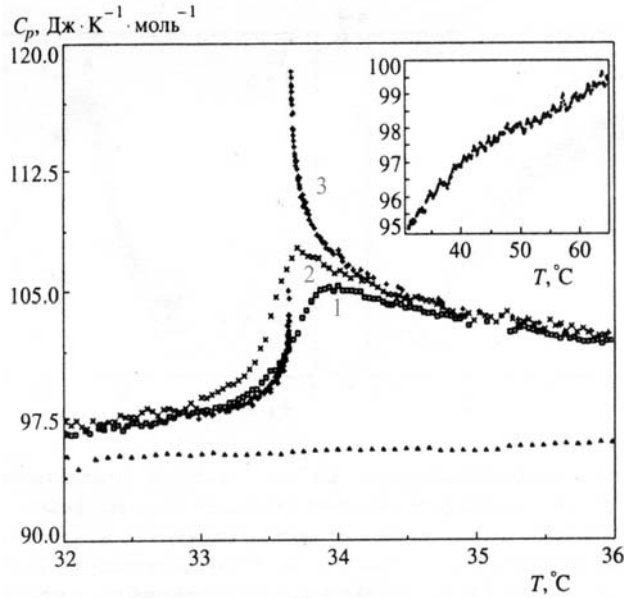


Рис. 1. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости в земных условиях в малых ограниченных системах вблизи критической температуры расслоения двойного раствора 2,6-лутидин - тяжелая вода [8] размера: 1 - $L=1000 \text{ \AA}$; 2 - $L=2500 \text{ \AA}$, 3 - макроскопического образца.

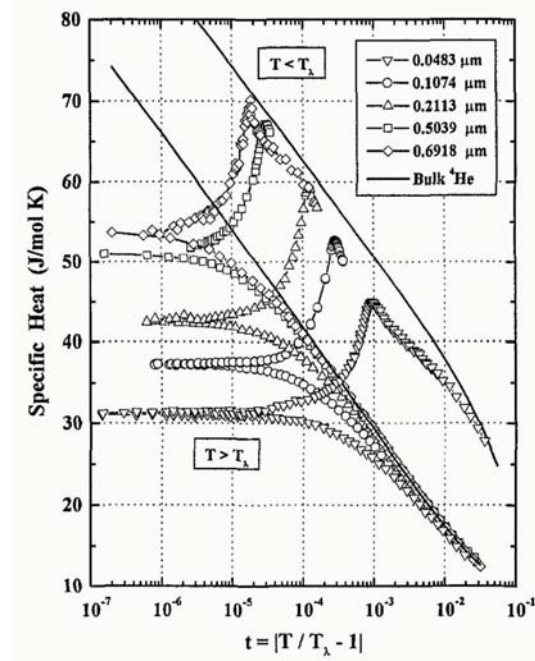


Рис. 2. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости ^4He в космических условиях в малых ограниченных системах [9] разного размера L .

Из этих данных следует немонотонная температурная зависимость теплоемкости наносистем при постоянных линейных размерах системы $L \sim \Delta\mu^{-\xi}$. При увеличении линейных размеров системы L , что приводит к уменьшению химического потенциала $\Delta\mu$, теплоемкость системы увеличивается. Качественно такой самый результат следует из поведения сжимаемости неоднородных систем при постоянных значениях химического потенциала $\Delta\mu \sim h$ [5, 6].

Для анализа этих данных в данной работе на основе уравнений (3)-(5) были предложены уравнения теплоемкости наносистем в критическом состоянии вдоль предельных критических направлений критической изохоры, критической изотермы, границы раздела фаз, которые имеют вид

1) $Z^* \ll 1, t > 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}\right)_\mu = 3C_0 a_0^2 t^{3\nu-2} ((3\nu-1)va_0 + a_2(3\nu-2\beta\delta)(3\nu-2\beta\delta-1)\left(\frac{\Delta\mu}{t^{\beta\delta}}\right)^2 + \dots) \quad (6)$$

2). $Z^* \gg 1, t < 0$ та $t > 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2}\right)_\mu = 6C_0 \Delta\mu^{3\xi - \frac{2}{\beta\delta}} (d_2 d_0 + d_1^2) d_0 + d_1 (6d_2 d_0 + d_1^2) \left(\frac{t}{\Delta\mu^{\frac{1}{\beta\delta}}}\right) + \dots \quad (7)$$

3) $Z^* \ll 1, t < 0$

$$C_v = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_\mu = 3C_0 b_0^2 |t|^{3\nu-2} ((3\nu-1)\nu b_0 + b_1(\beta\delta - 3\nu)(\beta\delta - 3\nu + 1) \left(\frac{\Delta\mu}{|t|^{\beta\delta}} \right) + \dots) \quad (8)$$

Здесь, согласно (1), (2) $|\Delta\mu| \sim L^{-1/\xi}$ и $|t| \sim L^{-1/\nu}$.

Проанализируем полученные результаты на основе данных, показанных на рис. 1. Как видно из рис. 1, вблизи направления критической изоохоры $Z^* \ll 1$ при постоянной высоте системы L ($L \sim \Delta\mu^{-\xi}$) при приближении к критической температуре ($t \Rightarrow 0$) теплоемкость наносистем увеличивается ($C_v \sim t^{-\alpha_t}$, $\alpha_t = 2 - 3\nu$). При постоянной температуре $t = \text{const}$ увеличение размера наносистемы приводит к увеличению теплоемкости вещества.

Такая самая зависимость теплоемкости системы от линейного размера системы L и температуры t наблюдается и вблизи направления критической изотермы $Z^* \gg 1$. Т.е., при увеличении L , C_v также увеличивается. Но в этом случае при приближении к критической температуре ($t \Rightarrow 0$) C_v уменьшается. Тогда исходя из (6), (7) в закритической области температур ($t > 0$) температурная зависимость теплоемкости $C_v(t)$ имеет немонотонный характер.

По всей видимости, экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, подтверждают вид уравнений $C_v(t, L)$ (6)–(8), полученных на основе ФТФП макро- [1] и нано- [3,4] систем вблизи КТ.

- [1] А.З.Паташинский, В.А.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
- [2] М.А.Анисимов, Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах, Москва (1987).
- [3] М.Е.Fisher, М.Н.Barber, Phys. Rev. Lett. **28**, 1516 (1972).
- [4] К.Binder, Annu. Rev. Phys. Chem. **43**, 33 (1992).
- [5] А.Д.Алехин, Л.А.Булавин, Физика аэродисперсных систем. Одесса. **43**, 55 (2006).
- [6] А.Д.Алехин, Современные проблемы молекулярной физики. Сборник научных работ. Киевский университет, 160 (2006).
- [7] P.Schofield, Phys. Rev. Lett. **22**(12), 606 (1969).
- [8] В.П.Воронов, В.М.Булейко, ЖЭТФ. **113**(3), 1071 (1998).
- [9] S.Mehta, M.O.Kimball, F.M.Gasparini, J. Low Temp. Phys. **114**, 467 (1999).
- [10] M.O.Kimball, F.M.Gasparini, J. Low Temp. Phys. **126**, 103 (2002).

Условие равновесия макронеоднородной системы в поле гравитации Земли вблизи критической точки

А.Д. Алехин¹, Б.Ж. Абдикаримов², Е.Г. Рудников¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, Киев, Украина
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua

²Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

Согласно [1], вдали от критической точки (КТ) для несжимаемых жидкостей условие равновесия системы во внешнем гравитационном поле h представляется в виде $\Delta\mu(P,T)+mg\Delta z=\text{const}$, из которого следует соотношение

$$|\Delta\mu = (\mu - \mu_K) / \mu_K| = |h = \rho_K g \Delta z \cdot P_K^{-1}| \quad (1)$$

Здесь: m – масса молекулы вещества; μ_K , ρ_K , P_K – критические значения химического потенциала, плотности, давления вещества, g – ускорение земного тяготения, Δz – изменение высоты.

В то же время, исходя из современной флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [2] вещество вблизи КТ представляет собой газ кластеров флуктуаций. Во внешнем поле h вблизи КТ, когда сжимаемость системы стремится к бесконечности, такие характеристики вещества как: радиус корреляции R_c , масса кластеров флуктуаций $m_\phi = 4/3 \cdot \pi R_c \rho_\phi$ и количество кластеров в единице объема N_ϕ изменяются вдоль высоты системы [3,4]. Исходя из этого, для таких реальных флуктуационно-дисперсных систем вблизи КТ условие равновесия (1) не может считаться корректным.

Исследование таких флуктуационных систем проводятся различными экспериментальными методами [4,5,6]: молекулярного рассеяния света, рефрактометрическим, прохождения медленных нейтронов, методом движения границы раздела фаз. Эти исследования впервые показали, что в неоднородной жидкости в критическом состоянии действие поля гравитации Земли приводит к возникновению в системе внутреннего неоднородного поля $U(h)$, высотное изменение которого $\Delta U(h) = \Delta\mu(h) = (10 \div 10^2)h \gg h$.

В работах [7,8] впервые было показано, что высотное изменение внутреннего поля в неоднородной макроскопической системе $\Delta\mu(h) \gg h$ зависит от критической температуры вещества, т.е. от сил межмолекулярного взаимодействия $(\Delta\mu(h) \sim h + \alpha T_K^3)$.

Эти данные показаны на рис. 1.

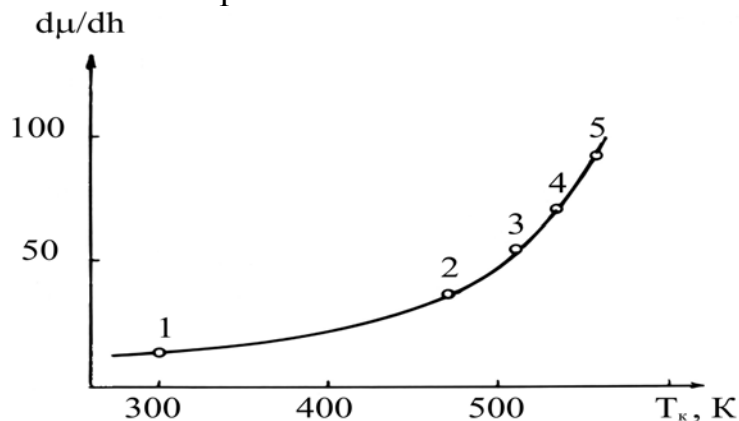


Рис. 1. Зависимость производной $d\mu/dh$ от критической температуры индивидуальных веществ: 1 - CO_2 ; 2 - н-пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – бензол.

Экспериментальные исследования гравитационного эффекта [9,10] впервые показали, что при уменьшении высоты макроскопической системы L градиент внутреннего поля такой системы $\frac{\partial\mu}{\partial h}$, а также $\Delta\mu(h)$ - увеличиваются ($\Delta\mu(L) \sim \frac{\text{const}}{1 - \varepsilon L^{-1}} \sim L^{-\xi}, \xi \approx 0,4$). Эти данные показаны на рис. 2.

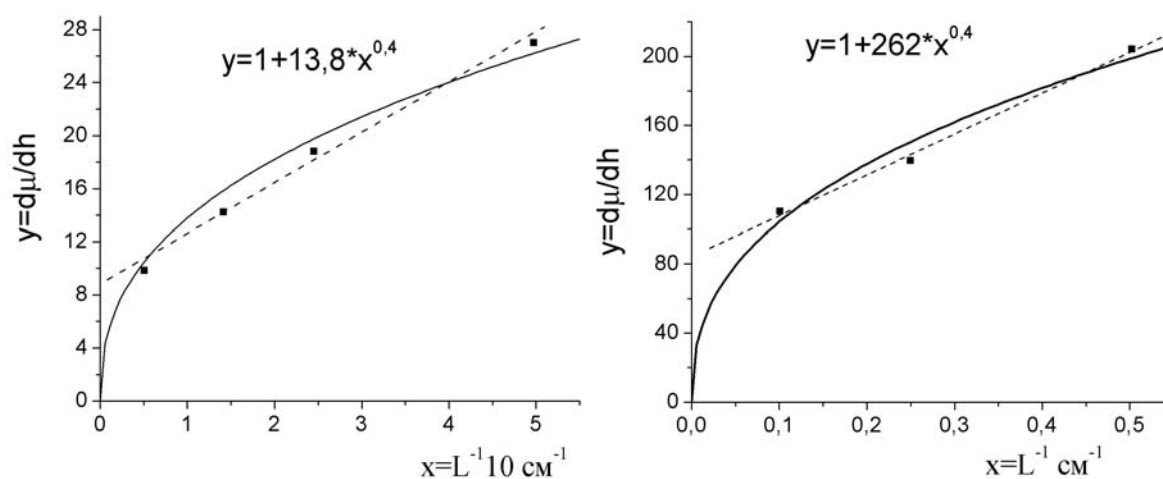


Рис. 2 а) Зависимость производной $d\mu/dh$ в CO_2 от линейного размера системы L . б) Зависимость производной $d\mu/dh$ для н-пентана и фреона-113 от линейного размера системы L .

Качественно такой самый результат следует из теоретических расчетов М. Фишера [11] для малых ограниченных систем ($\Delta\mu_\Phi(L) \sim L^{-\frac{1}{\xi}}, \xi = 0,4, \frac{1}{\xi} = 2,5$).

Экспериментальные исследования высотной зависимости интенсивности рассеянного света показали, что величина градиента внутреннего поля зависит от средней плотности заполнения системы [12] (рис. 3).

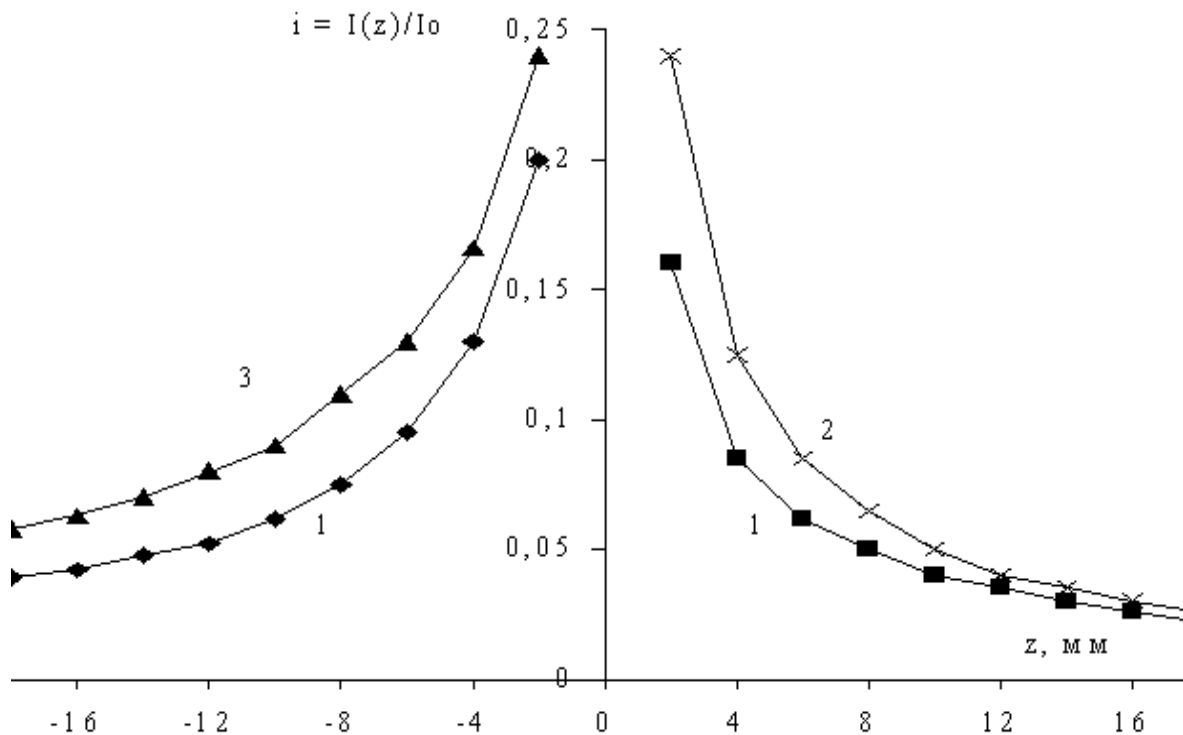


Рис. 3. Высотная зависимость интенсивности рассеянного света ($\lambda=546$ нм) при критической температуре фреона-113 при разных плотностях заполнения системы: 1 – $\bar{\rho}_1 = \rho_k$; 2 – $\bar{\rho}_2 > \rho_k$; 3 – $\bar{\rho}_3 < \rho_k$.

Из этих данных следует, что при критическом заполнении вещества градиент внутреннего поля $d\mu/dh$ ($\bar{\rho} = \rho_k$) превышает эту производную при плотностях заполнения $\bar{\rho} > \rho_k$ и $\bar{\rho} < \rho_k$ ($d\mu/dh$ ($\bar{\rho} = \rho_k$) $>$ $d\mu/dh$ ($\bar{\rho} \neq \rho_k$)).

Таким образом, представленные данные показывают, что изменение внутреннего поля в системе зависит:

- а) от критической температуры вещества ($\Delta U(T_k) = \Delta \mu(T_k) \sim T_k^3$);
- б) от линейного размера системы ($\Delta U(L) = \Delta \mu \sim f(L) \sim L^{-x}$);
- в) от средней плотности $\bar{\rho}$ заполнения системы веществом $\Delta U(\bar{\rho}) = \Delta \mu(\bar{\rho}) = f(\bar{\rho})$.

Отсюда следует, что условие равновесия неоднородного вещества в поле гравитации Земли имеет отличный от (1) вид, а именно

$$|\Delta \mu = (\mu - \mu_k) / \mu_k| = |\Delta U(T_k, L, \bar{\rho})| \gg |h| \quad (2)$$

Сопоставление равенств (1) и (2) позволяет сделать вывод, что условие равновесия в неоднородном веществе изменяется в зависимости от степени близости системы к критическому состоянию: от классического выражения $|\Delta\mu|=|h|$ (далеко от КТ) к выражению $|\Delta\mu|=|\Delta U(T_c, L, \bar{\rho})| \gg |h|$ (вблизи КТ).

При этом необходимо отметить, что поле $\Delta U(T_c, L, \bar{\rho})$ не является внешним полем. Это поле является неоднородным внутренним полем в конденсированной системе, индуцированным внешним гравитационным полем Земли h .

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Э.М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [2] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. / М.: Наука, 2-е изд. - 1982. – 382 с.
- [3] Голик А.З., Шиманский Ю.И., Алехин А.Д., Артюховская Л.М., Крупский Н.П., Чалый А.В., Шиманская Э.Т. // Уравнение состояния газов и жидкостей. - М.: Наука, 1975. - С. 189-216.
- [4] Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Журнал физических исследований. - 2004, Т.8, № 2. С. 103-121.
- [5] Алехин А.Д., Булавин Л.А., Рудников Е.Г. // УФЖ – 1996. – Т. 41, № 11-12. – С. 1059-1061.
- [6] A.D. Alekhin // Journal of Molecular Liquids. 2006. 127.62.
- [7] Алехин А.Д. // Оптика и спектр. - 1979. - Т. 47, № 4. - С. 788-792.
- [8] Алехин А.Д. Энергия флуктуаций вблизи критической точки. // УФЖ. - 1988. - Т. 33, № 1. - С. 152-155.
- [9] Алехин А.Д. Критическая опалесценция неизотропных систем // Оптика и спектр. - 1985. - Т. 59, № 3.
- [10] Алехин А.Д. Геометрия образца и гравитационный эффект вблизи критической точки. // УФЖ. - 1985. - т. 30, № 1. - С. 23-25.
- [11] M.E. Fisher, M.N. Barber. // Phys. Rev. Lett. 1972. - 28 - 1516.
- [12] Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. / Киев. Политехника. - 2008. - 404с.

Симметричный формализм алгебры флуктуирующих величин с тремя “критическими полями”

Е.Г. Рудников, А.Д. Алехин

Киевский университет им. Тараса Шевченко, физический факультет

e-mail: erudni@univ.kiev.ua

В настоящее время остается актуальной задача нахождения расширенного уравнения состояния вблизи критических точек (КТ). Для реализации этой задачи одним из эффективных подходов является широкое использование метода алгебры флуктуирующих величин (АФВ), предложенного Покровским В.Л. [1].

В связи с этим данная работа посвящена дальнейшему применению метода АФВ при исследовании критического состояния вещества. Согласно АФВ, флуктуации параметра порядка и энергии не являются статистически независимыми ($\langle \Delta\phi \Delta E \rangle \neq 0$). Это приводит к следующим известным соотношениям для параметра порядка $\Delta\phi$ и энергии ΔE [1]

$$\Delta\phi = \Delta\phi' + v\Delta E', \quad \Delta E = u\Delta\phi' + \Delta E' \quad (1)$$

$$\Delta\mu' = ut + \Delta\mu, \quad t' = t + v\Delta\mu \quad (2)$$

Здесь критические поля $\Delta\mu'$ и t' соответственно сопряжены величинам $\Delta\phi'$ и $\Delta E'$. При записи (1), (2) предполагается, что коррелятор $\langle \Delta\phi' \Delta E' \rangle = 0$. Т.е. величины со штрихом соответствуют трехмерной модели Изинга, в которой отсутствует асимметрия уравнения состояния в критической области. Прямое и обратное преобразование (1), (2) может быть представлено в виде матрицы ранга 2, в качестве независимых элементов которых выступают u и v . Физическое содержание величин u и v описано в [2,3].

Исходя из требования изоморфности уравнения состояния жидкости и магнетика в работах Мартынца В.Г. [4] предложены следующие переменные: “поля” $h_1 \Rightarrow H$ и $h_2 \Rightarrow t$ и “плотности” $A_1 \Rightarrow M$ и $A_2 \Rightarrow \Delta S = S - S_K$.

$$\Delta\phi = A_1 + vA_2, \quad \Delta S = uA_1 + A_2, \quad h_1 = ut + \Delta\mu, \quad h_2 = t + v\Delta\mu \quad (3)$$

$$t = (1 - uv)^{-1}(h_2 - vh_1) \approx (h_2 - vh_1), \quad \Delta\mu = (1 - uv)^{-1}(-uh_2 + h_1) \approx (-uh_2 + h_1), \quad (4)$$

$$A_1 = (1 - uv)^{-1}(\Delta\phi - v\Delta S) \approx (\Delta\phi - v\Delta S), \quad A_2 = (1 - uv)^{-1}(-u\Delta\phi + \Delta S) \approx (-u\Delta\phi + \Delta S)$$

Соотношения (1)-(4) позволяют записать уравнение состояния вещества [3,4] с использованием “линейной модели” параметрического уравнения состояния [5].

В дальнейшем Фишером М. [6] было предложено выбрать давление в качестве третьей полевой переменной. Это позволило объяснить наличие так называемой “ 2β – сингулярности” для кривых сосуществования, в основном двойных растворов. Третья полевая переменная ΔP зависит от двух других t и $\Delta\mu$ согласно соотношению Гиббса-Дюгема. Исходя из [7], в

критической области существенными являются два независимых критических “поля”. Подход работы [6] (complete scaling) согласовывает расширенные уравнения состояния с термодинамическим соотношением работ Yang C.N., Yang C.P. [8]: $C_{VN} = VT(d^2P/dT^2) - NT(d^2\mu/dT^2)$, которое является следствием уравнения Гиббса-Дюгема.

Дальнейшее развитие этой идеи предложено в работах Анисимова М.А. [9,10]. В этих работах вводится третье поле, “подобное давлению” [9]: $\Delta P^* = (\Omega - \Omega_c)/V$, где Ω – флуктуационная часть большого термодинамического потенциала. Отнесенный к единице объема, этот потенциал имеет характеристические переменные $t, \Delta\mu$ ($\Omega/V = \Omega/V(t, \Delta\mu)$). На этом основании в [10] предложена идея о двух источниках асимметрии кривой сосуществования двойных растворов.

Исходя из выше изложенного, в данной работе были проанализированы следующие моменты в использовании АФВ.

1. В работах [9,10] третье поле $\Delta P^* = C_0 R_c^{-3}$ качественно отлично от полевой переменной – приведенного давления ΔP . Действительно, ΔP^* обращается в нуль только в критической точке, когда $R_c \Rightarrow \infty$. Условие же $\Delta P = 0$ определяет критическую линию – критическую изобару.

2. Фишером М. предложена терминология критических “полей” и сопряженных им “плотностей”. Количество “полей” равно количеству “плотностей”. Что касается третьего “поля” работ [9,10] – ΔP^* является энергетической характеристикой системы, связанной с радиусом корреляции R_c [4]. Величины μ и t сопряжены величинам $\partial P^*/\partial\mu = N/V$, и $\partial P^*/\partial t = S/V$ соответственно, а сама величина P^* не имеет себе сопряженной величины. Поэтому в представленном в работах [6,9,10] формализме АФВ с тремя полями отсутствует симметричная форма представления, подобная (1),(2) [1,3] или (3), (4) [4].

3. Использование в АФВ коррелятора энтропии в окрестности КТ [4] предпочтительнее использования коррелятора внутренней энергии [1,3]. Согласно [11], коррелятор флуктуаций энтропии $\langle \overline{\Delta S^2} \rangle_V$ и коррелятор флуктуаций внутренней энергии $\langle \overline{\Delta E^2} \rangle_V$ определяются как $\langle \overline{\Delta S^2} \rangle_V = k_B C_V$, $\langle \overline{\Delta E^2} \rangle_V = T^2 k_B C_V$. Обращаем внимание, что выражение $\langle \overline{\Delta E^2} \rangle_V = T^2 k_B C_V$ основывается на использовании соотношения $dE/dT = C_V$. Это соотношение выводится в [12] в предположении, что с точностью до константы, внутренняя энергия $E = C_V T k_B$, где как в идеальном газе $C_V(T) \approx \text{const}$. Поскольку вблизи КТ это условие не выполняется ($C_V \sim t^{-\alpha}$), то соотношения (3), (4) (где вместо $\langle \overline{\Delta E^2} \rangle_V$ используется $\langle \overline{\Delta S^2} \rangle_V$), являются более корректными, чем соотношения (1), (2).

Исходя из проведенного анализа 1, 2, 3, цель данной работы – определить такое сочетание термодинамических переменных, при котором

три “поля” t , $\Delta\mu$, ΔP записывались бы равноправным образом относительно сопряженных им “плотностных” термодинамических переменных a_T , a_μ , a_P . При этом форма записи АФВ должна иметь симметричный вид, подобно (3) и (4). Отыскать переменные a_T , a_μ , a_P возможно следующим образом.

Запишем выражение для дифференциала внутренней энергии $E(S, V, N)$.

$$dE = -PdV + TdS + \mu dN \quad (5)$$

Зафиксируем энергию системы, т.е. выделим подсистему с фиксированной энергией $E = \text{const}$ ($dE = 0$). Такой подсистемой может быть, например, флуктуация плотности с энергией $\approx k_B T_k$ или подсистема, состоящая из фиксированного числа N_ϕ таких флуктуаций и энергией $N_\phi k_B T_k = \text{const}$. Тогда на основании (5) имеем

$$-Pd(V/E) + Td(S/E) + \mu d(N/E) = 0 \quad (6)$$

Сравним (6) с уравнением Гиббса-Дюгема $-VdP + SdT + Nd\mu = 0$, переписав его в эквивалентной форме

$$-(V/E)dP + (S/E)dT + (N/E)d\mu = 0 \quad (7)$$

Как видно, уравнение (7) обладает полной симметрией по отношению к уравнению (6). “Полевые” переменные ΔP , t , $\Delta\mu$ термодинамически сопряжены “плотностным” переменным $a_P = \Delta(V/E)$, $a_T = \Delta(S/E)$, $a_\mu = \Delta(N/E)$ соответственно. С использованием (5)-(7) доказываем единственность такого соответствия. Тогда можно записать преобразования симметричной АФВ в виде, подобном (3), (4).

$$\Delta(V/E) = \Delta(V/E)' + g_{12}\Delta(S/E)' + g_{13}\Delta(N/E)', \Delta(S/E) = g_{21}\Delta(V/E)' + \Delta(S/E)' + g_{23}\Delta(N/E)'$$

$$\Delta(N/E) = g_{31}\Delta(V/E)' + g_{32}\Delta(S/E)' + \Delta(N/E)'. \quad (8)$$

$$\Delta P' = \Delta P + g_{21}\Delta T + g_{31}\Delta\mu, \quad \Delta T' = g_{12}\Delta P + \Delta T + g_{32}\Delta\mu, \quad (9)$$

$$\Delta\mu' = g_{13}\Delta P + g_{23}\Delta T + \Delta\mu.$$

Величины со штрихом соответствуют симметричной модели уравнения состояния. Обратные преобразования по отношению к (8) и (9) получаются с использованием соотношений линейной алгебры. Для обратных преобразований АФВ с тремя “полями” можно записать:

$$\Delta P = k^{-1}[\Delta P' - (g_{21} - g_{23}g_{31})\Delta T' - (g_{31} - g_{32}g_{21})\Delta\mu'] ,$$

$$\Delta T = k^{-1}[-(g_{12} - g_{13}g_{32})\Delta P' + \Delta T' - (g_{32} - g_{31}g_{12})\Delta\mu'] , \quad (10)$$

$$\Delta\mu = k^{-1}[-(g_{13} - g_{12}g_{23})\Delta P' - (g_{23} - g_{21}g_{13})\Delta T' + \Delta\mu'] .$$

$$\Delta(V/E)' = k^{-1}[\Delta(V/E) - (g_{12} - g_{13}g_{32})\Delta(S/E) - (g_{13} - g_{12}g_{23})\Delta(N/E)] ,$$

$$\Delta(S/E)' = k^{-1}[-(g_{21} - g_{23}g_{31})\Delta(V/E) + \Delta(S/E) - (g_{23} - g_{21}g_{13})\Delta(N/E)] , \quad (11)$$

$$\Delta(N/E)' = k^{-1}[-(g_{31} - g_{32}g_{21})\Delta(V/E) - (g_{32} - g_{31}g_{12})\Delta(S/E) + \Delta(N/E)] .$$

Здесь $k=1+g_{21}g_{32}g_{13}+g_{12}g_{23}g_{31}-g_{21}g_{12}-g_{13}g_{31}-g_{23}g_{32}$ (либо $k\approx 1-g_{21}g_{12}-g_{13}g_{31}-g_{23}g_{32}$). Независимых коэффициентов в (8)-(11) – шесть. Неучет переменных $\Delta P'$ и $\Delta(V/E)'$ (т.е. вклад давления не учитывается) сведет (8)-(11) к формулам (3)-(4) как к частному предельному случаю. При этом $g_{32}\Rightarrow v$, $g_{23}\Rightarrow u$. Аналогично для растворов с четырьмя переменными ΔP , ΔT , $\Delta\mu$ и $\Delta\mu^*$ симметричная АФВ будет записываться с помощью матриц 4 ранга и 12 независимыми компонентами g_{ij} . Неучет одной из переменных (разностного химического потенциала $\Delta\mu^*$, т.е. делается формальный переход к однокомпонентной системе) сведет эту задачу к формулам, аналогичным (8)–(11) как к частному предельному случаю. Аналогично может быть использован симметричный формализм АФВ для n -компонентного раствора в виде матриц ранга $2+n$ с числом независимых переменных: $(2+n)\cdot(1+n)$, в соответствии с формулами линейной алгебры.

Таким образом, в данной работе впервые метод симметричной АФВ применен для трех критических полей в общем виде (8)-(11). Предложенный метод дает возможность математически **исчерпать** все возможности для построения полного описания критических точек в различных термодинамических ансамблях. При этом все коэффициенты расширенного уравнения состояния имеют четкий физический смысл: 1) Критическое поле ΔT (disordered field) определяет свойства неупорядоченности, калорические свойства. 2) $\Delta P^*=(\Omega-\Omega_k)/V$ определяет корреляционные свойства системы. 3) Поле ΔP связано с термическими свойствами системы. 4) Поле $\Delta\mu$ (order field) связано с упорядоченностью в системе; поведением активности ξ .

В дальнейшем предложенный симметричный формализм АФВ с тремя “полями” (8)-(11) может быть использован для полного описания асимметрии с помощью различных вариантов расширенных уравнений состояния вещества в широкой окрестности критической точки.

[1] Покровский В.Л. О // Письма в ЖЭТФ - 1973.- Т. 17, N 4.-С. 219-221.

[2] J. Kestin, J.V. Sengers, B. Kamgar-Parsi, J.M.H. Levelt Sengers // Phys. Chem. Ref. Data, 1984, v. 13, p. 175.

[3] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. / М.: Наука. -1987. - 271 с.

[4] Мартынец В.Г. Термодинамические свойства бинарных растворов вблизи критической точки растворителя: Автореф. дис... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Ин-т неорг.хим.СО РАН - Новосибирск, 1999. - 36 с.

[5] Schofield P. // Phys. Rev. Lett.-1969.-V.22, N 12.-P.606.

[6] Y.C. Kim, M.E. Fisher, G. Orkoulas // Phys. Rev. E. – 2003. 67. –061506

[7] Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение / Пер. с англ. - М.: Мир. -1975 (Новости фундаментальной физики, вып. 5).

[8] C.N. Yang, C.P. Yang // Phys. Rev. Lett. 1964. –. 13. – 303.

[9] М.А. Anisimov, J. Wang // Phys. Rev. Lett. 2006. 97. 025703.

[10] J. Wang, C.A. Cerdeirina, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // Phys. Rev. E. 2008, 77, 031127.

[11] Сивухин Д.В. Оптика. // М. Физматлит. – 2005. – 792 с.

[12] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. / 3-е изд., доп. - М.: Наука, 1976.-584 с.

Влияние силикагеля на изменение теплоемкости теплоносителей и рабочих жидкостей при высоких параметрах состояния

Д.А.Шарипов¹, Ш.З.Нажмуудинов², М.А.Зарипова¹, Ш.А.Аминов¹,
М.А.Тошев¹, Х.А.Зоиров¹, Т.Р.Тиллоева¹, М.М.Сафаров¹

¹Таджикский технический университет им.акад. М.С.Осими, г.Душанбе, Таджикистан

²Государственный национальный патентно-информационный центр Республики
Таджикистан, г. Душанбе, Таджикистан
mahmad1@list.ru

Ранее нами [1-4] исследовалось взаимодействие гидрофобных веществ – этиленгликоль с гидразином в воде при атмосферном давлении.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование термодинамических свойств водных растворов гидразина, во всем интервале составов смесей воды, нигрола, Лукойла, дизельного топлива при 298,2-553,8 К и давлении 0,101-49,1 МПа. Интегральные теплоты растворения измеряли на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и автоматическим сбором и обработкой данных. В горных машинах и автомобилях в качестве теплоносителя обычно используют воду и антифриз.

В настоящее время интенсивно развиваются области наук, базирующиеся на использовании нанотехнологий и наноматериалов. В мире разработано большое количество методов получения наноразмерных порошков, обладающих набором ценных свойств. Однако особую актуальность приобретает поиск экологически безопасных, простых и доступных способов синтеза наноразмерных материалов. Одним из возможных подходов к решению данной проблемы может служить использование метода электрохимического синтеза металлосодержащих порошков из водно-органических растворов электролитов. Этот метод (электролиз) дает возможность управления ходом процесса получения «сверхтонких» порошков путем варьирования таких условий, как природа и концентрация смешанного растворителя, значение катодного потенциала, плотность тока, время проведения эксперимента и т.д.

Для химической технологии и промышленности (приборостроении, ракетостроении, турбостроении и др.) значительный интерес представляют порошки, имеющие наноразмерные, нанопористые структуры силикагеля. Нанодисперсные кремнесодержащие порошки используются в трибохимии, в электронике, в электротехнике, для удаления влаги, а также применяются в качестве катализаторов с большой площадью поверхности в различных химических процессах. Одним из способов улучшения трибологических свойств промышленных смазочных материалов является введение в них ультрадисперсных (в том числе и наноразмерных) кремне-

содержащих и медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим способом из водно-органических растворов электролитов. Процесс электролиза проводился с использованием электрохимической ячейки, снабженной винипластовой крышкой с параллельно закрепленными анодами. В первом случае анодами служили инертные (нерастворимые) оксиднорутениево-титановые пластины. Во втором случае, в качестве растворимых анодов, использовались пластины, изготовленные из электролитически чистой меди. Проведение электролиза с растворимыми анодами позволяет проводить этот процесс довольно длительное время. Электрокристаллизацию проводили раствором сульфата меди (0,01-0,35 моль/кг) в смеси вода – изопропиловый спирт (0,00 -0,65м.д) при температуре 25⁰С. Металлосодержащий осадок выделялся на катоде в виде рыхлой губки. Наибольшее количество выделяющегося водорода обеспечивало естественное перемешивание раствора в объеме при катодного пространства и способствовало разрыхлению растущего осадка. Критерием прекращения процесса являлось бурное выделение водорода, поэтому длительность осаждения для каждого эксперимента имело свое временное значение. После окончания электролиза осадок отделяли фильтрованием, многократно промывали бидистиллированной водой и высушивали до порошкообразного состояния.

Для определения формы и размера частиц полученных порошков применяли метод электронной микроскопии [5]. В работе использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 А⁰). Высокая разрешающая способность микроскопа позволила определить размер мелких частиц, который находился в пределах от 10 до 300 нм. Число более крупных частиц не превышало в среднем 6% от общего числа независимо от состава и концентрации электролита. Структура дисперсного осадка представляет собой совокупность частиц с размерами от 30 до 300нм. Введение в электролит поверхностно-активных добавок (изопропиловый, метиловый спиртов) приводит к перераспределению гранулометрического состава дисперсии в сторону увеличения доли самой мелкой фракции (менее 100нм). Показано, что использование нерастворимых (оксиднорутениево-титановых) и растворимых (медных) анодов практически не влияет на размеры частиц полученных порошков.

В качестве одного из объектов исследования выбран теплоноситель системы (нигрол+дизельное топливо), в который добавлялись ранее полученный силикагель в различных соотношения: 1; 1,5; 2; 2,5; 3,0 масс. %. В ходе исследований обнаружено, что введение порошка ультрапористого силикагеля улучшает триботехнические свойства. При увеличении температуры реакции степень превращения падает, что обусловлено процессами спекания катализатора, т.е резким уменьшением активной поверхности. Для расчета селективности процесса проводился хромато-

графический анализ конденсата на газовом хроматографе «Кристалл Люкс».

Для измерения теплоемкости исследуемых объектов нами использована экспериментальная установка ИТС_p-400 методом монотонного Разогрева. Общая относительная погрешность измерения теплоемкости при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ составляет 3,2%.

Установлено, что теплоемкости исследуемых образцов с ростом температуры увеличивается, а добавление ультрадисперсного силикагеля также увеличивает теплоемкость растворов по линейному закону.

Для обработки экспериментальных данных по теплоемкости исследуемых систем нами использован закон соответствующих состояний. На основе экспериментальных данных по теплоемкости исследуемых систем рассчитаны энтропии превращения и получены эмпирические уравнения.

- [1] Р.Ю. Подэрни, Ш.З.Нажмудинов, М.М.Сафаров, Н.У.Тагоева. Исследование удельной изобарной теплоемкости двухкомпонентной гидросистемы горной машины в зависимости от температуры. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. №2. – с. 331-337
- [2] Ш.З.Нажмудинов, М.М.Сафаров. Исследование теплоемкости рабочей жидкости гидрофицированных горных машин в зависимости от температуры, давления и концентрации гидразина. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. №4, с. 345-348.
- [3] М.А.Зарипова, А.Б.Бадалов, М.М.Сафаров. Теплофизические и термодинамические свойства водных растворов гидразина и фенилгидразина. Монография. Душанбе, 2007. 129с.
- [4] Ш.З.Нажмудинов, Р.Ю.Подэрни, Н.У.Тагоева, С.С.Бобиев, М.М. Сафаров. Теплоемкость и энтропия рабочей жидкости горных машин в зависимости от температуры, давления и концентрации гидразина. Сб. трудов Международной конференции, 2007 Махачкала, с. 352-355
- [5] М.В.Тасакова, И.А.Попов, В.И.Парфенюк. Электрохимическое получение и практическое применение наноразмерных медьсодержащих материалов. Тезисы докладов II Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения). Иваново, 2007, с. 137-138.

Влияние давления на плотность трехкомпонентных альтернативных рабочих жидкостей

Ш.З.Нажмудинов¹, Н.У.Тагоева¹, М.А.Зарипова², М.М.Сафаров²,
М.А.Маджидов¹, Д.А.Шарифов²

¹Государственное учреждение национальный патентно-информационный центр,
г.Душанбе, Таджикистан

²Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими, г.Душанбе, Таджикистан
e-mail: mahmad1@list.ru

В докладе приведены результаты изучения P-V-T данных трехкомпонентных водных растворов альтернативных рабочих жидкостей горных машин системы (этиленгликоль-вода-гидразин) в интервале давлений (0,101-98,1 МПа) и температур 293-473К исследования проводились методом силь-фонного пьезометра с дифференциальным трансформаторным датчиком ли-нейных перемещений [1]. Общая относительная погрешность измерения плотности при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ составляет 0,1%.

Проведенные исследования показали, что P-V-T данные могут быть описаны уравнением состояния Тейта с постоянной А слабо изменяющейся и с постоянной В возрастающей при переходе от линейных углеводородов к их циклическим аналогам.

Для расчета плотности водных растворов (трехкомпонентных Альтер-нативных рабочих жидкостей горных машин) нами также использовано уравнение Тейта, с помощью которого с достаточной доверительной погрешностью можно рассчитать плотность исследуемых объектов в широком интервале параметров состояния (P=0,101-250 МПа и T=293-575K). В работе [6] изучалось влияние двойных связей в молекуле 1-гексана, 1-октана, 1-циклогексана и циклододекантриена на теплофизические свойства и величину параметров рекомендуемого уравнения состояния. Результаты, полученные авторами [6] и литературные данные [2-5] показывают, что двойная связь С-С у олефинов и их циклических аналогов несколько уменьшает энергию межмолекулярного взаимодействия по сравнению с ее величиной в соответствующих парафинах, что приводит к слабым уменьшениям коэффициента сдвиговой вязкости, к слабым изменениям параметров уравнения состояния.

Ранее нами исследована плотность водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления [7-12]. На основе экспериментальных данных P-p-T получено уравнение состояния для двухкомпонентных водных растворов гидразина в интервале температур 298-584К и давлений до 98,1Мпа с большой точностью может быть представлено в виде:

$$P = A(T)\rho^2 + B(T)\rho^8, \quad (1)$$

Коэффициент $A(T)$ и $B(T)$ вычислены для каждой изотермы методом наименьших квадратов, а затем на основе графоаналитического анализа аппроксимированы с погрешностью 0,2-1,3% полиномами второй степени.

$$A(T) = \sum_{i=0}^2 a_i T^i, B(T) = \sum_{i=0}^2 b_i T^i, \quad (2)$$

Исследования различных вариантов способов обобщения функций $A(T)$ и $B(T)$ показали, что благоприятные результаты можно получить, если воспользоваться безразмерными координатами в виде [13,14]:

$$\frac{A(T)}{A(T_x)} = F_1\left(\frac{T}{T_x}\right); \frac{B(T)}{B(T_x)} = F_2\left(\frac{T}{T_x}\right), \quad (3)$$

где $T_x = T_1 X_1 + T_2 X_2 + T_3 X_3$, T_1 , T_2 и T_3 нормальная температура кипения соответственно этиленгликоля, воды и гидразина. X_1 , X_2 , X_3 – соответственная массовая доля этиленгликоля, гидразина и воды.

Окончательно для двухкомпонентных водных растворов нами получено следующее обобщенное уравнения состояния:

$$P = \left[\sum_{i=0}^2 k_i n_{H_2O}^i \sum_{i=0}^2 C_i \left(\frac{T}{T_x}\right)^i \right] \rho^2 + \sum_{i=0}^2 l_i n_{H_2O}^i \left[\sum_{i=0}^2 d_i \left(\frac{T}{T_x}\right)^i \right] \rho^8, \quad (4)$$

Значение коэффициентов k_i , C_i , l_i и d_i для водных растворов гидразина приведены в табл.

Таблица
Значение коэффициентов k_i , C_i , l_i и d_i уравнения (4)

K_0	$K_1 \cdot 10^{-2}$	$K_2 \cdot 10^{-4}$	C_0	C_1	C_2
3,5289	-1,9543	1,2536	0,3302353	0,728159	-0,054124
$l_0 \cdot 10^{-18}$	$l_1 \cdot 10^{-19}$	$l_2 \cdot 10^{-21}$	d_0	d_1	d_2
7,7487	-1,6083	1,2059	0,8672	-2,14	2,2151

Проверка уравнения (4) для водных растворов гидразина показала, что оно с погрешностью 0,2% описывает экспериментальные данные. Используя уравнение Тейта для исследуемых растворов нами получен ряд эмпирических уравнений, в частности для двухкомпонентных водных растворов гидразина:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left\{ 1 - \left[2,36 \left(\frac{T}{T_1} \right) - 0,96 \right] \left(-5,59 \cdot 10^{-6} n_{H_2O}^2 + 5,97 \cdot 10^{-4} n_{H_2O} + 5,8 \cdot 10^{-3} \right) \right\}} \times \times \ln \left[\frac{\left(0,32 \frac{T}{T_1} + 0,64 \right) \left(-126 n_{H_2O}^2 + 9,5 \cdot 10^3 n_{H_2O} + 7,51 \cdot 10^5 \right) + P}{\left(0,32 \frac{T}{T_1} + 0,64 \right) \left(-126 n_{H_2O}^2 + 9,5 \cdot 10^3 n_{H_2O} + 7,51 \cdot 10^5 \right) + P_0} \right] \quad (5)$$

Полученное уравнение (5) описывает экспериментальные данные по плотности водных растворов гидразина в интервале температур $T=290-550\text{K}$ и давлений $P=9,8-98,1\text{ МПа}$ со средней погрешностью $0,5-2,8\%$.

На основе уравнения (5) нами был вычислен коэффициент изотермической сжимаемости водных растворов гидразина в зависимости от температуры и давления.

- [1] Adamehko I.I., V.N. Moiseenko, L.R. Samoilenko// Proc. XI AIRAPT International Conference, Kiev, 1989, NI, p.96-99/
- [2] Л.П.Кондратенко, А.Ю.Костюченко, А.Ф.Скрышевский // ФЖС, 1976, вып.4. – с.125-129.
- [3] Г.П.Рощина, А.И.Чернявская // Вестник Киевского университета, физика, 19, 1977, -с.44-46.
- [4] Н.Б.Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – М.: Наука, 1972, -720с.
- [5] И.И. Адаменко, Н.Л.Цыганов // ФЖС, 1992, №20.
- [6] И.И.Адаменко, В.Н.Мойсеенко. Влияние давления на теплофизические свойства углеводородов и их циклических аналогов. Сб. Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах. Часть 1. Самарканд – 1992 – 150с.
- [7] М.А.Зарипова, А.Б.Бадалов, М.М.Сафаров. Теплофизические и термодинамические свойства водных растворов гидразина и фенилгидразина. Монография. – Душанбе: 2007, 129с.
- [7] Р.А.Мустафоев, Д.К. Ганиев. Обобщенной уравнение состояния системы Н-бутиловой спирт-изобутиловый спирт в широком диапазоне температур и давлений.// Теплофизика высоких температур – 1990 – Т.28, №6 – с.1235 -1237.

Термодинамические свойства жидких сплавов Al-Ge-Mn

Д.С.Каниболоцкий^{1,2}, В.Н.Дубина²

¹ Институт электросварки им. Е.О.Патона, Киев, Украина

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua

Интерметаллид AlMnGe является ферромагнетиком с температурой Кюри 503 К [1]. AlMnGe кристаллизуется в структуру типа Mn₂Sb, и его решетка включает параллельные плоскости из атомов Mn с межплоскостным расстоянием более 0,6 нм. Объем между плоскостями заполнен немагнитными атомами Al и Ge. Соответственно, AlGeMn проявляет сильную анизотропию электромагнитных свойств [2]. При быстрой закалке расплавов Al-Ge-Mn состава $0,2 < x_{\text{Mn}} < 0,45$ могут образовываться ферромагнитные икосаэдрические и декагональные квазикристаллы [3,4]. Частичным замещением марганца атомами Cr [5], Cu [6], Fe [7], Ni или Ti [2], или замещением германия атомами В [8] можно регулировать температуру Кюри и получать ферромагнетики, проявляющие высокую коэрцитивность даже при комнатной температуре.

В настоящей работе методом изопериболической калориметрии определены парциальная энтальпия смешения марганца ($\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$), парциальная энтальпия смешения алюминия ($\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$) и интегральная энтальпия смешения (ΔH) в жидких сплавах Al-Ge-Mn при 1620 К. Опыты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты. Исследованы два лучевые сечения с постоянным соотношением мольных долей алюминия и германия ($x_{\text{Al}}/x_{\text{Ge}} = 0,3/0,7$ и $0,5/0,5$) и шесть сечений с постоянным соотношением $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Mn}}$ ($0,3/0,7$, $0,4/0,6$, $0,5/0,5$, $0,6/0,4$, $0,7/0,3$ и $0,85/0,15$). Начальным компонентом в тигле во всех случаях был германий, и первую калибровку калориметра проводили сбрасыванием навесок Ge в расплавленный германий. После этого для приготовления исходного двойного сплава Al_xGe_{1-x} или Ge_xMn_{1-x} в расплав добавляли образцы Al или Mn, соответственно. Затем сбрасывали навески Mn или Al до мольной доли третьего компонента 0,7. Во время растворения навески записывали кривую теплообмена в координатах «температура в тигле – время». В конце эксперимента проводили вторую калибровку калориметра, сбрасывая в тигель с расплавом образцы вольфрама. После проведения эксперимента отливки взвешивали, затем разрезали, извлекали образцы W и взвешивали последние. Потеря массы во всех случаях не превышала 2–3 %. По площадям пиков растворения Mn и Al на кривых теплообмена рассчитывали $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$. Значения $\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$ на лучевых сечениях тройной системы сглаживали полиномиальными зависимостями вида:

$$\Delta \bar{H}_A = (1 - x_A)^2 \sum_{j=0}^1 Q_j x_A^j, \quad (1)$$

где А – Mn или Al, Q_j – коэффициенты полинома (см. Таблицу 1), 1 – степень полинома, определенная по критерию Фишера. Интегрирование выражения (1) по методу Даркена приводит к уравнению для интегральной энтальпии смешения на лучевом сечении:

$$\Delta H = (1 - x_A) \left[\Delta H^0 + \sum_{j=0}^1 (j+1)^{-1} Q_j x_A^{j+1} \right], \quad (2)$$

где ΔH^0 – интегральная энтальпия смешения в исходном двойном сплаве $Al_x Ge_{1-x}$ или $Ge_x Mn_{1-x}$.

Таблица 1. Коэффициенты Q_j уравнений (1) и (2), в кДж/моль

Сечение, x_{Al} / x_{Ge}	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
0,3 / 0,7	- 37,55	- 100,56	99,53	- 1545,23	1957,69
0,5 / 0,5	- 46,62	- 92,77	218,18	- 1666,00	2182,38
x_{Ge} / x_{Mn}					
0,3 / 0,7	- 44,07	61,13	-140,96		
0,4 / 0,6	- 30,16	29,12	- 70,25		
0,5 / 0,5	- 25,56	25,16	- 48,95		
0,6 / 0,4	- 22,55	- 9,44	42,42		
0,7 / 0,3	- 21,55	- 13,78	37,53		
0,85 / 0,15	- 17,68				

Интерполяцию ΔH на всю область концентраций осуществляли двумя методами. Согласно методу I величины ΔH для граничных двойных систем и для лучевых сечений тройной системы совместно сглаживали поверхностью по методу наименьших квадратов (м.н.к.) (в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta H_I = & (1 - x_{Al}) (1 - x_{Ge}) (x_{Al} + x_{Ge}) (-73,26 + 39,10 x_{Al} - 326,63 x_{Ge} + \\ & 198,89 x_{Al}^2 + 1168 x_{Ge}^2 + 72,75 x_{Al} x_{Ge} - 811,58 x_{Al}^3 - 1255 x_{Ge}^3 + \\ & 231,19 x_{Al} x_{Ge}^2 + 291,58 x_{Al}^2 x_{Ge} + 613,45 x_{Al}^4 + 474,39 x_{Ge}^4 - \\ & 175,20 x_{Al} x_{Ge}^3 - 968,0 x_{Al}^2 x_{Ge}^2 + 650,63 x_{Al}^3 x_{Ge}). \end{aligned} \quad (3)$$

По методу II интегральную энтальпию смешения в тройной системе сначала рассчитывали по геометрической модели Колера исходя из ΔH в граничных двойных сплавах. Затем находили разности $\Delta \Delta H$ между экспериментальными и модельными значениями интегральной энтальпии смешения. Величины $\Delta \Delta H$, в свою очередь, описывали по м.н.к. выражением (в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta \Delta H = & x_{Al} x_{Ge} (1 - x_{Al} - x_{Ge}) (-187,05 + 205,93 x_{Al} + 556,51 x_{Ge} - \\ & 95,71 x_{Al}^2 - 477,37 x_{Ge}^2 - 138,76 x_{Al} x_{Ge}). \end{aligned} \quad (4)$$

ΔH в тройной системе по методу II представляли как сумму уравнения Колера, включающего полиномиальные выражения для ΔH в граничных двойных системах, и члена для ΔH (в кДж/моль):

$$\Delta H_{II} = (x_{Mn} + x_{Ge})^2 \Delta H_{Mn-Ge} [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})] + (x_{Al} + x_{Ge})^2 \Delta H_{Al-Ge} [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Ge})] + (x_{Al} + x_{Mn})^2 \Delta H_{Al-Mn} [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})] + \Delta H. \quad (5)$$

Уравнение для ΔH в двойной системе Ge–Mn рассчитано из calorиметрических данных [9], измеренных при 1585 К:

$$\Delta H_{Mn-Ge} [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})] = [x_{Ge} x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})] (-19,86 - 63,91 [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})] + 148,33 [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})]^2 - 1115,74 [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})]^3 + 1635,81 [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})]^4 - 676,53 [x_{Mn} / (x_{Mn} + x_{Ge})]^5). \quad (6)$$

Выражение для интегральной энтальпии смешения в жидких сплавах Al–Ge получено совместной обработкой электрохимических данных [10–12], измеренных в интервале температур 930–1450 К:

$$\Delta H_{Al-Ge} [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Ge})] = [x_{Ge} x_{Al} / (x_{Al} + x_{Ge})] (-10,92 - 10,55 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Ge})] + 12,07 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Ge})]^2). \quad (7)$$

Уравнение для ΔH в двойной системе Al–Mn получено из calorиметрических данных [13] (1626 К):

$$\Delta H_{Al-Mn} [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})] = [x_{Mn} x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})] (-64,59 - 45,36 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})] + 467,98 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})]^2 - 1372,18 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})]^3 + 1443,38 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})]^4 - 493,84 [x_{Al} / (x_{Al} + x_{Mn})]^5). \quad (8)$$

Графики парциальной энтальпии смешения марганца для лучевых сечений $x_{Al}/x_{Ge} = 0,3/0,7$ и $0,5/0,5$ и граничных двойных систем Al–Mn и Ge–Mn пересекаются при $x_{Mn} = 0,25–0,33$. При $x_{Mn} < 0,25$ с увеличением соотношения x_{Al}/x_{Ge} $\Delta \bar{H}_{Mn}$ становится более отрицательной. Тогда как при $x_{Mn} > 0,33$ с увеличением x_{Al}/x_{Ge} , наоборот, $\Delta \bar{H}_{Mn}$ становится менее отрицательной. Таким образом, при смешении алюминия с жидким сплавом Al–Ge–Mn с концентрацией марганца $0,25–0,33$ выделяется равное количество теплоты независимо от соотношения мольных долей алюминия и германия. Следовательно, в расплаве могут образовываться тройные кластеры состава $(Al_x Ge_{1-x})_y Mn_{1-y}$, где $y = 0,67–0,75$. Существование таких кластеров может объяснить кристаллизацию из расплава стабильной фазы AlMnGe и метастабильных фаз при $0,2 < x_{Mn} < 0,45$ [2,14].

Значения интегральной энтальпии смешения, измеренные для лучевых сечений с $x_{Al}/x_{Ge} = \text{const}$ и $x_{Ge}/x_{Mn} = \text{const}$ в точках их пересечения, согласуются между собой в пределах доверительных интервалов.

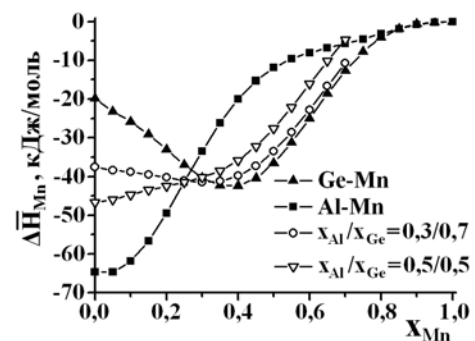


Рис. 1 Парциальная энтальпия смешения марганца в жидких сплавах Al–Ge–Mn.

Величины ΔH в тройных сплавах, полученные интерполяцией по методам I и II, также хорошо согласуются между собой. Тогда как расчет по модели Колера дает менее отрицательные данные. Экстремальное значение ΔH согласно методу II составляет -22 кДж/моль и приходится на концентрацию $x_{Al} = 0,16$, $x_{Ge} = 0,246$. Разность между экспериментальными и рассчитанными по модели Колера значениями ΔH варьирует в пределах от $-1,68$ до $0,25$ кДж/моль.

Отрицательное экстремальное значение ΔH наблюдается при концентрации $x_{Al} = 0,281$ и $x_{Ge} = 0,143$. Экстремумы обеих функций, ΔH и $\Delta\Delta H$, находятся в марганцевом углу концентрационного треугольника при относительно близких концентрациях. Следовательно, в расплавах Al–Ge–Mn при $x_{Mn} > 0,5$ могут существовать тройные кластеры, и в марганцевом углу диаграммы состояния могут образовываться новые тройные интерметаллиды помимо уже открытого AlMnGe.

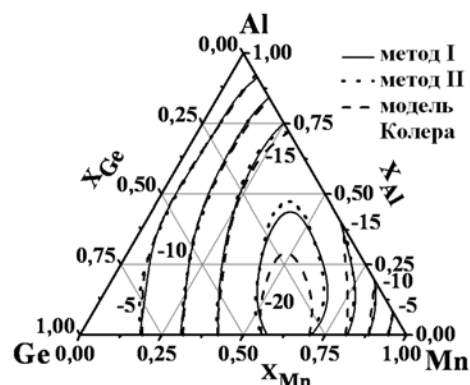


Рис.2 Интегральная энтальпия смешения в системе Al–Ge–Mn.

- [1] T.Kamura, H.Ido, K.Shirakawa, J. Appl. Phys. **57**, 3255 (1985).
- [2] J.G.Booth, Alloys and compounds of *d*-elements with main group elements, in Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter, Springer, Berlin & Heidelberg, **19B**, Part 1, 273–294 (1987).
- [3] Y.Yokoyama, A.Inoue, R.Note, T.Kaneko, J. Metal. Mater. Trans. JIM **39**, 237 (1998).
- [4] R.Reisser, H.Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. **131**, 90 (1994).
- [5] H.M.Kimura, A.Inoue, Y.Bizen, T.Masumoto, H.S.Chen, Mater. Sci. Eng. **99**, 449 (1988).
- [6] R.Chatterjee, A.Kanjilal, J. Appl. Phys. **96**, 503 (2004).
- [7] A.Tobo, H.Onodera, Y.Yamaguchi, Y.Yokoyama, R.Note, A. Inoue, Hyperfine Interact. **133**, 27 (2001).
- [8] Y.Yokoyama, A.Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3533 (1996).
- [9] П.В.Гельд, М.С.Петрушевский, Ю.О.Есин, Ю.В.Горбунов, Докл. АН СССР **217**, 1114 (1974).
- [10] Г.И.Баталин, Е.А.Белобородова, ЖФХ **42**, 781 (1968).
- [11] T.C.Wilder, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 88 (1966).
- [12] H.Eslami, J.Francheschi, M.Gambino, J.P.Bros, Z. Naturforsch. **34**, 810 (1979).
- [13] Ю.О.Есин, Н.П.Бобров, М.С.Петрушевский, П.В.Гельд, ЖФХ **37**, 1959 (1973).
- [14] M.Migliorini, S.Nasu, T.Kuwano, Czechoslovak J. Phys. **43**, No 1, 19 (1993).

Корреляционные и диффузионные свойства двойного раствора изомаляная кислота - тяжелая вода вблизи критической температуры расслоения

Б.Ж.Абдикаримов², А.Д.Алехин¹, С.Г.Неделько¹,
С.Г.Остапченко¹, Л.В.Поперенко¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua

²Кзылординский университет имени Коркыт-Ата

В настоящее время исследования различных свойств жидкостей вблизи критической точки (КТ), в частности их кинетических свойств, продолжает оставаться одной из актуальных задач физики конденсированного состояния вещества [1,2.] Согласно флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] вещество вблизи КТ представляет собой дисперсную нанofлуктуационную систему, размер элементов которой определяется радиусом корреляции системы $R_c = r_0 [(T - T_k)/T_k]^{-\nu} = r_0 t^{-\nu}$. (T_k – критическая температура вещества). Во флуктуационной области температур $t_{\phi} \leq 10^{-2} \div 10^{-5}$ [1,2] радиус корреляции изменяется в пределах величин $R_c(t_{\phi}) = (10 \div 100)$ нм. Согласно динамической теории критических явлений [3,4] эта важная характеристика системы вблизи КТ определяет ее кинетические свойства, в частности коэффициент диффузии вещества: $D(t) \sim R_c^{-1}(t)$.

Данная работа посвящена исследованию корреляционных и кинетических свойств двойного раствора изомаляная кислота - тяжелая вода вблизи критической температуры расслоения. При исследовании этих характеристик данного раствора были использованные естественные флуктуационные процессы, которые происходят в жидкостях вблизи КТ.

Эффективным методом исследования этих процессов является молекулярное рассеяние света [5]. Уширение центральной спектральной линии $\Gamma(t)$ при рассеянии монохроматического света однозначно связано с коэффициентом диффузии $D(t)$ простым соотношением

$$D(t) = q^{-2} \Gamma(t) = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\phi}{2} \right)^{-2} \Gamma(t). \quad \text{При приближении к КТ, согласно ФТФП}$$

[1] радиус корреляции $R_c(t) \rightarrow \infty$, а коэффициент диффузии $D(t) \sim R_c(t)^{-1} \rightarrow 0$ [3,4]. Поэтому, и полуширина центральной компоненты

рассеянного света также стремится к нулю ($\Gamma(t) \sim D(t) \sim R_c(t)^{-1} \rightarrow 0$). В этих

условиях надежным способом измерения малых величин $\Gamma(t)$ является метод корреляционной спектроскопии [6], который позволяет определить

коэффициент диффузии вещества вблизи КТ в интервале величин $D = (10^{-3} \div 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{с}$.

Эксперимент проводился следующим образом. Исследуемый раствор критической концентрации $x_{\text{вк}}=0,393$ заливался в цилиндрическую оптическую ячейку диаметром $d=7\text{мм}$ и высотой $h=15\text{мм}$, которая находилась в жидкостном термостате и термостатировалась с точностью 0.05 С . Первоначально раствор в течении часа нагревался от комнатной температуры до температуры $T=60^{\circ}\text{С}$, которая на 11° С превышала критическую температуру раствора $T_{\text{к}}=322,2 \text{ К}$.

В закритической области температур ($T>T_{\text{к}}$) вследствие явления гравитационного эффекта [7] данный раствор становился пространственно неоднородным. Чтобы устранить эту неоднородность, исследуемый раствор перемешивался интенсивным встряхиванием ампулы с веществом. После встряхивания система становилась макроскопически однородной. При этом интенсивность рассеяния света такой системой значительно (почти на два порядка) возрастала. Этот результат свидетельствует о том, что после встряхивания раствора он стал микроскопически неоднородным в виде дисперсной системы. При дальнейшем термостатировании раствора при этой температуре интенсивность рассеяния света I уменьшалась. Изменение интенсивности рассеянного света I со временем свидетельствует о том, что такая перемешанная макроскопически однородная система является неравновесной.

На следующем этапе раствор охлаждался к температурам, которые близки к критической ($\Delta T = (T - T_{\text{к}}) \leq 1 \text{ К}$). Каждый режим при этом термостатировался до тех пор, пока система не становилась равновесной. В процессе термостатирования через каждые 5-10 минут проводились измерения полуширины линии рассеянного света $\Gamma(t)$ и, соответственно, коэффициента диффузии $D(t)$. За время установления равновесия принимался такой промежуток времени, после которого величина коэффициента диффузии $D(t)$ в пределах погрешности эксперимента не изменялась.

Результаты проведенных исследований $D(t)$ показаны на рис. 1. Из этого рисунка видно, что величина коэффициента диффузии при приближении к критической температуре вдоль термодинамических направлений критической изохоры ($T>T_{\text{к}}$) или вдоль границы раздела фаз ($T<T_{\text{к}}$) уменьшается до некоторого постоянного значения $D_{\text{к}}$. Этот результат подтверждает формулу Феррелла [6-8], полученную в рамках теории связанных мод Кавасаки [9].

$$D = \frac{\kappa_{\text{Б}} T_{\text{к}}}{16\eta_{\text{еф}}} \left(q^2 + R_{\text{с}}^{-2} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что при $T \rightarrow T_K$ ($R_c^{-1} \Rightarrow 0$) коэффициент диффузии стремится к конечной величине $D \rightarrow D_K = \frac{k_B T_K}{16 \eta_{\text{эф}}} q = \text{const}$. Здесь $\eta_{\text{эф}}$ – эффективная

вязкость системы вблизи КТ.

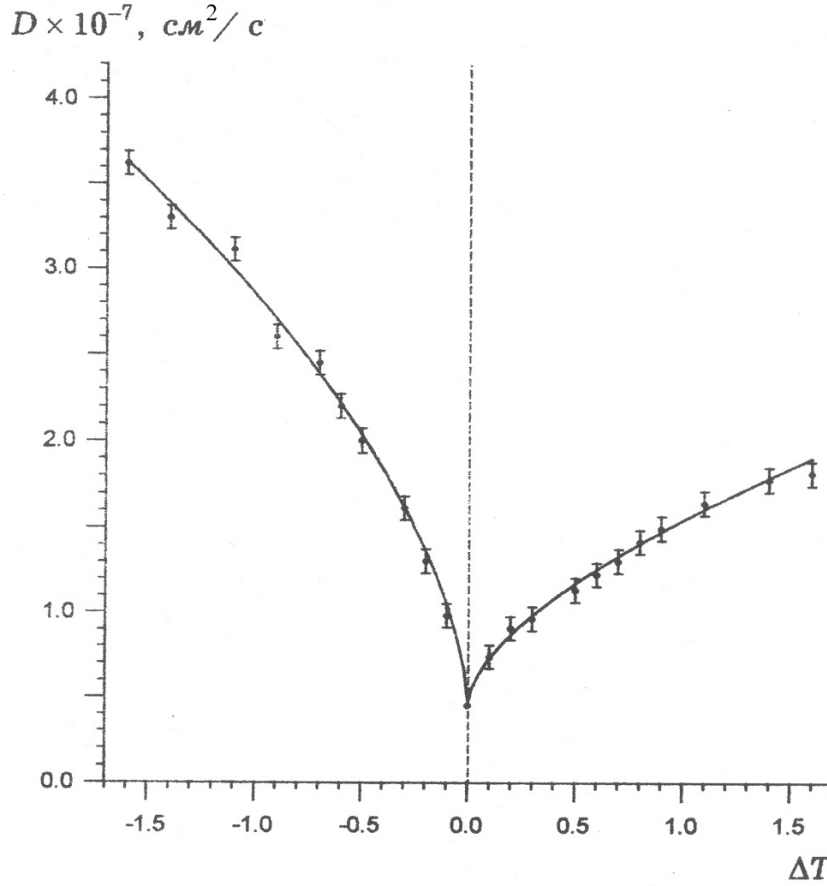


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии раствора изомасляная кислота – тяжелая вода вдоль термодинамических направлений: критической изохоры ($T > T_K$) ; границы раздела фаз ($T < T_K$) .

Используя величину волнового вектора $q = 4\pi n_K / \lambda \cdot \sin \theta / 2 = 1,894 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 636 \text{ нм}$, $\theta = 90^\circ$, $n_K = 1,356$) и величину коэффициента диффузии раствора при критической температуре $D_K(T_K) = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{ c}$ (рис .1) с помощью формулы (2), находим эффективную вязкость раствора $\eta_{\text{эф}} = 11,69 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ c}$.

Исходя из (1), радиус корреляции [1] можно представить в виде

$$R_c = r_0 t^{-\nu} = \frac{k_B T_K}{16 \eta_{\text{эф}}} \left(D^2 - D_K^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

Тогда на основании (2) и ФТФП [1], находим температурную зависимость флуктуационной части коэффициента диффузии (рис. 1.)

$$\left(D^2 - D_k^2\right)^{1/2} = \frac{k_B T_k}{16\eta_e \phi r_0} t^\nu = D_0 \cdot t^\nu \quad (3)$$

С помощью полученных экспериментальных данных (рис. 1.) были определены амплитуды коэффициента диффузии D_0 (4) и радиуса корреляции r_0 исследуемого раствора изомаляная кислота – тяжелая вода соответственно вдоль критической изохоры ($T > T_k$) и границы раздела фаз ($T < T_k$): $D_{01}(T > T_k) = 4,33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{02}(T < T_k) = 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $r_{01}(T > T_k) = (0,62 \pm 0,04) \text{ нм}$; $r_{02}(T < T_k) = (0,29 \pm 0,03) \text{ нм}$.

При определении амплитуд D_0 и r_0 было использовано значение критического показателя $\nu = 0,636$, полученного в [10] методом введения малых параметров в соотношения ФТФП [1].

Таким образом, в данной работе оптическим методом корреляционной спектроскопии [6] проведено экспериментальное исследование температурной зависимости коэффициента диффузии и радиуса корреляции двойного раствора изомаляная кислота – тяжелая вода вдоль термодинамических направлений критической изохоры и границы раздела фаз. Показано, что при критической температуре величина коэффициента диффузии принимает конечное значение, что подтверждает теоретические расчеты Феррелла [6-8]. Проведенные исследования позволили рассчитать величины амплитуд радиуса корреляции r_0 и коэффициента диффузии D_0 раствора изомаляная кислота – тяжелая вода вдоль термодинамических направлений критической изохоры и границы раздела фаз.

- [1] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – 2-е изд., перераб. – Москва: Наука, 1982.
- [2] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Москва: Наука, 1987.
- [3] L. Kadanoff, J. Swift //Phys. Rev. 1968 . 166, P. 89
- [4] В.А. Hallperin, P. Hohenberg. //Phys. Rev. 1969 177, P. 952
- [5] Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. / М. Наука. 1965. – 512.
- [6] Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. Под ред. Г.Камминса и Э.Пайка-Москва.: Мир, - 1978.
- [7] Голик А.З., Шиманский Ю.И., Алёхин А.Д. и др. // В сб.: Уравнение состояния газов и жидкостей “К 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса” – М.: Наука, 1975. – С. 189–217.
- [8] R.A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. 1970, V 24, P.1169.
- [9] K. Kawasaki //Phys. Rev. 1970 A 1. P. 1750.
- [10] A.D. Alekhin // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – 120 – P. 43-45.

Методика измерений производной $(\partial P/\partial T)_V$

Н.Г.Полихрониди, Р.Г.Батырова

Институт физики Даг. НЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: polikhronidi@rambler.ru

С целью выяснения характера межмолекулярного взаимодействия и построения единого уравнения состояния, особенно в экстремальных областях состояния, таких как пограничная кривая и критическая точка, немаловажное значение приобретают прямые одновременные измерения изохорной теплоемкости и производной давления по температуре. Методика измерений изохорной теплоемкости описана в ряде работ [1,2,3]. Для измерений давления (P) и производной давления по температуре $(\partial P/\partial T)_V$ к калориметру-пъезометру (1) посредством трехходового вентиля высокого давления (2) напрямую подключался индивидуально градуированный тензопреобразователь (5) рис.1 и через мембранный разделитель (3) грузопоршневой манометр (4).

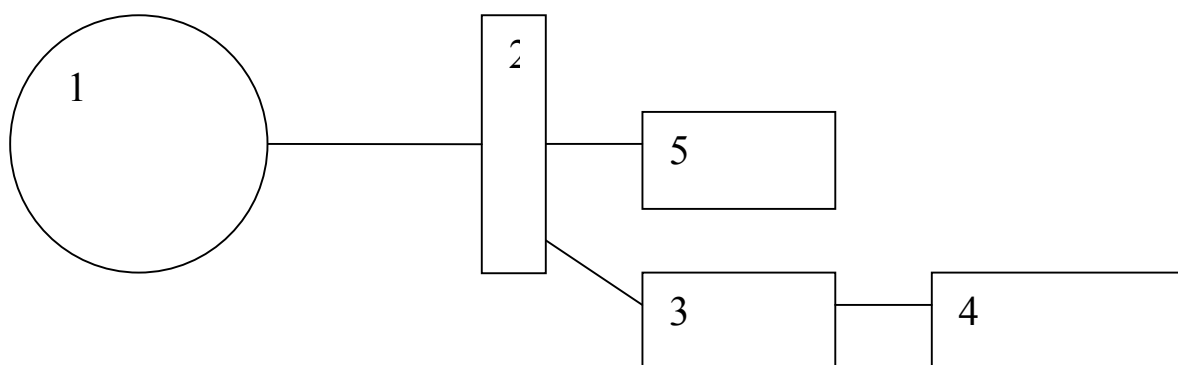


Рис.1 Схема подключения калориметра-пъезометра к грузопоршневому манометру и тензопреобразователю

Принцип действия тензопреобразователя типа Д 100, Д 25 и Д 16 основан на использовании тензоэффекта в полупроводниках. Под действием давления сопротивления тензорезисторов, собранные в мостовую схему, изменяются, преобразуясь в электрический сигнал. Индивидуальная градуировка состояла в измерениях выходного сигнала при изменении давления, подаваемого на тензопреобразователь грузопоршневым манометром МП-60 и МП-600 класса 0.05. Питание мостовой схемы осуществлялось стабилизированным током 2мА.

Результат градуировки тензопреобразователя показан на рисунке 2, где приведены 6 изотерм $P(U_p)$ от 15.5 С до 43 С. На рисунке видно, что каждая изотерма представляет собой прямую линию, однако, в зависимости от температуры наклон прямых и их расположение заметно меняется. Все изотермы описываются линейными уравнениями

$$P_i(U_p) = k_i U_p + b_i \quad (1)$$

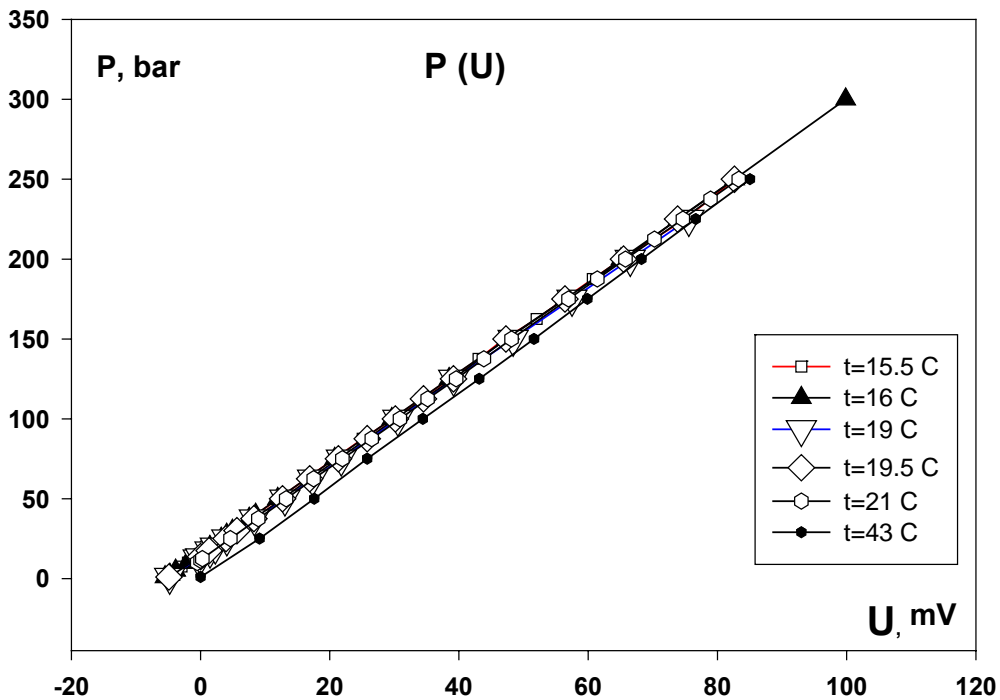


Рис.2 Изотермы градуировки тензорезистора

с погрешностью менее **0.01 %**. Коэффициенты k_i и b_i (таблица 1) в свою очередь являются линейными функциями температуры (рис.3 и 4), хотя и описываются несколько хуже: $\delta b_i = 0.4\%$, $\delta k_i = 1.5\%$.

Таблица 1

t C	15.5	16	19	19.5	21	43
k_i	2,8216	2,8322	2,8405	2,8535	2,8594	2,943
b_i	15,9636	16,0197	13,8128	14,0137	11,8896	-1,0560

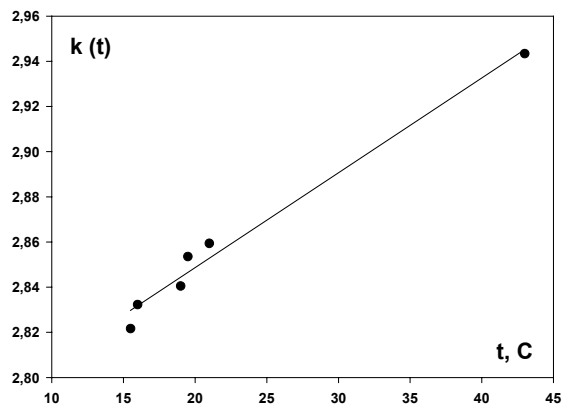


Рис.3 Зависимость коэффициента k_i от температуры

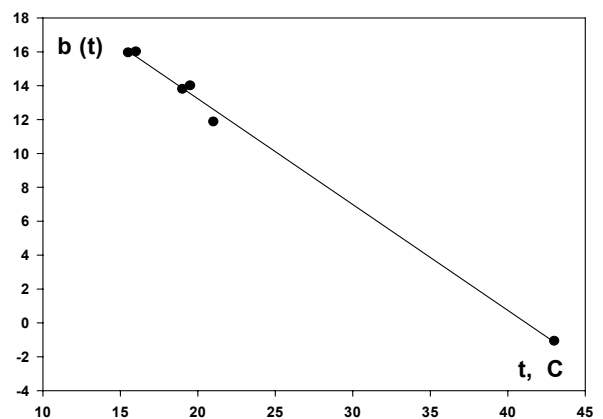


Рис.4 Зависимость коэффициента b_i от температуры

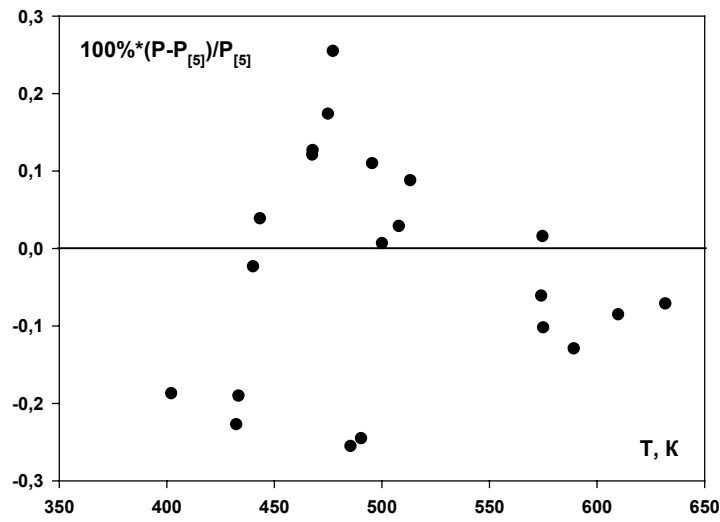


Рис.5 Отклонения для воды по [5].

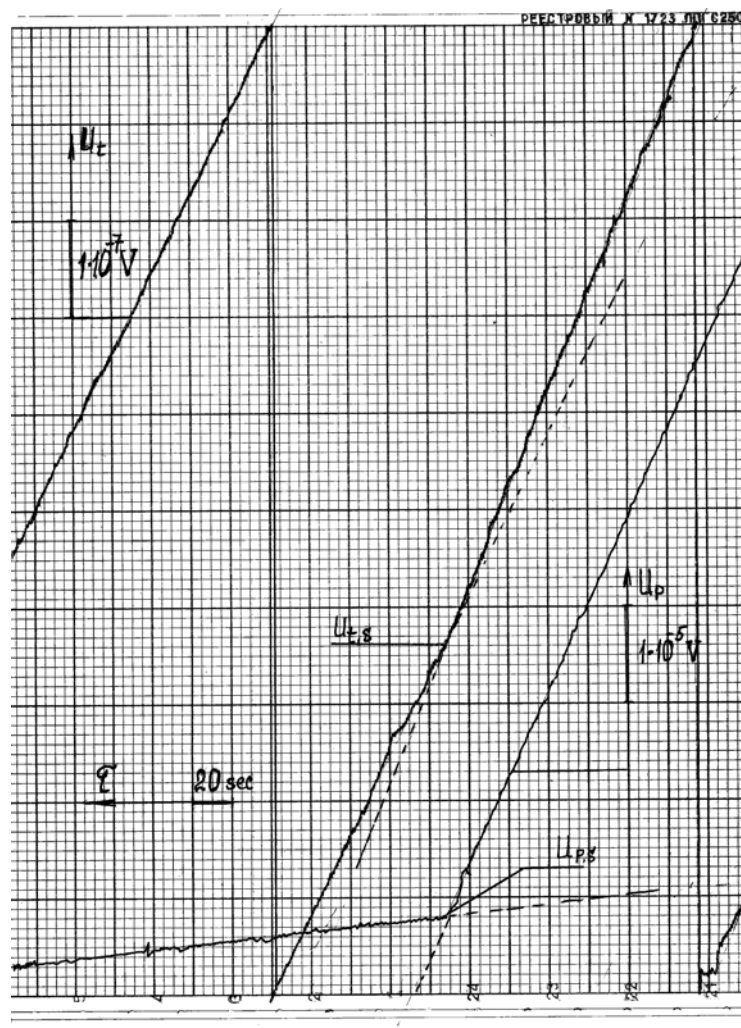


Рис.6

Принимая во внимание достаточно большую температурную зависимость полупроводникового тензорезистора и для исключения влияния комнатной температуры на показания тензопреобразователя, а также для упрощения расчетов, последний помещался в алюминиевую гильзу, температура которой поддерживалась при температуре ≈ 41 С с погрешностью около 0,3 К.

Контрольная тарировка тензопреобразователя выполнялась также по измерению давления и производной $(\partial P/\partial T)_V$ для воды и диоксида углерода. Сравнения полученных величин давления с данными [4] для воды показаны на рисунке 5.

Максимальное расхождение по давлению не выходит за пределы 0,25%, а для производной $(\partial P/\partial T)_V$ около 0,04%. Измерение давления в пьезометре производилось перед каждой серией измерений грузопоршневым манометром сразу после установления рабочей температуры (см. методику измерения изохорной теплоемкости [5]), что позволяло по приращению давления коррелировать величину давления внутри каждой серии. Далее, включался внутренний нагреватель постоянной мощности, и производилась синхронная запись изменения температуры (термограмма) и давления (барограмма) на ленте самописца **КСШ-4**. В качестве иллюстрации на рис. 6 показан фрагмент термо-барограммы 4-х компонентной микроэмульсии в области гомогенного состояния для изохоры $V=1.036$ см³/г в окрестности температуры 312.205 К и давления 7. 32 МПа. Пересчет выходного электрического сигнала платинового термометра сопротивления (U_t) и тензопреобразователя (U_p) в температуру и давление производился с термо-барограммы по уравнениям для термометра сопротивления и тензопреобразователя. Термограмма (U_t) на рисунке соответствует изменению напряжения на термометре около 0.15 мV, что пропорционально $\Delta T= 0.37$ К (расчет по МТШ-90 для термометра $R_0=100$ Ом). Барограмма U_p соответствует изменению напряжения 0.85 мV, что пропорционально изменению давления $\Delta P= 0.25$ МПа.

Отношение приращения давления ΔP к приращению температуры ΔT принималось за величину производной

$$(\partial P/\partial T)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta P/\Delta T) \quad (2)$$

Высокая точность определения производной $(\partial P/\partial T)_V$ обусловлена непрерывностью непосредственного измерения приращений и температуры, и давления, а также их линейностью. При стабилизированных токах на термометре сопротивления и тензопреобразователе на небольших интервалах изменения температуры (1 ÷ 1.5) К, на которых обычно выполняется серия из 7 ÷ 12 измерений и при

скоростях изменения температуры не более $3 \cdot 10^{-4}$ К/сек, условие (2) практически выполняется точно.

- [1] Х.И.Амирханов, Г.В.Степанов, Б.Г.Алибеков Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала 1969.
- [2] Н.Г.Полихрониди, Р.Г.Батырова P-V-T- измерения бинарной системы н-декан - CO₂ Теплофизика высоких температур ,1997, том 35 ,№ 4, с. 547-551.
- [3] N.G.Polikhronidi, R.G.Batyrova, I.M.Abdulagatov Two-Phase Heat Capacity Measurements for Nitrogen Tetroxide in the Critical Region and Yang-Yang Relation. Int .J. Thermophysics v.21 no.5 2000 pp. 1073-1096.
- [4] М.П.Вукалович Термодинамические свойства воды и водяного пара. Москва 1958.
- [5] Г.В.Степанов, Н.Г.Полихрониди, В.А.Мирская Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Аттестат №115-03. Методика ГСССД 11 ноября 2003 г.

Профиль поверхностной плотности

Г.М.Атаев

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail : ataev@mail.ru

Определение профилей плотности и энергии приповерхностных слоев в конденсированных средах является интересной задачей в связи с ростом научного и практического интереса к малым (наноразмерным) объектам. В настоящее время используется два различных подхода к решению этой задачи (см., напр., монографию[1]). Один из них используется для решения задач практической гидродинамики; он дает хорошие результаты для областей, не примыкающих непосредственно к поверхности раздела, но для задач, связанных с малыми объектами, неприменим. В другом методе вид поверхностных функций определяется путем варьирования т.н. ряда Фукса с использованием потенциалов какого-то определенного вида. Однако в этом случае не учитывается анизотропия плотности в приповерхностной области (а ее невозможно учесть без существенной модификации существующего термодинамического аппарата), поэтому полученные в итоге зависимости сомнительны для многих интересующих нас случаев.

Рассмотрим плоскую поверхность чистой жидкости, граничащую со своим паром крайне низкой плотности, настолько, что наличием пара можно пренебречь. Известно, что такие поверхностные свойства, как плотность и свободная энергия, отличаются от объемных свойств; рассмотрим ниже модель, которая позволяет объяснить происхождение этого отличия.

Расстояния между слоями будем считать при постоянной температуре и постоянном внешнем давлении равными некоторой постоянной величине z_0 , как в приповерхностной области, так и в объеме вдали от поверхности. В силу того, что избыточная поверхностная свободная энергия E_0 больше нуля, молекулы поверхности подвергаются давлению абсорбции, направленному вглубь фазы и равному градиенту избыточной поверхностной энергии.

$$E(z) = F(z) - F_b$$
$$P_{ab}(z) = -grad_z E(z) = -\frac{dE(z)}{dz} \quad (1)$$

В результате этого давления часть молекул покидает поверхностные слои и уходит вглубь; как следствие, двумерная плотность в слоях, параллельных поверхности, снижается. (Ниже, говоря о плотностях, будем иметь в виду именно двумерную плотность в слоях, параллельных

поверхности.) В свою очередь, это снижение плотности вызывает встречное давление, обусловленное возникшим градиентом плотности (назовем его по аналогии давлением адсорбции, поскольку оно привлекает молекулы в поверхностные слои). Здесь мы наблюдаем принцип Ле-Шателье в действии – в результате наступает равновесное состояние. Величина плотности вдоль нормали к поверхности меняется от минимального значения в поверхностном слое до максимального значения внутри объема. (Сходным образом, но с обратным знаком, меняется величина избыточной поверхностной энергии.)

$$P_{ad} = -B \operatorname{grad} \rho(z) = -B \frac{d\rho}{dz} \quad (2)$$

В состоянии равновесия в каждом слое выполняется условие баланса давлений абсорбции и адсорбции: $\mathbf{P}_{ab} + \mathbf{P}_{ad} = \mathbf{0}$.

$$B \frac{d\rho(z)}{dz} = -\frac{dE(z)}{dz} \quad (3)$$

Поскольку причиной избыточной свободной энергии является градиент плотности вдоль нормали к поверхности, предположим линейную связь между избыточной свободной энергией и градиентом плотности.

$$E(z) = A \frac{d\rho(z)}{dz} \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности A определим из граничного условия

$$E(0) = E_0 = A \rho_0 \frac{1}{z_0}$$

, где z_0 – расстояние между слоями; отсюда:

$$E(z) = \frac{E_0 z_0}{\rho_0} \frac{d\rho(z)}{dz} \quad (5)$$

Из (3) следует:

$$E(z) = B(\rho_b - \rho(z)); \quad (6)$$

следовательно,

$$B(\rho_b - \rho(z)) = \frac{E_0 z_0}{\rho_0} \frac{d\rho(z)}{dz} \quad (7)$$

Перейдем к безразмерным переменным $\zeta = z/z_0$ и получим решение уравнения (7).

$$\rho_b - \rho(\zeta) = (\rho_b - \rho_0) \exp\left(-\frac{B\rho_0}{E_0} \zeta\right) \quad (8)$$

Отсюда,

$$E(\zeta) = B(\rho_b - \rho_0) \exp\left(-\frac{B\rho_0}{E_0} \zeta\right) \quad (9)$$

Из граничных условий для энергии определяем $\mathbf{B} = \mathbf{E}_0 / (\rho_b - \rho_0)$. В итоге

$$E(\zeta) = E_0 \exp\left(-\frac{\rho_0}{\rho_b - \rho_0} \zeta\right) \quad (10)$$

Определив значение \mathbf{E}_0 из условия

$$\sigma = \int_0^+ E(\zeta) d\zeta ,$$

в итоге получаем выражения для поверхностных плотности и энергии.

$$E(\zeta) = \frac{\sigma \rho_0}{\rho_b - \rho_0} \exp\left(-\frac{\rho_0}{\rho_b - \rho_0} \zeta\right) \quad (11)$$

$$\rho(\zeta) = \rho_b - (\rho_b - \rho_0) \exp\left(-\frac{\rho_0}{\rho_b - \rho_0} \zeta\right) \quad (12)$$

[1] Дж.Роулинсон, Б.Уидом. Молекулярная теория капиллярности. М., «Мир», 1986.

Термодинамические отклики вблизи критической точки в линейной модели параметрического уравнения

Е.Г. Рудников , А.Д. Алехин

Киевский университет им. Тараса Шевченко, физический факультет

e-mail: erudni@univ.kiev.ua

Исследования особенностей поведения пространственно неоднородных систем во внешних полях продолжает оставаться актуальной задачей физики фазовых переходов второго рода и критических явлений [1,2]. В ранее проведенных экспериментальных исследованиях на кафедре молекулярной физики Киевского университета методами рассеяния света и рефрактометрическим было обнаружено, что в неоднородной жидкости в критическом состоянии действие поля гравитации Земли приводит к возникновению в системе внутреннего неоднородного поля $U(h)$, высотное изменение которого $\Delta U(h) = \Delta \mu(h) = (10 \div 10^2)h \gg h$. [3,4] ($\Delta \mu = (\mu - \mu_k) / \mu_k$, $h = \rho_k g \Delta z / P_k$).

Наличие столь сильного изменения внутреннего критического поля $\Delta \mu(h) = d\mu / dh \cdot h \gg h$ неоднородного вещества приводит к значительным высотным зависимостям радиуса корреляции $R_c(t, h)$, свободной энергии системы $F_\phi(t, h) = C_0 R_c^{-3}(t, h)$ [5,6], а следовательно и различных термодинамических откликов – термических и калорических характеристик вещества в гравитационном поле вблизи критической точки: интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T(t) \sim R_c(t)^{2-\eta}$, сжимаемости вещества $\beta_T(t, h) = d^2 F / d\mu^2 \sim R_c^{2-\eta}$ [7], теплоемкости $C_V(t, h) = d^2 F / dt^2$ и других. Обнаружено, что максимальные значения этих характеристик неоднородной системы соответствуют не критической температуре вещества T_K , а температурам $T > T_K$. На основе этих экспериментальных исследований высотных и температурных зависимостей интенсивности рассеянного света [7] в рамках ”линейной модели” (ЛМ) параметрического уравнения состояния [8]

$$\Delta \mu = ar^{\beta\delta} \theta(1-\theta^2), t = r(1 - b^2 \theta^2), \Delta \rho = kr^\beta \theta, b^2 = (\gamma - 2\beta) / (\gamma(1 - 2\beta)) \quad (1)$$

проведены расчеты уравнения состояния неоднородной жидкости вдоль линий экстремумов температурных и полевых зависимостей ряда термодинамических величин и их производных. Показано [6,7,9,10], что свойства вещества вдоль этих линий экстремумов одновременно объединяют в себе свойства вещества вдоль трех предельных критических направлений: критической изотермы ($|\theta|=0.845$), критической изохоры ($\theta=0$), границы раздела фаз ($|\theta|=1$) и соответствуют универсальным значениям параметра ЛМ $|\theta| = \text{const}$. Координаты $|\theta| = \text{const}$ ряда линий

экстремумов в линейной модели параметрического уравнения [8] состояния представлены в Табл.1.

Таблица 1.

Величина	Координаты линий экстремумов температурных зависимостей при постоянных полях	Координаты линий экстремумов полевых зависимостей при постоянных температурах
Свободная энергия F_ϕ	$ \theta =0,75$	Отсутствует
Сжимаемость β_{TV}	$ \theta =0,50$	Отсутствует
Коэффициент объемного расширения α_T	$ \theta =0,83$	$ \theta =0,50$
Теплоемкость $C_{V\mu}$	$ \theta =0,78$	$ \theta =0,83$

Все числа в табл. 1 являются функциями критических индексов. Поэтому их можно считать универсальными постоянными для всех веществ, относящихся к классу универсальности трехмерной модели Изинга. Расчеты координат этих линий проводились с использованием значений критических показателей: $\gamma=1,233$, $\delta=4,635$, $\beta=0,337$, $\alpha=0,091$. Значения этих показателей получены методом введения малых параметров [11] в соотношения флуктуационной теории фазовых переходов [1,2]. Использование данного метода позволяет найти величины этих критических показателей с ошибкой менее 1%. Как видно, величины этих показателей близки к их значениям, полученным расчетами трехмерной модели Изинга и ренормгруппового подхода [2].

В расчетах термических характеристик нами была использована формула для изотермической сжимаемости $\beta_{TV} = (\partial\rho / \partial\mu)_{TV}$ (здесь $\rho=N/V$) в рамках параметрического уравнения состояния [12]

$$\beta_{TV} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} \frac{1}{1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2} \quad (2)$$

При изучении калорических свойств вещества [9,10] также было найдено выражение для изохорной теплоемкости при постоянном поле. С этой целью были предварительно получены аналитические выражения для радиуса корреляции $R_c(r,\theta)=A(\beta_{TV})^{1/(2-\eta)}$, флуктуационной части свободной энергии системы $F_\phi(r,\theta)\sim R_c^{-3}(r,\theta)$ единицы объема и энтропии единицы объема $s(r,\theta)=(\partial F_\phi(r,\theta)/\partial t(r,\theta))_{V\mu}$: теплоемкости $C_{V\mu}=(\partial^2 F_\phi(r,\theta)/\partial t(r,\theta)^2)_{V\mu}$

$$s(r,\theta) = \partial F_\phi / \partial t = a \cdot k \cdot r^{1-\alpha} (1 - c^2 \theta^2) \cdot k(\theta) \approx a \cdot k \cdot r^{1-\alpha} (1 - c^2 \theta^2) \quad (3)$$

$$C_{v\mu}(r, \theta) = \frac{(1 - \alpha) a k r^{-\alpha}}{(1 + G \theta^2)} \quad (4)$$

$$G = b^2(2\beta\delta - 1) + c^2 \left(1 - \frac{2\beta\delta}{1 - \alpha}\right) = b^2(2\beta\delta - 1) + \frac{2 \cdot \chi \cdot [2\beta \cdot \delta + 3(1 - \alpha)]}{\chi \cdot (1 + 2\beta \cdot \delta) - (2 - \alpha)(2 - \eta) + \left[\chi \cdot (1 + 2\beta \cdot \delta) - (2 - \alpha)(2 - \eta) \right]^2 + \frac{4}{3} \cdot \chi \cdot [2\beta \cdot \delta + 3(1 - \alpha)] \cdot (2 - \alpha)(2 - \eta)} x$$

$$x \left(1 - \frac{2\beta \cdot \delta}{1 - \alpha}\right); \quad c^2 = \frac{(1 - \alpha)(\gamma - 2\beta)}{(\gamma - 1)\gamma}; \quad \chi = 2\gamma \cdot b^2 - 3.$$

Параметры b^2 и c^2 определяются через критические индексы формулами (1) и (4) (c^2 из решения уравнения критической изоэнтропы $\Delta s = (\partial F_\phi / \partial t)_{v\mu} = 0$).

Данная работа продолжает эти исследования. Совместное использование уравнений (1) и (3) дает возможность находить и другие термодинамические отклики: сжимаемость β_{sv} при постоянной энтропии и объеме; теплоемкость C_{vN} при постоянном объеме и числе частиц. Методика расчетов была аналогична использованной при проверке известной формулы (2) и при выводе формулы (4). Исходя из этого были получены следующие соотношения:

$$\beta_{sv} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{2\gamma c^2}{1 - \alpha} - 3\right) \theta^2} \quad (5)$$

$$C_{vN}(r, \theta) = \frac{(1 - \alpha) a k r^{-\alpha}}{(1 + H \theta^2)}, \quad H = b^2(2\beta - 1) + c^2 \left(1 - \frac{2\beta}{1 - \alpha}\right) \quad (6)$$

Наличие выражений (5) и (6) дает возможность совместно с (2) и (4) рассчитать в рамках ЛМ [8] сингулярную часть коэффициента объемного расширения α_T и производную $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{NV}$ в критической области, а также ряд других производных термодинамических величин, связанных между собой соотношениями Максвелла [2].

$$\alpha_T^2 = \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\mu V} \right]^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu V} \cdot \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_{TV} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_{SV} \right]; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{NV} = \frac{-\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\mu V}}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_{TV}} \quad (7)$$

Все входящие в (7) термодинамические величины в рамках ЛМ [8] определяются формулами (2), (4), (5).

С целью проверки полученных результатов и для дальнейших, более сложных задач, была создана программа для аналитического расчета термодинамических откликов на основе системы параметрических масштабных уравнений состояния в системе Maple. С помощью этой программы были получены формулы, которые совпали с формулами (2), (4), (5), (6).

Дальнейшие расчеты с помощью формул (5)-(7) дают возможность определять координаты линий экстремумов температурных и полевых зависимостей различных термодинамических величин и их производных.

Для экстремальных критических направлений могут также быть найдены универсальные отношения амплитуд полевых и температурных зависимостей различных термодинамических величин и их производных к амплитудам этих же величин вдоль критической изотермы, критической изоохоры и границы раздела фаз. Так, для линии экстремумов сжимаемости такие оценки были сделаны в [7].

Аналогичные расчеты линий экстремумов и отношений амплитуд для этих линий могут быть проведены в дальнейшем и с помощью новых формул (5)–(8). От этих формул с помощью разработанной программы также может быть осуществлен переход к старшим производным термодинамических величин, для которых расчеты становятся чрезвычайно громоздкими.

- [1] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. / М.: Наука, 2-е изд. - 1982. – 382 с.
- [2] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. - М.: Мир, 1973. - 419с.
- [3] Алехин А.Д. // Укр. Физ. Журн. - 1983. - Т. 28, N 8. - С.1261-1263.
- [4] Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids – 2006. – V. 127 – P. 62-64.
- [5] Алехин А.Д., Рудников Е.Г.// Укр. Физ. Журн. — 2002. — Т. 47, № 8. — С. 745- 750.
- [6] Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. // Киев. – Политехника. – 2008. – 404 .
- [7] Алехин А.Д., Рудников Е.Г.// Укр. Физ. Журн.-1995.-Т.40, №9.С. 941-944.
- [8] Schofield P. // Phys. Rev. Lett.-1969.-V.22, N 12.-P.606.
- [9] Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Физика аэродисперсных систем. Межведомственный научный сборник. 2006. - Вып. 43. - С. 67-74.
- [10] Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудников Е.Г., // Вестник Киевского университета. Физико-математические науки, 2007.– 4. – С. 287-289.
- [11] Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – 120 – P. 43-45.
- [12] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Москва: Наука, 1987.

О термических уравнениях состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости

Г.Г.Петрик

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail:galina_petrik@mail.ru

Термическое уравнение состояния (УС), от которого требуется адекватное описание свойств жидкости, должно дать реалистичное значение критического фактора сжимаемости (КФС) Z_c . Однако УС ван-дер-ваальсового типа, известные в литературе, таких значений Z_c не дают. В настоящей работе мы обсуждаем вопросы, связанные с этой проблемой.

Известно, что самая простая, но реалистичная модель молекулярного уровня – это точечные центры (ТЦ), взаимодействие которых описывают центральные потенциалы типа Ми(n-m). Казалось бы, что она должна широко отразиться в виде соответствующего УС на термодинамическом уровне. Однако такое УС в литературе отсутствует. УС (трехчленное трехпараметрическое) на основе модели взаимодействующих ТЦ было получено нами [1]:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

Впервые все три параметра УС имеют смысл, связанный с силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Решающим оказалось введение параметра χ , который связал проявление сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для ТЦ объема. Было выявлено, что параметр χ является управляющим параметром модели. (Кубическое уравнение модели при заданном χ в этом году удалось решить в общем виде). Пока рассматриваем случай $\chi = \text{const}$. Была получена, в том числе и формула для расчета КФС в виде явной функции параметра χ :

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)(\chi-1)+2\chi+1}}. \quad (2)$$

Поскольку, как заявлено, для нас представляют интерес УС с «экспериментальными» значения Z_c , можно было бы сразу найти по (2) тот интервал χ , который их определяет, и приступить к анализу. Однако мы расширим границы задачи и прежде зададимся более общим вопросом - какие значения управляющего параметра возможны и как их найти? Конечно, стандартно он может рассматриваться как подгоночный, а его значения находиться по свойствам веществ, но его связь с проявлением сил ММВ заставляет искать и другие способы оценки его значений.

Что можно извлечь по этому поводу из информации, наработанной в научной литературе для УС ван-дер-ваальсового типа, с учетом того, что

ни о каких параметрах χ для известных УС в литературе речь не идет? Можно ли как-либо включить их в модель взаимодействующих ТЦ?

Первый способ – использовать возможность включения в модель взаимодействующих ТЦ известных УС ван-дер-ваальсового типа, для которых первый вклад имеет одинаковый вид: $RT/(V-b)$. При этом мы пользуемся стандартным допущением, что на молекулярном уровне рассмотрение двух ТЦ, разделенных расстоянием d , с жестким отталкиванием между ними, равнозначно рассмотрению двух невзаимодействующих жестких сфер диаметра d . На уровне моделирования свойств веществ (УС) этому отвечает переход: УС ж/сфер без взаимодействия (УС с коволюмом)=УС ТЦ без взаимодействия (УС идеального газа)+ ΔP (отт.ТЦ)([1]); $RT/(V-b)=RT/V + RTb/V(V-b)$.

Значения параметра χ , найденные по виду переформулированных для ТЦ известных УС: $\chi=0$ (УС ВдВ), $\chi=1$ (УС Редлиха - Квонга). Нашлось еще одно УС – Вонга - Праузнитца, для которого $\chi=0.2$. Возникает вопрос. Обязательно ли значения параметра χ должны быть такими небольшими? Чему это отвечает? Какими еще могут быть значения управляющего параметра χ ? Если исходить из определения параметра $\chi = \frac{\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)}$, то

спектр соотношений между проявлением сил притяжения и отталкивания в отношении доступного объема, когда они меняются (по отдельности) от очень слабых до очень сильных, предположительно может быть весьма широк. Допустим, что значения фактора χ изменяются в интервале от нуля до тысячи. По формуле (2) для КФС были проведены расчеты, и часть результатов включена в таблицу.

X	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6	10	100
Z _c	0.375	0.35	0.333	0.32	0.31	0.302	0.295	0.29	0.28	0.274	0.266	0.244	0.15

Таблицу можно условно разделить на три части. Первой части отвечают небольшие значения управляющего параметра χ (0 – 1), они дают для КФС - значения от 0.375 до 0.333, т.е. значения КФС, которые больше наиболее вероятных - экспериментальных. Вторую часть таблицы формирует параметр χ из интервала (2.0 – 7), который дает именно экспериментальные значения КФС (0.31 - 0.26). Можно выделить еще одну часть таблицы – ей отвечают еще большие значения χ , и значения КФС (меньше 0.25), которые также встречаются среди экспериментальных, хотя и с меньшей вероятностью.

Могут ли они быть обоснованы с физических позиций? Этот вопрос мы рассматривали в [1, 2], где, перейдя на молекулярный уровень описания, показали, что значения (от 2 до 7) фактора χ вполне возможны.

Можем ли мы в модели ТЦ обосновать, что именно этот интервал (2-7) значений χ и должен определять «экспериментальный» интервал КФС, выделяя определенную группу УС? Можно ли утверждать, что только в этих уравнениях соотношение проявления сил притяжения и отталкивания

(в отношении доступного объема) соответствует тому, что на самом деле должно иметь место в критической точке (КТ)? Можно ли утверждать, что в УС Ван-дер-Ваальса и УС Редлиха - Квонга соотношения проявлений сил не соответствуют тем, что на самом деле должно иметь место в КТ, а, следовательно, нет никаких оснований ожидать, чтобы эти уравнения адекватно описывали бы критическую область? Вопрос, который следует за этим – как должны соотноситься силы и их проявления в КТ?

Основываясь на особенностях формы потенциальных кривых (ПК), можно показать, что силы притяжения двух ТЦ максимальны по величине, когда их разделяет расстояние, фиксирующее точку перегиба ПК (соответственно – экстремума силы). Нами же раньше было обнаружено, что координаты точки перегиба ПК связаны с координатами критической точки термодинамического уровня описания [3]: $\varepsilon_p'' = kT_c$.

Однако при стандартном подходе к модельным потенциалам в описании используется только точка минимума (дна ямы) и именно к ее координатам привязываются характерные параметры термодинамического уровня, в том числе и критические параметры. Приведем рассуждения выдающегося теплофизика И.И.Новикова о характере сил ММВ в критической области, которые неоднократно цитировались разными авторами. По Недоступу [4]: «Критическая температура имеет весьма простое молекулярно-кинетическое истолкование. Так как **объединение** свободно движущихся *молекул* в каплю жидкости при сжижении газа происходит **исключительно под действием сил взаимного притяжения**, необходимо, чтобы максимальная энергия притяжения двух молекул, равная потенциальной энергии взаимодействия в точке минимума кривой $U(r)$, была по абсолютной величине не меньше средней кинетической энергии относительного движения двух молекул, равной в среднем kT . Сжижение газа, т.е. переход вещества из газовой фазы в жидкую, наблюдается при температурах $T \leq T_c$; поэтому должно выполняться условие: $\varepsilon = kT_c$ ». Теперь приведем наши соображения о связи параметров двух уровней описания. Заметим, что, начав рассуждение с мысли **о силах**, автор переходит на язык **энергий** и включает в рассуждение точку минимума кривой, где энергия притяжения максимальна. Однако в этой точке результирующая сила равна нулю, силы притяжения и отталкивания в этой точке уравновешены, и, следовательно, отсутствует то преобладание сил притяжения, которое должно обеспечить образование капель.

Мы предлагаем видоизменить и продолжить мысль И.И. Новикова:

«Так как объединение свободно движущихся молекул в каплю жидкости при сжижении газа происходит **исключительно под действием сил взаимного притяжения, необходимо, чтобы** сила притяжения двух молекул была максимальной. Это имеет место для r - координаты точки перегиба на потенциальной кривой, где обращается в нуль вторая производная потенциала. Это отвечает условию экстремума

результатирующей силы, что с учетом знака дает максимум силы притяжения. И далее: для образования капель необходимо, чтобы энергия притяжения двух молекул, отвечающая этому условию экстремума силы притяжения, была по абсолютной величине не меньше средней кинетической энергии относительного движения двух молекул, равной в среднем kT . Сжижение газа, т.е. переход вещества из газовой фазы в жидкую, наблюдается при температурах $T \leq T_C$; поэтому должно выполняться условие: $\epsilon = kT_C$. Приведенные рассуждения подтверждают обнаруженное нами [3] раньше эмпирически соотношение между координатами двух точек перегиба двух уровней описания: $\epsilon_p'' = kT_C$.

Вернемся к анализу вопроса о значениях параметра χ , имея в виду его смысл, определенный связью между межмолекулярными силами. Вновь обратимся к таблице. Малые значения χ определяют УС, которые описывают состояния, где проявление сил отталкивания преобладает над силами притяжения: в этом случае $(m/n) < 1$. Когда отталкивание становится жестким, чему отвечает $n \rightarrow \infty$, это отношение обращается в нуль. И мы имеем УС ВдВ. УС Редлиха-Квонга и близкие к нему, для которых значение χ близко к 1, должны лучше описывать состояния, для которых проявления сил практически друг друга уравнивают. Отсюда следует принципиальный вывод, что эти УС не могут дать реалистичного значения КФС и, следовательно, описать критическую область именно потому, что в самой их форме заложены такие соотношения между силами, которые весьма далеки от тех, которые характерны для критической области.

В то же время, проведя сравнение отдельных вкладов в результирующую силу в точке перегиба ПК, нашли, что для потенциалов $M_i(m-n)$ это соотношение зависит от значения индексов, больше единицы и при фиксированном $m=6$ и n , меняющимся в границах от 12 до 48, меняется в пределах от 1.8 до 7, что практически совпадает с теми значениями управляющего параметра χ (2-7), которые и определяют реалистичные значения КФС.

Следовательно, в полученном нами УС вклад со стороны сил притяжения оптимизирован. Именно адекватное описание этого вклада позволяет получить экспериментальные значения КФС Z_C .

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-08-96521).

- [1] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 113-116, (2005).
- [2] Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева, Вестник ДНЦ РАН, 27, 5-12,(2007).
- [3] Г.Г.Петрик, Дисс...канд.физ.-мат.наук, Махачкала, 170с., (1998).
- [4] В.И.Недоступ, Е.П. Галькевич, Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых, Киев, Наукова думка, 195с., (1986)

Уравнение кривой Бойля-Бачинского в модели точечных центров. Формула для расчета температуры Бойля

Г.Г.Петрик

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: galina_petrrik@mail.ru

Трехчленная форма полученного нами [1] простого, но физически обоснованного термического уравнения состояния (УС) на основе молекулярной модели взаимодействующих точечных центров (ТЦ), открывает новые возможности при анализе модели. В настоящей работе мы демонстрируем некоторые из них, относящиеся к идеальным кривым.

Уравнение имеет вид (в стандартных обозначениях)

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

Все три параметра имеют смысл и связаны с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) на доступный объем – отталкивание (b), притяжение (c), отличие в характере сил (a).

Три вклада в УС (1) – это соответственно – УС для невзаимодействующих ТЦ (УС идеального газа) и два *конфигурационных вклада* со стороны сил отталкивания (положительный) и со стороны сил притяжения – отрицательный. Очевидно, что эти величины могут соотноситься различно – в зависимости от того, как соотносятся действующие силы. Рассмотрим случай, когда оба конфигурационных вклада равны по величине. Тогда они взаимно уничтожаются и УС (1) переходит в УС идеального газа. Как известно [2], **множество состояний реального газа**, где конфигурационное давление ($P-RTp$) обращается в нуль, именуется различно: **ортометрическая кривая; кривая единичной сжимаемости, кривая идеального газа (КИГ), идеальная кривая нулевого порядка, кривая Бойля-Бачинского**. Теоретически она не получена. Но из экспериментальных данных для разных веществ следует ее прямолинейный характер в приведенных координатах p - τ (плотность – температура).

Вернемся к УС (1) и исследуем его возможности относительно идеальной кривой Бойля - Бачинского. (Заметим, что при стандартной двучленной общепринятой записи УС ван-дер-ваальсового типа, такой легкости перехода к идеальным кривым, как в нашей модели ТЦ, продемонстрировать не удастся). Определим эти условия, приравняв два конфигурационных вклада в УС (1). Получаем общее уравнение вида:

$$\frac{1}{RT} = \frac{b(1+c/V)}{a(1-b/V)}. \quad (2)$$

1. Параметры c и b УС будем считать константами. Перейдем в (2) к приведенным величинам: $\tau = T/T_c$, $\varphi = V/V_c$, $\beta = b/V_c$, $\sigma = c/V_c$, $\sigma = \chi\beta$, χ – управляющий параметр модели. Для параметра a ранее получили [3]:

$$a = RT_c V_c \frac{(1 + \chi\beta)^2}{(1 - \beta)^2 (2 + \beta\chi)}. \quad (3)$$

Подставим (3) в (2). Получим общее уравнение, связывающее температуру, объем и параметр χ на КИГ для семейства УС (1) ТЦ:

$$\tau = \frac{(1 + \chi\beta)^2}{\beta(1 - \beta)^2 (2 + \beta\chi)} * \frac{\varphi - \beta}{\varphi + \chi\beta}. \quad (4)$$

Конкретное значение χ выделяет в семействе уравнений (1) конкретное УС, определяя значения всех приведенных параметров, в первую очередь β . (Формула приведена в другом докладе автора – об однопараметрическом законе соответственных состояний). Следовательно, первый множитель в (4) – это константы, значения которых отличаются от уравнения к уравнению, определяясь одним числом – χ .

Как следует из самого вида УС (1), значение $\chi = 0$ дает УС ВдВ, для которого $\beta = 1/3$. Тогда из общего уравнения (4) для частного случая УС ВдВ получаем следующую связь температуры и объема на кривой Бойля-Бачинского:

$$\tau = 3.375 * \left(1 - \frac{\beta}{\varphi}\right). \quad (5)$$

Рассмотрим два предела. Когда молярный объем φ стремится к бесконечно большому значению (либо плотность стремится к нулю), значение τ стремится к определенной величине, $\tau_B = 3.375$. (Это значение совпадает с температурой Бойля для УС ВдВ, найденной стандартным образом по второму вириальному коэффициенту (ВВК) – из условия равенства его нулю). Заметим, что далеко не для всех веществ известны данные по ВВК и не для всякого уравнения выражение для ВВК легко получить в аналитическом виде. И даже когда это выражение получают, сделанные упрощения могут дать не точный результат. Кроме того, по ВВК можно получить только один предел – температурный – значение τ_B). В нашей модели из того же уравнения (5) следует другой предел – в случае, когда температура стремится к нулю, приведенный молярный объем φ (и соответственно приведенная плотность) стремится к определенной величине. Покажем это. Получим: $\varphi_0 = \beta = 1/3$, и это означает, что для охлажденного до нуля ван-дер-ваальсова флюида приведенная плотность $\rho_0^* = 3$ ($\rho^* = \rho/\rho_c$).

Уравнение (5) КИГ для УС Ван-дер-Ваальса легко может быть преобразовано к виду, в котором подчеркнута его прямолинейность:

$$\frac{T}{T_B} + \frac{\rho}{\rho_0} = 1. \quad (6)$$

Очевидно, что общее уравнение (4) КИГ для семейства УС (1) взаимодействующих ТЦ примет вид:

$$\tau = \tau_B(\chi) * \frac{\varphi - \beta}{\varphi + \chi\beta}.$$

Первый множитель - приведенная температура Бойля - определяется одним значением управляющего параметра χ модели:

$$\tau_B(\chi) = \frac{(1 + \chi\beta)^2}{\beta(1 - \beta)^2(2 + \beta\chi)}.$$

Обратимся к УС Редлиха-Квонга. Для него $\chi=1$ и соответствующее значение $\beta(\chi)=0.2599$. Выражение (4) - уравнение кривой Бойля - Бачинского – в этом случае принимает вид:

$$\tau = 4.934 \frac{\varphi - 0.2599}{\varphi + 0.2599}.$$

Два предела – по плотности и температуре: при $\tau=0$ $\varphi_0=\beta=0.26$ (для плотности: $\rho_0^*=3.847$) и $\tau_B=4.934$, когда $\varphi \rightarrow \infty$.

2. Будем рассматривать эти приведенные величины как характеристики самих УС. Вопрос - математические или физические? Имеются ли основания по этим значениям судить о качестве уравнений? Подчеркнем, что УС, которое мы рассматриваем сейчас, и которое обобщает одну группу уравнений вандерваальсового типа (где оптимизирован вклад, связанный с притяжением, но первый вклад имеет общую форму $RT/(V-b)$), не может претендовать на роль оптимального единого УС для ТЦ как минимум по двум причинам: 1) жесткий характер отталкивания в этих уравнениях нереалистичен и должен быть оптимизирован; 2) пока мы рассматриваем УС (1) при постоянных параметрах c , b , тем самым, сужая множество УС. Посмотрим, что даст пересмотр 2-го пункта. Анализ ряда известных УС (Пенга-Робинсона, Пателя-Тейя, Клаузиуса, Харменса-Кнаппа и др.) показал [4], что отказ от этого требования дает возможность обобщить соотношение между параметрами уравнения c и b в виде:

$$c = b(k_1 + k_2 b\rho). \quad (7)$$

Учтем это соотношение, когда обратимся к известному УС Пенга-Робинсона и переформулируем его для ТЦ, как это было сделано выше с УС Ван-дер-Ваальса. Имеем:

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

Это УС получается при $k_1=2$, $k_2=-1$ и дает $Z_c=0.3074$, при $\beta=0.2532$ ($V_c=3.95b$).

Найдем уравнение кривой Бойля-Бачинского для УС Пенга-Робинсона. Приравняем конфигурационные вклады, перейдем к

приведенным переменным и воспользуемся общими выражениями для параметров c вида (7) и a , полученным в [3]:

$$\tau = \tau_B^* \frac{(1 - \beta/\varphi)}{(1 + \beta/\varphi(2 - \beta/\varphi))}.$$

Из этого уравнения получим два предела: $\tau_B = 5.87$ ($\varphi \rightarrow \infty$) и $\rho_0^* = 1/\beta = 3.95$ ($T=0$).

Весьма интересно привлечь к рассуждениям УС из другой группы УС ван-дер-ваальсового типа, в которой модифицируется не притягивательный, а отталкивательный вклад. За неимением места, мы не приводим аналогичных выкладок для трехпараметрического УС Каплуна-Мешалкина [5], которое (как было показано нами) отвечает системе ТЦ с отталкиванием, характер которого изменен по сравнению с жестким отталкиванием УС (1) взаимодействующих ТЦ. Однако весьма интересно, что оптимизация вклада, связанного с отталкиванием ТЦ в этом новом УС, ведет к уменьшению первой – температурной - характеристики во столько раз, во сколько параметр d УС оказывается больше b ($d/b = \gamma$ - является управляющим параметром этого однопараметрического семейства УС). Полученные первые результаты представляют несомненный интерес и требуют продолжения аналитических исследований с целью получения общего реалистичного уравнения состояния на основе модели точечных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-08-96606) и (частично - грант 09-08-96521).

- [1] Г.Г.Петрик, Сб. трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 113-116, (2005).
- [2] В.И.Недоступ, Е.П.Галькевич, Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. Киев: Наукова думка, 135, (1986).
- [3] Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева, Вестник ДНЦ РАН, 27, 5-12, (2007).
- [4] Г.Г.Петрик, Сб. трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 303-306, (2007).
- [5] А.Б.Каплун, А.Б.Мешалкин, Журнал физической химии, 75, 12, 2135-2141, (2001).

О возможности однозначного выбора параметров уравнения состояния в модели взаимодействующих точечных центров

Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail:galina_petrik@mail.ru

Поиск оптимальных уравнений состояния (УС) вынуждает решать проблему под названием «параметры уравнения». Известны два стандартных подхода к ее решению. Первый: коэффициенты УС считаются константами индивидуальности вещества и их значения находятся по данным о термодинамических свойствах. Однако такой способ апробации УС весьма малопродуктивен – подгоночные параметры различных УС могут быть подобраны так, что расчеты дадут практически одинаковые результаты, но судить о качестве самих УС по ним невозможно. Именно поэтому так трудно сравнивать УС. Второй: на УС налагаются определенные условия (чаще всего, в критической точке) и далее решается система уравнений. Число уравнений оказывается меньше числа переменных, поэтому авторы вынуждены априори выбирать некоторые из параметров в роли определяющих (известных). Такой подход обсуждался наиболее подробно в [1], где исследовалась общая форма кубического УС с пятью параметрами: a, b, k_1, k_2, k_3 .

Примечательно, что в форме различных УС ван-дер-ваальсового типа в литературе подчеркивается именно то, что это кубические уравнения, т.е. математическая сторона проблемы (например, Уэйлес, анализируя УС Пенга-Робинсона и др., преобразует оригинальные авторские выражения знаменателя к квадратному трехчлену или Редлих, когда обобщал свое знаменитое уравнение. Можно привести много примеров). С одной стороны это понятно - число параметров УС может меняться от двух до пяти, но смысл (при стандартном подходе) в лучшем случае имеют два. Трудно анализировать физическую задачу (модель) с неопределенными параметрами. Однако с другой стороны мы считаем: если в простом УС отдельные вклады имеют определенный смысл, то должны иметь смысл все параметры УС.

Наиболее общий вид кубического УС, согласно [1]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-k_3b)}{(V-b)(V^2+k_1bV+k_2b^2)}. \quad (1)$$

Рассматривая (1) как обычное кубическое уравнение, легко получить соотношения между параметрами k_1, k_2, k_3 и критическими константами флюида:

$$k_1 = 1 + \frac{1-3Z_c}{\Omega_{bc}}, \quad k_2 = k_1 + \frac{3Z_c^2 + k_1\Omega_{bc} - \Omega_{ac}}{\Omega_{bc}^2}, \quad k_3 = \frac{Z_c^3 - k_2\Omega_{ac}^2(1 + \Omega_{bc})}{\Omega_{ac}\Omega_{bc}},$$

где $\Omega_{bc} = \frac{b_c P_c}{RT_c}$, $\Omega_{ac} = \frac{a_c P_c}{(RT_c)^2}$, $Z_c = \frac{\bar{V}_c P_c}{RT_c}$. КФС Z_c здесь – не

экспериментальное значение, но рассчитанное по УС. Кроме того, авторы добавляют еще один параметр в виде уравнения для приведенного второго вириального коэффициента на критической изотерме:

$$\bar{B}_c = \frac{\bar{B}P_c}{RT_c} = \Omega_{bc} - \Omega_{ac}.$$

Четыре полученных уравнения связывают семь безразмерных параметров: k_1 , k_2 , k_3 , Z_c , Ω_{bc} , \bar{B}_c и Ω_{ac} . По [1]: «Три параметра из этого набора могут быть *произвольно* (курсив наш) выбраны как независимые переменные и когда этот выбор сделан, значения четырех других параметров могут быть получены из основных уравнений». Однако зададим вопрос - являются ли все эти величины независимыми, т.е. корректен ли произвольный выбор?

Далее авторы обсуждают выбор независимых переменных. «Среди семи параметров только Z_c , \bar{B}_c и Ω_{bc} имеют физический смысл». Казалось бы, было логичным (считают авторы) задавать именно их в качестве независимых. Однако «примечательно, что большинство успешных кубических УС не следует этому пути спецификации переменных, но произвольно выбирают $k_3=1$, сводя число степеней свободы до двух, а далее подбирают такие значения k_1 и k_2 , которые дают достаточный компромисс для величин Z_c , \bar{B}_c и Ω_{bc} ». В качестве примера разбираются УС Редлиха -Квонга и Пенга - Робинсона. При выборе $\{k_i\}$ в качестве независимых переменных оценка приведенного параметра b требует решения кубического уравнения, что на взгляд авторов весьма нежелательно. Поэтому рассматриваются и «смешанные» наборы из физически (на их взгляд) осмысленных и «бессмысленных» параметров, т.е. $\{k_i\}$. Проведя расчеты, авторы приходят к выводу, что возможны только некоторые комбинации величин. И остается совершенно неясно – почему именно задание «не имеющих физического смысла чисел» дает успешные УС? В любом случае анализ, проведенный авторами, приводит их к важному вопросу, поставленному Эбботтом [2]: почему величины Z_c , \bar{B}_c и Ω_{bc} не используют в качестве независимых переменных вместо заданных априори величин k_1 , k_2 , k_3 , не имеющих физического смысла?

Имеется работа [3] Шмидта – Венцеля, где предложено то же общее кубическое УС (1) и где значения коэффициентов k_1 , k_2 (чисел?) априори связаны с ацентрическим фактором Питцера. Имеется работа [4] Ю, Адаши, Лю, в которой также исследуются вопросы, связанные с формой кубического УС, и авторы привлекают к анализу коэффициенты k_1 , k_2 . Но в двух последних работах приводится в некотором роде противоречивая информация, поэтому их результаты мы пока анализировать не будем.

Будем считать, что $k_3 = 1$. Тогда из (1) следует уравнение:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + k_1 b V + k_2 b^2}. \quad (2)$$

Попробуем получить ответ на вопрос о том, почему определяющими числами модели являются параметры k_1 , k_2 и каков их смысл.

Обратимся вновь к физически обоснованному УС модели взаимодействующих точечных центров (ТЦ), полученному нами [5]:

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

На первом этапе мы считали параметры b и c , связанные с проявлением сил отталкивания и притяжения, константами и их отношение – управляющий параметр χ модели - также рассматривали как константу. Отказ от требования постоянства параметров и анализ ряда УС ван-дер-ваальсового типа (Пенга-Робинсона, Клаузиуса, Пателя-Тейя, Харменса-Кнаппа, Шмидта-Венцеля и других) показал [6], что теперь параметр c , и, следовательно, параметр χ , зависит от молярного объема (или от плотности). В этом случае $c = b(k_1 + k_2 b \rho)$, а параметр χ должен быть снабжен индексом, отмечающим его зависимость от объема $\chi_v = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b \rho$; для критической точки: $\chi_c = \kappa_1 + \kappa_2 b / V_c = \kappa_1 + \kappa_2 \beta$. Здесь k_1 , k_2 – некие числа. В отличие от многих авторов, мы не будем априори отказывать им в наличии смысла, но попытаемся их смысл прояснить.

Учтем в УС (3) выявленную структуру параметра c . Таким образом, в отличие от принятого в литературе «упора» на кубичность уравнения, на математику, в нашей форме УС подчеркивается «физика» модели, связывающая его параметры с проявлением сил притяжения и отталкивания на доступный для ТЦ объем, т.е. одну из термодинамических переменных. Получим «структурированное» УС ТЦ:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1 + k_2 b / V))}. \quad (4)$$

(От уравнения (2) – как принято считать - для жестких сфер, легко перейти к УС (4), для ТЦ –мы обсуждали это в других работах)

Выберем в качестве параметров приведения в (4) критические параметры. Получим уравнение с пятью параметрами: Z_c , β , α , k_1 , k_2 :

$$\pi = \frac{1}{Z_c} \left[\frac{\tau}{\varphi} + \frac{\tau\beta}{\varphi(\varphi - \beta)} - \frac{\alpha}{\varphi(\varphi + \beta(k_1 + k_2 \beta / \varphi))} \right].$$

Являются ли они независимыми величинами? Можем ли мы задавать некоторые из них произвольно? Оказывается, - нет. В [6] мы показали, что все параметры УС являются функциями именно двух параметров k_1 , k_2 . Они были названы генерирующими числами. Генерирующим уравнением модели является кубическое уравнение относительно β при заданной паре величин k_1 , k_2 :

$$\beta^3 (k_2 - k_1 (k_2 + k_1)) - 3\beta^2 (k_1 + k_2) - 3\beta + 1 = 0.$$

Задание пары генерирующих чисел (плюс плотность системы) определяет значение управляющего параметра χ , то, как будут соотноситься силы притяжения и отталкивания, что, в конечном счете, определит термические свойства системы. Теперь мы можем пойти дальше.

Напомним, что модельный объект, заменяющий в нашей модели реальную молекулу – точечный центр – имеет две степени свободы, отвечающие поступательному и колебательному движению. Тогда можно предположить, что в формировании параметра $\chi_v = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho$, который собственно определяется изменениями доступного объема, вызванными проявлением сил притяжения и отталкивания между ТЦ, должны проявиться оба вида движения: $\chi_v = \chi_v(\text{поступател.}) + \chi_v(\text{колебател.})$.

Можно предположить, что в случае горячего разреженного газа, т.е. состояния, близкого к идеально-газовому, будет выполняться условие $\chi_v(\text{кол.}) = 0$ и полное изменение доступного объема будет определяться в результате поступательного движения ТЦ, $\chi_v(\text{пост.}) \neq 0$. При большой плотности и низких температурах поступательное движение будет затруднено, практически отсутствуя, и тогда $\chi_v(\text{пост.}) = 0$, а $\chi_v(\text{кол.}) \neq 0$. При промежуточных условиях оба типа движения будут вносить свой вклад в формирование параметра χ . Эти рассуждения помогают в некоей мере расшифровать выражение для $\chi_v = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho$, где теперь два числа k_1 и k_2 , очевидно, связаны с двумя степенями свободы, отвечая колебательному и поступательному видам движения. Есть основания считать, что k_1 связано с колебательным движением, а k_2 – с поступательным. В таком контексте имеем: условия $k_2 = 0, k_1 \neq 0$ отвечают чисто колебательному движению ТЦ; если наоборот $k_1 = 0, k_2 \neq 0$ – это чисто поступательный характер движения.

Все это требует дальнейшего осмысления, но представляет явный интерес, поскольку показано, что «бессмысленные» числа определяют значение выявленного в модели и имеющего глубокий физический смысл параметра χ , связавшего проявление сил межмолекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания – на доступный для движения ТЦ объем системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-96521).

- [1] J.H.Vera, M.J. Huron, J.Vidal. *Chem.Eng. Commun.*, 1984, **26**, 311-318.
- [2] M.M. Abbott. *Advances in Chemistry Series*, 1979, **182**, 47-70.
- [3] G.Schmidt, H.Wenzel, *Chem.Eng.Sci.*, 36, 1503 (1980).
- [4] J.-M. Yu, Y.Adachi, B.C.-Y. Lu, *American Chem.Society*, 300, 537, (1986).
- [5] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 113-116, (2005).
- [6] Г.Г.Петрик, Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Россия, Махачкала, 303-306, (2007).

Автоматизация процесса измерения изохорной теплоемкости на основе ПК

В.А.Мирская, Д.А.Назаревич, Н.В.Ибавов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: veronika_mir@mail.ru

Измерение изохорной теплоемкости C_v - сложная и трудоемкая экспериментальная задача, требующая от исследователя постоянного контроля и вмешательства. Процесс измерений занимает длительное время, что приводит к увеличению погрешности измеряемых величин, обусловленной усталостью экспериментатора. Однако понятие “усталость” неизвестно компьютерной технике. Учитывая важность таких экспериментов, их автоматизация, приводящая к повышению точности получаемых результатов, необходима и очень важна.

Создание методики прямого измерения изохорной теплоемкости жидкостей и газов требует решения ряда сложных экспериментальных задач и требований, которые предъявляются к измерительной ячейке – калориметру. Оригинальное и простое решение этих проблем при экспериментальном определении теплоемкости C_v в широком диапазоне температур и давлений предложено в разработанной методике. Подробно конструкция калориметра и метод измерений описаны в работах [1-5].

Автоматизация процесса измерений изохорной теплоемкости осуществлена авторами на основе персонального компьютера. Коротко о процессе измерений.

Калориметр, термостат и система тепловых экранов, обеспечивающих адиабатичность процесса, нагреваются до заданной температуры и выводятся в режим работы, при котором теплообмен между калориметром с исследуемой жидкостью и окружающей средой отсутствует. Затем включается нагреватель находящийся внутри калориметра. Т.к. теплообмена с окружающей средой нет, то все выделяемое этим нагревателем тепло расходуется на нагрев исследуемой жидкости. И начинается непосредственно процесс измерений. Замеряется время которое необходимо, чтобы исследуемый образец, массой m , нагрелся на определенную температуру (в нашем случае это 1- 10 μ В). Эта операция повторяется до тех пор, пока не будет промерен интересующий экспериментатора интервал температур. Затем теплоемкость вычисляется по формуле:

$$C_v = \frac{W * \frac{\tau}{dT} - A}{m}, \quad (1)$$

где C_v – изохорная теплоемкость; W – мощность внутреннего нагревателя; τ – время, за которое произошел нагрев на температуру равную $dT=T_2-T_1$, A – тепловой коэффициент калориметра, m – масса исследуемого образца.

Мощность внутреннего нагревателя вычисляется следующим образом:

$$W = \frac{V * Y(V)}{10}, \quad (2)$$

где V – напряжение на внутреннем нагревателе, $Y(V)$ – падение напряжения через образцовое сопротивление в 10 Ом. Более подробно процесс измерений описан в [1-5].

Исходя из вышеизложенного, определим вопросы, связанные с автоматизацией процесса измерений. Для обеспечения автоматизации измерения теплоемкости необходимо передать на компьютер три величины: напряжение на внутреннем нагревателе, падение напряжения на образцовом сопротивлении для внутреннего нагревателя и температуру исследуемого образца внутри калориметра.

Используя калориметр, разработанный член-корр. АН СССР Амирхановым Х.И. и способ измерения изохорной теплоемкости жидкостей и газов, описанный выше, нами с помощью цифрового мультиметра Keithley 2000 была автоматизирована экспериментальная установка.

Для начала о том, что собой представляет цифровой мультиметр Keithley 2000. Внешний вид прибора показан на рис.1.



Рис. 1

Это измерительный прибор с высокой разрешающей способностью (на пределе 100 мкВ – 0,1 мкВ) и низкой погрешностью измерений (на пределе 100 мкВ– 0.005%). Этот прибор имеет возможность прямой коммутации с персональным компьютером без каких-либо дополнительных приборов. Коммутация осуществляется двумя способами: или посредством COM порта (RS-232) или порта GPIB (IEEE-488). Таким способом показания мультиметра передаются на ПК.

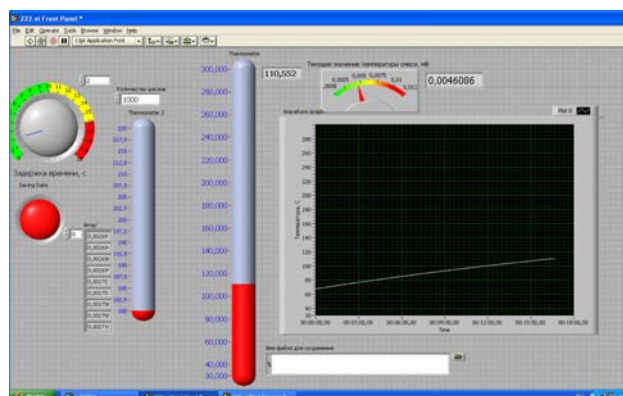


Рис. 2

Мы использовали передачу

данных через интерфейс GPIB. Для этого необходимо на персональный компьютер установить плату IEEE-488 или использовать кабель – преобразователь интерфейса GPIB-USB. Далее была написана программа, в среде Labview 7 (рис.2), с использованием драйверов, которые можно найти на сайте производителя мультиметра [6].

Labview 7 - среда разработки прикладных программ, в которой используется язык графического программирования G и не требуется написания текстов программ. Среда Labview 7 дает огромные возможности как для вычислительных работ, так и для построения приборов, позволяющих проводить измерения физических величин в реальных лабораторных и промышленных установках, и осуществлять управление ими. [7-8].

Программа, написанная нами в среде Labview 7, получает от мультиметра данные о температуре смеси, напряжении на внутреннем нагревателе, падении напряжения через образцовое сопротивление, термо эдс закиси меди и вычисляет по этим данным изохорную теплоемкость смеси. Выводит графически и в виде таблиц кривые температурной зависимости теплоемкости, адиабатограмму и термограмму эксперимента. Таким образом, наша программа дает возможность экспериментатору наблюдать за результатами эксперимента непосредственно, как говорится, в реальном времени. На рисунке 3 представлены результаты измерения изохорной теплоемкости системы н-гептан - вода $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$ с содержанием $x = 3.0231$ вес. процентов воды по одной из исследованных изохор с массой исследуемой смеси $m = 78.232$ г.

Необходимо отметить, что осуществленная автоматизация экспериментальной установки на базе мультиметра и персонального компьютера, позволившая автоматизировать сбор, накопление и обработку полученной информации, значительно экономит время и труд экспериментатора в процессе измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 07-08-00369, 08-02-05047) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ НШ – 4526.2008.2.

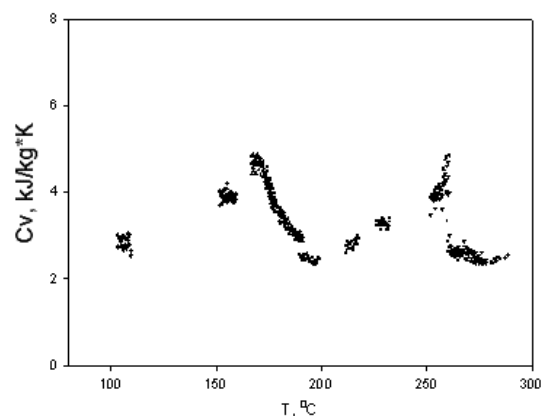


Рис. 3

- [1] Х.И.Амирханов, Б.А.Алибеков, Д.И.Вихров, В.А. Мирская, Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981. 254с.
- [2] Г.В.Степанов, Н.Г.Полихрониди, В.А.Мирская, Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. //Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 2003.
- [3] Danil I Vikhrov, Veronika A Mirskaya Thermophysical properties of hydrocarbon mixtures. // High Temperature – High Pressure, 1994, vol. 26, p. 613-617
- [4] V.A.Mirskaya, I.K.Kamilov The isochoric heat capacity and curve of binary mixtures of hydrocarbons. // Fluid Phase Equilibria, 1996, vol. 125, p. 169-175
- [5] V.A.Mirskaya, D.A.Nazarevich Definition of parameters phase equilibria and identification of phases of system hydrocarbon – water on basis of calorimetric measurements. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, vol. 92, p. 701-703
- [6] www.keithley.com
- [7] Джеппсен Трэвис, Кринг Дж. Labview для всех. - М.: ДМК Пресс, 2008. 880 с.
- [8] П.А.Бутырин, Т.А.Васьковская, В.В.Каратаева, С.В.Материкин Автоматизация физических исследований и эксперимента: компьютерные измерения и виртуальные приборы на основе Labview 7/ Под. Ред. Бутырина П.А.- М.: ДМК Пресс, 2005. 264 с.

Энергия взаимодействия молекул водяного пара в удельном объеме $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$

Р.А.Меджидов

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: Medzhidov_R@mail.ru

В данной работе по экспериментальным данным изохорной теплоемкости C_v впервые рассчитана энергия взаимодействия молекул водяного пара в удельном объеме $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$

Температурная зависимость изохорной теплоемкости водяного пара экспериментально исследована в работе [1]. Выше критической температуры она хорошо описывается уравнением вида [2]:

$$C_v = a + b(T - T_{кр}) + \exp [c + d(T - T_{кр})] \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}, \quad (1)$$

где a, b, c и d - коэффициенты, T - абсолютная температура, $T_{кр}$ - критическая температура.

Для изохоры $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$ в уравнении (1) коэффициенты $a = 0,47$; $b = 5,8 \cdot 10^{-5}$; $c = 1,46187$ и $d = -6,725$, $T_{кр} = 374,10 \text{ }^\circ\text{C} = 647,25\text{K}$, После введения численных значений коэффициентов и критической температуры в уравнение (1) для $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$ оно примет вид:

$$C_v = 0,4324595 + 5,8 \cdot 10^{-5} T + \exp (486,446325 - 74,93 \cdot 10^{-2} T) \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}, \quad (2)$$

Экспоненциальный член в уравнениях (1) и (2) обусловлен распадом ассоциаций молекул водяного пара в области температур выше критической. Приращение внутренней энергии Δu водяного пара, требуемое на этот распад, определяется по формуле:

$$\Delta u = \int_{T_{кр}}^T \exp [c + d(T - T_{кр})] dT = \frac{1}{d} e^{[c+d(T-T_{кр})]} \frac{\text{кал}}{\text{г}}. \quad (3)$$

Если через n обозначить число неразорванных связей, а через E - энергию одной связи, т.е. энергию взаимодействия молекул водяного пара, то $n = \Delta u/E$.

Температурная зависимость приращения внутренней энергии описывается выражением: $\Delta u = A \exp (E/kT)$, где E - энергия разрыва одной межмолекулярной связи в водяном паре, k - постоянная Больцмана, A - постоянная величина, T - абсолютная температура.

$\ln |\Delta U|$ является линейной функцией от обратной температуры. Энергия E находится по тангенсу угла наклона прямой линии, служащей графиком $\ln |\Delta U| \sim f(1/T)$ к оси обратной температуры.

Для изохоры $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$ расчеты делались следующим образом:

$E/k = \operatorname{tg} \angle \alpha = (\ln ||\Delta U_1|| - \ln ||\Delta U_2||) / (1/T_1 - 1/T_2) = (-0,445 + 4,21) / (0,0015449 - 0,00154336) = 3,765 / 1,54 \cdot 10^{-6} \approx 2444805,2\text{K}$: Итак, энергия связи молекул водяного пара $E = 2444805,2\text{K} \cdot 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1} = 3375449,64 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \approx 3375449,64 \cdot 10^{-23} \cdot 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ} \approx 210,6 \text{ эВ}$

В таблице приводятся экспериментальные значения теплоемкости водяного пара, взятые из работы [1], рассчитанные по уравнению (1), процент отклонения расчета от эксперимента, величины приращения внутренней энергии водяного пара, рассчитанные по формуле (3), а также число разорванных связей n в одном моле водяного пара.

Знак минус в значениях ΔU в таблице указывает на то, что при разрыве связей между молекулами энергия поглощается.

Таблица

К расчету энергии взаимодействия между молекулами водяного пара для изохоры $v = 3,17 \text{ см}^3/\text{г}$.

t, C	T, K	T-T _{кр}	C _v , ккал/кг·К		% отклонения расчета от эксп.	ΔU, ккал/кг	Ln ΔU	n, 10 ¹⁹ моль ⁻¹
			Эксперимент [1]	расчет				
374,10	647,25	0	4,784	4,784	0	-0,641	-0,445	1,431
374,18	647,33	0,08	2,395	2,989	25	-0,375	-0,981	0,837
374,26	647,41	0,16	1,941	1,941	0	-0,219	-1,518	0,489
374,34	647,49	0,24	1,728	1,329	-23	-0,128	-2,057	0,286
374,50	647,65	0,4 0	1,582	0,762	-52	-0,044	-3,134	0,098
374,66	647,81	0,56	1,468	0,569	-61	-0,015	-4,210	0,033

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Х.И. Амирханов, Г.В.Степанов, Б.Г.Алибеков, Изохорная теплоемкость воды и водяного пара // Даг филиал АН СССР. Махачкала: Изд-во АН СССР, 1969.
- [2] Р.А.Меджидов, А.Р.Меджидов, Уравнение для изохорной теплоемкости водяного пара // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia {RCCT 2007), ABSTRACTS, Volume 1, Suzdal, July 1-6, 2007, P 1/S -79.

Секция БЗ

Фазовые переходы,
нелинейные явления и хаос
в конденсированных
средах

Характеристические параметры и эффективные критические индексы для описания структурного фазового перехода в твердом теле

М.И.Даунов, И.К.Камилов, А.Ю.Моллаев, С.Ф.Габиев

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия
e-mail: i.daunov@mail.ru*

1. Рассматривается термодинамика полиморфного фазового превращения при всестороннем давлении при подъеме и спуске давления в твердом теле. В работе [1] было получено модифицированное уравнение Клайпейрона-Клазиуса для гистерезиса фазовых превращений в твердых телах, согласно которому к линии равновесия по обе ее стороны примыкают линии метастабильного равновесия, где переход в новое состояние запрещен, поскольку образование новой фазы связано с макроскопическим увеличением упругой энергии. Кроме того, поскольку все реальные твердые тела, в решетке которых, очевидно, всегда имеются примесные атомы и точечные дефекты, нарушающие периодичность решетки, являются в той или иной степени атомно-неупорядоченными системами. Беспорядок возрастает также из-за наличия Т-Р неоднородностей (Т- температура, Р- давление). Следовательно, наблюдаемые полиморфные превращения в твердом теле, в частности, в кристаллических полупроводниках происходят в неупорядоченной среде. В работах [2,3] был сделан вывод о том, что при фазовом переходе первого рода к линиям метастабильного равновесия, по обе их стороны, примыкают области сосуществования фаз, ограниченные линиями абсолютной неустойчивости фаз. На рис.1 приведена модельная Т-Р-диаграмма.

При фиксированной температуре в интервалах давления (P_B , P_E) и (P'_B , P'_E) реализуется устойчивое двухфазное метастабильное равновесие. Степень превращения в области сосуществования фаз определяется положением точки Р относительно P_B и P_E и при фиксировании термодинамических условий достигается весьма быстро и далее остается неизменной при сколь угодно длительной выдержки (рис.2).

В [4] развита математическая модель гетерофазная структура-эффективная среда (ГСЭС) на основе резистометрических данных, позволяющая рассчитать эффективные кинетические коэффициенты в области превращения и определить некоторые характеристические параметры перехода [4,5]. Модель ГСЭС является синтезом метода эффективной среды, адекватной вдали от порога протекания, и теории протекания в рамках представления о континуальной двухфазной системе, которая является асимптотически точной.

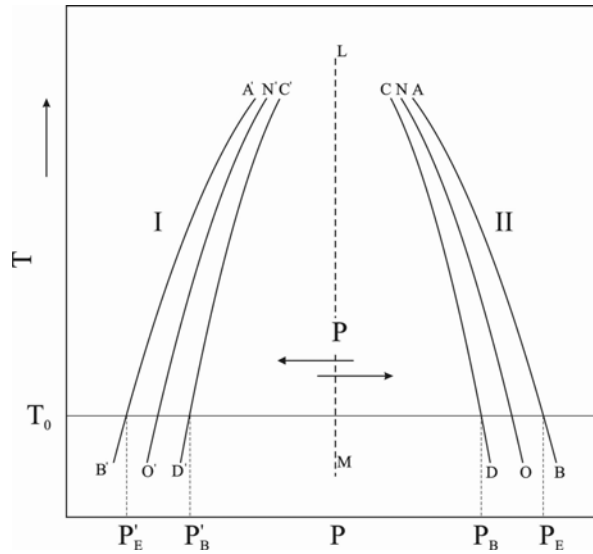


Рис.1. Модельная T–P диаграмма обратимого полиморфного превращения в твердом теле (T- температура, P- давление). LM – линия равновесия. NO и N'O' – линии метастабильного равновесия. AB и CD, A'B' и C'D'– линии, ограничивающие области сосуществования фаз при подъеме и спуске давления, соответственно. AB и C'D'– линии абсолютной неустойчивости фазы I относительно фазы II. CD и A'B' – линии абсолютной неустойчивости фазы II относительно фазы I. При фиксированной температуре (T=T₀) P_B, P_{B'} и P_E, P_{E'} – давления, соответственно, начала и конца фазового перехода при подъеме (P_B, P_E) и спуске (P_{B'}, P_{E'}) давления.

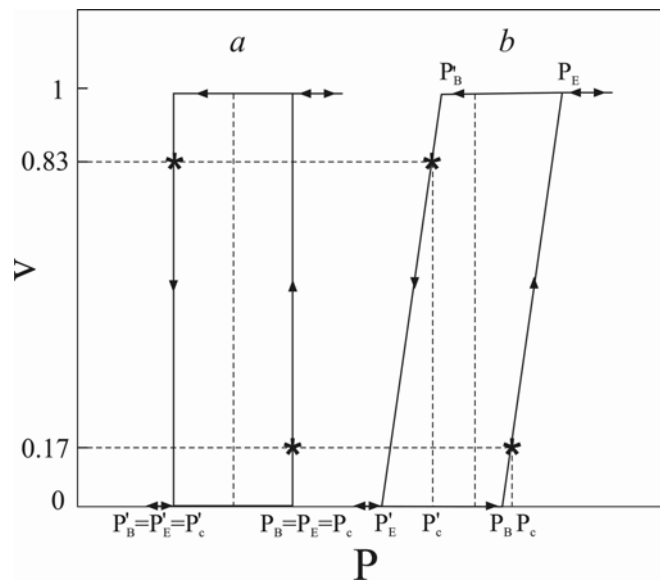


Рис.2. Модельная v–P диаграмма обратимого полиморфного превращения в твердом теле при фиксированной температуре T=T₀ (см. подпись к рис.1). v_I и v – относительные объемные доли фаз исходной – I (v_I) и конечной – II (v) (v_I+v=1). a – без учета области сосуществования фаз; b – с учетом области сосуществования фаз. P_C и P'_C – давления формирования бесконечного кластера фазы II (v=0.17) и фазы I (v_I=0.17) при подъеме и спуске давления.

2. В данной работе, с целью уточнения и последующего развития модели ГСЭС использованы известные данные о критических характеристиках и соответствующих критических индексах [6-8]. При последующих оценках приняты следующие величины критических индексов: критический индекс электропроводности $t=1.7$ для $\alpha=\sigma_I/\sigma_{II}=0$, где σ_I и σ_{II} – удельные электропроводности, соответственно, фазы I и фазы II; критический индекс мощности бесконечного кластера $p(v) - \beta=0.4$; критический индекс среднего линейного размера конечного кластера, «типичного» для данного v , $\xi(v) - \nu=0.9$; критический индекс среднего объема конечного кластера, «типичного» для данного v , $S(v) - \gamma=1.8$. Использован также постулат, лежащий в основе теоретического описания перкаляционного перехода, заключающийся в том, что при приближении к порогу все вышеперечисленные функции изменяются как степени расстояния до порога:

$$\begin{aligned} p(v) &\propto (v-v_c)^\beta, v > v_c \\ S(v) &\propto |v - v_c|^{-\gamma} \\ \xi(v) &\propto |v - v_c|^{-\nu} \end{aligned} \quad (1)$$

Для вычисления эффективной электропроводности в [4] было получено следующее уравнение:

$$\begin{aligned} (3 - k)y^2 - By - k\alpha &= 0 \\ k &= (1 - \alpha) \cdot [(1-v)^{n+1} - 2(1-v)^2 + (1-v)] + 1 \\ B &= 3v - k + \alpha[3 \cdot (1 - v) - k], \end{aligned} \quad (2)$$

где $y = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_{II}$ (σ_{eff} – эффективная электропроводность в области превращения), $\alpha = \sigma_I/\sigma_{II}$.

Согласно (2), воспользовавшись известным значением критического индекса электропроводности $t=1.7$ и зависимостью $y \sim (v - v_c)^{1.7}$ при $v \ll 1$ и $\alpha=0$ в окрестности порога был определен уточненный в сравнении с [4] подгоночный параметр $n=10.35$ в (2). Далее были рассчитаны зависимости $y(v, \alpha)$ при $0 \leq v \leq 1$ и $0 \leq \alpha \leq 1$ (рис.3,4) и эффективный критический индекс t при $(v - v_c) \ll 1$ и $0 \leq \alpha \leq 1$. Учитывая, кроме того, что топологическая организация континуальной гетерофазной среды, где происходит полиморфное превращение, от соотношения величин электропроводностей фаз не зависит и используя граничные условия ($p(v)=0$ при $v=v_c$ и $p(v)=1$ при $v=1$; $S(v)=\xi(v)=0$ при $v=0$ и $v=1$) функции $p(v)$, $\xi(v)$ и $S(v)$ обобщены для $0 \leq \alpha \leq 1$ (см. ниже соотношения (3)).

$$\begin{aligned} p(v) &= 1.08 \cdot (v - v_c)^{0.4}; v_c \leq v \leq 1, \\ S(v) &= v \cdot (1 - v) \cdot |v - v_c|^{-1.8}; 0 \leq v \leq 1, \\ \xi(v) &= v \cdot (1 - v) \cdot |v - v_c|^{-0.88}; 0 \leq v \leq 1 \end{aligned} \quad (3)$$

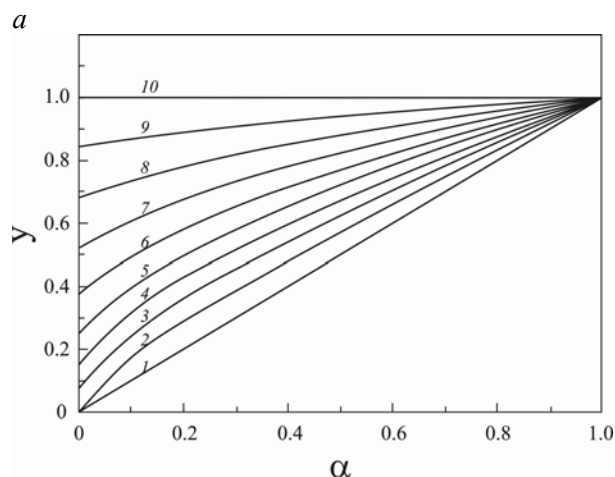


Рис.3. Зависимости $y(\alpha)=\sigma_{\text{eff}}/\sigma_{\text{II}}$. Кривые: 1- $\nu=0$; 2- $\nu=\nu_C=0.17$; 3- $\nu=0.3$; 4- $\nu=0.4$; 5- $\nu=0.5$; 6- $\nu=0.6$; 7- $\nu=0.7$; 8- $\nu=0.8$; 9- $\nu=0.9$; 10- $\nu=1$.

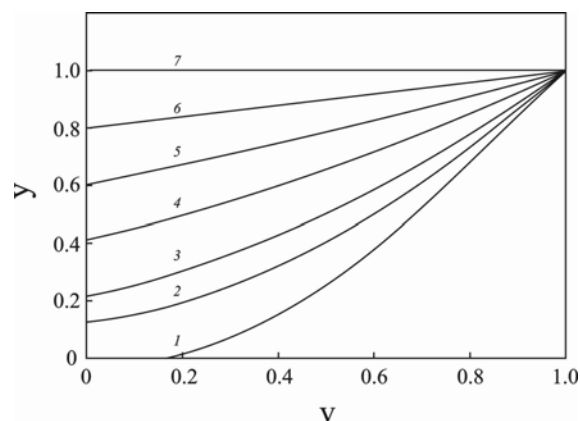


Рис.4. Зависимости $y(\nu)$. Кривые: 1- $\alpha=0$; 2- $\alpha=0.1$; 3- $\alpha=0.2$; 4- $\alpha=0.4$; 5- $\alpha=0.6$; 6- $\alpha=0.8$; 7- $\alpha=1.0$.

Полученные результаты с учетом граничных условий использованы для анализа экспериментальных данных о барических зависимостях удельного сопротивления в области структурного перехода под давлением при комнатной температуре в электронных InAs, GaAs и ZnO [9-11].

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества» секция «Физика сильно сжатого вещества».

- [1] А.Л.Ройтбурд, ФТТ **25**, 1, 33 (1983).
- [2] А.Л.Ройтбурд, УФН **113**, 1, 69 (1976).
- [3] В.Н.Козлов, Т.Р.Умаров, А.А.Фирсанов, ФТВД **23**, 9 (1986).
- [4] M.I.Daunov, I.K.Kamilov, R.K.Arslanov, D.M.Daunova and S.F.Gabibov, J.Phys.:Condens. Matter **15**, 2335 (2003).
- [5] М.И.Даунов, И.К.Камилов, Т.Р.Арсланов, А.Б.Батдалов, Д.М.Харкунова, ФТВД **17**, 1, 80 (2007).
- [6] Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
- [7] А.Г.Забородский, С.А.Немов, Ю.И.Равич, Электронные свойства неупорядоченных систем, Наука, С.-Петербург (2000).
- [8] В.Ф. Гантмахер, Электроны в неупорядоченных средах, Физматлит, Москва (2005).
- [9] J.Z.Jiang, Olsen J. Staun, L.Gervard, S.Steensrup, High Pres. Res. **22**, 395 (2002).
- [10] А.Ю.Моллаев, И.К.Камилов, Р.К.Арсланов, С.Ф.Габибов, ФТВД **12**, 4, 25 (2002).
- [11] М.И.Даунов, М.М.Гаджиалиев, А.М.Мусаев, П.П.Хохлачев, Известия РАН. Сер. Физическая **73**, 7, 1053 (2009).

Реконструктивные фазовые переходы типа В1-В2 в малых ионных кристаллах

С.В.Карпенко

*Учреждение Российской академии наук Научно – исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия
e-mail: sv_karpenko@mail.ru*

С принципиальной точки зрения исследование общей теории структурных фазовых переходов в ограниченных кристаллах представляет несомненный интерес, так как проблема построения теории твердых тел конечных размеров упирается в корректную постановку граничных условий [1-3]. При этом необходимо иметь в виду, что в кристаллических твердых телах необходимо различать поверхностную энергию и поверхностное натяжение. В свою очередь, как указывал на это еще Гиббс [4], существует два типа поверхностного натяжения - одно, получаемое при растяжении имевшейся ранее поверхности, и, другое, - при образовании новой путем разделения кристалла. Некоторые авторы отрицают целесообразность использования для твердых тел самих понятий «поверхностная свободная энергия» и «поверхностное натяжение», утверждая, что ни один из существующих эмпирических методов не позволяет измерить их истинные значения [5]. С этим нельзя согласиться, особенно, учитывая тот факт, что в малых частицах поверхностная энергия и поверхностное натяжение определяют специфические размерные эффекты.

Предлагаемая работа посвящена изучению свойств структурных фазовых переходов в щелочно - галоидных кристаллах малых размеров в экстремальных условиях высоких давлений в рамках подхода теории функционала плотности [4]. Особое внимание уделяется расчету давления В1 - В2 превращения в зависимости от размера кристалла. Все расчеты проводятся для случая температуры 0 K .

Термодинамический потенциал обеих фаз кристалла, находящегося в условиях гидростатического сжатия, при $T = 0\text{ K}$ может быть представлена в виде [6]

$$G_{B1}(R) = U_{B1}(R_1) - \frac{\alpha_{\mu1}}{R} + pV_1$$

$$G_{B2}(R) = U_{B2}(R_2) - \frac{\alpha_{\mu2}}{R} + pV_2$$

где $\alpha_{\mu1} = 1,747558$, $\alpha_{\mu2} = 1,76268$ - постоянные Маделунга В1 и В2 структур соответственно; R_1, R_2 - расстояния между ближайшими соседями в этих модификациях; $V_1 = 2R_1^3$, $V_2 = \frac{8}{3\sqrt{3}}R_2^3$ - объем элементарной ячейки в фазах В1 и В2 соответственно; $U_{B1}(R_1)$, $U_{B2}(R_2)$ - потенциалы парного взаимодейст-

вия. Заметим, что в наших расчетах использовались численные парные потенциалы, полученные самосогласованным образом [5,6] в рамках теории неоднородного электронного газа. Минимизируя химический потенциал и вычисляя межсионное расстояние при данном внешнем давлении, можно определить изменение потенциала кристалла $\Delta G = G_{B2} - G_{B1}$. В расчетах нами учитывалось влияние семи координационных сфер. Поэтому величины $U_{B1}(R_1)$, $U_{B2}(R_2)$ представимы в виде

$$U^{(i)}(R) = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)})$$

где $a_k = R_k/R_0$ - отношение радиуса k -й координационной сферы к радиусу первой координационной сферы; N_k - координационное число; индекс i нумерует обе фазы (B1 и B2). При $T = 0$ К давление связано с энергией соотношением

$$p = -\frac{\partial U^{(i)}}{\partial V^{(i)}}$$

И так, окончательно

$$G_{Bi} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{\alpha_\mu^{(i)}}{R^{(i)}}$$

Пока давление меньше давления перехода фаза B1 является более стабильной, так как $\Delta G > 0$, в малой окрестности давления перехода $\Delta G \approx 0$ и обе фазы «находятся в равновесии». Когда внешнее давление становится больше, чем давление полиморфного превращения, $\Delta G < 0$ и фаза B2 становится более стабильной.

При рассмотрении полиморфных превращений в щелочно - галоидных кристаллах конечных размеров, необходимо в выражение для термодинамического потенциала бесконечного кристалла добавить член, описывающий поверхностную энергию кристалла. Для упрощения модели будем предполагать, что поверхность кристалла в фазе B1 имеет огранку (100), а в фазе B2 – (110), так как при температуре абсолютного нуля и нулевом внешнем давлении эти грани имеют минимальные значения поверхностной энергии. Следовательно, термодинамический потенциал кристалла с учетом поверхностного вклада запишется в виде

$$G_{B1} = \sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) - V^{(i)} \frac{\partial}{\partial V^{(i)}} \left[\sum_{k=1}^7 N_k^{(i)} U_k^{(i)}(a_k^{(i)} R^{(i)}) \right] - \frac{\alpha_\mu^{(i)}}{R^{(i)}} + 4\pi r^2 k \sigma, \quad (1)$$

где r – начальный радиус кристалла; σ - поверхностная энергия; k – численный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от сферической. Так как в точке фазового перехода термодинамические потенциалы обеих модификаций равны, то соотношение (1) определяет неявную зависимость давления полиморфного превращения от размера кристалла [5].

Расчет поверхностной энергии $\sigma(hkl)$ проводился нами в нулевом при-

ближении, то есть без учета поверхностных искажений межионных расстояний. Согласно определению Гиббса [4] поверхностной энергии при температуре θ K, имеем

$$\sigma(hkl) = \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} (W_j^{(i)} - W_{\infty}^{(i)}) n_j(hkl), \quad (2)$$

где $\sigma(hkl)$ - поверхностная энергия грани (hkl) , $W_j^{(i)}$ - энергия одной частицы в j -м слое, обусловленная i -м видом сил взаимодействия, $W_{\infty}^{(i)}$ - то же в объеме кристалла, $n_j(hkl)$ - число частиц в j -й плоскости на единицу площади.

В используемом нами нулевом приближении (1) имеет вид [6]

$$\sigma(hkl) = n_0(hkl) \sum_i (W_0^{(i)} - W_{\infty}^{(i)}). \quad (3)$$

Рассмотрим плоскую сетку внутри бесконечного твердого тела. Очевидно, что для неискаженного кристалла

$$W_{\infty}^{(i)} = W_s^{(i)} + 2W_{v/2}^{(i)}, \quad (4)$$

где $W_s^{(i)}$ - энергия одной частицы на сетке, обусловленная i -м типом сил взаимодействия со всеми остальными частицами данной плоскости; $W_{v/2}^{(i)}$ - энергия этой же частицы, определяемая взаимодействием со всеми частицами на всех плоскостях, лежащих выше или ниже данной. Следовательно, энергия одной частицы на поверхностной плоскости неискаженного кристалла

$$W_0^{(i)} = W_s^{(i)} + W_{v/2}^{(i)}. \quad (5)$$

Исключая из (4) и (5) $W_{v/2}^{(i)}$ и подставляя в (3), находим

$$\sigma(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (\beta^{(i)} - 1) W_{\infty}^{(i)}, \quad (6)$$

где $\beta^{(i)} = \frac{W_s^{(i)}}{W_{\infty}^{(i)}} = \frac{A_s^{(i)}}{A_v^{(i)}}$ - отношение сумм по бесконечной плоской сетке к сумме по бесконечной решетке для i -го типа сил взаимодействия ионов. В частности для кулоновских сил β есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объемной решетки.

Поверхностное натяжение может быть рассчитано, исходя из формулы связи между тензором поверхностного натяжения и поверхностной энергии [6]

$$\sigma = \frac{\int \alpha_{im} dU_{im} dS}{dS} - S \frac{\partial \sigma}{\partial S} + \mu_j \Gamma_j, \quad (7)$$

где dU_{im} - дифференциал тензора деформации, S - площадь поверхности, μ_j и Γ_j - соответственно химический потенциал и адсорбция j -й компоненты (по дважды повторяющимся индексам $i, m = 1, 2$ и $j = 1, 2, \dots, k$ - число компонентов в системе, проводится суммирование). Для изотропной поверхности или для поверхности, обладающей ротационной симметрией не ниже 3-го порядка (7) принимает следующий вид

$$\sigma = \alpha + S \frac{\partial \sigma}{\partial S} + \mu_j \Gamma_j. \quad (8)$$

В случае однокомпонентной системы третий член правой части (3) обращается в нуль, если выбрать эквимольную границу раздела по Гиббсу ($\Gamma = 0$). При таком выборе границы раздела

$$\sigma = \alpha + S \frac{\partial \sigma}{\partial S} + \mu_j \Gamma_j.$$

Если расстояние между частицами равно R , то $dS = 2RdR$ и, следовательно

$$\alpha = \sigma + \frac{R}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial R} \Big|_{R=R_0}. \quad (9)$$

Подставляя в (9) выражение для поверхностной энергии неискаженного кристалла, получим

$$\alpha(hkl) = \frac{1}{2} n_0(hkl) \sum_i (\beta_j^{(i)} - 1) W_\infty^{(i)} + \frac{R}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial R} \Big|_{R=R_0}. \quad (10)$$

После определения поверхностного вклада в термодинамический потенциал кристалла можно рассчитать давление В1-В2 полиморфного превращения, приравнявая потенциалы G_{B1} и G_{B2} обеих кристаллических модификаций [5]. В результате оказалось, что давление перехода довольно сильно зависит от начального размера кристалла. Также приведены результаты расчета зависимости $p_0(r)$ для ряда щелочно – галоидных кристаллов (давление перехода приведено в кбар.). Анализ данных показывает, что для всех щелочно – галоидных кристаллов, за исключением фторида лития, давление полиморфного превращения возрастает при уменьшении начального размера кристалла. Причем для несферического кристалла ($\kappa = 2$) давление перехода оказывается в среднем на 6 – 8 % выше, чем для идеального сферического кристалла ($\kappa = 1$). В случае же кристалла фторида лития ситуация оказалась прямо противоположной: с уменьшением размера кристалла давление В1-В2 перехода уменьшается.

- [1] Структурные фазовые переходы в кристаллах под воздействием высокого давления под ред. К.С.Александрова, Наука, Новосибирск (1982).
- [2] Ю.А.Изюмов, В.Н.Сыромятников, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984).
- [3] A.R.Rezai – Ford, J.Anwar, S.M.Clarr, Mater. Sci. Forum. 228-231, 375 (1996).
- [4] Гиббс Д.В. Термодинамические работы, Иностр. лит – ра, Москва (1950).
- [5] С.В.Карпенко, А.И.Темроков, ЖТФ **74**, 11, 115-117 (2004).
- [6] Д.Л.Винокурский, С.В.Карпенко, А.Х.Кяров, А.И.Темроков, Доклады РАН **381**, 6, 756 – 759 (2001).

Фазовый переход «диэлектрик-металл» в массивных щелочно-галогидных кристаллах в условиях гидростатического сжатия

М.О.Мамчуев

*Учреждение Российской академии наук Научно – исследовательский институт
прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия
e-mail :mamchuevmtc@yandex.ru*

Исследование перехода диэлектриков в металлизированное состояние под воздействием внешних факторов вызывает на сегодняшний день неослабевающий интерес. Металлизация – электронный переход изолятор-металл (переход первого рода) с увеличением плотности вещества. Металлизация вещества под давлением многократно исследовалась экспериментально и теоретически. Металлизация вещества была обнаружены у широкого круга веществ: ионные кристаллы, оксиды, силикатные стекла, сульфиды и кристаллы инертных газов, полупроводниковые кристаллы. При всестороннем сжатии твердого тела межатомные расстояния уменьшаются, что приводит к увеличению энергии межатомного взаимодействия. Переход «диэлектрик–металл» под действием высокого давления в кристаллах имеет место в основном в результате усиливающегося взаимодействия между атомными валентными орбиталями, которое уширяет энергетические зоны и в конечном итоге предельно сужает энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости.

При описании термодинамики фазы ионного кристалла будем исходить из модели идеальной кристаллической решетки, имеющей структуру типа CsCl (B2-структура), состоящую из точечных зарядов разного знака [1,2]. Температуру будем считать равной абсолютному нулю. Термодинамический потенциал ионной решетки имеет вид [6]

$$G_{B2}(R) = U_{B2}(R) - \frac{\alpha_{\mu}}{R} + pV_2, \quad (1)$$

где $\alpha_{\mu} = 1.76268$ – постоянная Маделунга B2-структуры; $U_{B2}(R)$ – потенциал парного взаимодействия ионов, рассчитанный самосогласованным образом в рамках теории неоднородного электронного газа [1]. В работе [1] термодинамический потенциал (3) ионного кристалла был построен с учетом взаимодействия ионов семи координационных сфер

$$U_{B2}(R) = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R), \quad (2)$$

где $a_k = R_k/R_1$ – отношение радиусов k -й и первой координационных сфер, N_k – число ближайших соседей в k -й координационной сфере. Итак,

окончательно запишем (1) с учетом (3), представив предварительно давление p в виде

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V},$$

$$G_{B2}(R) = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - \frac{\alpha_\mu}{R} - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right]. \quad (3)$$

При нулевом внешнем давлении структура типа NaCl (B1) является стабильной. Затем, при достижении точки полиморфного превращения, осуществляется фазовый переход к структуре типа CsCl (B2-структура). В малой окрестности давления металлизации $p_{мет}$ термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз равны. При дальнейшем увеличении давления более стабильной становится металлизированная фаза. Далее, упоминая первую фазу, будем иметь в виду диэлектрическую фазу со структурой типа CsCl, а под второй фазой – металлизированное состояние кристалла.

При вычислении термодинамического потенциала металлизированной фазы используется (для объемной части) модель Гомбоша [3], удовлетворительно описывающая свойства щелочных металлов. Модель Гомбоша позволяет записать энергию решетки металла (отнесенную к паре атомов) в виде

$$U_m = -0.0772Z - \frac{0.9Z^2 + 0.516Z^{4/3}}{R_m} + \frac{1.105Z^{5/3}}{R_m^2} + \frac{3Z \left(\frac{Zr_0^2}{6} - \frac{5r_0^2}{32\pi} \right)}{R_m^3} + \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} C_a r_0^3 \frac{Z^{4/3}}{R_m} \quad (4)$$

где Z – валентность металла, R_m – расстояние между ближайшими соседями, r_0 – граничный радиус иона в металле, $C_a = 0.738$.

Объемная часть термодинамического потенциала второй фазы при $p \neq 0$ записывается как

$$G_{mV} = N \left(U_m - \frac{\partial U_m}{\partial V_m} V_m \right). \quad (5)$$

В (5) N – число пар ионов разного знака в исходном кристалле.

Таким образом, давление металлизации можно определить из условия

$$G_1 = G_2 \quad (6)$$

Минимизируя термодинамические потенциалы диэлектрической и металлизированной фаз и определяя межионные расстояния при данном внешнем давлении, в результате решения уравнения (6) на ЭВМ были определены давления «металлизации» для ряда щелочно-галогенидных

кристаллов. Рассчитанные нами значения давлений металлизации в целом неплохо согласуются с результатами других авторов за исключением работы [4], где данные явно занижены. В работе (Таблица 2.) также приводятся изменения когезионных характеристик 12 ионных кристаллов при фазовом переходе «диэлектрик-металл». Для дальнейшей разработки модели необходим более строгий учет электронных эффектов, которые не принимались во внимание в изложенной здесь модели. В частности, нуждаются в дополнительном исследовании эффекты, связанные с деформацией электронных оболочек атомов при сжатии кристалла, существенным может оказаться вклад в давление металлизации оболочечных эффектов.

Таблица.1. Давления «металлизации» массивных образцов щелочно-галогидных кристаллов.

Давление металлизации	$p(V1-V2)$, кбар [1]	$p_{мет}$, Мбар Данная работа	$p_{мет}$, Мбар [4]	$p_{мет}$, Мбар [5]	$p_{мет}$, Мбар [6]
Кристалл					
LiF	300	27	-	-	-
LiCl	149	20	-	14	-
LiBr	100	18	-	-	-
NaF	154	22	-	-	-
NaCl	138	15	1.3	11	13
NaBr	45	12	1.7	16	-
KF	89	9	0.8	-	17
KCl	29	6	0.5	4	10
KBr	29	5	-	-	-
RbF	34	2	-	-	-
RbCl	17	2	-	-	-
RbBr	14	1.5	-	-	-

Таблица.2. Изменение когезионных характеристик ионных кристаллов при фазовом переходе «диэлектрик-металл».

Кристалл	ΔR , а.е.	ΔU , а.е.	ϵ_R , %	ϵ_U , %
LiF	0.62	0.0273	15.89	6.99
LiCl	0.76	0.0246	15.7	7.73
LiBr	0.79	0.0281	14.93	9.49
NaF	0.73	0.0261	16.18	7.68
NaCl	0.81	0.0290	14.38	10.34
NaBr	0.83	0.031	13.83	11.56

KCl	0.89	0.030	14.78	11.16
KBr	0.84	0.0328	13.24	12.75
KF	0.88	0.0340	16.98	11.31
RbF	0.90	0.0328	16.60	13.84
RbCl	0.91	0.035	14.56	13.37
RbBr	1.05	0.0533	16.03	14.81

- [1] С.В.Карпенко, Д.Л.Винокурский, А.Х.Кяров, А.И.Темроков, Доклады РАН **381**, 6, 756 (2001).
- [2] С.В.Карпенко, М.О.Мамчуев, Фундаментальные исследования, 4, 11-14 (2006).
- [3] В.Ф.Ухов, Р.М.Кобелева, Г.В.Дедков, А.И.Темроков, Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов, Наука, Москва (1982).
- [4] П.Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применение, Изд-во Иностран. лит, Москва (1951).
- [5] В.А.Жданов, В.В.Поляков, Известия вузов. Физика 1, 101 (1976).
- [6] А.К.МсМahan, Phys. Rev. B **29**, 5982 (1984).
- [7] J.L.Feldman, В.М.Klein, M.J.Mehl M.J., Phys. Rev.B **42**, 2752 (1990).

Электропроводность и сверхпроводимость в слабоупорядоченных решетках наногранул индия

Р.В.Парфеньев¹, Д.В.Шамшур¹, С.Г.Романов^{1,2}, А.В.Черняев,
Н.Ю.Михайлин, А.В.Фокин, М.Bardosova³

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: d.shamshur@mail.iofferu

² Institute of Optics, Information and Photonics, University of Erlangen-Nuremberg 91058
Erlangen, Germany

³ Tyndall National Institute, University College Cork, Prospect Row, Cork, Ireland

Нами проведена целенаправленная разработка сверхпроводящего (СП) нанокompозита на основе пористых диэлектрических матриц. Задачей этих исследований является сравнительное изучение свойств нанокompозитов с различной степенью упорядоченности решетки.

Ранее нами были исследованы упорядоченные нанокompозиты индий-опал (рис.1, электронномикроскопическая фотография искусственного опала), которые демонстрируют увеличение температуры СП перехода и позволяют в десятки раз увеличить критическое магнитное поле. Достигается этот результат путем организации в пространстве диэлектрической матрицы ансамбля гранул металла, соединенных тонкими мостиками. Можно предположить, что при этом вихри Абрикосова заменяются в такой системе топологическими вихрями, определяемыми проводящими контурами. Данный подход можно определить как топологическое конструирование сверхпроводников II рода из сверхпроводников I рода, ставящее фундаментальные параметры сверхпроводника в зависимость от структуры образца.

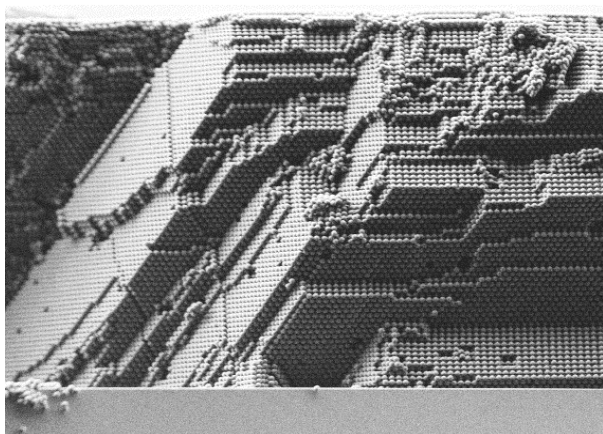


Рис.1. Электронномикроскопическая фотография искусственного опала

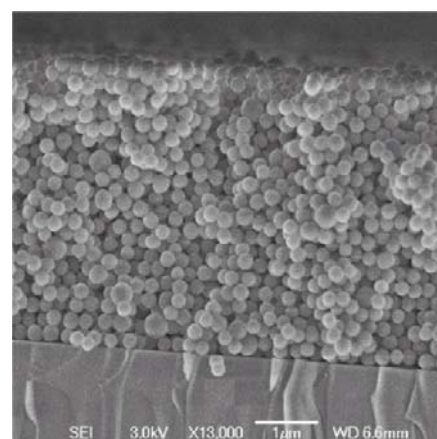


Рис.2. Электронномикроскопическая фотография структуры ЛБ

В данной работе нами был исследован нанокompозит In-опал на основе матрицы, полученной путем принудительной кристаллизации – методом Лэнгмюр-Блоджетта (ЛБ) (рис.2). Кристаллизация была достигнута путем

формирования монослоя гексагонально упакованных силикатных сфер на поверхности воды и последующего переноса этого монослоя на подложку. Затем процесс повторили 27 раз для получения слоисто-трехмерной (3М) системы. Далее, в полученный ЛБ кристалл, как в матрицу, вводили индий из расплава в условиях гидростатического давления.

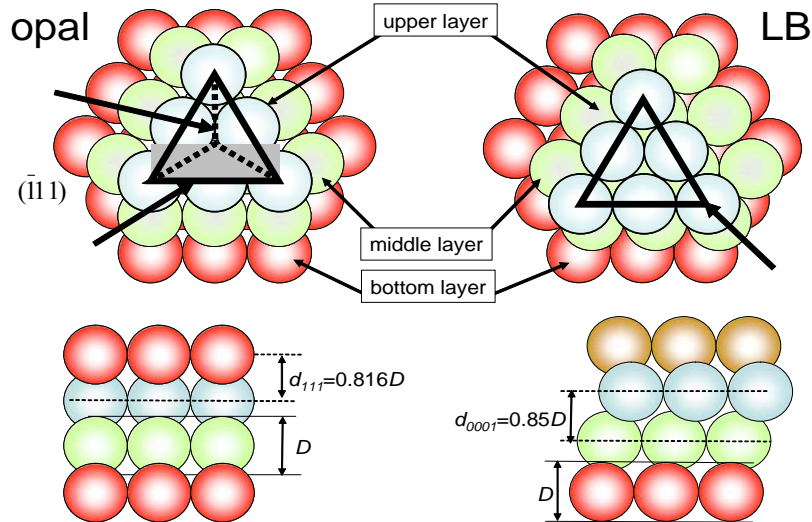


Рис.3. Топология сетки металла в полостях ЛБ матрицы

Матрица ЛБ (рис.3) состоит из гранул, размер которых ограничен сверху характерным размером сферы D , в то время как в опале гранулы выровнены по размеру диаметром кубооктаэдрической полости, $0.41D$, в ГЦК решетке сфер. Крупные гранулы соединены узкими мостиками, поперечные и продольные размеры которых варьируются в широких пределах из-за продольного смещения монослоев сфер в ЛБ матрице. Т.о., перетяжки могут иметь диаметр от 10 до 100 нм. Реализуется перколяционная модель проводящей решетки, отличие которой от классической состоит в жестком ограничении сверху как размеров гранул, так и размеров мостиков.

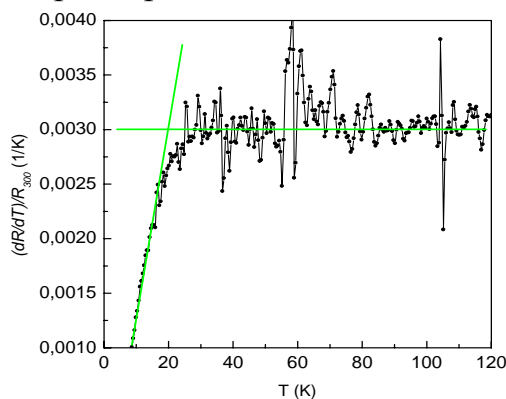


Рис.4. Температурная зависимость сопротивления нанокompозита ЛБ-In.

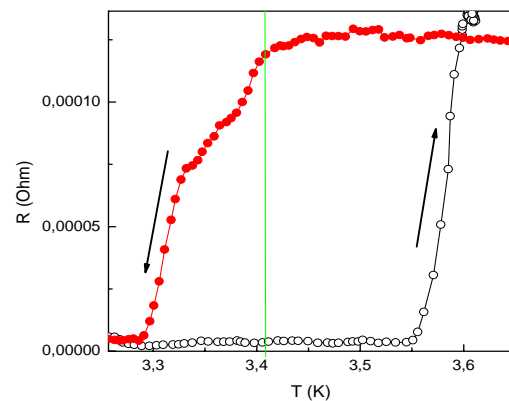


Рис5. Температурная зависимость сопротивления нанокompозита ЛБ-In.

Температурный ход сопротивления приготовленных образцов соответствует металлической зависимости при $T > 20^\circ K$, т.е.

температурный коэффициент сопротивления не зависит от температуры (рис. 4). При $T < 20^\circ \text{K}$ этот коэффициент линейно уменьшается. Очевидно, что температурная зависимость сопротивления нанокompозита определяется свойствами межгранульных мостиков, причем, количество параллельных токоведущих путей оказывается много меньше числа последовательно включенных мостиков в силу тонкости пленочного образца. Каждый мостик поперечным размером около 10 нм представляет собой барьер на пути распространения тока, что связано либо с ограничением длины свободного пробега электронов, либо с уменьшением плотности электронных состояний в тонких мостиках, соединяющих гранулы индия [1]. Поэтому вся совокупность последовательно соединенных мостиков ответственна за значительное сопротивление образца.

При $T < 3.45 \text{ K}$ наблюдается сверхпроводящий переход (СП) переход в сопротивлении образца (рис. 4). СП имеет большой гистерезис при термоциклировании (рис. 5). При понижении температуры переход демонстрирует неоднородный характер, связанный, по-видимому, с переходом различных по размерности составляющих композита в сверхпроводящее состояние при разных температурах. Начало перехода совпадает с температурой перехода в массивном индии 3.41 К. Однако, при отогреве образца температура перехода значительно выше, $\sim 3.58 \text{ K}$, а форма перехода имеет характер однородного уширения. В этом свойства композита индий-ЛБ отличаются от свойств аналогичного по размерам наночастиц композита индий-опал, в котором размерно-обусловленное увеличение T_c наблюдается при охлаждении образца [1]. Можно предположить, что ток частично обходит топологические контура в 3М решетке связанных гранул из-за отсутствия путей прямолинейного протекания, что можно описать в терминах индуктивности образца, которая приводит к возбуждению магнитного поля, понижающего T_c .

В условиях $T \approx T_c$ при обходе контуров носители сохраняют когерентность, поэтому обход носителями контуров имеет несколько следствий. Первое – происходит квантование магнитного потока на контурах, поэтому ток неоднородно распределен по объему образца, приводя к большой плотности тока в немногих каналах и, как следствие, локальному выделению тепла. Второе – искажение геометрии контуров в ЛБ композите ведет к неэквивалентности путей носителей при их обходе. Поэтому, в отличие от In-опала, происходит сбой фазы носителей, затрудняющий установление параметра порядка по объему образца. Измерение на переменном токе смещения вызывает реконфигурацию решетки топологических вихрей, что добавляет потери на вязкое возвратно-поступательное перемещение вихрей, пиннингованных в решетке. Для установления СП состояния температура должна быть

понижена до величины, при которой длины когерентности будет уже недостаточно для хаотической интерференции носителей.

При повышении температуры при СП переходе процессы аналогичны, но с обратным эффектом, на что указывает практически симметричная траектория гистерезиса относительно T_c массивного индия. Т.е. квантованное поле поддерживает установившееся распределение токов, подавляя перемагничивание и крип потока, а также повышая T_c . Таким образом, наличие 3М системы мостиков становится решающим обстоятельством в формировании и разрушении сверхпроводящего состояния.

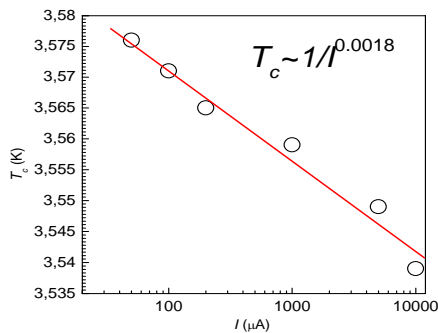


Рис.6. Зависимость критической температуры СП перехода нанокompозита T_c от величины измерительного тока I .

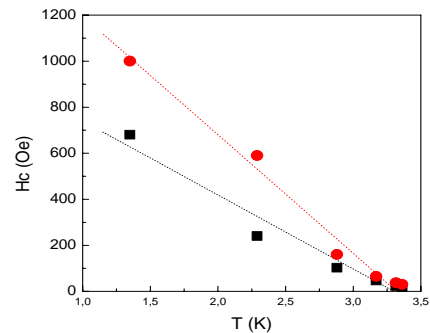


Рис.7. Зависимость критического магнитного поля нанокompозита H_c от температуры.

С ростом тока смещения на несколько порядков величины, значение T_c на отогреве уменьшается по степенному закону с малым показателем степени (рис.6). Критическое магнитное поле исследованных образцов существенно превосходит значение $H_c(0) = 280$ Э при $T = 0$ К для массивного индия, что говорит о формировании сверхпроводника II рода (рис.7). При этом наблюдается двухступенчатая структура СП перехода в магнитном поле, аналогичная форме резистивного перехода. Очевидно, что размерный эффект, ведущий к увеличению критического поля в In-ЛБ, не сопровождается безусловным ростом T_c , как это происходит в In-опале.

Т.о, размерный эффект в электропроводности указывает на присутствие значительной доли межгранульных мостиков, что согласуется с формированием сверхпроводника II рода, имеющего большую величину критического поля. Беспорядок решетки препятствует установлению сверхпроводимости и понижает T_c при охлаждении. Однако, тот же беспорядок замораживает сверхпроводимость при отогреве.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 07-02-00726-а, НШ-2184.2008.2 и гранта Президиума РАН.

- [1] Шамшур Д.В., Черняев А.В., Фокин А.В., Романов С.Г. ФТТ, том 47, выпуск 11, с. 1927 – 1937 (2005).
 [2] S.G. Romanov, M. Bardosova, M. Pemble, C.M. Sotomayor Torres, Applied Physics Letters, 89, 43105 (2006)

Особенности генерации центров с глубокими уровнями при оптической и термической стимуляции фоточувствительности в GaAs

Ф.С.Габибов

Институт физики ДНЦ РАН, г.Махачкала, Россия

Интерес к изучению физических свойств арсенид галлия и структур на его основе, в частности центров с глубокими уровнями (ГУ), реализуемых в этом материале, к настоящему времени значительно возрос и накоплен обширный материал по их исследованию [1-3]. Вызвано это успешным использованием его в течение многих лет для решения как научных, так и технических задач. Роль центров с ГУ в GaAs играют собственные дефекты, примеси и их комплексы [1,2]. Спектр электронных состояний этих центров распределен в широком интервале энергий и имеет сложную структуру, которую не всегда удается выявить стандартными фото- и термоактивационными методами спектроскопии [3-5]. В ряде случаев для их обнаружения на спектрах требуется использование дополнительных экспериментальных процедур. Широко используемым экспериментальным подходом при исследовании центров с ГУ в широкозонных полупроводниковых материалах является методика комбинированного фотовозбуждения при вариации уровня подсветки [4-8]. Информативность такой методики оказалась весьма полезной при исследовании центров с ГУ в полупроводниковых соединениях A_2B_6 [7-9]. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению центров с ГУ в GaAs, данные подобного рода исследований, в известной нам литературе, отсутствуют.

В настоящей работе и представлены результаты исследований низкотемпературных ($T=90$ К) спектров ФП в GaAs в условиях вариации уровня фоновой собственной подсветки и температурные зависимости ФП, возбуждаемой из областей основных полос спектра. Образцы с удельными сопротивлениями $\rho \sim 10^9$ Ом·см при комнатной температуре изготавливались из пластинок с наращенными методом газофазной эпитаксии слоями GaAs(S) ($n=7 \times 10^{15}$ см⁻³) на полуизолирующие подложки арсенида галлия. Типичные размеры образцов $4.0 \times 1.0 \times 0.3$ мм. Измерения выполнялись при напряжениях на образцах из области линейности вольтамперных характеристик темнового тока.

Спектры ФП, измеренные при $T=90$ К по модуляционной методике и различных уровнях фоновой подсветки, контролируемой величиной фототока $I_{фт}$, представлены на рис.1. Из рисунка видно, что на охлажденном в темноте кристалле в режиме последовательного возбуждения спектр ФП проявляется в виде изолированной полосы $h\nu_m=0.985$ эВ с красной границей $h\nu_{кр}=0.76$ эВ (кривая 1 на рис.1). Согласно литературным данным эта

полоса ФП обусловлена характерными для GaAs EL2-центрами. По оценкам различных авторов глубина этого уровня колеблется в пределах $E_c - (0.72 - 0.85)$ эВ [10,11].

Повторное проведение измерения при $T=90$ К в темноте (после снятия спектра 1, рис.1) приводит к уменьшению интенсивности полосы $h\nu_m = 0.985$ эВ при одновременном смещении ее красной границы в низкоэнергетическую область спектра (кривая 2, рис.1).

Комбинированное фотовозбуждение фоновым собственным и примесным светом приводит к неравновесному очувствлению структуры в низкоэнергетической области и дальнейшему сдвигу границы фоточувствительности вплоть до $h\nu_{кр} \approx 0.45$ эВ (кривая 3, рис.1). При этом, одновременно с полосой $h\nu_m = 0.985$ эВ, на спектре ФП появляется новая полоса $h\nu_m \approx 0.665$ эВ со слабо выраженной структурой, примыкающей к последней со стороны низких энергий.

С ростом уровня фоновой подсветки в интервале изменения фототока

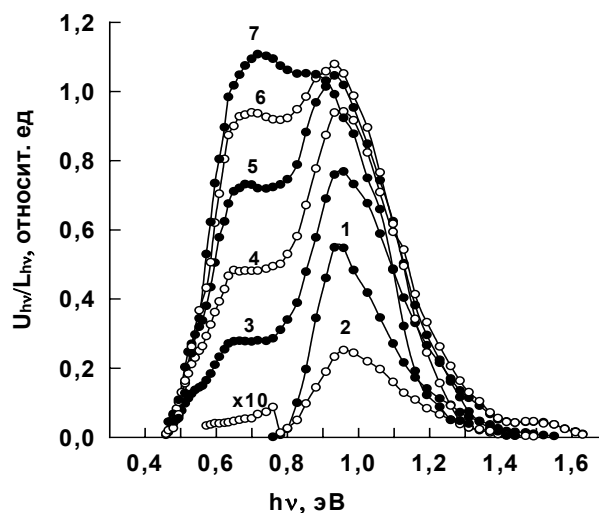


Рис.1. Спектры ФП в GaAs при $T=90$ К, измеренные при различных уровнях фонового тока.

$I_{фm}$, А: 1— $<10^{-11}$ (в темноте), 2— $<10^{-11}$ - повторное измерение после (1), 3— 2.74×10^{-9} , 4— 1.14×10^{-8} , 5— 5.02×10^{-8} , 6— 1.01×10^{-7} , 7— 2.24×10^{-7} .

$I_{ф} \sim 10^{-11} - 10^{-8}$ А наблюдается увеличение фоточувствительности во всем спектральном диапазоне (кривые 3-7 на рис.1). При этом скорость роста интенсивности полосы с $h\nu_m \approx 0.665$ эВ превосходит скорость роста полосы $h\nu_m = 0.985$ эВ.

Одно из основных свойств EL2-центра состоит в его способности переходить в метастабильное состояние EL2* при низкотемпературном ($T < 130$ К) облучении образцов примесным $h\nu \approx 1.1 \div 1.25$ эВ или «белым» светом [12,13]. Переходом EL2 \rightarrow EL2* объясняются такие явления, как уменьшение интенсивности фотопроводимости, фотоемкости, люмине-

сценции, поглощения света и сигнала ЭПР [12–16]. Обсуждение моделей физико-химической природы, свойств EL2-центра, механизмов его трансформации в EL2*-состояние и восстановления конфигурации EL2 проведено в работах [12,13,16,17].

Наши экспериментальные данные свидетельствует, что уменьшение фоточувствительности структуры в области $h\nu_m \cong 0.958$ эВ (при повторном снятии спектров ФП) не является следствием перехода EL2-центров в метастабильное состояние EL2*, а связано с перелокализацией электронов фотоиндуцированных с EL2-центров через C-зону на ловушечные центры $E_t < 0.76$ эВ. Присутствие в структуре ловушечных центров подтверждает исследования индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) (рис. 1, кривые 3-7) и термостимулированной проводимости (ТСП) (рис. 3).

Сдвиг границы фоточувствительности вплоть до $h\nu_{кр} \cong 0.45$ эВ (кривая 3 на рис.1) и появление на спектре ИПФ полосы $h\nu_m \cong 0.665$ эВ, скорее всего, связан с оптической ионизацией донорных центров, которые в структуре в равновесных условиях пребывают в зарядовом состоянии D^+ . Роль доноров могут играть вакансии арсенида (V_{As}). Им в изолированном состоянии соответствует уровень $E_C - 0.45$ эВ [17]. В неравновесных условиях D^0 -центры обуславливают полосу ИПФ с максимумом вблизи $h\nu_m \cong 0.665$ эВ.

Доноры D^+ ассоциируясь с акцепторами, роль которых могут играть как собственные дефекты решетки GaAs, так и атомы остаточных примесей [1–3], образуют донорно-акцепторные пары (ДАП) $(D^+ - A^-)^0$. При низком уровне стационарного фотовозбуждения ($I_{фт} = 2.74 \times 10^{-9}$ А) пары переходят в фотоактивное состояние $(D^0 - A^-)^-$, которое ответственно за слабо выраженную структуру, примыкающую к полосе ИПФ с $h\nu_m \cong 0.665$ эВ в низкоэнергетической части спектра (рис. 1, кривая 3).

С ростом уровня стационарного фотовозбуждения ($I_{фт}$) изменяется соотношение между $(D^0 - A^-)^-$ и $(D^0 - A^0)^{0*}$ ассоциатами в пользу возбужденных пар. Увеличение концентрации $(D^0 - A^0)^{0*}$ -пар равносильно росту эффективной концентрации изолированных доноров (уровни D^0 и $(D^0 - A^0)^{0*}$ -центров совпадают), что сопровождается увеличением интенсивности полосы ИПФ с $h\nu_m \cong 0.665$ эВ и исчезновением структуры в низкоэнергетической области спектра (рис.1, кривые 3-7).

Рост интенсивности фоновой подсветки, очевидно, вызывает изменение и таких параметров, определяющих величину ФП, как подвижность (μ) и время жизни (τ) неравновесных носителей заряда. Если увеличение интенсивности полосы $h\nu_m \cong 0.958$ эВ при росте $I_{фт}$ можно объяснить изменением параметров μ и τ , то более высокая скорость роста полосы $h\nu_m \cong 0.665$ эВ объясняется как изменением этих параметров, так-дополнительным вкладом увеличения D^0 -центров в результате

постепенного накопления возбужденных пар $(D^0-A^0)^{0*}$, что отмечалось выше.

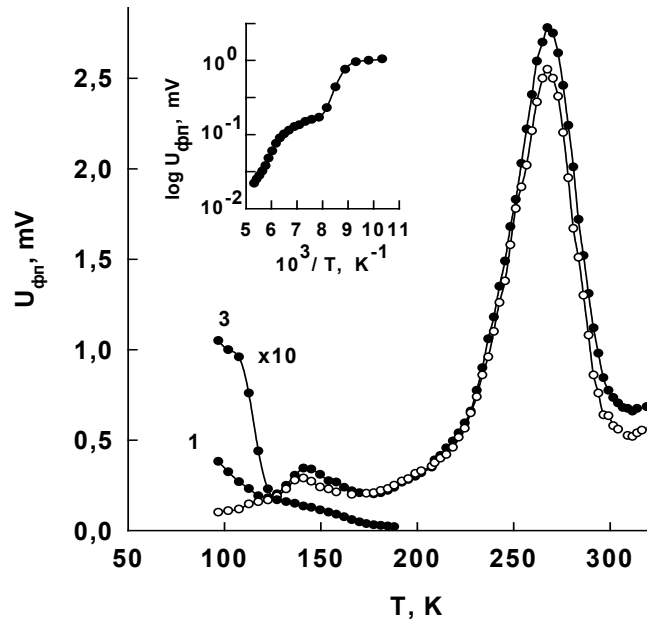


Рис.2. Температурная зависимость фоточувствительности структуры из областей спектральных полос ФП с $h\nu_m = 0.958$ (1,2) и 0.665 эВ (3).
1,3–освещение при $T=90$ К собственным светом; 2–без освещения.
На вставке- двухступенчатое гашение ФП $h\nu_m = 0.665$ эВ

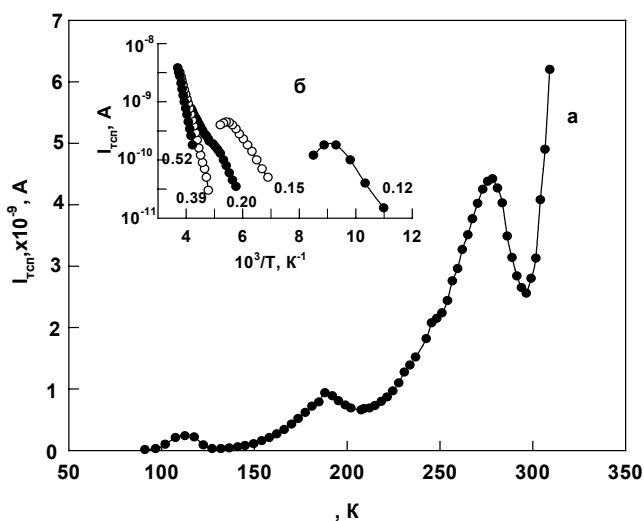
Существенное различие в поведении фоточувствительности в полосах $h\nu_m \approx 0.665$ и $h\nu_m \approx 0.958$ эВ наблюдается при исследовании температурной зависимости ФП, возбуждаемой из областей проявления этих полос. Так, ФП $h\nu_m \approx 0.665$ эВ с ростом температуры в интервале $T=90 \div 195$ К обнаруживает двухступенчатое гашение с энергиями активаций 0.16 и 0.125 эВ (см. вставка на рис.2). Фотопроводимость же из области проявления ГЦ $h\nu_m \approx 0.958$ эВ в интервале $T=90 \div 350$ К обнаруживает термически стимулированный (ТС) характер и зависимость $U_{\phi п} \sim f(T)$ коррелирует с кривыми термически стимулированной проводимости (см. кривые 1, 2 на рис. 2 и кривая *a* на рис.3). Это свидетельствует о том, что в условиях ТС определенный вклад в фоточувствительность, обусловленную центрами с уровнем $E_C - 0.76$ эВ, вносят и электроны, освобожденные с ловушечных центров $E_t < 0.76$ эВ. Последние в процессе их термической ионизации генерируют в С–зону неравновесные электроны, которые из-за большого сечения захвата центров $E_C - 0.76$ эВ ($S_t \approx 10^{-13} \text{ см}^2$) [2,10], захватываются ими, определяя характер зависимости $U_{\phi п} \sim f(T)$.

Анализ спектров ТСП (см. рис.3, кривые *б*) в структуре свидетельствует, что действительно в них наблюдается серия ловушечных центров $E_c - (0.1 \div 0.5)$ эВ с сечениями захвата электронов $S_t \approx 10^{-18} \div 10^{-23} \text{ см}^2$.

Невозможность непосредственного наблюдения большинства из них в

Рис.3. Кривая ТСП структуры на основе полуизолирующего GaAs (кривая *a*).

б—кривые анализа ТСП методом «термической очистки». Цифры вблизи кривых—энергии ионизации в эВ соответствующих ловушечных центров.



низкотемпературных исследованиях спектров фотопроводимости является результатом их слабой фотоактивности и принадлежности к β -типа центрам захвата [4].

- [1] А.Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. «Мир» Москва (1977).
- [2] В.Ф.Мастеров, Б.Е.Саморуков. ФТП, **12**, №4, 625, (1978).
- [3] В.Н.Вертопрахов, Е.Г.Сальман. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Наука, Новосибирск. (1979)..
- [4] С.М.Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Изд. физ-мат. лит., (1963).
- [5] Физика соединений A_2B_6 . Под ред. А.Н.Георгобиани и М.К.Шейнкмана Наука, Москва (1986).
- [6] В.Е.Лашкарев, А.В.Любченко, М.К.Шейнкман. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев: Наукова думка (1986).
- [7] М.А.Ризаханов, Ф.С.Габибов. ФТП, **13**, №7, 1324 (1979).
- [8] Ф.С.Габибов, М.А.Ризаханов. Известия АН СССР. Серия физ.,**49**, №4, 801-805 (1985).
- [9] Ю.Н.Эмиров, Ф.С.Габибов. Неорг. материалы. **28**, №12, 2361 (1992).
- [10] А.Н.Георгобиани, И.М.Тигиняну ФТП, **22**, Вып.1, 3-15 (1988).
- [11] Н.Т.Баграев. ЖЭТФ, **100**, Вып.4(10),1378 (1991).
- [12] М.О.Manasreh, D.W.Fischer, W.C.Mitchel. Phys. st. sol, (b),**154**.11(1989)
- [13] G.Vicent, D.Bois, A.Chantre. J. Appl. Phys., **53**, 3643 (1982).
- [14] Г.П.Пека, В.А.Бродовой, М.И.Мишова, Л.З.Мирец ФТП, **12**, 915(1978).
- [15] J.Jimenez, P.Hernandez, J.A.Soja, J.Bonnafe..J.Appl. Phys.,**57**, 5290 (1985)
- [16] .J.Wagner., J.A.Van Vechten. Phys. Rev., **35**. 1330 (1987).
- [17] .D.Stievenard, H.J.Van Bardeleben.. Revue Phys., **23**,803 (1988).

Релаксационные переходы в композитах на основе структурно – неоднородных полимерных матриц.

Г.М.Магомедов¹, Ю.Н.Смирнов², М.К.Рамазанов^{1,3}

¹ *Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия*
e-mail: gasan_mag@mail.ru

² *Институт проблем химической физики РАН, Москва, Россия*

³ *Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail: sheikh77@mail.ru

Информация о структурной организации полимерной матрицы (ПМ) в композите и, следовательно, о полноте перемешивания компонентов связующего, может быть получена на основании анализа крупномасштабной молекулярной подвижности сегментального типа (α -процесса).

В работе приведены результаты сопоставительных термомеханических исследований крупномасштабной подвижности в стеклопластиках (СП) на основе препрегов с отдельно нанесенными компонентами (РНК) [1] (образцы СП2) и традиционного смесового типа (образцы СП1). В качестве компонентов связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-16 и анилиноформальдегидную смолу - полиамин "Т", в качестве армирующего материала - стеклоткань УТС-76. Условия прессования: $T=160^{\circ}\text{C}$, $P=75\text{ КГ/см}^2$, время прессования варьировалось от 10 до 240 мин.

Термомеханические исследования проводили в статическом режиме с помощью термомеханического анализатора фирмы «Mettler» в дилатометрическом варианте (нагрузка близка к нулю) и в динамическом режиме по методу изгибных резонансных колебаний в интервале частот 10-500 Гц [2].

Для анализа результатов дилатометрических исследований СТЛ в зависимости от условий их формирования на кривых: расширения выделены два характерных температурных участка: температура начала спада кривой, обозначенная как температура размягчения (T_p) и температура минимума спада, обозначенная как средняя температура стеклования (T_c).

Процессы релаксации избыточного свободного объема и внутренних напряжений в ходе α -процесса в полимерной матрице СП должны определяться размораживанием молекулярной подвижности, причем начало размягчения должно быть связано с размораживанием наиболее мелких структурно-кинетических единиц сегментального движения, обусловленных топологическим несовершенством (дефектностью) сетчатой структуры ПМ. Развитое сегментальное движение в момент достижения T_c определяется участием основных структурно-кинетических

единиц, характерных для совершенной сетчатой структуры. В этом случае разница значений T_c - T_p должна характеризовать ширину α -перехода и соответственно степень топологической неоднородности структуры ПМ в СП различной природы. В случае СП-1 величины T_p и T_c быстро достигают максимальных значений и в дальнейшем практически не меняются, причем разница значений T_c - T_p незначительна.

В случае образцов СП-2 процесс достижения максимальных значений T_p и T_c значительно растянут во времени, причем разница значений T_c - T_p высокая в начале процесса формования, заметно снижается в конце формования. При формировании композитов на основе препрегов РНК полного перемешивания компонентов по объему прослойки связующего не достигается и процесс формирования структуры ПМ носит локальный, очаговый характер.

В микрообъемах, где произошло полное смешение компонентов, а также в зонах непосредственного соприкосновения компонентов связующего, формируется сетчатая структура, близкая по параметрам к смесевой или стехиометрической структуре. На это указывает близость значений T_c для СП обоих типов. В микрообластях, где полного смешения компонентов не произошло, процесс химического структурирования остается незавершенным и реализуется топологически несовершенная нестехиометрическая структура ПМ. Локальная температура стеклования этих микрообластей должна отличаться от предельной температуры стеклования ПМ данного типа.

Детальную картину формирования структуры ПМ в СП различной природы позволяют установить результаты исследований СП методом изгибных резонансных колебаний, который обладает более высокой чувствительностью и разрешающей способностью, чем дилатометрический метод. В случае образцов СП-1 при малых временах прессования на температурной зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) в низкотемпературной области наблюдается отчетливый релаксационный α максимум при 135°C . Для образцов СП-2 в релаксационном спектре появляются дополнительные низкотемпературные пики с максимумами в области температур 50 - 60°C и 110 - 125°C , а также высокотемпературные пики с максимумами в области температур 205 - 215°C и 230 - 240°C .

Если низкотемпературные пики можно приписать движению сегментов нестехиометрической и стехиометрической сеток (α' и α - процессы), то интерпретация дополнительных высокотемпературных максимумов затруднительна.

Однако, по аналогии в интерпретацией высокотемпературного пика в смесевых образцах, можно предположить, что появление дополнительного пика с максимумом при 155 - 165°C связано с протеканием побочных реакций в микрообластях с нестехиометрической структурой, а пика с

максимумом при 205-215°C - в микрообластях со стехиометрической структурой. В первом случае наиболее вероятная побочная реакция может быть связана с взаимодействием непрореагировавших эпоксидных групп со вторичными спиртовыми группами, катализируемые вторичными и третичными аминогруппами. Об этом свидетельствует рост температуры стеклования исходного связующего при отвержении нестехиометрических составов при повышенных температурах. Побочные реакции при 205-215°C аналогичны для композитов на основе препрегов и смесового типа и РНК.

Высокотемпературный максимум $\text{tg}\delta$ в области 235-245°C может быть обусловлен процессами химических превращений ПМ, в том числе и термоокислительной деструкции, протекающими в ходе измерений.

Результаты термомеханического анализа образцов стеклопластиков на основе препрегов различного типа свидетельствуют о том, что в случае препрегов РНК реализуется более микронеоднородная структура полимерной матрицы, обусловленная различной степенью перемешивания компонентов в объеме образцов. Структура ПМ в этих образцах является мозаичной, т.е. локальные участки (микрообъемы) с более высокой степенью сшивания (с более высокой внутренней жесткостью и соответственно, температурой микростеклования) чередуются с менее сшитыми участками (с меньшей внутренней жесткостью и меньшей локальной температурой стеклования). Важным практическим следствием реализации микронеоднородной структуры ПМ в СП на основе препрегов РНК является сочетание высоких значений упругих и диссипативных свойств этих композитов [3].

Значения динамического модуля упругости E' в стеклообразном состоянии с ростом времени прессования падают для образцов СП-1 и проходят через максимум для образцов СП-2. Причем максимальные значения E' для СП-2 больше, чем максимальные значения E' для образцов СП-1.

Можно отметить, что величина площади релаксационных пиков в спектре образцов СП-2 больше, чем в случае образцов СП-1, что свидетельствует о более высоких диссипативных свойствах СП на основе препрегов РНК. Эти результаты хорошо согласуются с более высокой величиной работы разрушения образцов СП-2, которая оценивалась как площадь под кривой в координатах нагрузка-деформация при изгибе.

- [1] З.И.Натрусов, В.А.Лапицкий, Т.Е.Шацкая, Ю.А.Смирнов, Б.А.Розенберг, Механика композитных материалов **2**, 315 (1987).
- [2] Г.М.Магомедов, Практикум по физике полимеров и композитов, Махачкала: ДГПУ (1995).
- [3] Ю.Н.Смирнов, Г.М.Магомедов, В.П.Тарасов, Пластические массы **12**, 7 (2000).

Влияние когерентного и шумового сигналов на процессы переноса тока в туннельных диодах

К.М.Алиев, И.К.Камилов, Х.О.Ибрагимов, Н.С.Абакарова

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: abakarova_naida@mail.ru

Экспериментально исследовано влияние внешнего высокочастотного когерентного сигнала с частотой до 100 МГц и амплитудой до 150 мВ и шумов со спектральной плотностью до 6,5 МГц и эффективной амплитудой напряжения до 300 мВ на поведение динамических и статических вольтамперных характеристик (ВАХ) туннельных диодов серийного производства как в режиме переключения, так и в режиме генерации, а также их отклик на данные возмущения. Показано, что при подборе соответствующей частоты с ростом амплитуды внешнего когерентного сигнала на ВАХ туннельных диодов появляются многозначности и абсолютное отрицательное сопротивление (АОС).

Измерения проводились как в импульсном режиме генератора напряжения, так и на постоянном токе с источником питания с низкоомным выходом. Нагрузочное сопротивление изменялось в пределах $5 \div 100$ Ом. ВАХ диодов без внешних возмущений, снятые в импульсном режиме и на постоянном токе показали их полную идентичность и отсутствие каких-либо различий, связанных с джоулевым разогревом диодов.

Для исследования процессов переноса тока на постоянном токе при

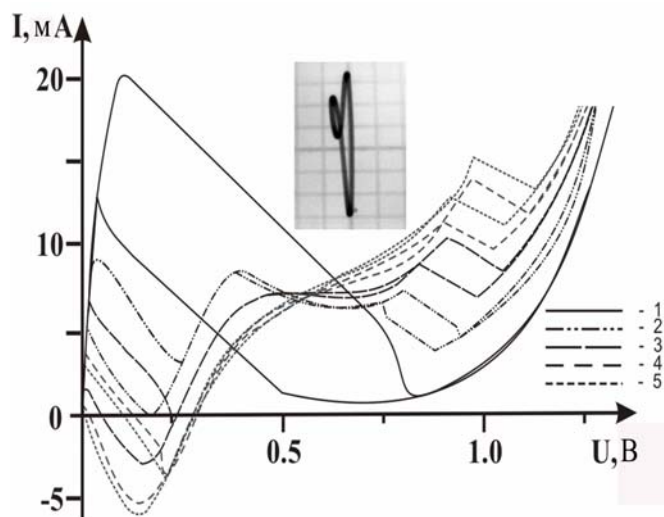


Рис.1. Восходящие и нисходящие ветви ВАХ туннельного диода в прямом направлении по постоянному току при наложении внешнего когерентного сигнала с частотой 48 МГц при увеличении амплитуды: 1 – 0; 2 – 50 мВ; 3 – 75 мВ; 4 – 100 мВ; 5 – 150 мВ.

наложении высокочастотного сигнала были измерены статические восходящие и нисходящие ВАХ. Результаты таких измерений приведены на рис. 1 для частоты высокочастотного сигнала 48 МГц с ростом его амплитуды от 0 до 150 мВ. Увеличение амплитуды высокочастотного сигнала приводит к резким изменениям на ВАХ диода. В частности, на

ВАХ туннельных диодов серийного производства обнаружены многозначности (рис. 1(2)), т.е. несколько падающих участков N-типа отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) с соответствующими им гистерезисами на восходящих и нисходящих ветвях.

Увеличение амплитуды высокочастотного сигнала до 80 мВ (рис. 1(3)) приводит к возникновению участка АОС на падающем N-участке ВАХ диода, величина которого увеличивается с ростом амплитуды приложенного сигнала (рис.1(3, 4)). При амплитуде высокочастотного сигнала 150 мВ падающий N-участок полностью находится в области отрицательных токов вплоть до 290 мВ по оси напряжений. Необходимо указать, что область АОС на ВАХ возникает не на всех частотах использованного в эксперименте диапазона высокочастотного сигнала. Остальные участки ВАХ при этом находятся выше оси напряжений, а диффузионные и избыточные составляющие полного тока диода при этом растут по токам с увеличением амплитуды высокочастотного сигнала.

Детальный экспериментальный анализ переходных процессов показал, что АОС на ВАХ диода связано с возникновением динамических структур большой амплитуды (цикла, двумерного тора или более сложных странных аттракторов) на падающем N-участке ВАХ вследствие резонансного взаимодействия внешнего сигнала и собственных частот диода, приводящих обычно к режимам с обострениями. Одна из таких структур приведена на вставке рис. 1. Расчеты показывают, что только в этом случае суммарные токи могут привести к эффекту АОС.

Для сравнения исследовано влияние воздействия шумов со

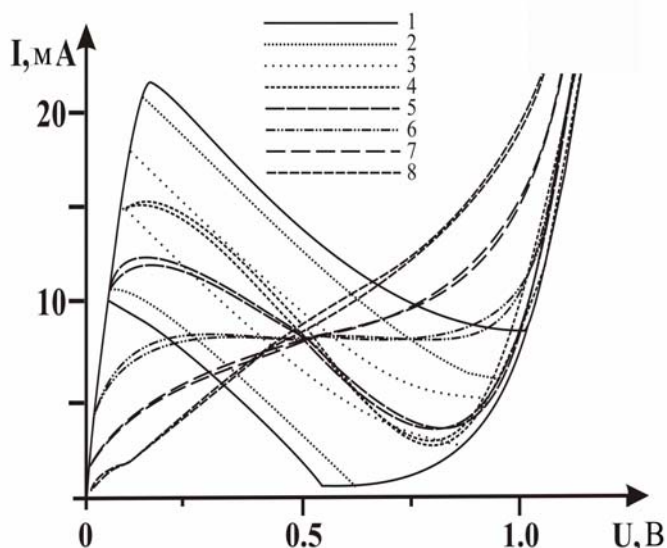


Рис 2. Восходящие и нисходящие ветви ВАХ туннельного диода в прямом направлении по постоянному току при наложении шумового сигнала со спектральной плотностью 6.5 МГц при увеличении эффективной амплитуды: 1 – 0; 2 – 15 мВ; 3 – 30 мВ; 4 – 80 мВ; 5 – 125 мВ; 6 – 150 мВ; 7 – 200 мВ и 8 – 300 мВ.

спектральной плотностью до 6,5 МГц и эффективной амплитудой напряжения до 300 мВ на поведение статических ВАХ туннельных диодов. На рис. 2 приведена серия таких ВАХ при последовательном увеличении эффективной амплитуды шумов от 0 до 300 мВ. При сравнительно малых

амплитудах шумов (до 50 мВ) основной эффект сводится к сужению области гистерезиса на ВАХ, понижению пороговых величин пиковых значений переключения как по токам, так и по напряжению, а также к сильному росту избыточной компоненты полного тока и менее выраженному росту диффузионной компоненты. Дальнейшее увеличение амплитуды приводит к полному исчезновению гистерезиса на N-участке ВАХ, а начиная с 140 мВ – к исчезновению самого N-участка ОДС. При этом наблюдается резкое уменьшение туннельной составляющей полной компоненты тока и рост диффузионной и избыточной составляющих. ВАХ приобретает вид, близкий к линейному. Интересно, что, как и в случае когерентного воздействия, после исчезновения гистерезиса с ростом эффективной амплитуды шумов, все кривые ВАХ проходят через небольшую окрестность точки, расположенной внутри области гистерезиса на ВАХ без внешних возмущений.

Предпринята попытка использования полученных сложных форм ВАХ и структур на них для практического применения путем наложения в динамическом режиме высокочастотного сигнала с помощью второго генератора в тех же диапазонах частот и амплитуд. Обнаружен целый ряд более сложных и экзотических ВАХ, области усиления на отдельных падающих участках вольтамперных характеристик, захвата частоты, хаотизации и упорядочения, что может быть использовано в качестве преобразователей частоты и генераторов самых различных сигналов, включая гармонические, релаксационные и хаотические.

В результате экспериментального исследования отклика нелинейных систем (на примере туннельного диода) на внешние когерентные или шумовые возмущения большой амплитуды обнаружен целый ряд неординарных явлений, в том числе:

1. эффект абсолютного отрицательного сопротивления;
2. многозначности, т.е. несколько участков N-S-типа, на ВАХ;
3. сильная деформация ВАХ, связанная с неоднозначными изменениями туннельной, избыточной и диффузионной компонент полного тока диода;
4. а) при больших когерентных возмущениях резкий рост сопротивления и N-образный участок на обратных ветвях ВАХ, б) при больших шумовых возмущениях резкий рост сопротивления, дальнейшее увеличение амплитуды которого приводит к ступенчатому росту тока, плавно переходящему в S-образию;
5. проявление значительных ЭДС в разомкнутой по постоянному току цепи с туннельным диодом при наложении на нее когерентных или шумовых возмущений большой амплитуды.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-02-00074-а и НШ 4526.2008.2.

Фазовые переходы в конденсатной смеси заряженных векторных и нейтральных хиггсовских бозонов в сверхсильном магнитном поле

А.К. Рабазанов

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: rabazanov@mail.ru

В прошлом году был запущен Большой адронный коллайдер - самый мощный в истории ускоритель элементарных частиц. Одной из основных целей проекта является экспериментальное доказательство существования бозона Хиггса [1].

В данной работе нами рассмотрено поведение бозонных конденсатов Вайнберга–Салама–Хиггса в сверхсильном магнитном поле обобщенным методом Богомольного [2-4].

Запишем Евклидово действие для смеси нейтральных ϕ_1 и заряженных ϕ_2 бозонов в магнитном поле H в следующем виде:

$$S_E = C_W \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \frac{1}{2} \sum_j (\phi_{j,z})^2 + U_{\text{eff}}(\phi_1, \phi_2) \right\}, \quad (1a)$$

$$U_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_j \left[-2c_j \phi_j^2 + \left(\delta_{jk} + \sum_{k \neq j} \right) \alpha_{jk} \phi_j^2 \phi_k^2 + 1 \right]. \quad (1b)$$

Здесь

$$C_W = \left(\frac{m_H^2 m_W}{2e\sqrt{\lambda}} \right) \sin \theta_W, \quad c_1 = 1, \quad c_2 = m_H^{-2} (eH + \Omega^2) \quad \alpha_{11} = 1, \quad \alpha_{12} = m_H^{-2} m_W^2 = \alpha_{21}, \quad \alpha_{22} = \theta^{-1} \alpha_{12},$$

где, θ_W – угол Вайнберга, m_W - и m_H - массы W – бозона и хиггсовской частицы, θ , c_j и α_{jk} – некоторые положительные параметры [2].

Из (1) получим систему связанных квазистатических нелинейных уравнений 2 – го порядка [2]:

$$\phi_{j,zz} + 2 \left(c_j - \sum_k \alpha_{jk} \phi_k^2 \right) \phi_j = 0; \quad j, k = 1, 2. \quad (2)$$

Анализ задачи экстремума деформированного потенциала $U_{\text{eff}}(\phi_1, \phi_2)$ показывает:

$$U_{\text{eff}}^A(0, \pm \phi_{2a}) = \frac{1}{2} [1 - (H/H_c)^2], \quad (3)$$

$$U_{\text{eff}}^B(\pm \phi_{1b}, \pm \phi_{2b}) = [4m_W^2 m_H^2 (\theta_c - \theta^{-1})]^{-1} (eH + \Omega^2 - m_W^2)^2, \quad (4)$$

где $H_c = (\theta^{-1/2} m_W m_H - \Omega^2) e^{-1}$, $\theta_c = m_W^2 m_H^{-2}$. Положение абсолютного минимума потенциала $U_{\text{eff}}(\phi_1, \phi_2)$ при $eH < m_W^2 - \Omega^2$ находится в точках с $(\phi_{1c}^2, \phi_{2c}^2) = (1, 0)$,

причем $U_{\text{eff}}^C(\pm 1, 0) = 0$. Из (3,4) следует, что при $\theta \cdot \theta_c \neq 1$ имеет место следующий сценарий вакуумных состояний:

$$U_{\text{eff}}^A \xrightarrow{H=H_c} U_{\text{eff}}^B \xrightarrow{H=H_c^*} U_{\text{eff}}^C. \quad (5)$$

Поскольку при $\theta = \theta_c^{-1}$ потенциал (4) имеет особенность и $U_{\text{eff}}^B \rightarrow \infty$, то для интересующего нас класса решений с конечной энергией следует считать, что $\theta \cdot \theta_c \neq 1$. Далее будет показано, что при $\theta \cdot \theta_c \neq 1$ такой класс решений действительно существует если константа взаимодействия полей ϕ_1 и ϕ_2 имеет вид $\alpha_{12} = c_1 c_2 + \varepsilon_m$, где значения $\varepsilon_m (m=1, 2)$ строго зависят от условий спонтанного нарушения P -симметрии фаз: $\phi_j = -\phi_j$, $j=1, 2$.

Введем P -нечетный суперпотенциал [1]

$$P^m(\phi_1, \phi_2) = \sum_{k=1} \phi_m^{2k-1} (\alpha_m \phi_1^{2k} + \beta_m \phi_2^{2k} - 1), \quad (6)$$

и представим Евклидово действие (1) в виде

$$S_E = S_E^P + S_E^B, \quad (7)$$

где

$$S_E^P = \frac{1}{2} C_W \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \sum_j (\phi_{j,z} \pm P_{,\phi_j}^m)^2 + 2U_{\text{eff}}^{(m)} - \sum_j (P_{,\phi_j}^m)^2 \right\}, \quad S_E^B = C_W \int_{-\infty}^{\infty} dz \sum_j \phi_{j,z} P_{,\phi_j}^m, \quad j=1, 2.$$

В этих условиях граница Богомольного

$$S_E^B = C_W \left| \pm P^m(\phi_1, \phi_2) \right|_{-\infty}^{\infty} \equiv \min\{E\} \quad (8)$$

достигается на полевых конфигурациях $\phi_j(z)$, удовлетворяющих системе дифференциальных уравнений 1-го порядка:

$$\phi_{j,z} = \pm P_{,\phi_j}^m(\phi_1, \phi_2), \quad j=1, 2. \quad (9)$$

Из (7) с учетом (6) находим, что допустимыми являются следующие P -нечетные суперпотенциалы:

$$P^m(\phi_1, \phi_2) = \begin{cases} \frac{1}{3} c_1 \phi_1^3 + c_2 \phi_1 \phi_2^2 - \phi_1, & m=1 \\ c_1 \phi_1^2 \phi_2 + \frac{1}{3} c_2 \phi_2^3 - \phi_2, & m=2 \end{cases}. \quad (10)$$

Здесь нас интересуют устойчивые точные решения, отвечающие $\min\{E\}$ и описывающие в конденсате смешанных ϕ_1 и ϕ_2 бозонов нетривиальные эффекты, индуцированные внешним магнитным полем H .

Определим возможное проявление этих эффектов в системе (1) как смену характера точных решений уравнений Богомольного при некотором критическом значении $H = H_{cj}$.

В пространстве управляющих параметров $\{eH, \Omega^2, m_W^2, m_H^2, \theta\}$ будем считать фиксированными m_W и Ω , а свободный параметр θ определим как

функцию $\theta = \theta(\theta_c)$, где $\theta_c = m_w^2/m_H^2$. Поведение конденсатной смеси ϕ_1 и ϕ_2 бозонов зависит теперь от величины магнитного поля H и условия на θ .

P – нечетный суперпотенциал (10) при $m=1$ соответствует случаю взаимодействия полей ϕ_1 и ϕ_2 [1], для критического значения магнитного поля $H_{c0} = (m_H^2/2)[\theta^* - (\Omega/m_H)^2]$. Конфигурация полей ϕ_1 и ϕ_2 :

$$\begin{aligned}\phi_1(z) &= \text{th}\left[2^{1/2} m_H^{-2} (eH + \Omega^2)(z - z_0)\right], \\ \phi_2(z) &= \left((eH + \Omega^2)^{-1} m_H^2 - 2\right)^{1/2} \text{sech}\left[2^{1/2} m_H^{-2} (eH + \Omega^2)(z - z_0)\right],\end{aligned}\quad (11)$$

является точным решением системы уравнений Богомольного (9). В конденсатной смеси (11) ϕ_1 является фазой нарушенной P –симметрии с топологическим зарядом

$$Q_{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dz J_{(1)}^0 = [\phi_1(\infty) - \phi_1(-\infty)],\quad (12)$$

где сохраняющаяся плотность топологического тока есть

$$J_{(1)}^\mu = \varepsilon^{\mu\nu} \partial_\nu \phi_1, \quad \partial_\mu J_{(1)}^\mu = 0.\quad (13)$$

Из (8) следует, что энергия системы (1) на конфигурации полей (11) пропорциональна топологическому заряду $Q_{(1)}$ и равна $E_{(1)} = \frac{2}{3} C_w |Q_{(1)}| = \frac{4}{3} C_w$. В то же время из (1) видно, что фаза ϕ_2 с $U(1)$ –зарядом:

$$q = \frac{2\sqrt{2} C_w \Omega [m_H^2 - 2(eH + \Omega^2)]}{m_H (eH + \Omega^2)^2}\quad (14)$$

исчезает при значениях магнитного поля $H \leq (m_H^2/e) \cdot ((0,5 - \Omega^2)/m_H^2)$.

В случае суперпотенциала (10) с $m=2$, критическое значение магнитного поля равно $H_{c2} = (m_H^2/2) \cdot [\theta_c - (\Omega^2/m_H^2) - 2]$. Точные решения системы уравнений Богомольного (9) соответствуют теперь новой конфигурации полей:

$$\begin{aligned}\phi_1(z) &= \left(1 - 2m_H^2 (eH + \Omega^2)^{-1}\right)^{1/2} \text{sech}\left[\sqrt{2} m_H^2 (eH + \Omega^2)^{-1/2} (z - z_0)\right] \\ \phi_2(z) &= (eH + \Omega^2)^{-1/2} m_H \text{th}\left[\sqrt{2} m_H^2 (eH + \Omega^2)^{-1/2} (z - z_0)\right],\end{aligned}\quad (28)$$

Из (11) и (15) видно, что величина магнитного поля $H = H_{c2}$ является критической. В точке $H = H_{c2}$ топологическая и зарядовая фазы меняются “ролями”: $\phi_1 \leftrightarrow \phi_2$. Этот нетривиальный эффект “конверсии” солитонов может быть интерпретирован иначе – как превращение “электрического заряда в топологический” и наоборот. Поскольку разность энергий на решениях (11) и (15) равна $\Delta E = E_{(1)} - E_{(2)} = \frac{4}{3} C_w \left(1 - (eH + \Omega^2)^{-1/2} m_H\right)$, то при $H < (m_H^2/e)(1 - \Omega^2/m_H^2)$ конфигурация полей (11) является энергетически более

выгодной в системе (1). Действительно, устойчивые решения (15) существуют в области более сильных магнитных полей $H > (m_H^2/e)(1 - \Omega^2/m_H^2)$, чем решения (11).

Рассмотрим поведение фаз ϕ_1 и ϕ_2 в специальном случае, когда параметры P – нечетного потенциала (10) равны $c_1 = c_2 = 1$. В плоскости координат полей $\phi^\pm = \phi_1 \pm \phi_2$ при $c_1 = c_2 = 1$ потенциалы (10) и (1) оказываются вырожденными:

$$P^{1,2}(\phi^+, \phi^-) = \frac{1}{2}(P^+ \pm P^-), \quad P^\pm = \phi^\pm \left[\frac{1}{3}(\phi^\pm)^2 - 1 \right]; \quad (16)$$

$$U_{\text{eff}}(\phi^+, \phi^-) = U_{\text{eff}}^+ + U_{\text{eff}}^-, \quad U_{\text{eff}}^\pm = \frac{1}{4}[(\phi^\pm)^2 - 1]^2, \quad (17)$$

и описывают две независимые фазы ϕ^+ и ϕ^- . Следствием вырождения конденсатной смеси является то, что уравнения Богомольного (9) факторизуются и принимают вид

$$\phi_{,z}^\pm = 1 - (\phi^\pm)^2, \quad (18)$$

а система связанных нелинейных уравнений 2-го порядка (2) распадается на две независимые подсистемы (нелинейные уравнения Шредингера [5])

$$\phi_{,zz}^\pm + 2[1 - (\phi^\pm)^2]\phi^\pm = 0. \quad (19)$$

Преобразование Хопфа–Коула $\phi^\pm = \partial_z [\ln f(z)]$ является линеаризующим для нелинейных уравнений первого порядка (18), и отсюда следует, что конфигурация полей

$$\phi^\pm(z^\sim) = \pm \text{th}[m_H(z^\sim - z_0^\sim)/\sqrt{2}], \quad (20)$$

является точным решением (топологическим солитоном) нелинейных уравнений Богомольного (18) и, в тоже время, “темным“ солитоном стационарных нелинейных уравнений Шредингера (19).

Таким образом решение (20) описывает состояние фазового расслоения, возникающее в конденсатной смеси заряженных и нейтральных бозонов при $H = H_{c1}$. Фазовое расслоение в конденсатной смеси [2] может быть определено как состояние сосуществования двух независимых симметричных топологических фаз $\phi_1 = \phi_2 = 1/2 \phi^\pm$ нарушенной P – симметрии.

[1] ATLAS Collaboration.//CERN-OPEN-2008-020, 1271

[2] А. М.З Агаларов, А.К. Рабазанов, А.М. Зулриев, Вестник ДНЦ, (2009) (в печати).

[3] Н.В. Nielsen, P. Olesen, Nuclear Physics, **160**, 380, (1979)

[4] В.Р, Халилов, ЯФ, **47**, 1336, (1988)

[5] В.Е Захаров, С.В. Манаков, С.П. Новиков, Л.П. Питаевский, Теория солитонов, М.: Наука, (1980)

Характер протекания структурно-фазовых превращений в сплаве Zn-Al-Cu при активной деформации

А.Р.Велиханов

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: art677@mail.ru

Среди различных материалов, используемых человеком, сплавы продолжают занимать одно из первых мест. При этом одним из распространенных методов получения материалов с особыми механическими, электрическими и другими свойствами является использование фазовых превращений (ФП) в сплавах происходящих, например, при изменении температуры. Свойства сплавов определяются их структурой, как кристаллической, так и субмикроскопической [1]. Новый этап развития науки о материалах связан с получением и управлением их свойствами в условиях далеких от равновесия, основанные на иерархичности и структурной упорядоченности материи и ее структурных элементов в широком диапазоне масштабов [2]. Одним из методов реализующий данные условия является метод одновременного воздействия на материал несколькими внешними параметрами, такими как давление, температура, электрическое поле, диффузия примеси, оказывающие значительное влияние на все его структурно - чувствительные свойства. Обычные традиционные способы обработки сплавов на основе Zn к каким относится, например, горячая пластическая деформация (деформация, которая протекает в условиях нагрева внешней печью сопротивления) позволяет проводить испытания при температуре деформации $0,9 \cdot T_{пл}$. Но такой способ не применим к особо хрупким сплавам или к сплавам, которые не выдерживают значительного нагревания. В случае, нагрева сплава электрическим током температура деформации снижается до $0,2 \cdot T_{пл}$. Именно такой новый технологический подход позволит проводить «холодную» обработку материалов для придания им нужной формы и свойств. Воздействие электрического тока наряду с одновременным влиянием скорости нагружения и диффузии примеси, как показывают эксперименты, приводит к существенному изменению особенностей протекания пластической деформации в полупроводниках [3]. Представляется интересным изучить подобный эффект, но уже на сплавах.

Объектом исследования выбран многокомпонентный металлический сплав Zn-Al-Cu, представляющий гомогенный раствор, полученный сплавлением исходных компонентов, взятых в следующем процентном соотношении 89,5:9:1,5 соответственно, с примесью Mg. Образцы готовились в виде прямоугольных брусков размером $13 \times 9 \times 5 \text{ мм}^3$. Использовалась камера, размещенная на установке прессового типа в

которой создавался вакуум и деформировался образец. Постоянный электрический ток пропускался через образец вдоль направления оси нагружения. Деформация сжатием с различными скоростями нагружения проводилась при температуре равной 70°C за счет разогрева образца током плотностью 80 A/cm^2 . Сдвиговое напряжение менялось от 0 до 62 МПа.

Как показывают эксперименты, медленное нагружение на кристалл (рис.1 - кривая 1) по сравнению с быстрым (рис.1 - кривая 2) позволяет значительно снизить не только предел упругости, но и также позволяет добиться наибольшей величины деформации образца ϵ за одно и тоже время деформирования.

Ступенчатое поведение коэффициента упрочнения $\gamma = d\sigma/d\epsilon$ на обеих кривых (рис.1) можно связать со сменой различных дефектных субструктур вызванных прохождением постоянного электрического тока по образцу – чем больше плотность тока, тем больше число скачков деформаций. С ростом скорости нагружения предел упругости растет практически по линейному закону (рис.2). По рис.2 видно, что с увеличением скорости нагружения в 3 раза предел упругости возрастает почти в 10 раз (см. также таблицу). Быстрое нагружение (рис.1 - кривая 2) определяет рост предела упругости, вследствие быстро внесенной потенциальной энергии в поликристалл, когда структурные дефекты начинают активно взаимодействовать между собой. В дальнейшем при достижении нагрузки критического значения металлический сплав постепенно из упругого состояния переходит в пластическое. Пластическая деформация в поликристалле первоначально протекает в отдельных изолированных зернах, в которых возникает локальная пластическая деформация. По мере роста внешнего напряжения в пластическую деформацию вовлекаются все новые зерна, увеличивается путь пробега и плотность подвижных дислокаций в зернах, которые начали деформироваться пластически при

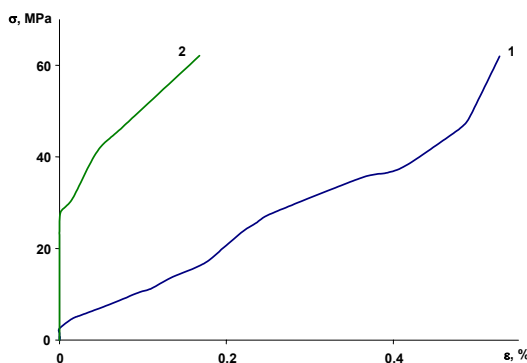


Рис.1 Зависимость величины деформации от сдвигового напряжения $\sigma(\epsilon)$ для образцов сплава Zn-Al-Cu деформированных в условиях воздействия различных скоростей нагружения: 1 - 2 g/s, 2 - 6 g/s

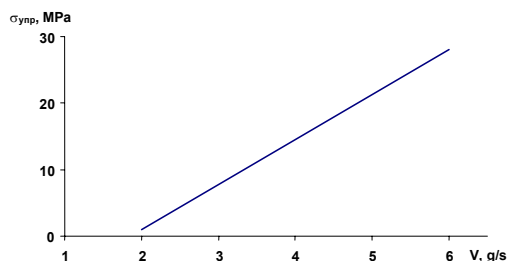


Рис.2 Зависимость величины предела упругости от скорости нагружения $\sigma_{упр}(v_{нагр})$ для образцов сплава Zn-Al-Cu

более низких напряжениях. В этих зернах у границ возникают скопления дислокаций, которые создают в соседних зернах концентрацию напряжений и тем самым способствуют вовлечению их в пластическую деформацию [4]. Рост плотности дефектов, приводит к созданию сжимающих напряжений кристаллической решетки, обуславливающее на начальных этапах сопротивление пластическому течению. Постоянный

Количественные параметры деформационного процесса

№ образца	Скорость нагружения, V, g/s	Предел упругости, $\sigma_{упр}$, МПа	Коэффициент упрочнения по участкам γ , (МПа)/%		Величина деформации ϵ , %
1	2	2,5	1.	55	0,5
			2.	216	
			3.	50	
			4.	125	
			5.	665	
2	6	28	1.	260	0,17
			2.	170	

электрический ток в этом случае оказывает силовое действие на дислокации, которые преодолевают появившиеся барьеры термофлуктуационным путем, вследствие их разрядки [5]. Эффективность разрядки постоянным электрическим током различных дефектных групп зависит от скорости нагружения на исследуемый кристалл. Быстрое нагружение приводит к накоплению новых неравновесных групп дислокаций вблизи границ зерен, а при медленном нагружении рост неравновесных групп идет не так заметно. В первом случае это сопровождается ускоренным увеличением плотности дефектов приводящее к упрочнению кристалла и уменьшению скорости деформирования. При медленном нагружении, где рост плотности дефектов растет, не так значительно - току требуется значительно меньше времени для разрядки этих групп в отличие от быстрого нагружения. Дополнительное влияние скорости нагружения, по-видимому, позволяет более эффективно управлять прочностными и пластическими свойствами кристаллов, в условиях деформационного сжатия.

- [1] В.Г. Вакс, Соросовский образовательный журнал. Сер. Физика. №3, (1997).
- [2] Д.В. Куликов, Н.В. Мекалова, М.М. Закирничная, Физическая природа разрушений, УГНТУ, Уфа (1999).
- [3] М.А. Алиев, А.Р. Велиханов, ЖТФ. 74, 8, (2004).
- [4] Е.Ф. Дударев, Изв. Вузов. Физика. №8, (1976).
- [5] И.Л. Батаронов, Соросовский образовательный журнал. Сер. Физика. №10, (1999).

Сравнительный анализ гипотез по электропереносу в металлических расплавах

Р.Ш.Ахмедова, Д.Х.Дадаев, М.Р.Хайрулаев
*Дагестанский государственный педагогический университет,
г. Махачкала, Россия.
E-mail: Khairulayev47@mail.ru*

Явление электропереноса – это фактически диффузия ионов в поле внешней электрической силы. Существование электропереноса в металлах можно понять из самых общих соображений, рассматривая модель металла как совокупность электронов проводимости и положительных ионных остовов, расположенных в узлах решетки [1].

Если рост жидкой фазы при нагреве контакта разнородных веществ лимитируется только диффузией, то считают, что контактное плавление (КП) осуществляется в диффузионном режиме. Известно, что электрический ток может не только замедлить или ускорять процесс КП в диффузионном режиме при постоянной температуре, но и вызывать процесс контактной кристаллизации [2].

Электрический ток, проходящий через прослойку в ходе КП, существенным образом влияет на ее структуру и фазовый состав, вызывая в ней, помимо диффузионных потоков, еще и потоки электропереноса. Уметь управлять этим процессом важно для совершенствования методики контактно-реактивной пайки (КРП). Наиболее изучено влияние постоянных и переменных электрических полей на кинетику КП для ионных кристаллов. Показано, что скорость и характер протекания процессов зависят от направления внешнего электрического поля [3].

В работе [4] показано, что направление тока существенно влияет на скорость КП. Согласно интегральному критерию массопереноса в бинарных эвтектических системах процесс КП ускоряется в том случае, если отрицательная полярность источника тока подключается к образцу с отрицательным эффективным зарядом иона, а для определения знака эффективного заряда используются некоторые критерии [5]:

а) если ΔD_{A-B} (разность коэффициентов диффузии) и $\Delta \Omega_{A-B}$ (разность атомных объемов) одного знака, то компонент с меньшей плотностью ρ имеет отрицательный эффективный заряд ($-Z^*_{AB}$), а если разных знаков, то компонент с большей плотностью ρ имеет отрицательный эффективный заряд ($-Z^*_{AB}$);

б) если $\Delta \Omega_{A-B}$ (разность атомных объемов) и $\Delta \rho_{A-B}$ (разность плотностей) разных знаков, то отрицательный эффективный заряд будет у того компонента, который имеет меньшее значение плотности ρ (легкий компонент), а если одного знака, то отрицательный

эффективный заряд у того компонента, который имеет большее значение ρ (тяжелый компонент).

Данные критерии не универсальны, т. к. для многих систем отсутствуют экспериментальные данные, такие как коэффициенты диффузии, что приводит к трудностям при исследовании разнообразных систем.

Исследования по установлению механизма электропереноса при КП привели к появлению нескольких устоявшихся мнений. Среди них наиболее вероятными видятся диффузионные механизмы, поскольку кристаллическая структура металлов представляет собой положительно заряженный остов решетки, все пространство которого заполнено электронным газом. Тогда на кинетику КП будет влиять постоянный электрический ток (ПЭТ) различных номиналов и направлений. На наш взгляд, для выяснения механизма электропереноса необходимо учитывать знаки более устойчивых ионов и параметры кристаллической решетки отдельных веществ.

Исходя из того, что мы знаем знаки ионов компонентов A и B , а также постоянные решетки a , b , c [6], т. е. межплоскостные расстояния компонентов, мы выдвинули гипотезу, что на подвижность и глубину проникновения ионов примесей в кристаллическую решетку растворителя влияют их ионные радиусы и межплоскостные расстояния решетки. Электродиффузия будет протекать более интенсивно в сторону такого растворителя, у которого межплоскостное расстояние больше, чем ионные радиусы растворимого вещества.

№	Система А-В	Элементы Структурный тип	$Z^* < 0$	Валентность, знак и радиус иона.		Постоянные решетки			Скорость КП увеличивается при отриц. потенциале на
						а	в	с	
1	Bi-Te	Bi H		3+ 5+ 3-	1,20 (0,74) 0,13	4,7459	-	-	Te
		Te H	$Z^* < 0$	2- 4+ 6+	2,11 0,89 (0,56)	4.456	-	5.922	
2	In-Pb	In Г	$Z^* < 0$	1+ 3+	1,30 0,90	4.592	-	4.940	*
		Pb К		2+ 4+	1,26 0,76	4.9497	-	-	
3	Pb-Te	Pb К		2+ 4+	1,26 0,76	4.9497	-	-	Te
		Te H	$Z^* < 0$	2- 4+ 6+	2,11 0,89 (0,56)	4.456		5.922	
4	Sb-Te	Sb H		3+ 5+ 3-	0,90 0,62 2,08	4.5066	-	-	Te
		Te H	$Z^* < 0$	2- 4+ 6+	2,11 0,89 (0,56)	4.456		5.922	

R-ромбоэдрическая, Т - тетрагональная, Н- гексагональная, К- кубическая. Жирным обозначены более устойчивые ионы, а остальные менее устойчивые.

В таблице указаны наиболее вероятные знаки ионов, валентность элементов, а также указаны численные значения радиусов всех ионов и постоянные a , b , c решеток всех элементов.

При составлении этой таблицы учтены все те валентные состояния элементов, которые приведены в работе [7], в частности, и многовалентные, например, шестивалентный теллур и др. Здесь значок Te^{6+} следует рассматривать как указание на величину валентности, а не зарядности.

В работе [8] получены результаты влияния ПЭТ на фазообразование в системе Bi-Te. Автором установлено, что при определенных номиналах и направлениях тока процесс КП и образование промежуточных фаз в контактной прослойке можно как предотвратить, так и стимулировать в значительной степени. Это возможно только при существенном влиянии ПЭТ на электродиффузию ионов. С учетом вероятной инверсии знака ионов некоторых веществ, согласно данным, приведенным в таблице (Bi, Te), предложенная нами картина фазообразования в контактных прослойках становится более понятной.

Например: для атома Bi наиболее характерным являются заряды Bi^{+3} , Bi^{+5} , Bi^{-3} . Данный элемент находится в пятой группе, т.е. для заполнения внешней оболочки не хватает 3 электронов. Таким образом, элемент может захватить 3 электрона под влиянием (внешних факторов), потерять 3 электрона или потерять 5 электронов с внешней оболочки. Таким образом, у иона Bi может измениться ионный радиус и, соответственно, изменится скорость диффузии.

Ионизация атомов компонентов (изменение знака ионов в узлах решетки и свободных ионов) под воздействием ПЭТ вообще возможна по следующим соображениям. Опыт показывает, что в результате обработки поверхность металла никогда не бывает абсолютно гладкой, она всегда шероховата. Даже самые гладкие металлические поверхности имеют неровности высотой 0,05-0,1 мкм. Можно представить геометрическую модель контактной поверхности в виде плоскости, на которой случайным образом расположены конусообразные выступы со сферической вершиной.

Поэтому соприкосновение двух поверхностей не может быть полным, оно всегда частичное. Полагаем, что вторая поверхность, с которой осуществляется контакт, имеет такой же вид. Следовательно, при сближении двух поверхностей получается соприкосновение поверхностей в отдельных, случайно расположенных точках. В этих случайных точках может наблюдаться металлическая проводимость, обусловленная фриттинг-эффектом, сущность которого состоит в том, что при наличии напряжения на контактах, разделенных точечной границей, возникают

высокие напряжения до сотен и тысяч вольт, которые могут вызывать ионизацию атомов твердых веществ.

Для рассматриваемых нами систем потенциал ионизации должен быть не ниже 5-10 эВ [7]. Вдобавок ко всему влияет на ионизацию и температурное поле.

Список литературы

- [1] Кузьменко П.П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах.- Киев: Вища школа, 1983-151с.
- [2] Рогов И.В, Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И. Влияние электропереноса на кинетику КП. – Металлы, №2 1983 с. 66-68.
- [3] Зильберман П.Ф., Савинцев П.А., Исаков Ж.А. Влияние внешнего однородного электростатического поля на процесс КП в ионных кристаллах//ФизХом, 1981, №5, -С.86-88.
- [4] Ахкубеков А.А., Далакова Н.В., Еналдиева О.Л., Орквасов Т.А., Созаев В.А., Тамаев Т.Х. Кинетика контактного плавления твердого раствора In+0.1 ат.% с висмутом и кадмием при наличии электропереноса//Электронный журнал. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2006.08.4.
- [5] Ахкубеков А.А., Т. А. Орквасов., В.А. Созаев Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008.
- [6] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – Изд. Физ. Мат.: Москва 1961.
- [7] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – Издание третье, Издательство «Наука», 1971.
- [8] Нажмудинов А.М. Влияние постоянного электрического тока и примесей на процессы контактного плавления в системах висмут-теллур и индий-висмут. Дисс. канд. физ.-мат. наук. –Махачкала, ДГПУ, 2004. – 150 с.

Контактное плавление твердых растворов на основе таллия с оловом при наличии электропереноса в контактных прослойках

Н.В.Далакова¹, М.С.Карданова², Т.А.Орквасов², В.А.Созаев^{2,3}

¹ *Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украина, Харьков, Украина*

e-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

² *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия*

³ *Северо-Кавказский горно-металлургический институт, г. Владикавказ, Россия*
e-mail: sozaeff@mail.ru

Введение

В литературе недостаточно данных о влиянии щелочноземельных элементов на кинетику контактного плавления (КП) металлов [1-5]. Вместе с тем подобные данные необходимы как для развития теории контактного плавления, так и для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки, металлизации керамик и полупроводников, жидкофазного спекания разнородных порошков, получения биметаллов и т.д. [5].

Особый интерес представляют закономерности одновременного влияния примесных атомов и постоянного электрического тока на кинетику КП.

В настоящей изучается скорость КП твердых растворов (Тl + 0.3 ат. % Ва) и (Тl + 0.3 ат. % Sr) с оловом при наличии электропереноса в контактных прослойках.

Методика исследования

В исследованиях использовались металлы высокой чистоты таллий марки Тl-000 и олово марки Sn – 000 чистотой 99.9995 мас.%. В качестве примесей брались барий чистотой 99.9 мас.% и стронций чистотой 99 мас.%. Сплавление компонентов осуществлялось в атмосфере гелия в кварцевых ампулах [6].

Металл-матрица перед сплавлением обезгаживался в кварцевой ампуле в вакууме 0.1 мм. рт. ст. при температуре 900-1000 °С. При сплавлении температуру расплава повышали до температуры плавления примеси, причем последняя находилась посередине зеркала расплава (для избежания контакта жидкой навески примеси с кварцем), для чего кварцевая ампула имела большой диаметр (~ 25 мм). Слитки твердых растворов (ТР) до опытов хранились в вакуумном масле марки ВМ-1. Концентрация примесей в ТР дополнительно контролировалась по

остаточному сопротивлению. По излому электросопротивления ТР на концентрационной зависимости оценивалась предельная растворимость $C_{\text{пр.р.}}$. После гомогенизирующего отжига при температуре 245-250 °С в течении 24 часов предельная растворимость для Тl-Sr $C_{\text{пр.р.}} = 4.5$ ат.%, а для Тl-Ва $C_{\text{пр.р.}} = 2.5$ ат.% [6,7].

Из слитков твердых растворов готовились цилиндрические образцы, которые приводились в контакт с Sn. Контактное плавление осуществляли при температуре на 3 °С выше соответствующей температуры эвтектики в термостате с силиконовым маслом. Через образцы пропускали постоянный электрический ток плотностью $J = 0.5$ А/мм². На продольных шлифах образцов измерялась толщина δ – контактной прослойки.

Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений ширины δ контактных прослоек в зависимости от времени τ КП в системе (Тl + 0.3 ат. % Sr) – Sn на рис.1, а в системе (Тl + 0.3 ат. % Ва) – Sn на рис.2. Из рис. 1, 2 видно, что в бестоковом режиме (рис. 2) в обоих случаях $\delta^2 \sim \tau$ (кривая 2), что указывает на диффузионный механизм КП. При пропускании тока диффузионный механизм КП нарушается. Как видно из рис. 1 в системе (Тl + 0.3 ат. % Sr) – Sn при подаче на Sn положительного потенциала наблюдается ускоряющийся режим КП (кривая 1).

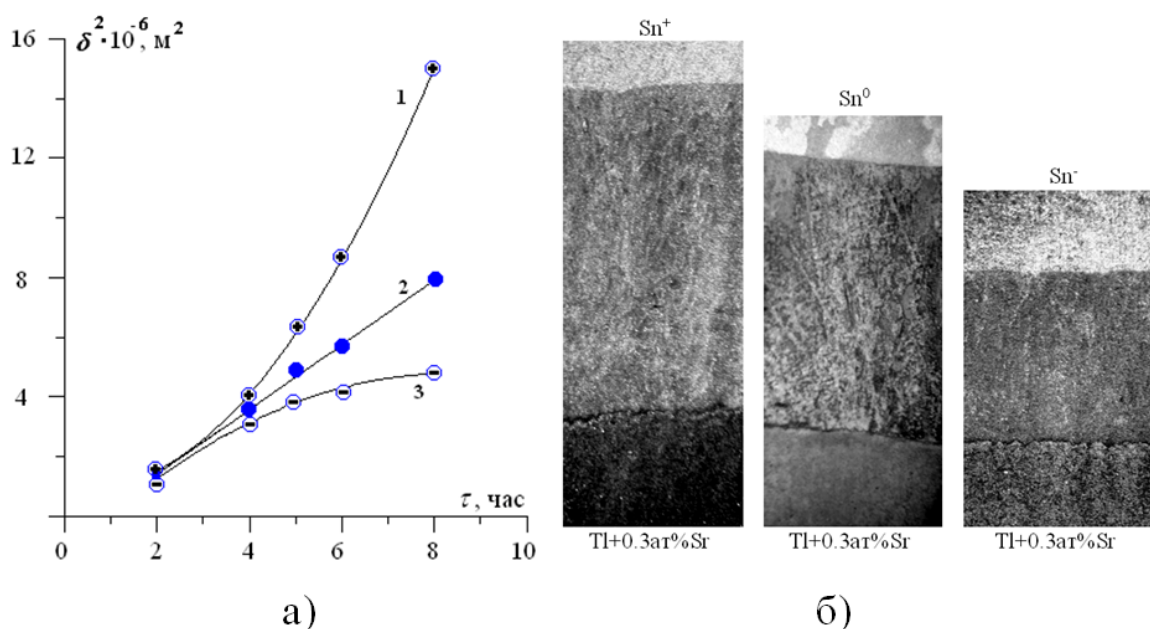


Рис. 1. Система Sn-(Тl+0.3ат%Sr), а) 1, 2, 3 - ускоряющее направление тока «+» на Sn, бестоковый режим, замедляющее «-» на Sn; б) микрошлифы прослоек, при $T = 173$ °С, $J = 0.5$ А/мм², $\tau = 8$ ч, x20.

Ширина контактной прослойки в этом случае δ^+ больше чем в бестоковом режиме δ^0 : $\delta^+ > \delta^0$. При обратном направлении тока наблюдается замедляющийся режим КП (кривая 3) и в этом случае $\delta^+ < \delta^0$. В целом устанавливается следующее распределение ширины контактных прослоек $\delta^+ > \delta^0 > \delta^-$, что подтверждается фотографиями микрошлифов (см. рис. 1б).

В системе (Tl + 0.3 ат. % Ba) – Sn картина несколько иная (рис. 2). Если на Sn подать отрицательный потенциала то в течении 5 часов КП устанавливается следующее распределение ширины контактных прослоек $\delta^- > \delta^+ > \delta^0$. При $\tau > 5$ часов распределение ширины контактных прослоек меняется: $\delta^+ > \delta^- > \delta^0$ (см. рис. 2б), что видимо связано с инверсией эффективного заряда зависящего от концентрации компонентов. Аналогичные закономерности наблюдались при добавлении как щелочных [8], так и щелочноземельных элементов [3,4] в Cd, Pb, Sn.

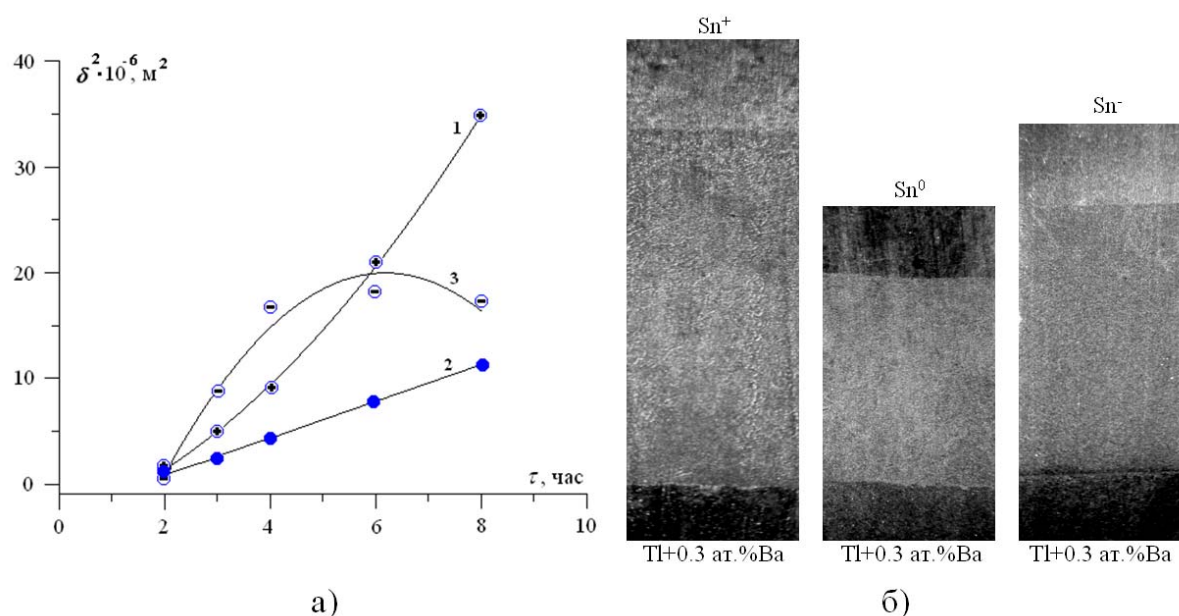


Рис. 2. Система Sn-(Tl+0.3ат%Ba), а) 1, 2, 3 - ускоряющее направление тока «+» на Sn, бестоковый режим, замедляющее «-» на Sn; б) микрошлифы прослоек, при $T = 173 \text{ }^\circ\text{C}$, $J = 0.5 \text{ А/мм}^2$, $\tau = 8 \text{ ч}$, $\times 20$.

Выводы

1. Впервые изучено влияние электрического тока на контактное плавление твердых растворов Sn-(Tl+0.3ат%Sr), Sn-(Tl+0.3ат%Ba). Показано, что в бестоковом режиме толщина контактной прослойки δ^0 подчиняется закону $\delta^2 \sim \tau$ (где τ – время КП), что указывает на диффузионный механизм КП.

2. При пропускании электрического тока диффузионный механизм КП нарушается. В системе Sn-(Tl+0.3ат.%Sr) устанавливается следующее соотношение в ширине контактных прослоек: $\delta^+ > \delta^0 > \delta^-$ (δ^+ , δ^- - ширина

контактных прослоек в ускоряющем и замедляющем режиме контактного плавления).

3. В системе Sn-(Pb+0.3ат.-%Ba) вначале (до $\tau < 5$ часов) устанавливается распределение $\delta^- > \delta^+ > \delta^0$, а при $\tau > 5$ часов $\delta^+ > \delta^- > \delta^0$, что связывается с инверсией эффективного заряда зависящего от концентрации компонентов.

Литература

- [1] Н.В.Далакова, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Х.Т.Шидов, Поверхность, **11**, (2007).
- [2] Н.В.Далакова, М.С.Карданова, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Х.Т.Шидов, Материалы международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, (2007).
- [3] Н.В.Далакова, М.С.Карданова, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР-12)», **2**, (2008).
- [4] Н.В.Далакова, М.С.Карданова, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Поверхность, **6**, (2009).
- [5] А.А.Ахкубеков, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Физматлит, Москва, (2008).
- [6] Б.Н.Александров, Н.В.Далакова, М.В.Москалец, Известия АН СССР. Металлы, **3**, (1987).
- [7] Б.Н.Александров, Высокочистые вещества, **6**, (1991).
- [8] А.А.Ахкубеков, Н.В.Далакова, О.Л.Еналдиева, Т.А.Орквасов, В.А.Созаев, Т.Х.Тамаев, Известия РАН. Сер. Физическая, **70(7)**, (2006).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-96501 р_юг_a – региональный конкурс «Юг России»).

Особенности процесса стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов

А.Б.Баинова

Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия

e-mail: abain76@list.tu

В сильновязких жидкостях и стеклах в той или иной форме учитываются критические смещения частиц при их локальных перегруппировках [1]. Модель возбужденных атомов была предложена профессором Сандитовым Д.С. и основана на предположении о существовании в аморфной конденсированной среде небольшого числа возбужденных кинетических единиц $N_h(P, T)$, которые определим как атомы (группы атомов), смещенные или способные сместиться на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (см. рис. 1.1).

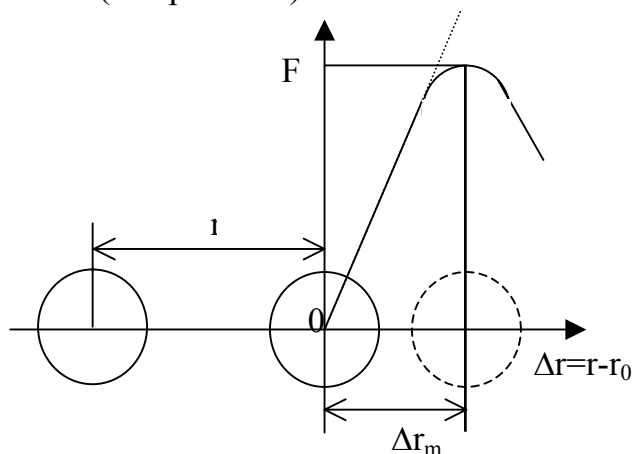


Рис. 1.1. Схема образования возбужденного атома.

Вероятность рождения возбужденного атома носит энтропийный характер

$$W = \exp\left(-\frac{S_h}{k}\right) = \exp\left(-\frac{H_h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right) \quad (1.1)$$

где S_h и $H_h = (\varepsilon_h + v_h P)$ – энтропия и энтальпия активации процесса возбуждения атома, ε_h и v_h – энергия активации и активационный объем данного процесса, соответственно, которые и являются основными параметрами данной модели.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем v_h , который определяется изменением степени локального беспорядка структуры, иначе, локальной флуктуацией

энтропии [2]. Вероятность критического смещения атома выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа:

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\Delta r}\right) = \exp\left(-\frac{v_h}{\bar{v}_f}\right), \quad (1.2)$$

где $\bar{\Delta r}$ – среднее смещение атома (аналог средней длины свободного пробега молекулы газа). Средний активационный объем равен обратной величине концентрации атомов, смещенных из временного равновесного положения (из «центра ячейки»),

$$\bar{v}_f = \pi d^2 \bar{\Delta r} = 1/n.$$

Активационный объем v_h , необходимый для критического смещения атома, определяется выражением:

$$v_h = \pi d^2 \Delta r_m. \quad (1.3)$$

Энергия активации ε_h равна работе смещения атома на критическое расстояние:

$$\varepsilon_h = v_h P_m. \quad (1.4)$$

Определим характерные значения этих величин. Для щелочно-силикатных стекол они составляют $v_h = 5 \div 10 \text{ \AA}^3$ и $\varepsilon_h = 15 \div 20 \text{ кДж/моль}$, а у аморфных линейных полимеров – $v_h = 50 \div 70 \text{ \AA}^3$ и $\varepsilon_h = 10 \div 12 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, образование возбужденной кинетической единицы в стеклообразных системах представляет собой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс.

Рассмотрим процесс стеклования в рамках данной модели. Процесс стеклования рассматривается нами как процесс перехода из жидкого состояния в твердое с дальним порядком. Такой подход позволит рассмотреть точку фазового перехода с обеих сторон перехода: из жидкого в твердое состояние и из твердого в жидкое. Следовательно, можно установить соотношение между условием стеклования и критерием Линдемана.

Доля флуктуационного объема является одной из основных характеристик жидкого состояния вещества, определяющей различные физические характеристики жидкого состояния вещества.

В жидкостях всегда имеется необходимое количество возбужденных атомов (степень беспорядка структуры), с помощью которых реализуются вязкое течение и диффузионные процессы. При охлаждении

флуктуационный объем уменьшается и при некоторой температуре $T = T_g$ его объемная доля достигает минимального значения $f = f_g$

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \cong \text{const} \approx 0.02 \div 0.03, \quad (1.5)$$

ниже которого прекращаются процессы образования и исчезновения возбужденных атомов. Это равенство и есть условие стеклования жидкости (и условие размягчения стекла).

Для оценки доли флуктуационного объема рассмотрим более подробно процесс стеклования.

Переход из жидкого состояния в стеклообразное описывается формулой

$$f_g = \frac{3(1-2\mu)}{\nu_h} \left(\frac{kT_g}{E} \right), \quad (1.6)$$

где E - модуль упругости при одноосной деформации, μ - коэффициент Пуассона.

Известно, что по эмпирическому правилу Линдемана при температуре плавления кристалла квадрат среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины $(\overline{\Delta x_m^2})$, причем ее отношение к квадрату характерного межатомного расстояния x_0^2 есть универсальная постоянная для различных кристаллов

$$\left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_0^2} \right)_{T=T_m} \cong \text{const} \approx 0,01 - 0,02. \quad (1.7)$$

По аналогии с этим правилом можно ожидать существование подобного критерия и в случае размягчения стеклообразного твердого тела и обратного ему процесса – стеклования жидкостей.

Убедимся, что условие стеклования по модели возбужденных атомов (1.5) тесно связано с критерием плавления Линдемана.

При нагревании стекла в области размягчения размораживается процесс образования возбужденных атомов. Энергия теплового движения атома при температуре размягчения $T = T_g$ в приближении модели гармонического осциллятора $(1/2)kT_g$ становится равной средней потенциальной энергии предельной упругой деформации межатомной связи $(1/2)a\overline{\Delta x_m^2}$, откуда средний квадрат критического смещения частицы равен отношению kT_g к силовой постоянной $\overline{\Delta x_m^2} = kT_g / a$.

Модуль упругости при одноосной деформации E определяется отношением коэффициента квазиупругой силы к среднему равновесному расстоянию между атомами:

$$E = a / x_o.$$

С учетом данной связи между величинами a и E из равенства $\overline{\Delta x_m^2} = kT_g / a$ следует, что отношение kT_g / E является функцией предельного среднеквадратичного смещения атома:

$$kT_g / E = x_o \left(\overline{\Delta x_m^2} \right). \quad (1.9)$$

Проведя небольшие преобразования приходим к выводу о том, что между условием стеклования (1.5) и критерием плавления (1.9) существует вполне определенная связь:

$$f_g = \left[\frac{3(1-2\mu)x_o^3}{v_h} \right] \left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_o^2} \right). \quad (1.10)$$

Полагая здесь в первом приближении $(v_h / x_o^3) \approx const \approx 0,7$ [3] и $\mu \approx const \approx 0,3$, получаем приближенную формулу:

$$f_g \approx 1,7 \left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_o^2} \right), \quad (1.11)$$

которая с учетом критерия Линдемана дает следующую оценку доли флуктуационного объема при температуре стеклования:

$$f_g \approx 1,7 \left(\overline{\Delta x_m^2} / x_o^2 \right) \approx 0,02 - 0,03.$$

Полученная оценка находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета другими методами. Таким образом, в рамках модели возбужденных атомов установлена связь между условием стеклования и критерием плавления Линдемана.

- [1] Маломуж Н.П., Шапиро М.М. Особенности кластеризации молекул в вязких жидкостях // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 468-474.
- [2] Баинова А.Б., Цыдыпов Ш.Б., Архинчеев В.Е., Сандитов Д.С. Активационный объем и критическое смещение кинетической единицы в модели возбужденных атомов стеклообразных систем. // II конференция по фундаментальным и прикладным проблемам физики. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. С. 55-57. 2004.
- [3] Сандитов Д.С., Баинова А.Б., Цыдыпов Ш.Б., Критерий стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов. // Журнал физической химии. 2—4. Т. 78. №5. С. 1-6.

Влияние концентрации примесей на фазовые переходы в теллуре

С.А. Абакаров¹, Н.С. Абакарова²

¹ Дагестанский Государственный Педагогический Университет, Махачкала, Россия

² Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: abakarova_naida@mail.ru

Теллур является одним из важнейших материалов, которые используются в качестве компонентов в термоэлектрических генераторах и холодильниках. Кроме того, теллур применяется в автоматике, электронике, телемеханике. Исследование влияния примесей на свойства Те имеет большое научное и практическое значение. Важно выявить границы образования растворов, сплавов и комплексов Те с элементами примесей.

В данной работе представлены результаты исследований характера распределения примесей в Те и взаимодействия атомов примесей с атомами теллура, а также влияния примесей на параметры решетки. Те обладает гексагональной решеткой с параметрами $a=4.4570 \text{ \AA}$, $c=5,9290 \text{ \AA}$ [1]. Образцы для исследования электрических и рентгеновских свойств готовились из Те высокой чистоты $(1\div 4)\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, использовались спектрально чистые легирующие элементы. Электрические параметры измерены в температурном интервале 77 – 670 К.

Кристаллы выращивались методом Обреимова в кварцевых ампулах в вакууме 10^{-3} мм.рт.ст. Из полученных кристаллов вырезались образцы для исследования электрических свойств легированного теллура, и готовились порошки для рентгеновских исследований. Порошки подвергались суточному отжигу в откачанных до 10^{-3} мм.рт.ст. ампулах. Для рентгеновских исследований использовались два метода: 1. фотографический метод на рентгеновском аппарате УРС-60 в камере РКД; 2. ионизационный метод на рентгеновской установке УРС-50 ИМ. Рентгенограммы снимались в камере РКД диаметром 57,3 мм. Углы скольжения варьировались $8 \div 84^\circ$. Съемка проводилась на железном излучении $\lambda=1,9372 \text{ \AA}$ в течение трех часов при вращении образца. Индуцирование рентгенограмм производилось по графикам Хэлла для кристаллов с простой гексагональной структурой ($c/a=0\div 2,0$). Для теллура $c/a=1,33$. В установке УРС – 50 ИМ рентгеновские лучи, отраженные от образца, попадают в счетчик импульсов тока. Импульсы отсчитывались:

1. электромеханическим счетчиком;
2. ламповым вольтметром, запрограммированным на количество импульсов в секунду;
3. электронным автоматическим потенциометром, позволяющим непрерывно проводить запись кривой зависимости интенсивности

отраженных лучей от угла поворота образца и счетчика или времени выдержки.

Расчеты проводились по линиям $\theta=29^{\circ}20'$ (003); $\theta=55^{\circ}7'$ (302); $\theta=55^{\circ}35'$ (213); $\theta=66^{\circ}48'$ (311); $\theta=74^{\circ}45'$ (312) на железном излучении с $\lambda_{\alpha 1}=1,936 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 2}=1,940 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha}=1,9372 \text{ \AA}$. Профиль линии строился с помощью измерения интенсивности в точках, разделенных промежутком $\Delta\theta=1'$. Положение максимума дифракционной линии определялось с точностью $15''$ как среднее точек, полученных по пересечению профиля. Параметры решетки определялись по формуле Вульфа - Брегга для гексагональной решетки [2]:

$$\frac{a_0}{2 \sin \varphi} = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{c}{a}\right)^2} \quad (1)$$

Окончательные параметры определялись методом наименьших квадратов с экстраполяцией значений к 90° .

Рассчитанные параметры чистого теллура $a=4.4571 \text{ \AA}$ и $c=5,9295 \text{ \AA}$ хорошо совпадают с литературными данными. На рис.1 приведены графики изменения параметра решетки a теллура в зависимости от концентрации легирующих примесей из групп таблицы Менделеева, расположенных как слева, так и справа относительно теллура: In, Fe, Ni, S, Sb, Bi, Ge, Sn, Ga, In, Ag. Таблица 1 демонстрирует изменение параметра c для перечисленных элементов. Как видно из рис.1 и табл.1 параметр a для элементов Si, Ge, Sn, Ga, In, Bi, I, Ni и Ag в области растворимости уменьшается, а параметр c увеличивается. Параметр a образцов теллура с примесями Fe, S и Sb больше, чем у чистого теллура. Параметр c у образцов с примесями S и Sb меньше, а с примесью Fe больше этого же параметра чистого Te. У образцов теллура с примесями Ge, Sb, Bi, Ag, S, In параметр a меняется сложным образом, а именно, при малых концентрациях примесей до 0,01 вес. % a резко уменьшается для всех примесей, кроме Sb, для которого параметр растет (рис.1). При увеличении

						Таблица 1	
Примеси, вес.%	$c, \text{ \AA}$	Примеси, вес.%	$c, \text{ \AA}$	Примеси, вес.%	$c, \text{ \AA}$	Примеси, вес.%	$c, \text{ \AA}$
Чистый Te	5,930	0,5 % Ge	5,935	0,005 % Ni	5,938	0,005 % Bi	5,919
0,005 % Si	5,937	0,005 % Ga	5,938	0,01 % Ni	5,938	0,01 % Bi	5,918
0,01 % Si	5,934	0,01 % Ga	5,937	0,05 % Ni	5,938	0,05 % Bi	5,922
0,005 % Sn	5,939	0,005 % In	5,939	0,005 % Fe	5,938	0,01 % S	5,938
0,01 % Sn	5,939	0,01 % In	5,940	0,05 % Fe	5,936	0,05 % S	5,925
0,005 % Ge	5,938	0,005 % I	5,936	0,005 % Sb	5,929	0,1 % S	5,921
0,01 % Ge	5,937	0,02 % I	5,938	0,01 % Sb	5,932	0,005 % Ag	5,925
0,02 % Ge	5,935	0,05 % I	5,935	0,02 % Sb	5,929	0,01 % Ag	5,933
0,04 % Ge	5,935	0,1 % I	5,936	0,05 % Sb	5,929	0,05 % Ag	5,935
0,1 % Ge	5,935						

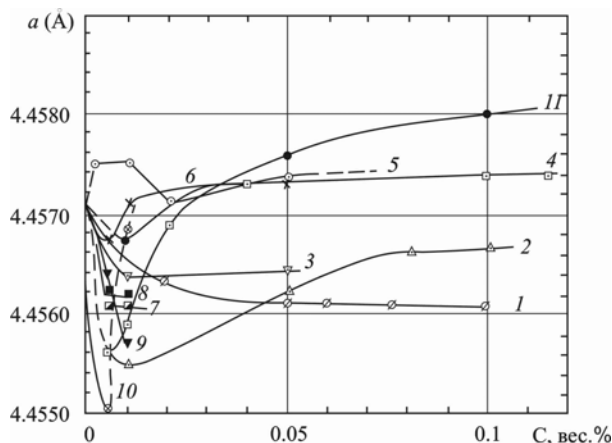


Рис.1. Зависимость параметра a решетки теллура от концентрации примесей в весовых %: 1 – I, 2 – Bi, 3 – Ni, 4 – Ge, 5 – Sb, 6 – Ag, 7 – Ga, 8 – Si, 9 – Sn, 10 – In, 11 – S.

концентрации примесных элементов наклоны графиков меняются. Для концентрации выше 0,05 вес. % и до 0,1 вес % они остаются почти постоянными. Наличие примесей Ni, Si, Ga, In, I до 0,01 вес. % приводит к уменьшению параметра a . При больших концентрациях данных элементов параметр a остается постоянным, а параметр c растет. Особенно сильные изменения параметра a после экстремума наблюдаются в образцах с примесями Sb, Bi, Ge и S, наличие которых увеличивает концентрацию дырок в Te до 10^{17} см^{-3} .

Данные рентгеновских исследований образцов Te с примесями Sb, S и Bi соответствуют литературным данным по электропроводности, микротвердости и плотности образцов Te с такими же примесями. Однако уменьшение параметров a и c в Te с Bi не согласуется с уменьшением плотности легированного материала, если только не предположить, что Bi в Te является примесью внедрения. Именно образованием пустот вследствие внедрения комплекса атомов примеси между цепочками Te объясняется уменьшение плотности и микротвердости Te с примесями As и Sb [3].

При концентрациях примесей ниже пределов растворимости они ведут себя в Te как наночастицы. При статистическом распределении примесей в образце изменение параметров решетки происходит согласно правилу Vegarda. В случае распределения атомов примесей в теллуре комплексами изменение параметров a и c происходит иначе. Такое изменение имеет место до выпадения второй фазы, т.е. теллурида. В двухфазной области изменение параметров не происходит т.к. часть растворенных атомов «оттягивается» в соединение, в результате чего параметры раствора становятся приближенными к параметрам исходного теллура (рис.1).

Кристаллохимические (КХ) радиусы у Te больше, чем у Si, I, Ge, Ga, S Ni и Fe и меньше, чем у Sn, In, Sb, Bi и Ag. Причем КХ радиусы Ni, Fe, Bi и Ag являются металлическими (M_{12}), в то время как у остальных элементов – ковалентными (K_{11}) [4]. Согласно правилу Юма – Розери [5] «объемный фактор» Te благоприятен для образования твердых растворов замещения

со всеми исследованными элементами, за исключением S и Br. Однако, как показывают графики (рис.1), а также электрические и металлографические исследования, область твердых растворов в Te для всех приведенных элементов сильно ограничена. Это может быть обусловлено образованием промежуточных стабильных химических соединений вместо первичных твердых растворов. Чем более электроотрицателен растворенный элемент и чем более положителен растворитель (или наоборот), тем больше тенденция образования стабильных соединений этими элементами. Теллур образует стабильные теллуриды со всеми перечисленными веществами [1].

На основе экспериментальных данных (рис.1 и табл.1), используя известные правила, можно судить о типе твердого раствора Te. Обычно при образовании твердых растворов внедрения период кристаллической решетки металлов возрастает, при образовании растворов вычитания – уменьшается. Период решетки твердых растворов замещения увеличивается при растворении элементов, атомные радиусы которых больше атомного радиуса растворителя, и уменьшается в обратном случае. Распространяя это правило на легированный Te, можно предположить, что теллур с добавками Si, I, Ge, Ga, S, Sb и Ni в области статистического распределения этих элементов в Te дает раствор замещения. Примеси Sn и In уменьшают величину a и увеличивают параметр c теллура при концентрациях порядка 0,005 вес. %, что можно объяснить образованием раствора замещения. Примеси Bi, Ag и Fe обладают металлическими связями между атомами, их радиусы больше ковалентных радиусов в цепочках теллура. Для Te с примесью Bi экспериментально наблюдается уменьшение параметров a и c , для теллура с примесью серебра Ag – увеличение c и уменьшение a до 0,005 вес. %. Видимо, эти элементы образуют в теллуре растворы внедрения, где между цепочками действуют ван-дер-ваальсовские и металлические связи. При концентрациях примеси 0,05 – 0,1 вес. % образуются сплавы Te с большинством примесных атомов.

- [1] Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый, Теллур и теллуриды, Наука, Москва (1966).
- [2] Л.И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматлит, Москва (1961).
- [3] В.И. Веракса, В.Н. Ланге, А.Р. Регель, Исследования по полупроводникам и полупроводниковым материалам, Госиздат «Карта Молдавеняска» (1964).
- [4] Г.С. Жданов, Физика твердого тела, МГУ, Москва (1962)
- [5] Ф. Юм-Розери, Г.В. Рейнор, Структура металлов и сплавов, Металлургиздат (1959).

Зависимость области прозрачности кристаллов от показателя преломления

А.С. Коротков, В.В. Атучин

*Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики
полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

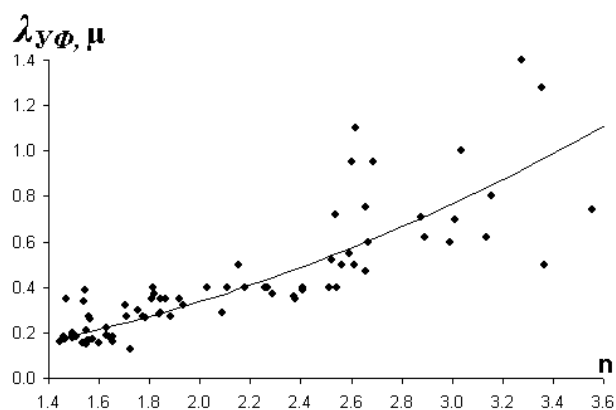
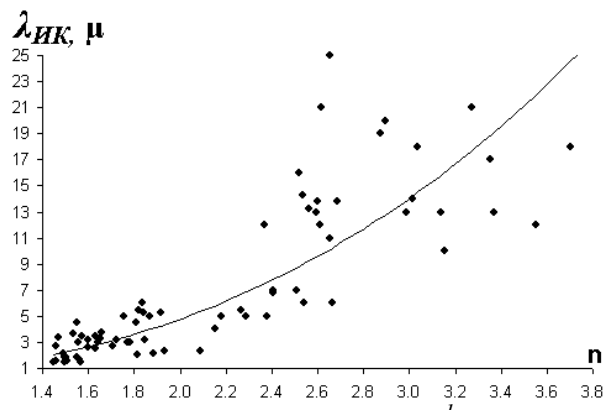
Введение

Одной из фундаментальных проблем материаловедения является разработка методов эффективного прогнозирования свойств кристалла на основе его химического состава. Такого рода методы позволяют оптимизировать и ускорить поиск новых кристаллических материалов с заданной совокупностью физических характеристик, так как селекция комбинаций химических элементов, оптимальных для достижения избранной совокупности свойств кристалла, осуществляется до его реального синтеза. В настоящей работе речь пойдет о прогнозировании области прозрачности кристалла как важнейшей характеристике оптических материалов, определяющей рабочий интервал длин волн, в котором будет работать оптический элемент на его (материала) основе.

Для поиска корреляций между $\lambda_{уф}$ и $\lambda_{ик}$ и другими физическими характеристиками кристалла необходимо вспомнить, что величину $\lambda_{уф}$ можно оценить из значения ширины запрещенной зоны E_g : $\alpha(\nu) = \text{const}(h\nu - E_g)^{1/2}$ (для прямых переходов). А поскольку ширина запрещенной зоны функционально связана со средним показателем преломления кристалла n [1], то следует ожидать существования значимой корреляции между $\lambda_{уф}$ и n .

Методы и экспериментальные данные

В настоящей работе был собран массив экспериментально измеренных величин $\lambda_{уф}$, $\lambda_{ик}$ и n для 80 ацентричных кристаллов, относящихся к различным химическим семействам (оксидов, халькогенидов, галогенидов, нитридов, фосфидов, арсенидов и антимонидов). При этом спектральное положение указанных параметров определялось по 5% уровню пропускания. На рисунках 1 и 2 данные соединения показаны на плоскостях $(\lambda_{уф} - n)$ и $(\lambda_{ик} - n)$ соответственно.

Рис.1 Зависимость $\lambda_{УФ} = an^b$.Рис.2 Зависимость $\lambda_{ИК} = an^b$.

Количественно зависимость $\lambda_{УФ} = f(n)$ выражается уравнением $\lambda_{УФ} \approx an^b$ с параметрами $a = 0.06 \pm 0.01$ и $b = 2.4 \pm 0.2$, ($R^2 = 0.68$). Аналогично имеем $\lambda_{ИК} \approx an^b$ с параметрами $a = 1.4 \pm 0.3$ и $b = 2.1 \pm 0.2$, ($R^2 = 0.67$). Причем, если для $\lambda_{УФ}$ есть физическое обоснование корреляции $\lambda_{УФ} = f(n)$, то с $\lambda_{ИК}$ ситуация сложнее, так как несколько физических процессов могут независимо определять данную величину. Однако и в этом случае, несмотря на значительные разброс отдельных точек, коэффициент корреляции достаточно высок ($R^2 = 0.68$ и 0.67), чтобы считать корреляцию статистически значимой.

Корреляционные зависимости, представленные на рисунках 1 и 2 могут применяться для прогнозирования свойств кристаллов. При использовании результатов работы [2], были рассчитаны показатели преломления и оценены значения $\lambda_{УФ}$ и $\lambda_{ИК}$ для ряда бинарных оксидных кристаллов, для которых в настоящее время известны только кристаллические структуры. Соединения с ожидаемыми рекордными значениями $\lambda_{ИК}$ и $\lambda_{УФ}$ приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные рекордные оптические характеристики для бинарных оксидных кристаллов.

Вещ-во	Крист. сист. *	n	$\lambda_{УФ}$, мкм	$\lambda_{ИК}$, мкм	Вещ-во	Крист. сист. *	n	$\lambda_{УФ}$, мкм	$\lambda_{ИК}$, мкм
FeBiO ₃	2	2.89	0.76	13.0	Na ₂ Si ₂ O ₅	1	1.56	0.17	3.5
NbFeO ₄	3	2.85	0.74	12.6	LiBO ₂	5	1.55	0.17	3.5
Ta ₂ SnO ₆	3	2.70	0.65	11.2	ScP ₃ O ₉	3	1.55	0.17	3.5
Fe ₃ PO ₇	2	2.68	0.64	11.1	CaP ₄ O ₁₁	1	1.55	0.17	3.5
CuBi ₂ O ₄	5	2.65	0.62	10.8	K ₂ SeO ₄	1	1.54	0.17	3.5
MnBiO ₃	3	2.65	0.62	10.8	ErP ₃ O ₉	3	1.54	0.17	3.5
V ₂ Bi ₄ O ₁₁	1	2.62	0.60	10.6	PrP ₃ O ₉	1	1.53	0.17	3.4
Ta ₁₁ Cu ₅ O ₃₀	6	2.61	0.60	10.5	K ₆ Ge ₂ O ₇	3	1.53	0.17	3.4
Nb ₂ Pb _{2.8} O _{7.8}	1	2.61	0.60	10.5	BAso ₄	5	1.53	0.17	3.4
Nb ₂ PbO ₆	1	2.61	0.60	10.5	NdP ₃ O ₉	1	1.53	0.17	3.4

Вещ-во	Крист. сист. *	n	$\lambda_{УФ}$, мкм	$\lambda_{ИК}$, мкм	Вещ-во	Крист. сист. *	n	$\lambda_{УФ}$, мкм	$\lambda_{ИК}$, мкм
$Yb_{0.1}Bi_{0.9}O_{1.5}$	5	2.60	0.59	10.4	Na_3PO_4	5	1.53	0.17	3.4
$TiCdO_3$	1	2.60	0.59	10.4	$Rb_6Si_{10}O_{23}$	1	1.52	0.17	3.4
$V_2Pb_3O_8$	3	2.59	0.59	10.3	GaP_3O_9	3	1.52	0.16	3.3
$Ti_3Bi_4O_{12}$	3	2.59	0.59	10.3	$AsPO_5$	1	1.50	0.16	3.3
Ta_9VO_{25}	5	2.58	0.58	10.3	K_6MgO_4	6	1.49	0.16	3.2
$Ga_{0.85}Fe_{1.15}O_3$	1	2.57	0.58	10.1	AlP_3O_9	3	1.49	0.16	3.2
V_2PbO_6	1	2.57	0.58	10.1	CeP_5O_{14}	4	1.48	0.15	3.2
$BaFe_2O_4$	6	2.54	0.56	9.9	CsB_9O_{14}	5	1.48	0.15	3.2
$Nb_{3.09}TiO_{8.22}$	1	2.53	0.56	9.9	$K_5As_3O_{10}$	1	1.48	0.15	3.2
BeP_2O_6	1	1.56	0.17	3.6	SiP_2O_7	6	1.48	0.15	3.2
Na_2SiO_3	1	1.56	0.17	3.6	RbB_3O_5	1	1.46	0.15	3.1
LaP_3O_9	1	1.56	0.17	3.5	BPO_4	5	1.43	0.14	3.0

* Кристаллическая система: 1 - орторомбическая; 2 - ромбоэдрическая; 3 - моноклинная; 4 - триклинная; 5 - тетрагональная; 6 - гексагональная.

Заключение

Получено количественное выражение, пригодное для оценки диапазона прозрачности кристалла по его среднему показателю преломления: $\lambda_{УФ} = (0.06 \pm 0.01)n^{(2.4 \pm 0.2)}$, $\lambda_{ИК} = (1.4 \pm 0.3)n^{(2.1 \pm 0.2)}$. Данное эмпирическое соотношение может применяться для прогнозирования физических характеристик кристаллов. Указан ряд бинарных оксидных кристаллов, для которых ожидаются рекордно высокие значения $\lambda_{ИК}$ и низкие $\lambda_{УФ}$. В настоящее время установлено только существование данных соединений и их кристаллические структуры.

Литература

- [1] A.S. Korotkov, V.V. Atuchin, Prediction of forbidden band gap of oxide crystal by chemical formula, 9th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials, (EDM-2008) 1-5 July 2008, Erlagol, Russia.
- [2] A.S. Korotkov, V.V. Atuchin, Prediction of averaged refractive index of multicomponent oxide crystals by chemical formula, 8th International Workshop and Tutorials on Electronic Devices and Materials, (EDM-2007) 1-5 July 2007, Erlagol, Russia.

Распространенность структур висмут-содержащих оксидных соединений без центра инверсии

А.С. Коротков, В.В. Атучин

*Лаборатория оптических материалов и структур, Институт физики
полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

Семейство слоистых висмутсодержащих оксидов, известных как фазы Ауривилиуса – широкообсуждаемый предмет в контексте образования и свойств сегнетоэлектрических материалов. Недавно висмут-содержащие оксиды без центра инверсии проявили себя и как весьма эффективные материалы для нелинейной оптики. На настоящий момент известно несколько таких соединений со значительным уровнем нелинейной оптической поляризуемости $\chi^{(2)}$, в частности BiFeO_3 , BiV_3O_6 , $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, BaBiVO_4 , многие из которых содержат бор. В качестве одного из путей повышения уровня $\chi^{(2)}$ боратных кристаллов может рассматриваться создание новых ацентричных фаз, включающих такие элементы, как ниобий, тантал, титан и висмут. Однако продвижение по пути усложнения химического состава кристалла существенно расширяет поле поиска новых химических соединений. В этой связи необходима выработка эффективных критериев поиска новых материалов с ожидаемым высоким уровнем $\chi^{(2)}$. Задача настоящей работы состоит в выявлении связи пространственной конфигурации ансамблей Bi-O полиэдров с уровнем $\chi^{(2)}$ кристалла и установлении корреляции стехиометрического состава соединения с типом пространственной конфигурации ансамблей Bi-O полиэдров, что позволит делать априорные оценки ожидаемого уровня $\chi^{(2)}$ висмут-содержащего соединения непосредственно по его химической формуле.

Рассмотрено распределение 46 известных в настоящее время ацентричных висмут-содержащих многокомпонентных оксидных соединений по кристаллическим системам. Отличительная кристаллохимическая особенность висмут-содержащих оксидов – широкий диапазон координационных чисел (КЧ) висмута, изменяющихся от 3 до 8 для известных ацентричных соединений. Установлена количественная зависимость пространственной конфигурации ансамблей Bi-O полиэдров от стехиометрического соотношения $n(\text{O})/n(\text{Bi})$ в оксиде. Кристаллические структуры с индивидуальными полиэдрами висмута наблюдаются при $n(\text{O})/n(\text{Bi}) > 5$ (для КЧ > 5) и $n(\text{O})/n(\text{Bi}) > 3$ для 4х-координированного висмута, цепочечные и слоистые структуры образуются в интервале $n(\text{O})/n(\text{Bi}) = 2.0 - 5.0$, а каркасные при $n(\text{O})/n(\text{Bi}) < 3.5$. Выявлена корреляция между пространственной конфигурацией ансамблей полиэдров и уровнем оптической нелинейности $\chi^{(2)}$ кристалла.

Экспериментальное исследование теплопроводности пористого кварцевого стекла, насыщенного диоксидом углерода

Г.Г. Гусейнов

*Учреждение Российской Академии наук, Институт физики им. Х.И. Амирханова
ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: guseinovgg@mail.ru*

Пористые материалы широко используются в различных областях науки и техники, поэтому определение их теплофизических свойств имеет большое значение. Особенно актуально исследование пористых материалов, насыщенных флюидами в широкой области температур и давлений.

Настоящая работа проведена с целью изучения поведения эффективной теплопроводности пористого кварцевого стекла, насыщенного диоксидом углерода (CO_2), в широкой области параметров состояния. Выявления механизмов передачи тепла, материала матрицы (кварцевого стекла – SiO_2), а также молекул CO_2 , находящихся внутри пор, на ход и поведение теплопроводности пористого стекла.

Были выбраны модельные объекты исследования - пористые спеченные материалы из стекла, имеющие твердый каркас и взаимопроникающие поры. Они однородны и используются как модели различных гетерогенных сред. Материал матрицы – плавненное кварцевое стекло марки КВ, является стандартным образцом теплопроводности [1], и довольно хорошо исследовано.

Пористые стекла имели средний размер пор $6 \cdot 10^{-5}$ м, среднюю пористость 10%, диаметр $4 \cdot 10^{-2}$ м. и толщину $3.15 \cdot 10^{-3}$ м. Они изготовлены из плавленного кварцевого стекла марки КВ.

Другим объектом исследования было выбрано чистое вещество: CO_2 , у которого теплопроводность достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния [2]. Диоксид углерода стабилен и не разлагается в исследованной области температур и давлений.

Измерения теплопроводности пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя. Устройство позволяет определять теплопроводность с погрешностью, не превышающей 1,5% [3].

Измерения теплопроводности проводили по изобарам при фиксированной температуре, с изменением давления.

Результаты экспериментального исследования $\lambda_{\text{эфф}}$ пористого кварцевого стекла, со средним размером пор $6 \cdot 10^{-5}$ м., насыщенного CO_2 , в интервале температур 290-370К и давления 18.7МПа показаны на Рис.1.

На графике показаны зависимости теплопроводности веществ от температуры: где 1,2,3,4,5,6,7,8, соответственно теплопроводности: 1 - кварц плавный марки КВ [1]; 2 - пористое кварцевое стекло, насыщенное CO_2 при давлении 18.7МПа; 3,4,5 - пористое стекло марки ХС3 (Пор16), насыщенное CO_2 при давлениях, соответственно 10МПа, 7.379МПа, 3.432МПа; 6 - пористое вакуумированное стекло марки ХС3 (Пор16), при давлении 1.333Па; 7,8 - CO_2 при давлениях 10МПа и 0.1МПа [2]; 9 – CO_2 внутри пор стекла - расчет.

На рис.1, для большей наглядности, показана иерархия теплопроводности веществ, исследованных автором, а также приведены значения теплопроводности материалов, имеющиеся в литературе. Из Рис.1 видно, что с увеличением температуры $\lambda_{\text{эфф}}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 , растет, во всем исследованном интервале температур.

Также, видно, что $\lambda_{\text{эфф}}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 на 70-80% больше, чем у пористого стекла марки ХС3 (Пор16), насыщенного CO_2 . Причем $\lambda_{\text{эфф}}$ в насыщенных образцах гораздо больше, чем с вакуумированном пористом стекле марки ХС3 (Пор16) (см. рис.1).

Рост теплопроводности по изобаре, для пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 в интервале температур 290-370К составляет 21%.

В пористых материалах тепло от одной соприкасающейся поверхности к другой передается непосредственно через контактные пятна посредством упругих колебаний фононов.

Киттель [4] показывает, что при комнатных и более высоких температурах теплопроводность аморфных материалов определяется соотношением:

$$\lambda = \text{const} * T \quad (1)$$

Таким образом, наблюдаемый нами рост теплопроводности для пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 , укладывается в рамки существующей теории теплопроводности для аморфных твердых тел, что подтверждается рис.1, откуда видно, что рост $\lambda_{\text{эфф}}$ происходит почти по линейному закону.

Пористые стекла, насыщенные флюидом представляют систему, состоящую из многих фаз (твердое тело, жидкость и газ) [5].

В пористом стекле, насыщенном CO_2 тепло передается через скелет каркас (зерно), контактные пятна, молекулами газа или жидкостью, и излучением:

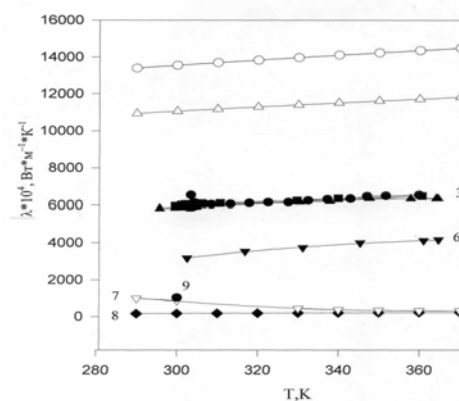


Рис.1.

$$Q = Q_{\text{кондукт}} + Q_{\text{конвекция}} + Q_{\text{рад}} \quad (2),$$

где $Q_{\text{конд.}}$, $Q_{\text{конв.}}$, $Q_{\text{рад.}}$, соответственно, кондуктивная, конвективная и радиационная составляющие передачи тепла.

Радиационная составляющая теплопроводности оценена по формуле [6]:

$$\lambda = 2 \varepsilon^2 * \sigma * T^3 * h \quad (3).$$

Она мала - $3 \cdot 10^{-5}\%$ от $\lambda_{\text{эфф}}$ для пористого стекла, и $\approx 7 \cdot 10^{-6}\%$ от величины теплопроводности кварцевого стекла, и ею можно пренебречь.

Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микрозазоров на стыке частиц, что препятствует возникновению конвекции. Передача тепла в пористом стекле, насыщенном CO_2 , в основном осуществляется теплопроводностью основы-скелета пористого материала, где имеет место фононный механизм передачи тепла.

Факт того, что $\lambda_{\text{эфф}}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного диоксидом углерода, меньше λ стекла матрицы КВ, можно объяснить возникновением теплового сопротивления, искривлением линий теплового потока и их стягиванием к микропятнам касания зерен - механизм рассеяния фононов на неоднородностях.

Результаты исследований, также, показывают, что $\lambda_{\text{эфф}}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 больше, чем у пористого стекла марки ХСЗ (Пор16), насыщенного CO_2 . Причину такого поведения, по-видимому, связана с тем, что структура кварцевого стекла более однородна, что приводит к меньшему рассеянию фононов на неоднородностях в стекле.

Полученные результаты могут внести определенный вклад в деле более точного выявления механизмов передачи тепла теплопроводностью, в исследованном интервале температур.

Литература.

- [1] Сергеев О.А. Метрологические основы теплофизических измерений. М. Издательство стандартов (1972).
- [2] Н.Б.Варгафтик, Л.П.Филиппов, А.А.Тарзиманов, Справочник по теплопроводности жидкостей и газов, Энергоатомиздат, Москва (1990)
- [3] Г.Г.Гусейнов, Э.Г.Гусейнов, Fizika **1-2**, 13-25.(2007).
- [4] С.Kittel, Phys. Rev., **75**, 972 (1949).
- [5] Л.И.Хейфец, А.В.Неймарк, Многофазные процессы в пористых средах, Химия, Москва (1982).
- [6] А.А.Мень, З.С.Сеттарова, ТВТ **10**, 273 (1972).

Термодинамические свойства системы растительных масел и растворителей

Б.К.Абдуллоев¹, А.Х.Бобоева², Ш.З.Нажмуудинов⁵, Д.А.Шарифов²,
М.М.Сафаров², С.М.Сияхаков³, С.А.Тагоев⁴

¹Технологический университет Таджикистана, г. Душанбе, Таджикистан

²Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими,
г. Душанбе, Таджикистан

³Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, Душанбе,
Таджикистан

⁴Казанский технический университет им. Туполева, г. Казань, Россия

⁵Государственное учреждение национальный патентно-информационный центр
г. Душанбе, Таджикистан
e-mail: mahmad1@list.ru

Приводятся результаты экспериментального исследования и теоретические расчеты термодинамических свойств некоторых чистых растительных масел и их растворов (75% подсолнечного масла + 25% н-гексан; 50% подсолнечного масла + 50% н-гексан; 25% подсолнечного масла + 75% н-гексан; 75% хлопкового масла + 25% н-гексан; 50% хлопкового масла + 50% н-гексан; 25% хлопкового масла + 75% н-гексан; 75% соевого масла + 25% н-гексан; 50% соевого масла + 50% н-гексан; 25% соевого масла + 75% н-гексан; 75% оливкового масла + 25% н-гексан; 50% оливкового масла + 50% н-гексан; 25% оливкового масла + 75% н-гексан) в интервале температур 293-493 К и давлений 0,101-49,1 МПа.

Измерение теплоемкости чистых растительных масел и их растворов проводилось методом монотонного разогрева [1], а плотность гидростатическим взвешиванием [2].

Теплоемкость исследуемых объектов с ростом температуры увеличивается, а с увеличением давления уменьшается.

Плотность чистых растительных масел и их растворов с увеличением температуры уменьшается, а с ростом давления увеличивается. Исследования показали, что теплоемкость и плотность исследуемых объектов зависит от концентрации растворителя. С ростом массовой концентрации растворителя C_p и ρ уменьшается.

Ранне нами исследованы теплопроводность и плотность чистого подсолнечного масла в зависимости от концентрации растворителя (нефрас) в широком интервале температур и давлений [3-9].

Компьютерное моделирование молекулярных жидкостей является очень мощным и полезным инструментом, но имеет существенные ограничения из-за высоких вычислительных затрат. Для расчета термодинамики сольватации нами использован метод расчета [10] на основе комбинирования молекулярно-динамических (МД) расчетов и теории интегральных уравнений (ТИУ) молекулярных жидкостей. В

данном методе на первом этапе используется программа молекулярной динамики GROMACS для расчета радиальных функций распределения (РДФ). На втором этапе рассчитывается химический потенциал сольватации и его температурные производные на основе ТИУ и данных о РДФ. Для применения этого метода требуется преодолеть узкие места, а именно, подсчитать мостик функции. Для решения этой проблемы был предложен специальный полуэмпирический мостик. Предложенное упрощение сводит эту проблему к расчету квадрата-тичного функционала, зависящего от РДФ и обобщенной восприимчивости растворителя. Они оба могут быть представлены в подходящем базисе вейвлетов. Этот метод требует дополнительной параметризации мостика, наши расчеты показывают, что достаточно одного подгоночного параметра для того, чтобы получить точность около 1 ккал/моль для большого набора органических молекул. Увеличение числа подгоночных параметров может обеспечить такую же точность для широкого класса органических растворов, а также с растительным маслом. Предложенный метод достаточно прост и может быть легко применен к широкому кругу биомолекулярных задач.

- [1] Теплофизические измерения и приборы./ Е.С.Платунов.,С.Е.Буравой и др. Под общ.ред.Е.С.Платунова.-Ленинград..1986.-256с
- [2] К.Д.Гусейнов. Исследование термодинамических и переносных свойств ряда кислородосодержащих органических веществ в широком интервале параметров состояния: Дис. д.т.н. – Баку, Аз НЕФТХИМ, 1979-392с.
- [3] М.А.Зарипова, С.А.Тагоев, А.Б.Бадалов и др. Влияние растворителей на поведение плотности азотсодержащих органических жидкостей и растительных масел.// Сборник трудов международной конференции, посвященной 70-летию член-корреспондента РАН И.К.Камилова, 21-24 ноября 2005. Махачкала, с. 135-138.
- [4] М.М.Сафаров, Х.Маджидов, З.Абдухамидова и др. Исследование теплопроводности и плотности подсолнечного масла в зависимости от концентрации растворителя при высоких температурах и давлениях. Тезисы докладов 9. Теплофизическая конференция СНГ, 1992. Махачкала, С.64.
- [5] Х.Маджидов, М.М.Сафаров, З.Абдухамидова. Применение уравнение Тейта для расчета теплопроводности растворов подсолнечного масла и изомергексана. Сб. Вопрос физико-химических свойств веществ. Душанбе, 1992, Вып.1, с.117-123.
- [6] М.М.Сафаров, З.Абдухамидова. Расчет плотности растворов (подсолнечное масло+Н-гексан) в широком интервале температур и давлений.//ИФЖ,-195,-Т.68.\№5, с.789-792.

- [7] М.М.Сафаров, М.А.Зарипова, Ш.Т.Юсупов, С.А.Тагоев. Теплопроводность хлопкового масла в широком интервале температур и давлений. Сб. ТУТ, Вып.2, 1996, Душанбе, с 78-83.
- [8] М.М.Сафаров, Ш.Т.Юсупов, С.А.Тагоев. Теплоемкость хлопкового масла в зависимости от температуры, давления и концентрации Н-гексана ИФЖ.-1997.-Т.70.-№45.-с.841.
- [9] Ш.Т.Юсупов, М.М.Сафаров. Плотность облепихового масла. Сб.ТУТ, Вып.3, 1997, Душанбе, с. 40-45.
- [10] В.В.Шантуров, Г.Н.Чуев. Комбинированный МД/ТИУ метод расчета термодинамики сольватации. Тезисы докладов. II Региональная конференция молодых ученых. Иваново, 2007, с.147.

Синергетические подходы к проблемам эволюции свойств материалов и наноматериалов на основе кремния

Е.П.Прокопьев

Институт теоретической и экспериментальной физики

им. А.И.Алиханова, Москва, Россия

e-mail: epprokopiev@mail.ru

Научные основы материаловедения намного сложнее по сравнению с нашими знаниями о них и тесно связаны с рассмотрением свойств материалов как свойств нелинейных динамических систем [1,2], работающих вдали от равновесия. Как отмечает Пригожин [1], осознание этого факта уже само по себе представляет существенное продвижение в области науки о материалах. Действительно, взаимодействие с окружающей средой (обмен энергией, веществом) может приводить к сложным динамическим превращениям, приводящим к неустойчивостям, создающим переходы к множественным стационарным состояниям и пространственным структурам. Особый интерес этот постулат имеет для научных основ синтеза и эксплуатации материалов космической, электронной и атомной техники, являющихся базой современной космической, электронной и атомной промышленности. В общем случае взаимодействие сложной системы (некий процесс, изделие, установка, различные машины и даже сложные промышленные и гражданские объекты и т.д.) со **всеми остальными** (остальным Миром) описывается сложной системой нелинейных интегро-дифференциальных уравнений в частных производных, для которых нелинейные перекрестные члены и сами краевые условия зависят сложным образом от времени и от координат. По этой причине выявление синергетических эффектов в поведении сложных систем, взаимодействующих со **всеми остальными**, на основе точного решения этой системы уравнений в настоящее время весьма приблизительно и затруднительно. Поэтому для этого часто используются различные упрощенные модели поведения сложных систем, описывающих их основные характерные черты поведения при определенных значениях параметров **всего остального**, приводящих к простейшим синергетическим эффектам при взаимодействии со **всеми остальными**.

В данной работе в рамках дискуссионного обсуждения рассмотрена возможность синергетического подхода для случая эволюции свойств материалов на примере кремния и структур кремний на изоляторе (КНИ), используемых в атомном и электронном материаловедении, и связанный с появлением в материале под влиянием обмена с окружающей средой потоками энергии, некоей новой фазы (например, аморфной), нарушающей

его основные свойства (например, прочностные и электрические), связанные с переходами типа кристалл \leftrightarrow аморфная фаза.

На основании проведенных расчетов [3,4] можно сделать практически важные выводы. В образцах кремния, содержащих большие концентрации C_I собственных междоузельных атомов кремния, при термообработках и наличии определенного рода ловушек (в нашем случае бивакансий) C_{bV} величина C_I может претерпевать неравновесный фазовый переход второго рода: $C_I = 0$ при $C_{bV} \geq C_{bV}^{kp}$ и $C_I = C_I$ (конечное значение) при $C_{bV} \leq C_{bV}^{kp}$. Скорость такого перехода изменяется скачкообразным образом и вероятно очень велика. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (например, создание бивакансий в процессе облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. Полученные результаты имеют определенный научный и практический интерес вообще для понимания сущности различных энергетических воздействий на материалы электронной техники в процессе их получения и эксплуатации

При этом временная эволюция $C_I(t)$ подчиняется уравнению Шлегля [3], а C_I принимает одно из двух возможных значений $C_I = 0$ при $C_{bV} \geq C_{bV}^{kp}$ и $C_I = C_I$. Действительно, при этой «температуре» перегретой решетки кремния $k_{k1} \approx 8,6 \cdot 10^{-13}$ см³/с, $k_2 \approx 4,5 \cdot 10^{-20}$ см⁶/с, $C_V \approx 1,2 \cdot 10^7$ см⁻³, так что, $(C_s)_{кр} \approx 2,3 \cdot 10^8$ см⁻³, а $C_I \approx 2,4 \cdot 10^8$ см⁻³, при $C_s \approx 10^8$ см⁻³. Естественно, что при $C_s > 2,3 \cdot 10^8$ см⁻³ $C_I = 0$. Это результат имеет фундаментальное значение для физики и химии кремния и полупроводниковой электроники. Отметим, что квазихимический подход Шлегля может с успехом применяться и при рассмотрении поведения в кремнии легирующих примесей III и V групп.

. Особо важную роль представляет важный случай эволюции атмосферы собственных точечных дефектов в наноматериалах (например, нанокремнии) при получении и эксплуатации. Как известно, высокие эксплуатационные характеристики и свойства технически важных материалов (как впрочем и всех материалов) на атомарном уровне связаны с генерацией на начальном этапе собственных френкелевских междоузельных пар (атомов и вакансий). Эти междоузельные атомы и вакансии в процессе работы материалов в свою очередь взаимодействуют между собой весьма сложным образом, в результате чего создаются дефекты или комплексы дефектов сложного состава, которые могут давать в конечном счете дислокации, разупорядоченные области (РО) и поры. Такого рода нанодефекты и дефекты могут играть роль активных центров нарушения основных характеристик материала, например, к механическим и радиационным воздействиям. Предохранение основных эксплуатационных характеристик несомненно связано с необходимостью наличия в материале неких ловушек междоузельных атомов и вакансий.

Эти нанобъекты в больших количествах наблюдаются в наноматериалах. В объеме наноматериала в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии, комплексы вакансий и т.д. нанометровых размеров, формирующие «пустое» пространство в материале. Под пустотой здесь понимается пространство наноматериала, свободное от наночастиц материнского материала, формирующих его каркас. Это пустое пространство наноматериала по существу является его внутренней атмосферой, содержащей помимо атомов и молекул земной атмосферы свои собственные атомы и вакансии и их комплексы, находящиеся в термическом равновесии с поверхностью наночастиц. Большое значение в связи с этим приобретают исследования процессов тепло- и массопереноса в объеме наноматериалов, несомненно имеющие свои ярко выраженные особенности, связанные с малыми размерами нанобъектов: наночастиц, нанобъектов пустоты и чрезвычайно развитой поверхности раздела между наночастицами материала и нанобъектами «пустоты». Вследствие чрезвычайно высоких скоростей диффузионных процессов в наноматериалах несомненно имеют место самозалечивание механических и радиационных нарушений твердотельного каркаса наночастиц в процессе эксплуатации. Эти высказанные соображения на качественном уровне соображения в свою очередь могут быть подкреплены элементарными расчетами, основанными на расчетах с использованием простейших синергетических моделей.

. В этом случае из проведенных следует, что как и для случая обычных образцов кремния, концентрациям C_I собственных междоузельных атомов кремния (I) и концентрациям C_V вакансий (V) в атмосфере собственных дефектов кремния возможно присуще наличие бистабильных состояний, переход между которыми может быть описан квазихимическими реакциями Шлегля. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (создание ловушек, например, бивакансий C_{bV} в процессе эксплуатации и облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. В связи с этим в рамках синергетического подхода выдвинута гипотеза о высоких эксплуатационных характеристиках наноматериалов, объясняющая на основе синергетических подходов высокие эксплуатационные характеристики наноматериалов на основе кремния (например, слои гибкого кремния нанометровых размеров). Здесь ловушками собственных междоузельных атомов кремния и вакансий является поверхность гибкого кремния. В объеме наноматериала, как уже упоминалось, в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии и т.д. нанометровых размеров. Причем суммарная концентрация C_{nD} ловушек

нанообъектов в наноматериалах очень велика. Поэтому в наноматериалах, по-видимому, реализуется преимущественно случай $C_{nD} \gg C_{bV}^{kp}$ (C_{bV}^{kp} - критическое значение C_{bV} , при котором наблюдаются переходы $C_I \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$, так что $C_I = 0$, $C_V = 0$). Это возможно предохраняет наноматериалы от образования дислокаций и РО, источником которых могут служить собственные междоузельные атомы и вакансии, образующиеся в процессе работы наноматериала (особенно в экстремальных условиях), что и объясняет его высокие эксплуатационные свойства (например, механические и радиационные свойства) по сравнению со свойствами обычных материалов.

На основании проведенных расчетов можно сделать практически важные выводы. В образцах кремния, содержащих достаточно большие концентрации неравновесных междоузельных атомов кремния, при термообработках при низких температурах и даже комнатной температуре при наличии определенного сорта ловушек (например, РО) концентрация междоузельных атомов кремния C_I может претерпевать неравновесный фазовый переход второго рода $C_I = 0$ при $C_{PO} \geq C_{PO}^{kp}$ и $C_I = C'_I$ (конечное значение) при $C_{PO} < C_{PO}^{kp}$. То же самое относится и к величине C_V . Наличие таких бистабильных состояний C_I или C_V дает возможность при определенных условиях (например, создание ловушек для I и V) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов кремния или вакансий в кристалле. Например, из литературы [4] известно, что параметры изготавливаемых $p-n$ переходов можно значительно улучшить, если провести дополнительную операцию – облучение при низких температурах (вплоть до комнатной) слабыми дозами заряженных частиц (так называемый эффект слабых доз). По-видимому, в процессе облучения создаются и (или) активируются дополнительные стоки (РО) для междоузельных атомов или вакансий, а их концентрации могут претерпевать переходы типа $C_I = 0$ при $C_{PO} \geq C_{PO}^{kp}$ и $C_I = C'_I$. Это, по-видимому, и улучшает электрофизические параметры $p-n$ переходов и другие физико-химические параметры кремния и структур на основе кремния. Этот вопрос очень важен и нуждается в тщательных экспериментальных исследованиях.

- [1] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 517 с.
- [2] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [3] Schlögl F. // Zs. Phys. 1972. V.253. № 1. P.147-161.
- [4] Е.П.Прокопьев. Сборник докладов 9-ой международной научно-технической конференции «Кибернетика и высокие технологии XXI века». (С&Т-2008), 13-15 мая 2008 г. Воронеж. Секция 4. С.970-982.

Усиление внутрицентрового терагерцового излучения электромагнитных волн n-Si<P> в электрическом поле

А.М.Мусаев

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: akhmed-musaev@yandex.ru

Неравновесные населенности возбужденных состояний мелких примесных центров в полупроводниках создают возможность создания новых активных сред для генерации электромагнитных волн в терагерцовом диапазоне спектра. Перспективным направлением для этого является использование инверсии долгоживущих возбужденных состояний мелких примесей формируемый особенностями внутрицентральной релаксации носителей заряда в кремнии. Проведенные в [1,2] исследования, привели к получению стимулированного терагерцового излучения (ТИ) с использованием инверсии долгоживущих возбужденных состояний мелких доноров (P, Bi, As), формируемый особенностями внутрицентральной релаксации электронов на акустических и оптических фононах доноров в кремнии. В работах [3,4] исследована электролюминесценция в терагерцовом диапазоне электромагнитных волн в n-Si<P>, p-Si при температурах 12К÷30К. В этих работах показано, что ТИ связано с излучательными переходами между состояниями примесных центров.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований, полученные при воздействии на носителей заряда электрического поля приводящего к возбуждению примесных состояний кремния и увеличению населенности этих состояний при комбинационном механизме рассеяния носителей, которые приводят к эффекту усиления внутрицентрального терагерцового излучения электромагнитных волн.

Исследования проводились при возбуждении носителей заряда посредством ударной ионизации примесей в электрическом поле. Исследованные образцы кремния, легированных фосфором с разностной концентрацией примесей $N_D - N_A = 2.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ имели форму прямоугольных параллелепипедов с кристаллографической ориентацией по направлениям: [100], [010], [001], с характерными размерами $15.0 \times 2.0 \times 1.5 \text{ мм}^3$. На боковые грани $2.0 \times 15.0 \text{ мм}^2$ наносились омические контакты. С целью уменьшения порогового поля пробоя и увеличения скорости ударной ионизации, проводилось предварительное слабое фотовозбуждение образца инфракрасными GaAs – диодами. Фотовозбуждение образца проводилось импульсно, с длительностью импульса – 10 мкс. Для исключения влияния фотовозбуждения образца на характеристики фотоприемника, импульсы электрического поля прикладывались к образцу с задержкой до ~100 мкс относительно импульсов фотовозбуждения.

После фотовозбуждения на образец подавались биполярные импульсы электрического поля, с регулируемыми длительностями и амплитудами, имеющие показанную на рисунке форму.

Для уменьшения перегрева образца, одиночные импульсы электрического поля в положительной полярности $-U_1$ имели длительность $t_E = 3.0 \div 10.0$ мкс. Регистрация спонтанного ТИ проводилась в полосе спектральной чувствительности ($\lambda \approx 30 \div 120$ мкм) фотоприемника Ge<Ga> охлажденного до $T=4.2$ К.

На рис.1 представлены типичные осциллограммы импульсов ТИ и плотности тока.

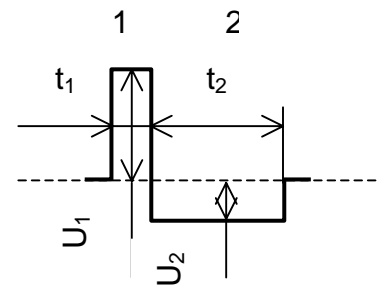
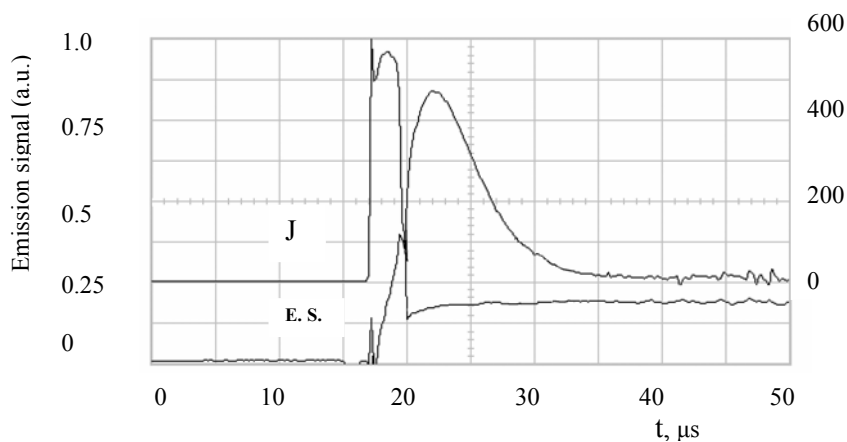


Рис.1.
Осциллограммы импульсов терагерцового излучения (E.S.) и тока (J) при $E_1=2800$ В/см, $t_E=3.0$ мкс.

Результаты эксперимента показывают, что амплитуда импульса ТИ излучения зависит как от амплитуды тока через образец, так и от длительности прикладываемых импульсов электрического поля в обеих полярностях $-U_1$ и $-U_2$.

Возможной причиной возгорания ТИ является, возрастание заселенности электронов на долгоживущих возбужденных состояниях $-2p_0$ примесных атомов в электрическом поле. В работе [5] теоретически показана возможность проявления комбинационного механизма захвата горячих носителей заряда на притягивающие примесные центры, который в определенных условиях может стать доминирующим даже над лэксовским каскадным механизмом.

На рис.2 показаны схема возбуждения и рекомбинационные переходы в n-Si<P>. При гелиевых температурах и достаточной концентрации нейтральных атомов примеси, в полупроводниках n-типа может возникнуть комбинационный канал захвата на притягивающие примесные центры. Физика механизма заключается в том, что при наличии нейтральных атомов примеси горячий электрон, испытывая неупругое рассеяние на них, теряет энергию на их возбуждение $1s \rightarrow 2p$, а сам захватывается в возбужденное состояние $-2p$ положительного центра. Неупругое рассеяние существенно облегчает захват электрона на

возбужденный уровень примесного атома. Возбуждение нейтральных центров $1s \rightarrow 2p$ могут осуществлять только те электроны, энергии которых $\varepsilon \geq \Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon$ - энергия возбуждения примесного атома.

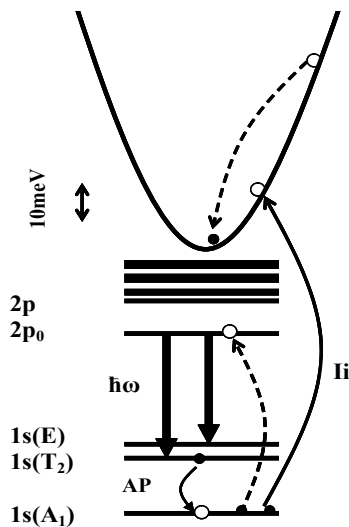


Рис.2. Схема возбуждения и рекомбинационные переходы в $n\text{-Si}\langle P \rangle$: $2p_0$ – долгоживущий уровень возбужденного состояния, $\{1s(E), 1s(T_2), 1s(A_1)\}$ – основные состояния, $\hbar\omega$ – терагерцовое излучение, I_i – возбуждение электронов при ударной ионизации, пунктирные линии – комбинационный захват горячих электронов.

В импульсном пространстве в простейшей модели спектра это те электроны, которые находятся вне сферы с радиусом $\Delta r = (2m\Delta\varepsilon)^{1/2}$. Электроны с импульсом p , претерпевшие неупругое рассеяние, окажутся внутри маленькой сферы с радиусом $(p - \Delta r)$. Эти электроны могут: 1) рассеиваться квазиупруго за время τ_{ak} и выйти из этой сферы; 2) ускоряться в поле E за время $\tau_E = \Delta r/eE$ и снова приобрести импульс Δr ; 3) быть захваченным за время τ_3 притягивающим N_+ центром.

При определенных условиях существует такой интервал электрических полей, когда $\tau_3 < \tau_E, \tau_{ak}$, где τ_{ak} – время рассеяния на акустических фоновых. При выполнении этих условий электроны, как только окажутся внутри сферы $-\Delta r$, за время τ_3 захватываются на N_+ центры, не успевая при этом квазиупруго рассеиваться или же ускоряться в электрическом поле до начального состояния. Указанное сложное неупругое рассеяние горячих электронов (потеря энергии и сразу захват), можно рассмотреть как единое составное рассеяние, которое может привести к существенному увеличению концентрации возбужденных состояний примесных центров.

На рис.3 представлены результаты измерения зависимости интенсивности ТИ от напряженности электрического поля импульса-2. Как следует из результатов эксперимента, при приложении к образцу импульса-1 электрического поля достаточной амплитуды и длительности, концентрация электронов в зоне проводимости вследствие ударной ионизации примесей существенно увеличивается. По окончании импульса -1 электрического поля, электроны термализуются на дно зоны проводимости, часть которых затем захватываются донорными притягивающими центрами. Приложение слабого электрического поля импульса -2 приводит к комбинационному механизму захвата горячих

носителей заряда на притягивающие примесные центры (возбужденные состояния), концентрация которых в данных условиях возрастает и вследствие этого возрастает интенсивность спонтанного терагерцового излучения.

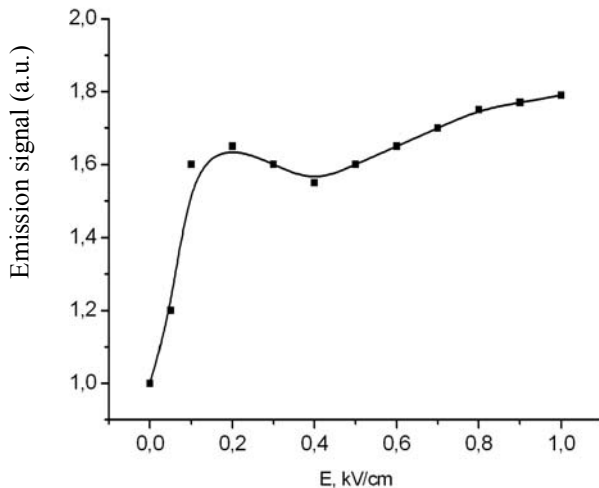


Рис.3. Зависимость интенсивности ТИ от напряженности электрического поля импульса-2 для образца $n\text{-Si}\langle P \rangle$ при $E_1=2600\text{В/см}$, $t_E=5.0\text{мкс}$.

В диапазоне напряженности электрического поля $200\text{В/см} \leq E_2 \leq 400\text{В/см}$, интенсивность спонтанного излучения падает, что возможно связано с уменьшением вероятности комбинационного механизма захвата горячих носителей заряда на притягивающие примесные центры, вследствие нарушения вышеприведенного условия. При $E_2 \geq 400\text{В/см}$ интенсивность спонтанного ТИ излучения опять возрастает, что является следствием увеличения концентрации носителей заряда вследствие адиабатического разогрева образца.

Данные исследования показывают, что в определенном интервале напряженности электрического поля, при которой параметры электронов в импульсном пространстве соответствуют условию ($\tau_3 < \tau_E, \tau_{ak}$), интенсивность спонтанного ТИ существенно зависит от приложенного напряжения $-U_2$.

- [1] 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).
- [2] H.W. Hubers, S.G. Pavlov, H. Riemann, V. Abrosimov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, Appl. Phys. Lett. **84**, 3600 (2004).
- [3] P.-C. Lv, R.T. Troeger, T.N. Adam, S. Kim, J. Kolodzey, I.N. Yassievich, M.A. Odnoblyudov, M.S. Kagan, Appl. Phys. Lett. **85**, 22 (2004).
- [4] T.N. Adam, R.T. Troeger, S. K. Ray, P.-C., Lv, J. Kolodzey, Appl. Phys. Lett. **83**, 9 (2003).
- [5] А.А. Качлишвили, М.Г. Хизанишвили, Э.Г. Хизанишвили, ЖТФ, **74**, 13 (2004).

Влияние отжига на электрофизические свойства пленок CuInSe_2 , полученных методом селенизации

Т.М.Гаджиев, Р.М.Гаджиева, Д.Х.Магомедова, П.П.Хохлачев

Институт физики Дагестанского ИЦРАН. Махачкала. Россия.

e-mail: analit@dinet.ru

Для оптимальных технологических режимов получения однофазных и однородных полупроводниковых пленок необходимо проводить изохронные и изотермические отжики в различных атмосферах. В методе селенизации эти процессы разработаны недостаточно. Приводятся экспериментальные результаты различных отжигов в пленках CuInSe_2 , полученных нами методом селенизации [1]. При обсуждении результатов вычислялись параметры переходов металл-диэлектрик, которые наблюдались при отжиге.

В переходах металл-диэлектрик (ПМД) происходит изменение электронной структуры материала, связанное с наличием потенциального рельефа. Критические индексы протекания, задающие характер изменения кинетических коэффициентов в области ПМД рассчитывались в модели авторов работы [2], когда плотность электронных состояний зависит от размеров формируемого кластера. Сочетание теории протекания и эффективной среды позволяет с малой погрешностью оценить значения электропроводности в критической области и другие кинетические коэффициенты [3].

Отжики проводились в парах селена или в кислородсодержащей атмосфере за время от 20 до 40 мин при температурах 200, 300 и 350°C. Температура отжига выбиралась с учетом высокой упругости паров селена, когда с ростом температуры могут появиться и активизироваться донорные центры или нарушения структурной однородности за счет вторичных фаз Cu_xSe_y и In_xSe_y . Заметим, что в режиме медленного охлаждения после отжига уменьшается вероятность закрепления вторичных фаз в материале.

В таблице приводятся данные транспортных свойств некоторых однофазных однородных пленок CuInSe_2 толщиной 0.9-1.2мкм до и после отжига.

Таблица. 300К

Вид отжига	1n		2n		3p		4p	
	σ	u	σ	u	σ	u	σ	u
Исходная пленка	1080		300		2,2		0,6	
	68		3		1,04		12	
Селен 200°C	0,4	9	14		30		0,1	
30мин			11		2,8		12	
Селен 300°C	115		0,08		11		0,3	
20мин	14		0,9		14		9	

Кислород 300°С 10мин	25,8 2,9	250 14	19 6	1,2 6,8
Кислород 300°С 20мин	36 6,8	230 0,92	1,0 7	14 1,4

В таблице : 1n-4p – номера образцов и тип проводимости; δ – электропроводность $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-1}$; μ – подвижность носителей заряда $\text{см}^2/\text{Вс}$.

Из таблицы следует, что проводимость пленок дырочного типа возрастает после отжига в селене, а в пленках электронного типа уменьшается. Это связано с акцепторным действием селена, при адсорбции и диффузии которых уменьшается число свободных электронов и заполняются глубокие уровни ловушек.

Упорядоченная структура халькопирита – это кубическая плотноупакованная решетка халькогена, в тетраэдрических пустотах которой расположены атомы металла, она близка к кубической структуре цинковой обманки со связями sp^3 . Рост электропроводности при отжиге обусловлен заполнением вакансий и очувствлением ловушечных центров за счет примесных атомов катионов.

В образцах электронного типа после отжига возрастает степень компенсации носителей заряда $K = N_a/N_D$.

$$n = (N_D - N_a - n)(N_a + n)^{-1} N_c g^{-1} \exp(-\varepsilon/kT) \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, $N_c = 4\pi(2M_n kT/\hbar^2)^{3/2}$ – плотность состояний в зоне проводимости ($m_n \approx 0,08m_0$), $g=1$, ε – энергия активации примеси, N_D и N_a определяются по данным эффекта Холла. В исходном образце $1n$ $K = 0.86$, после отжига в кислороде – 0.92 . За счет компенсации по дефектам типа V_{Cu} и Cu_{In} концентрация уменьшается.

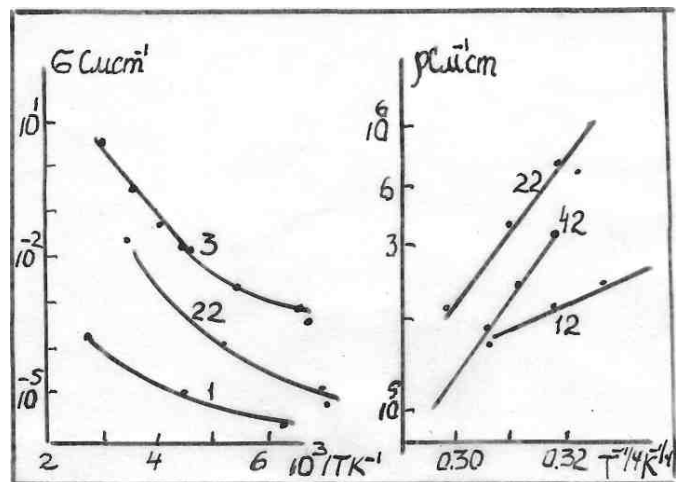
Температурные зависимости электропроводности ряда из исследованных образцов CuInSe_2 приводятся на рисунке. График построен в координатах Аррениуса и в координатах Мотта, поскольку при обсуждении результатов используются особенности ПМД. Полученные зависимости $\sigma(T)$ можно разделить на несколько участков. Сначала $\ln\sigma(1/T)$ носит линейный характер, что связано с зонной проводимостью. Из наклона кривых была определена энергия активации до и после различных отжигов от $0,01$ до $0,45\text{эВ}$. Эти наклоны связаны с собственными дефектами материала, что подтверждается данными литературы [4]. Динамика наклонов объяснима в модели адсорбции атомов кислорода или селена: кислород увеличивает компенсацию, уменьшает подвижность, значения наклонов увеличиваются. Вычисления подвижности носителей заряда в модели смешанных механизмов рассеяния, обратная сумма которых подчиняется правилу Маттисена, проводились с учетом специфики поликристаллических тонких пленок, когда заметную роль играет рассеяние на межкристаллических прослойках. Наблюдается экспоненциальная зависимость подвижности от температуры

$$u_2 = u_1 (\ell_1 / \ell_2) (n_1 / n_2) \exp(-\Delta E / kT) \quad (2)$$

где ℓ_1 / ℓ_2 – отношение размера зерна к ширине межкристаллической прослойки; n_1 / n_2 – отношение концентраций; $u_1 = u_0 \exp(-\ell Y / kT)$ – отношение подвижностей в объеме и на барьере Y . Было обнаружено рассеяние на барьерах высотой 0,2эВ в образцах Зр до и после отжига всех видов, величина подвижности при рассеянии на барьерах соизмерима с рассеянием на ионах примеси в интервале температур 230-140к.

На рисунке: номера кривых соответствуют видам отжига в таблице. Например: кривая 22 – образец 2п после отжига в селене, и т.д. Кривая 1: $10^3 - 10^2$ по оси у.

Полупроводниковая зависимость $\sigma(T)$ наблюдается для всех исследованных образцов, кроме 1п, в котором проявляется полуметаллический ход $\sigma(T)$. Электронный образец 1п был получен при низких температурах реакции селенизации, менее 400°С. На дифрактограммах наблюдались слабые добавочные линии In и In₂O₃ [5].



В координатах Мотта значения $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ дают прямые линии для экспериментальных точек ниже 130к. Этот процесс связан с прыжками, осуществляется по энергиям, которые лежат в узкой полосе вблизи уровня Ферми. С ростом времени отжига в кислороде концентрация ловушечных центров увеличивается и параметры прыжкового переноса с диэлектрической стороны ПМД оцениваются в модели Андерсона $\rho(T) \sim \exp(T_0/T)^B$. Для трехмерной прыжковой проводимости вблизи уровня Ферми $v=0,25$. Параметр T_0 определяется по наклону экспериментальных кривых $\ln \sigma(T)^{-0,25}$

$$T_0 = 16kgl^3 \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, ℓ – радиус локализации. При $\ell \geq 2\text{нм} = 2 \cdot 10^{21} \text{эВ}^{-1} \text{см}^{-3}$ в образце Зр. Длина прыжка определена по формуле

$$R = 3a/8[(T_0/T)^B] \quad (4)$$

Равна 0,6нм и увеличивается с ростом времени отжига в селене. Для сравнения данных эксперимента с расчетными величинами электропроводности ПМД использовали соотношения работы [2].

$$kx^2 + vx + (k-3)\alpha = 0 \quad (3-k)y^2 + vy - k\alpha = 0 \quad (5)$$

Где x и y – пороговые величины $x = \sigma_1 / \sigma$; $y = \sigma / \sigma_2$, $k = f(v, \alpha)$, $\alpha = \sigma_1 / \sigma_2$, – объемная доля высокопроводящей фазы. При $\alpha < 0.1$, $v = 0.17$, $x \approx 2.21 \sqrt{\alpha}$; $y \approx 0,45 \sqrt{\alpha}$. Для 90к в образцах 3 и 22 $\sigma_1 = 3\sigma_2$ и 3,5 соответственно.

Список литературы:

- [1] Т.М.Гаджиев, А.А.Бабаев, Р.М.Гаджиева, Дж.Х.Магомедова, П.П.Хохлачев. Неорганические материалы. 44(12), 1436-1440 (2008)
- [2] И.К.Камилов, М.И. Даунов, Р.К.Арсланов. Сб. тр. межд. конф. по ФП и крит. явл. Махачкала. 261-265 (2005)
- [3] В.И.Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М. Наука. (1979).
- [4] М.А.Абдуллаев, Дж.Х.Магомедова, Ю.А.Николаев и др. ФТП. 35.(7). 39-41 (2001).
- [5] Т.М.Гаджиев, Б.А.Билалов, И.Х.Рашидов и др. Сб. тр. межд. конф. по ФП и крит. явл. Махачкала. 404-407 (2007)

Исследование контактного плавления в системе кадмий- сурьма

М.Р. Хайрулаев

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

Исследование контактного плавления (КП) в системе кадмий-сурьма проводилось при различных режимах нагрева:

1. В печи устанавливались образцы, приведенные в контакт, а затем нагревались с различными скоростями роста температуры (от 2-х до 80 град. в минуту).

2. Образцы приводились в контакт при данной установившейся температуре («импульсный» нагрев контакта образцов). Этот режим нагрева соответствует очень быстрому нагреву контакта образцов.

Температуры КП ($T_{\text{КП}}$) при различных скоростях роста температуры в контакте для системы Cd-Sb указаны в таблице

Таблица

№	Скорость нагрева	Температура КП °С
1	3-5 град./мин.	290
2	7-8 град./мин.	285
3	70-80 град./мин.	278
4	«Импульсный нагрев»	242

Как видно из таблицы, температура КП с увеличением скоростей нагрева образцов уменьшается.

Для контроля за ходом процессов, предшествующих появлению жидкой фазы, проводились рентгенографические и металлографические исследования контактируемых поверхностей. Изготавливалась серия из одинаковых цилиндрических образцов кадмия и сурьмы диаметром 3 мм, которые подвергались одной и той же механической и термической обработке. Первая пара контактируемых образцов нагревалась до 200⁰С, затем образцы охлаждались и поверхности, приводимые в контакт, рентгенографировались и фотографировались под микроскопом. Вторая пара образцов нагревалась до 205⁰С и т.д. вплоть до появления жидкой фазы и выше.

При медленных скоростях нагрева при температурах, близких к 260⁰С, обнаружено изменение параметров кристаллической решетки кадмия для сравнительно больших выдержек. Это говорит об образовании твердых растворов на основании кадмия. При этом заметных микроструктурных изменений не замечено. По нашим предположениям, образовавшийся слой твердого раствора очень тонкий, так как при снятии 0,5-0,8 мм

поверхностного слоя с образцов и рентгенографировании глубинных зон, изменений параметров не обнаруживается.

Для первых трех значений скоростей нагрева контакта образцов при температурах, близких к температурам КП, еще в твердой фазе было зафиксировано появление линий интерметаллических соединений CdSb , Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 .

При температурах, близких к 290°C и скорости нагрева 3-5 град. в минуту обнаружено интерметаллическое соединение CdSb , при 285°C и скорости нагрева 7-8 град. в минуту Cd_4Sb_3 , и при 280°C и скорости нагрева 70-80 град. в минуту - Cd_3Sb_2 . Наличие этих соединений было установлено путем сравнения рентгенограмм, снятых с закаленных образцов с теоретически рассчитанными.

Обнаружение этих интерметаллических соединений еще до появления жидкой фазы, привело к предположению, что образование легкоплавких эвтектик кадмия с этими соединениями может привести к появлению жидкой фазы.

Для проверки образования стабильной ($\text{CdSb}+\text{Cd}$) и метастабильных ($\text{Cd}_4\text{Sb}_3+\text{Cd}$), и ($\text{Cd}_3\text{Sb}_2+\text{Cd}$) эвтектик при медленных скоростях нагрева в контакте чистых компонентов, соединения CdSb , Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 были получены на поверхности чистого кадмия путем диффузионных покрытий.

Полученные образцы сначала проверялись на наличие тех или других соединений, после чего в водородной среде нагревались до температуры КП. При достижении соответствующей температуры на границе покрытие-кадмий появлялась жидкая фаза. Это являлось дополнительным доказательством того, что КП происходит между чистым кадмием и соответствующим интерметаллическим соединением.

Исследование контактной прослойки методом микроструктурного анализа показало, что она дает сравнительно прочный сплавной контакт особенно со стороны кадмия, где даже при больших увеличениях ($\times 2000$) трудно установить точную границу. А со стороны сурьмы после травления шлифа даже невооруженным глазом отчетливо видна граница. Расход сурьмы на образование прослойки был небольшим, по сравнению с расходом кадмия. Микроструктура прослойки заметно отличается от микроструктуры чистых компонентов и похожа на структуру эвтектики.

«Импульсный» нагрев контакта образцов.

КП образцов при «импульсном» нагреве контакта начинается при 242°C , что на 38°C ниже наиболее легкоплавкой эвтектики $\text{Cd}_3\text{Sb}_2+\text{Cd}$. Жидкая фаза, получающаяся в контакте при охлаждении образцов, затвердевая, образует хорошо заметную прослойку, прочно скрепляющую исходные образцы.

На микрофотоснимках прослоек системы Cd-Sb , полученных «импульсным» нагревом, видна отчетливая кайма, разделяющая прослойку от сурьмы. Но здесь по сравнению с медленным нагревом, более отчетливо

оставляет свой след и граница с кадмием, хотя она не прямолинейна, как с сурьмой.

На рентгенограммах, снятых с порошка из прослойки и поверхности шлифа видны только линии чистого кадмия и чистой сурьмы.

Для проверки предположения о протекании в зоне контакта экзотермической реакции, которая приводила бы к повышению температуры в области контакта, были проведены опыты при «импульсном нагреве» с измерением термоЭДС.

Эти исследования (рис. 1) показали, что почти сразу после контактирования при температуре 242°C термоЭДС контакта немного понижается (участок *a*), что мы связываем с образованием метастабильной эвтектики Cd+Sb .

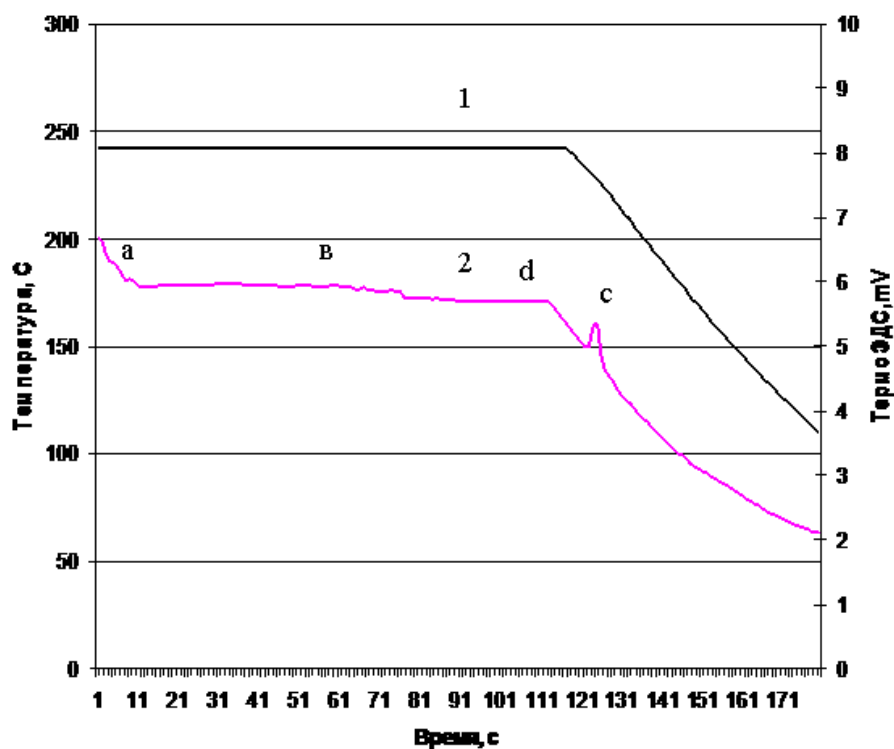


Рис. Графики зависимости: 1- температуры на образцах; 2 – автотермоЭДС образцов от времени в системе Cd-Sb в «импульсном» режиме;

Образующаяся метастабильная фаза Cd+Sb в жидком виде существует до выключения печи (участок *b*). С уменьшением температуры в контакте начинается образование промежуточной фазы CdSb , что видно по участку *c* на кривой 2. При этом в контакте сосуществуют 2 фазы: метастабильная Cd+Sb и прослойка интерметаллида CdSb . Если же жидкую про-

слойку резко охладить парами жидкого азота, то метастабильную фазу можно наблюдать и под микроскопом.

Повышение автотермоЭДС контакта (участок *c*) обусловлено экзотермической реакцией образования соединения CdSb. Выделенное количество теплоты оказывается недостаточно для повышения температуры контакта до температуры образования стабильной эвтектики. Во всяком случае, появление вторичной жидкой фазы датчиком перемещения не фиксируется.

Со временем происходит плавное снижение кривой автотермоЭДС. Это обусловлено затруднением дальнейшего образования интерметаллида CdSb вследствие увеличения толщины интерметаллида. После выключения печи начинается падение температуры в камере и, соответственно, падение автотермоЭДС в зоне контакта.

Для теоретического подтверждения метастабильной эвтектики были построены ликвидусные ветви метастабильной диаграммы состояния системы Cd-Sb. По пересечению этих ветвей была получена температура метастабильной эвтектики Cd+Sb равной 242°C . Правда, концентрация вычисленной эвтектики немного меньше, чем измеренной на электронном микрозонде MB-1.

На рентгенограммах, снятых с порошка из прослойки и от поверхности шлифа видны только линии чистого кадмия и чистой сурьмы.

Образцы, полученные КП при «импульсном» нагреве контактов образцов при температуре 245°C , были подвергнуты искусственному старению и вторичному плавлению с различными скоростями нагрева.

Образцы нагревали медленно до определенной температуры и по достижении ее выдерживались от одного до шести часов при этой температуре, или же вводили образцы в термостатированную часть печи при определенной, установившейся температуре.

При медленном нагреве до температуры 180°C и выдержке 6 часов при этой температуре прослойка, состоявшаяся, в основном, из эвтектики Cd+Sb преобразовалась в химическое соединение CdSb. При температуре 200°C такое же изменение состава происходит за 5 часов и так далее, с увеличением температуры процесс фазового перехода происходит быстрее. Появление жидкой фазы при медленном нагреве обнаружено при 290°C .

При нагревании образцов в печи с заранее установившейся температурой, процесс упорядочения интерметаллического соединения CdSb происходит значительно быстрее, чем при медленном нагреве. Так, при температуре 210°C и выдержке 20 минут на рентгенограмме, снятой из порошка прослойки обнаружены линии соединения CdSb. Жидкая фаза при импульсном нагреве появляется при температуре 245°C . Состав растекавшейся контактной прослойки после вторичного плавления соответствовал интерметаллическому соединению CdSb.

Влияние температуры и фазового состояния гомогенных и гетерофазных нитратных систем на ангармоничность колебаний нитрат-иона

М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов

*Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
Махачкала, Россия
e-mail: rksh83@mail.ru*

Ранее на примере солевых стекол систем $K, Ca/NO_3$ и $K, Mg/NO_3$ было обнаружено [1,2], что добавки твердого наполнителя в виде мелкодисперсного порошка (Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2) вызывают увеличение электропроводности наполненных стекол на несколько порядков. Это сближает гетерофазные солевые стекла с композиционными твердыми электролитами [3,4]. Причем для солевых стекол влияние твердого наполнителя на их электропроводность, в отличие кристаллов, является универсальным и проявляется в различных стеклующихся солевых системах. Поэтому возможности применения гетерофазных солевых стекол как композитных твердых электролитов оказываются существенными, поскольку расширяется количество возможных композиций за счет варьирования формы и размера наполнителя (от наноразмерных и выше), состава многокомпонентной солевой системы и др. Исследования гомогенных и гетерофазных солевых стекол представляют значительный интерес как с точки зрения выявления механизмов переохлаждения и стеклования такого специфического класса ионных жидкостей, которыми являются солевые расплавы, так и в плане расширения возможностей их практического использования в качестве стеклообразующих ионных проводников. Несмотря на то, что результаты проведенных ранее исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) гомогенных и гетерофазных нитратных стекол позволили сделать определенные выводы [5,6] об их структурно-динамических свойствах и о роли твердого наполнителя в повышении их ион-проводящих свойств.

В настоящей работе мы представляем результаты ИК спектроскопических исследований расплавов и стекол системы $K, Ca/NO_3$ и $K, Mg/NO_3$. Целью исследования являлось получение более полной информации о спектроскопическом проявлении изменений температуры и фазового состояния расплавов и стекол системы $K, Ca/NO_3$ и $K, Mg/NO_3$, о структурно-динамических свойствах гетерофазных систем и возможных механизмах ионной подвижности в них.

Измерения ИК спектров проводились на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70 («Брукер», Германия), использовалась методика высокотемпературных измерений спектров поглощения, описанная в [7]. Температура образца контролировалась с точностью ± 1 К, отношение

шум/сигнал обеспечивал спектральное разрешение не хуже 1 см^{-1} . В качестве информационных зондов о процессах, протекающих в солевой системе, использовались контуры ИК полос поглощения, отвечающие внутренним колебаниям аниона NO_3^- .

Исследованы также спектры комбинационного рассеяния света с использованием методики конфокальной КР микроскопии.

Изолированный нитрат-ион в соответствии с точечной группой симметрии D_{3h} имеет следующий набор внутренних колебаний: $\Gamma = A_1 + A_2' + 2E$, из которых в ИК спектре активны моды типа A_2 и E . В нитратных солевых системах локальная симметрия NO_3^- понижается и как следствие в ИК спектрах регистрируются полосы поглощения, отвечающие как основным $\nu_1(\sim 1048,5 \text{ см}^{-1})$; $\nu_2(\sim 823 \text{ см}^{-1})$, $\nu_3(\sim 1360 \text{ см}^{-1})$, $\nu_4(\sim 742 \text{ см}^{-1})$, так и обертонам и составным колебаниям нитрат-иона (рис.1), причем параметры колебательных полос подвержены влиянию температуры и фазового состояния солевой системы. Изученный температурный диапазон охватывает стеклообразное, переохлажденное и расплавленное состояние. Для системы $2\text{KNO}_3\text{-}3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (состав в мольных долях) переохлажденному состоянию отвечает диапазон температур $\sim 70 - 125 \text{ }^\circ\text{C}$, а для $\text{KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\sim 78 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$. [5]. В отличие от индивидуальных нитратов, изменение температуры и фазового состояния которых проявляется в скачкообразном изменении параметров колебательных полос [8], в стеклюющихся нитратных расплавах их спектральное проявление выражено значительно слабее.

Сравнительный анализ спектров ИК поглощения и КР света гомогенных и гетерофазных стекол в области внутримолекулярных колебаний аниона NO_3^- показал, что добавка твердого наполнителя (Al_2O_3) заметно усложняет колебательный спектр внутримолекулярных колебаний нитрат-иона.

Ассиметричное искажение низкочастотного крыла полосы $\nu_1(A_1) \sim 1050 \text{ см}^{-1}$, сложное строение $\nu_2(A_2') \sim 823 \text{ см}^{-1}$ (эти полосы соответствуют полносимметричному и невырожденному внеплоскостному деформационному колебанию NO_3^-), расщепление контура $\nu_4(E) \sim 742 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в гетерофазном стекле двух наборов нитрат-ионов – объемных и локализованных в приповерхностной области частиц наполнителя. [8] Подвижность анионов NO_3^- локализованных в приповерхностной области у частиц твердого наполнителя Al_2O_3 может отличаться от подвижности объемных нитрат-ионов находящихся в составе ИАК, поскольку взаимодействие NO_3^- с поверхностью Al_2O_3 «оттягивает» электронное облако нитрат-иона к поверхности твердого наполнителя, тем самым, уменьшая вероятность образования ионной пары или сложного ИАК с участием катиона металла. Именно с этих позиций легко объяснить и наблюдаемое в эксперименте многократное увеличение электропроводности в наполненных нитратных стелах. Локализация NO_3^-

в приповерхностной области с одной стороны «освобождает» партнера катиона, находившегося до этого в составе ионной пары или ИАК, увеличивая тем самым концентрацию квазисвободных катионов, которые могут участвовать в переносе заряда, с другой стороны увеличивается подвижность самого аниона локализованного в межфазной области. Эти анионы могут относительно легко перемещаться при наложении внешнего электрического поля вдоль поверхности частиц Al_2O_3 по механизму перекатывающегося волчка. Оба эти обстоятельства должны приводить к существенному увеличению ион-проводящих свойств нитратных стекол, наблюдаемого в эксперименте.

Для сравнительной оценки энергетических параметров переориентации объемных и приповерхностных нитрат-ионов в гетерофазном стекле $\text{K,Ca/NO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ нами были рассчитаны соответствующие величины потенциальных барьеров их переориентаций.

Расчет параметров переориентации для объемных NO_3^- производился, используя температурную зависимость полуширин ИК полос поглощения [9]:

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{\pi c \tau_0} \exp\left(-\frac{U_{ор}}{RT}\right),$$

где δ_0 – остаточная ширина, τ_0 – полупериод вращательных качаний NO_3^- в положении равновесия, $U_{ор}$ – потенциальный барьер переориентации NO_3^- .

Для расчета величины $U_{ор}$ для приповерхностных нитрат-ионов мы воспользовались экспериментально найденным значением частоты либрационных колебаний приповерхностных NO_3^- , равным $\nu_{либр} \sim 94 \text{ см}^{-1}$. Зная величину $\nu_{либр}$, значение барьера переориентации можно рассчитать из формулы [10]:

$$\nu_{либр} = \frac{n}{2\pi} \left(\frac{U_{ор}}{2I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

где I – момент инерции NO_3^- , n – кратность косинусоидального поля вращающегося ротатора. Для ротатора симметрии D_{3h} полный поворот совершается при трехкратном перекатывании, т.е. при $n=3$. Расчет показал, что $U_{ор}^{объем} = 2079 \text{ Дж/моль}$; $U_{ор}^{припов} = 250 \text{ Дж/моль}$.

Расчет показал, что $U_{ор}^{объем} = 2007,9 \text{ Дж/моль}$; $U_{ор}^{припов} = 250 \text{ Дж/моль}$.

Как видно, значения $U_{ор}^{объем} \gg U_{ор}^{припов}$, что свидетельствует в пользу предполагаемого механизма ионного переноса в гетерофазных нитратных стеклах.

Таким образом, добавки оксидного наполнителя в стеклюющийся нитратный расплав способствует разрушению ИАК и тем самым увеличивают концентрацию ионов, участвующих в переносе заряда. Одновременно межфазная граница твердого наполнителя служит каналом облегченного протекания электрического заряда.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке РФФИ (номер проекта 06-03-96602-р-юг-а, 08-03-90405-Укр_а).

- [1] В.Д. Присяжный, Ю.В. Косов, Г.Г. Яремчук, Украинский химический журнал, **53**, 1143 (1987).
- [2] O. Parkash, D. Kumar, A. Gupta, Material Research Bulletin, **22**, 623 (1987).
- [3] Ю.В. Косов, В.Д. Присяжный, М.М. Гафуров, Г.Г. Яремчук, Украинский химический журнал, **55**, 19 (1989).
- [4] Y.W. Chen-Yang, H.C.Chen, F.G.Lin, C.W.Liao, T.L. Chen. Solid State Ionics, **156**, 383 (2003)
- [5] T. Furukawa, S.A. Brawer, W.B. White. J.Chem.Phys. **69**, 2639 (1978)
- [6] М. М. Гафуров, В. Д. Присяжный, А. Р. Алиев. Укр. хим. журн., **59**, 1015 (1993).
- [7] М. М. Гафуров. В сб. Оптические, фотоэлектрические и релаксационные явления в конденсированных средах. – Махачкала, изд-во Дагестанского филиала Академии Наук СССР 29 (1990).
- [8] М. М. Гафуров, А.З.Гаджиев, С.А. Кириллов. Журн. прикл. спектр., **36**, 968(1982).
- [9] А.В.Раков. Труды ФИАН , **27**, 111(1964).
- [10] А.Ф.Бондарев, А.В. Коршунов. Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах. Самарканд, Изд-во Самаркандского университета, 85(1969).

Влияние нанопористых порошков на изменение теплоемкости воды

Ш.А.Аминов¹, Ш.З.Нажмуудинов², М.А.Зарипова¹, С.К.Давлатшоев¹,
М.С.Мухамадиев¹, М.М.Сафаров¹, Н.П.Мухамадиев²

¹Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими, г.Душанбе, Таджикистан

²Государственное учреждение национальный патентно-информационный центр

Республики Таджикистан, г.Душанбе, Таджикистан

e-mail: mahmad1@list.ru

В настоящее время проблема очистки воды является одной из главных задач коммунальных хозяйств и предприятий, которые используют воду в производстве, а затем использованную воду сливают в городские коллекторы.

Проблема повышения безопасности экстракционных процессов может быть решена использованием экстракционных систем нетрадиционного типа, не содержащих органических растворителей и других токсичных компонентов. В частности, водные растворы некоторых ПАВ под воздействием высаливателей (неорганических солей или кислот) способны расслаиваться на две жидкие фазы.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процесса адсорбции водорода на наноструктурные порошки (керамики) из воды, а также выяснение причин влияния природы и состава данного порошка на термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода.

В работе проведены экспериментальные исследования и расчеты термодинамических характеристик (теплоемкость, энтропия, энтальпия, внутренняя энергия и др.) адсорбционных состояний водорода. Термодинамические расчеты выполнены на основе проведенных ранее адсорбционно-калориметрических измерений величин и теплот адсорбции водорода на скелетном герметике с удельной поверхностью и пористостью равными соответственно $33 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,43 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{см}^3$ при температуре 298 К. были рассчитаны величины предельной адсорбции, адсорбционный коэффициенты, стандартные теплоты адсорбции индивидуальных форм водорода. Результаты работы использовались для объяснения влияния растворителя на закономерности адсорбции водорода на поверхности наноструктурных порошков в результате количественного перераспределения между индивидуальными формами адсорбента.

Изучение расслаивания жидкостей имеет важное значение для углубления знаний о природе фазовых переходов.

Исследование термодинамических свойств растворов вблизи критической точки парообразования чистого растворителя представляют большой интерес в связи с их необычными свойствами в данной области. Имея прецизионные P , ρ , T , C_p , x – данные этих растворов можно провести

проверку различных современных теорий разбавленных растворов в области существенной неидеальности. На прецизионной модернизированной установке P-ρ-T и P-C_p-T получены экспериментальные данные по зависимости давления от температуры, плотности и концентрации на кривых сосуществования разбавленных растворов с участием наноструктурного порошка [1].

Для разработки проблемы адекватного описания термодинамических свойств бинарных растворов вблизи критической точки парообразования растворителя были использованы экспериментальные данные P-ρ-T-x и P-C_p-T-x раствора вода-этиленгликоль.

Разработка методов расчета и прогнозирования фазовых равновесий многокомпонентных систем является актуальной задачей для относительно нового технологического процесса сверхкритической экстракции. Нами также методом адиабатического калориметра измерена изобарная теплоемкость в объеме и в пористой среде в окрестности критической точки смещения смеси этиленгликоль-вода. В качестве пористой среды использован нанопористый герметик с характерным размером пор 80-110 нм. Проведены измерения теплоемкости для различных значений концентрации.

Характер поведения теплоемкости в нанопористой среде при критической концентрации резко отличается от поведения теплоемкости в объеме. В работе [2] приводится температурная область размытия аномалии теплоемкости в нанопористой среде в окрестности критической температуры, обусловленная конечностью системы, оказывается значительно шире ожидаемой $t = (\xi_0 / l)^{\frac{1}{\nu}} - (\xi_0 - \text{прямой радиус корреляции}, l - \text{характерный размер системы}, \nu - \text{критический индекс радиуса корреляции})$. Кроме этого, в двухфазной области наблюдаются большие характерные времена выхода системы к термодинамическому равновесию, свидетельствующие о том, что расслоение происходит на характерном размере калориметрической ячейки. Обсуждаются возможные физические причины наблюдаемого поведения теплоемкости в пористой среде.

Для обработки и обобщения экспериментальных данных и теоретических расчетов по теплоемкости и энтальпии исследуемых объектов нами использовано следующее выражение:

$$\frac{C_p}{C_p^*} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_1^*} = f\left(\frac{T}{T_1}\right), \quad (2)$$

где C_p, ΔH – удельная изобарная теплоемкость и разность энтальпии растворов при различных температурах и давлениях, C_p^{*} и ΔH₁^{*} – удельная

изобарная теплоемкость и разность энтальпии исследуемых объектов при T_1 и P_1 : $T_1=348\text{K}$; $P_1=0,101\text{МПа}$

Анализ значений C_p^* и ΔH_1 показал, что они являются функциями массовой концентрации дизельного топлива, т.е. $C_p^* = f(n_{\text{диз.мон}})$ и $\Delta H_1 = f(n_{\text{диз.мон}})$. Для объединения функциональной зависимости в относительной координате теплоемкости и массовой концентрации второго компонента использованы следующие выражения:

$$\frac{C_p^*}{C_p'} = f\left(\frac{n_{\text{диз.мон}}}{n'_{\text{диз.мон}}}\right), \quad (3)$$

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_1^*} = f\left(\frac{n_{\text{диз.мон}}}{n'_{\text{диз.мон}}}\right), \quad (4)$$

Анализ значений C_p' и ΔH_1^* показал, что они являются функциями массы силикагеля.

$C_p' = f(m)$ и $\Delta H_1^* = f(m)$: $m = 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30\text{г}$.

При графоаналитической обработки данных и термических расчетах, используя выражение (1) – (4) нами получен ряд эмпирических уравнений, с помощью которых можно не проводя экспериментальные исследования рассчитать удельную изобарную теплоемкость и разность энтальпии неисследованных трехкомпонентных двухфазных систем (нигрол-дизельное топливо – силикагель) в зависимости от температуры с погрешностью 2-3%. Для этого необходимо знать только значение массы твердых фаз (силикагель), массовой концентрации дизельного топлива и значение интервала температуры опыта.

- [1] М.А.Зарипова, А.Б.Бадалов, М.М.Сафаров. Теплофизические и термодинамические свойства растворов гидразина и фенилгидразина (монография). Душанбе, 2007, 129с.
- [2] В.П.Воронов, Л.В.Ентово, Р.М.Мирзоев. Поведение теплоемкости в окрестности критической точки смещения в пористой среде. Тезисы докладов 9 теплофизическая конференция СНГ, Махачкала, 1992, 303с.

Идентификация характера координационного упорядочения сеточных систем различной сложности

В.В.Юдин, П.Л.Титов, А.Н.Михалюк

Дальневосточный госуниверситет, Владивосток, Россия

e-mail: t-p-l@inbox.ru, mih-alexey@yandex.ru

В работах [1-4] был предложен так называемый информодинамический метод характеристики сложных структур. В качестве таковых были выбраны мезомасштабные системы естественных неоднородностей, идентифицируемые в кварцевых, металлических стёклах и аморфных плёнках [5-8]. Эти объекты были систематически исследованы в рамках представления случайных процессов и потоков [9-11], с привлечением корреляционных, спектральных методов [5, 8]. Информодинамический метод отталкивается от построения координационных ДГК для сеточных систем вышеуказанных планарных сред. При таком описании равноправно выступают как сами пространственные неоднородности, ячейки, фундаментальные области, так и отношения прямого соседства, смежности. Алгоритм построения ДГК подробно описан в работах [2, 4, 12, 15, 16]. ДГК, отображающие вышеупомянутые сетевые структуры, с позиции теории сложных систем [13] можно считать симплициальными комплексами. Последнее означает, что сеточные системы и ДГК, их отображающие, необходимо изучать методами декомпозиции, причём симплициального типа [13]. Кустовая декомпозиция относится к их числу. Симплициальность имеет довольно тесную аналогию с общим принципом скейлинга, адаптированного на координационные ДГК. Следуя теории фракталов, симплициальность, скейлинг – необходимые условия для существования фрактальности. Фрактальность ДГК обсуждалась нами в работе [14].

В данной работе мы сосредоточимся на идентификации характера структурного упорядочения сеточных систем. Предлагаемое нами древесно-графовое представление таких структур базируется на [q-, p-] алфавите, где q- отвечает за тип ячейки, а p- указывает на тип непосредственной координации. Каскад координаций на ДГК наполняет содержанием перколяционную задачу в неклассическом понимании. Следующий шаг это использование теории перечисления графов [15]. Для каждого уровня ДГК строится перечисляющий полином (ПП), каждый член которого представляет куст соответствующей ветвистости с коэффициентами, равными числу кустов данной ветвистости на иерархии:

$$\Pi_i(x^r) = \sum_k^r T_i(x^k) \cdot x^k \quad (1)$$

где (x^k) – куст k-ветвистости; $T_i(x^k)$ – абсолютный коэффициент, отвечающий за число кустов k-ветвистости на i-уровне ДК; r – ранг ПП.

ПП можно эквивалентно перевести в распределения, статистики. Вводя нормировку на $\sum_k^r T_i(x^k) = T_i(r)$, получим вероятностный ПП (ВПП):

$$\Pi_i(x^r) = \sum_k^r t_i(x^k) \cdot x^k, \text{ где } t_i(x^k) = T_i(x^k) / \sum_k^r T_i(x^k) \quad (2)$$

Первый уровень перколяционной задачи можно понимать в смысле протекания по ДГК перечисляющих структур (1), (2). От ПП, ВПП можно образовать энтропийные функционалы [17]. Через энтропийные перколяции мы хотим идентифицировать тип, характер дальнего порядка в сеточных системах. Понимание энтропийного функционала может иметь несколько аспектов [15]. Хорошо известна интерпретация энтропии через меру неопределённости соответствующего состояния. Но можно также иметь в виду её трактовку как меры совершенства. Существует множество форм энтропий, удовлетворяющих условиям теоремы Фаддеева-Фейнштейна [15]. Например, можно предложить нижеследующую форму (Вайда):

$$H_v[\Pi_i(x^k)] = \sum_k^r t_i(x^k) [1 - t_i(x^k)] = \sum_k^r t_i(x^k) \cdot \overline{t_i(x^k)}, t_i(x^k) \in [0; 1]; \sum_k^r t_i(x^k) = 1 \quad (3)$$

Диагностика дальнего упорядочения в нашем понимании как раз и заключается в идентификации типа перколяционных зависимостей ПП, ВПП и энтропийного функционала на ДГК.

Наименее сложными объектами, которые подвергались анализу с помощью данного метода, были решеточные системы, которые относятся к разряду классических. Это кристаллографическая квартетная решетка, сотовая решетка и симплекс-решетка, в основе которой лежит двумерный симплекс – равносторонний треугольник. Квартетная и сотовая решетки являются параллелограмматическими, а первая может быть синтезирована трансляциями Браве. Тогда как симплекс является хоть и простой, но совершенно обособленной системой, образующей свой подкласс.

ДГК таких систем, как и сами решетки, обладают регулярной структурой. Для квартетной и симплексной решеток алфавит ДГК насчитывает 1 тип вершины и 2 типа связей [1qx2p], т.к. на самих решетках плитки контактируют двумя способами. Для сотовой решетки способ стыковки всего один – по ребрам шестиугольников, что и отражается в ДГК с алфавитом [1qx1p]. В первом, чисто топологическом приближении алфавит не учитывается и любые координации учитываются равноправно.

Вследствие регулярной структуры ДГК представляется возможным записать аналитические выражения для перечисляющих структур. Для указанных решеток также были найдены аналитические выражения для энтропийных функционалов.

Рассмотрим квартетную решетку. Ее энтропийная перколяционная зависимость допускает хорошую линейную аппроксимацию при

отображении в двойных логарифмических осях. Это позволяет утверждать, что идентифицирован гиперболический, далекодействующий класс зависимостей. Причем, что не менее важно, показатель степени в прямом потоке перколяции $\gamma^\downarrow = 1,02$, а в обратном $\gamma^\uparrow = 0,726$. Если обратиться к теории фазовых переходов, то вполне естественно будет назвать эти показатели критическими индексами энтропийной перколяции. Также, учитывая что $\gamma^{\downarrow\uparrow} \leq 1$, и вспоминая известный тип далекодействия потенциалов, найденную зависимость можно считать «кулоновской» или «гравитационной».

Сотовая решетка (рис.1а) по структуре даже проще, чем квартетная. В прямом и обратном потоке наблюдаются ПП, ВПП бинарного типа с асимптотическим вырождением. Для сотовой решетки также были получены гиперболические энтропийные зависимости (рис.1в). Критические индексы для сотовой решетки несколько меньше, чем у квартетной, что говорит о большей степени далекодействия, и равны $\gamma^\downarrow = 0,835$ и $\gamma^\uparrow = 0,70$.

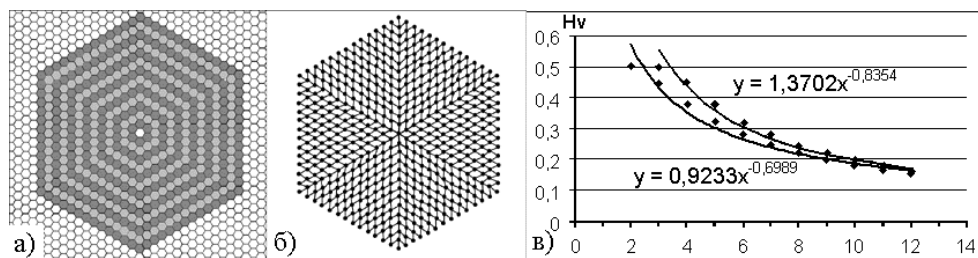


Рис.1 Сотовая решетка (а), ее координационный ДГК (б), перколяционные энтропийные зависимости для прямого и обратного потоков (в).

Симплекс-решетка отличается от уже рассмотренных более сложной структурой ПП, ВПП. На них присутствуют до пяти степеней ветвистостей кустов. В асимптотике ПП, ВПП не сходятся к одной ветвистости, и остаются только нечетные степени ветвистостей 3 и 5. Что в энтропийном представлении приводит к асимптотической энтропии, равной 0,5. При аппроксимации энтропийной зависимости гиперболой были получены критические индексы $\gamma^\downarrow = 0,11$; $\gamma^\uparrow = 0,15$. Такие зависимости можно считать сверхдалекодействующими. Кроме того, обратный поток для симплекс-решетки менее далекодействующ, в отличие от квартетной и сотовой, что при учёте ещё и остаточного значения энтропии, свидетельствует о ее совершенстве.

В дальнейшем было решено обратиться к более сложным решеточным системам, представителям минимальных квазикристаллических симметрий – квартетно-восьмеричной Q-мозаике, пентасимметричному паркету Пенроуза и бигексагональной мозаике Дюно-Каца. Из них остановимся на Q-мозаике.

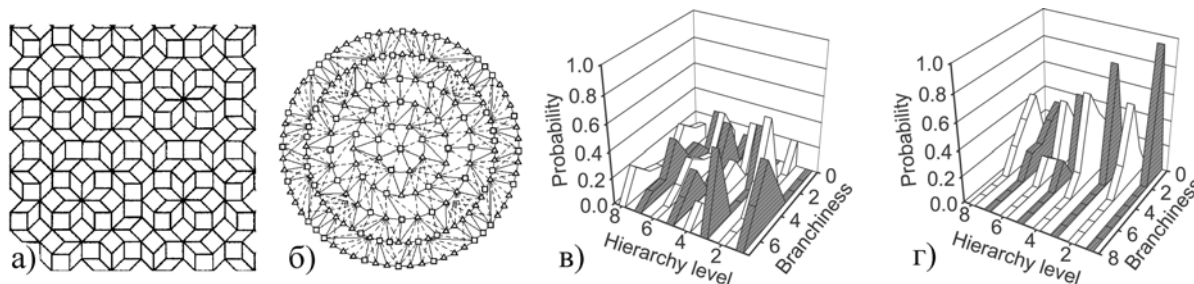


Рис.2 Квартетно-восьмеричная мозаика (а) и ее ДГК (б), перколяция ВПП в прямом (в) и обратном (г) потоках.

ДГК квазикристаллов, как следует из самого их определения, не являются строго регулярными структурами, хотя некоторая периодическая компонента все же присутствует (рис.2а,б). Для них также были построены ПП, ВПП и изучалась перколяция их по уровням иерархии ДГК (рис.2в,г).

Если сравнить перколяцию ВПП классических решеток и квазикристаллической Q-мозаики, то перколяционные картины ведут себя совсем иначе. Даже на визуальном уровне можно сразу отметить значительную модовую сложность и порой даже би-, тримодальность ВПП. Это означает, что Q-мозаика может считаться хаотическим образованием по своим перколяционным свойствам, хотя на самом паркете какая-либо хаотичность вряд ли видна в явном виде (рис.2а). Заметим, что в формализме древесных графов Кейли более важна статистика координаций, а не статистика плиток. Наряду с существенно детерминированным паркетом рис.2а и результатом рис.2б следует признать, что квартетно-восьмеричная мозаика является хаотической системой. Такого поведения в классических решетках, которые детерминированы и при этом строго регулярны, не наблюдается. Данная хаотичность также отражается и в сложном нестационарном поведении энтропийной перколяции, которая подробно здесь не рассматривается.

Оценка кумулятивных ВПП приводит к почти равномерному распределению в прямом потоке перколяции, что снова указывает на высокую степень хаотичности. В обратном потоке наблюдается глобальная мода, осложненная небольшим выбросом в области 4-5 степеней ветвистостей. В этих характеристиках снова проявляется высокая хаотичность Q-мозаики. Причем хаотичность не стоит путать со стохастичностью, хотя мы пользуемся теоретико-вероятностными понятиями в изучении классических и квазикристаллических симметрий.

В заключении можно сказать, что идентифицирован гиперболический класс энтропийных перколяционных зависимостей для классических решеток. В терминах критических индексов дальное действие всех систем сводится к критическим индексам $\gamma^{\downarrow} \leq 1$. Симплекс-решетка характеризуется максимальным дальним действием и максимальным совершенством. Также, применительно к квазикристаллам установлена значительная модовая сложность в перколяции ВПП для Q-мозаики, что,

наряду с полной детерминированностью самого паркета позволяет считать ее следствием хаотической динамики некоторой системы.

Предлагаемый информодинамический метод анализа, опробованный на широком ряде объектов, позволяет дать количественную оценку координационному упорядочению, оставляя в стороне плиточную статистику. Это прямой подход к оценке структурной сложности сеточных систем, отличающийся гибкостью и универсализмом. Кроме того, ДГК является своеобразным представлением способа построения конкретной сеточной системы, дающий ответ на вопрос, как замостить плоскость тем или иным образом.

- [1] Любченко Е.А. Дисс. ... к.ф.-м.н. Владивосток, 1999. 199 с.
- [2] Юдин В.В., Писаренко Т.А., Любченко Е.А. и др. Кристаллография. 2002. т.47, №2. с.224-231.
- [3] Писаренко Т.А. Дисс. ... к.ф.-м.н. Владивосток, 2000. 299 с.
- [4] Юдин В.В., Писаренко Т.А., Любченко Е.А. Информодинамика сетевых структур. Вероятность. Древесные графы. Фракталы. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2003. 243 с.
- [5] Юдин В.В. Стохастическая магнитная структура пленок с микропоровой системой. М.: Наука, 1987. 236 с.
- [6] Юдин В.В., Рудик Е.И., Матохин А.В. и др. ФТТ. 1982. т.24, вып.2, с.443-448.
- [7] Юдин В.В., Матохин А.В., Плотников В.С. и др. Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. т.12. с.54-60.
- [8] Юдин В.В. Дисс. ... д.ф.-м.н. Красноярск, ИФ СО РАН, 1987. 399 с.
- [9] Кулешов Е.Л., Юдин В.В. Изв. АН СССР. Тех. кибер. 1979. №3. с.148-153.
- [10] Юдин В.В., Щеголева С.А., Писаренко Т.А. ФТТ. 2001. т.43. вып.11.
- [11] Щеголева С.А., Писаренко Т.А., Юдин В.В. Поверхность. 2001. №12. с.15.
- [12] Юдин В.В., Писаренко Т.А., Любченко Е.А. и др. Кристаллография. 1999. т.44, №3. с.413-421.
- [13] Касти Дж. Большие системы. Связность, сложность, катастрофы. М.: Мир, 1982. 216 с.
- [14] Юдин В.В., Карыгина Ю.А. Кристаллография. 2001. Т.46, №6. с.1004-1008.
- [15] Харари Ф., Палмер. Э. Перечисление графов. М.: Мир, 1977. 396 с.
- [16] Юдин В.В., Писаренко Т.А., Любченко Е.А., Чуднова О.А. Обобщённые решёточные системы как сверхперколирующие структуры // Изв.РАН. Сер.Физ. 2001. №10. С. 1405-1410
- [17] Мартин Н., Инглэнд Дж. Математическая теория энтропии. М.: Мир, 1988. 350 с.

Периодические тепловые процессы в двухкомпонентных системах с конкурирующими источниками энергии

О.Н. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Гомель, Белоруссия
e-mail: shabl@gstu.gomel.by

Введение. Волновое уравнение, содержащее нелинейный источниковый член, позволяет моделировать разнообразные физические процессы. Типичный пример: уравнение синус - Гордона, описывающее волны в ферромагнетиках, дислокации в кристаллах и др. В докладе представлены новые результаты исследования уравнения волнового теплопереноса в однокомпонентных и двухкомпонентных системах с нелинейными источниками энергии. Прикладные аспекты данной работы связаны с проблемой высокоскоростной кристаллизации: взрывная кристаллизация аморфных пленок [1]; кристаллизация из глубоко переохлажденного расплава [2, 3].

Однокомпонентные системы. Волновое уравнение теплопереноса с источником энергии имеет вид:

$$T_{tt} = w^2 T_{xx} + k_v, \quad (1)$$

где x - декартова координата; t - время; T - температура; $w^2 = \lambda/(c\gamma)$ - квадрат скорости распространения тепловых возмущений; λ - коэффициент теплопроводности; c - объемная теплоемкость; γ - время релаксации теплового потока; $k_v = q_v/(c\gamma)$; q_v - мощность внутренних источников тепла; независимая переменная в роли нижнего индекса означает дифференцирование. Современное состояние теории локально - неравновесного теплопереноса дано в [4]. Укажем здесь три новых точных решения уравнения (1).

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & k_v(T) = 2T(A^2T^2 - \theta_1^2)/(AB), \quad T(z) = \theta(z)/A, \\ & z = (\alpha/A) - (\beta/B), \quad \alpha = x' + t, \quad \beta = x' - t, \quad x' = x/w, \\ & \theta(z) = \theta_1(1 - E)/(1 + E), \quad E = \exp[\theta_1(z - z_1^1)], \quad z_1^1 - \text{const}, \\ & A < 0, \quad B > 0, \quad \theta_1 > 0, \quad x \leq 0, \quad z \geq 0, \quad T(z \rightarrow \infty) = -\theta_1/A, \\ & (1/A) + (1/B) > 0. \end{aligned}$$

Функция источника $k_v(T)$ имеет максимум при $T = T_*$, $A^2T_*^2 = \theta_1^2/3$. При $T > T_*$ функция $k_v(T)$ монотонно убывает и при $T = T_1$, $A^2T_1^2 = \theta_1^2$ меняет знак с плюса на минус.

$$\begin{aligned} \text{II.} \quad & k_v(T)/4 = (\theta_2T/AB) - 3T^2 < 0, \quad T(z) = \theta(z)/(AB), \\ & \theta(z) = -2\theta_2E/(1 - E)^2, \quad E = \exp\left[(z - z_1^1)\sqrt{\theta_2}\right], \end{aligned}$$

$$(1/B) > 1/(-A) > 0, \quad x \leq 0, \quad z \geq 0, \quad \theta_2 > 0.$$

Переменная z - такая же, как в I. Данное решение обладает сильной физической нелинейностью из-за того, что при больших температурах резко возрастает отвод энергии, $dk_v/dT < 0$.

$$\begin{aligned} \text{III.} \quad k_v/4 &= \exp T - (2c_1\phi/AB) \left[1 - (AB/2c_1^2) \exp T \right]^{1/2}, \\ AB \exp T &= 2c_1^2 [\operatorname{ch}(c_1\phi + c_2)]^2, \quad \phi = -\exp(-z), \\ (1/B) > 1/(-A) > 0, \quad x \geq 0, \quad z \geq 0, \quad c_1, c_2 &= \text{const.} \end{aligned}$$

Функция источника $k_v(T, z)$ имеет экстремум по температуре T вдоль тех линий $z = \text{const}$, для которых выполнено неравенство $2c_1 > \exp(-z)$.

Двухкомпонентные системы. Система двух зацепляющихся волновых уравнений с источниками энергии имеет вид:

$$(T_j)_u = w_j^2 (T_j)_{xx} + k_v^{(j)}(T_1, T_2), \quad j = 1, 2, \tag{2}$$

где T_1, T_2 - температуры взаимодействующих друг с другом компонентов сплошной среды; w_1, w_2 - две скорости распространения тепловых возмущений. В классе решений типа распространяющейся волны получаем из (2) динамическую систему с двумя степенями свободы:

$$\frac{d^2 T_j(\xi)}{d\xi^2} = Q_j(T_1, T_2), \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \xi &= A_* x + B_* t, \quad N = -B_* / A_*, \quad M_j^2 = N^2 / w_j^2, \\ Q_j(T_1, T_2) &= k_v^{(j)}(T_1, T_2) / [w_j^2 A_*^2 (M_j^2 - 1)], \\ A_*, B_* &= \text{const.} \end{aligned}$$

Здесь ξ - автомодельная переменная; скорость перемещения ξ - линии равна $N = dx/dt$, причем $N^2 \neq w_j^2$, т.е. ξ - линия не является характеристикой. Важную роль играет величина M теплового числа Маха. Например, для первой компоненты ($j=1$): 1) $Q_1(T_1, T_2) > 0$, если в сверхзвуковом процессе ($M_1^2 > 1$) имеем источник энергии ($k_v^{(1)} > 0$) либо если в дозвуковом процессе ($M_1^2 < 1$) имеем сток энергии ($k_v^{(1)} < 0$); 2) $Q_1(T_1, T_2) < 0$, если $M_1^2 > 1$, $k_v^{(1)} < 0$ либо если $M_1^2 < 1$, $k_v^{(1)} > 0$.

Далее рассматриваем процессы, для которых $Q_j = Q_j(\tau_1, \tau_2)$, где $\tau_j = T_j - T_j^0$; $j = 1, 2$; $T_j^0 \equiv \text{const}$. Укажем новые точные периодические решения IV-VI динамической системы (3). Алгоритм построения этих решений продемонстрируем на примере I. Автомодельную переменную z запишем в виде

$$z = z_1 x' + z_2 t, \quad z_1 = (B - A)/(AB), \quad z_2 = (B + A)/(AB).$$

Сделаем замену аргументов $x' \rightarrow x$, $it \rightarrow y$ и переобозначим $T \rightarrow \tau$. Тогда исходное гиперболическое уравнение (1) преобразуется в эллиптическое

уравнение $\tau_{xx} + \tau_{yy} = -k_v(\tau)$, где $\tau = \tau_1(x, y) + i\tau_2(x, y)$. Выделяя действительную и мнимую части в формуле для $k_v(\tau)$, см. I, получаем точное решение системы двух зацепляющихся эллиптических уравнений с нелинейными источниками:

$$\begin{aligned} A\tau_1(x, y) &= \theta_1 \left[1 - (E_1^1)^2 \exp(2\theta_1 z_1 x) \right] / \delta, \\ A\tau_2(x, y) &= \theta_1 \left[2 E_1^1 \exp(\theta_1 z_1 x) \sin(\theta_1 z_2 y) \right] / \delta, \\ E_1 &= E_1^1 \exp(\theta_1 z_1 x) \cos(\theta_1 z_2 y), \quad E_2 = E_1^1 \exp(\theta_1 z_1 x) \sin(\theta_1 z_2 y), \\ \delta &= (1 + E_1^1)^2 + E_2^2 \neq 0. \end{aligned}$$

Теперь возьмем $A = B$, т.е. $z_1 = 0$, и переобозначим $y \rightarrow \xi$. В итоге получаем решение IV динамической системы (3). Случай $A + B = 0$ новых решений не содержит.

$$\begin{aligned} \text{IV.} \quad Q_1 &= -k_1 \tau_1 - 2(\tau_1^3 - 3\tau_1 \tau_2^2), \quad Q_2 = -k_1 \tau_2 - 2(3\tau_1^2 \tau_2 - \tau_2^3), \\ k_1 &= -2\theta_1^2 / A^2, \quad E_1^1 = \exp(-\theta_1 z_1^1), \quad z_1^1 \neq 0, \\ A\tau_1 &= \theta_1 \left[1 - (E_1^1)^2 \right] / \delta, \quad A\tau_2 = 2\theta_1 E_1^1 [\sin(2\theta_1 \xi / A)] / \delta, \quad \delta \neq 0, \\ \delta &= 1 + (E_1^1)^2 + 2E_1^1 \cos(2\theta_1 \xi / A), \quad \xi \in (-\infty, \infty), \end{aligned}$$

где A, θ_1, z_1^1 - произвольные постоянные.

$$\begin{aligned} \text{V.} \quad Q_1 &= -k_1 \tau_1 + 12(\tau_1^2 - \tau_2^2), \quad Q_2 = -k_1 \tau_2 + 24\tau_1 \tau_2, \\ k_1 &= 4\theta_1^2 / A^2, \quad E_1^1 = \exp(-\theta_1 z_1^1), \quad z_1^1 \neq 0, \\ A^2 \tau_1 &= -2\theta_1^2 \left[E_1 + (E_1 - 2)(E_1^1)^2 \right] / \delta, \quad \delta \neq 0, \\ A^2 \tau_2 &= 2\theta_1^2 E_2 \left[1 - (E_1^1)^2 \right] / \delta, \\ E_1 &= E_1^1 \cos(2\theta_1 \xi / A), \quad E_2 = E_1^1 \sin(2\theta_1 \xi / A), \quad \xi \in (-\infty, \infty), \end{aligned}$$

где A, θ_1, z_1^1 - произвольные постоянные.

$$\begin{aligned} \text{VI.} \quad Q_1 &= 4 \exp \tau_1 \cos \tau_2, \quad Q_2 = 4 \exp \tau_1 \sin \tau_2, \\ \exp \tau_1 &= 2c_1^2 A^{-2} [\text{sh}^2 c_2 + \cos^2(2c_1 \xi / A)]^{-1}, \\ \tau_2 &= \pi n_0 + \text{arctg} D, \end{aligned}$$

$$D = -\text{ch} c_2 \text{sh} c_2 \sin(4c_1 \xi / A) [\text{ch}^2 c_2 \cos(4c_1 \xi / A) + \sin^2(2c_1 \xi / A)]^{-1},$$

где c_1, c_2 - произвольные ненулевые постоянные; выбор целого числа n_0 влияет на величину τ_2 при некотором фиксированном ξ .

Свойства источников энергии. Точные решения IV, V, VI получены для трех пар функций $Q_j(\tau_1, \tau_2)$. Этим функциям соответствуют источники $k_v^{(j)} = Q_j w_j^2 A_*^2 (M_j^2 - 1)$, $j = 1, 2$. Если для обеих компонент процесс дозвуковой ($M_j^2 < 1$) или сверхзвуковой ($M_j^2 > 1$), то имеем инверсию: знаки функций $k_v^{(j)}$ меняются на противоположные при переходах «дозвук \leftrightarrow сверхзвук». Двухкомпонентную систему назовем

контрастной, если $M_1^2 < 1$, $M_2^2 > 1$ или $M_1^2 > 1$, $M_2^2 < 1$. Значит, одинаковая в математическом отношении структура периодических решений IV-VI присуща трем типам двухкомпонентных систем: дозвуковым, сверхзвуковым и контрастным. Различия между этими системами обусловлены числовыми значениями констант w_1^2 , w_2^2 , B_*^2 / A_*^2 .

В дозвуковом и сверхзвуковом процессах, когда контрастности нет, источники энергии обладают такими свойствами:

1) одинаковые знаки скоростей изменения источников по температуре «своей» компоненты,

$$\operatorname{sgn}[\partial q_v^{(1)} / \partial T_1] = \operatorname{sgn}[\partial q_v^{(2)} / \partial T_2];$$

2) противоположные знаки скоростей изменения источников по температуре «чужой» компоненты,

$$\operatorname{sgn}[\partial q_v^{(1)} / \partial T_2] = -\operatorname{sgn}[\partial q_v^{(2)} / \partial T_1].$$

Для контрастных систем свойства источников меняются принципиальным образом:

$$\operatorname{sgn}[\partial q_v^{(1)} / \partial T_1] = -\operatorname{sgn}[\partial q_v^{(2)} / \partial T_2], \quad \operatorname{sgn}[\partial q_v^{(1)} / \partial T_2] = \operatorname{sgn}[\partial q_v^{(2)} / \partial T_1].$$

Обсудим теперь конкурентное взаимодействие источников энергии. В случае IV функция $Q_1(\tau_1, \tau_2)$ обращается в ноль при $\tau_1 = 0$. Именно на этой изотерме второй источник имеет экстремум по «чужой» температуре: $\partial Q_2 / \partial \tau_1 = 0$. Точно так же ведут себя эти источники по отношению к температуре τ_2 :

$$\tau_2 = 0, \quad Q_2 = 0, \quad \partial Q_1 / \partial \tau_2 = 0. \quad (4)$$

В случае V свойство (4) тоже выполняется. В случае VI конкуренция проявляется наиболее выразительно. Свойство (4) выполнено на изотермах $\tau_2 = \pi n_0$, где $n_0 < \infty$ любое целое число. Кроме того, $Q_1 = 0$ при $\tau_2 = 2\pi n_0 \pm (\pi/2)$, и на этих изотермах второй источник имеет экстремум по «своей» температуре, $\partial Q_2 / \partial \tau_2 = 0$. Следовательно, по отношению к температуре τ_2 второй компоненты наблюдается перемежаемость изотерм

$$\tau_2 = \pi n_0, \quad \tau_2 = 2\pi n_0 \pm (\pi/2),$$

на которых один источник обращается в ноль, а другой достигает экстремум.

[1] O.N.Shablovsky, Crystallography Reports **50**, Suppl. 1, 62 (2005).

[2] О.Н.Шабловский, Прикладная физика, №3, 29 (2007).

[3] О.Н.Шабловский, Поверхность, №11, 106 (2008).

[4] О.Н.Шабловский, Релаксационный теплоперенос в нелинейных средах, ГГТУ, Гомель (2003).

Эффект Пула-Френкеля в соединении TlGaTe_2

Р.М.Сардарлы, О.А.Самедов, А.П.Абдуллаев, А.И.Наджафов,
Ф.Т.Салманов, Г.Р.Сафарова, Э.З.Алиев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

e-mail: o.samedov@rambler.ru

Целью настоящей работы является исследование особенностей термополевого эффекта Пула-Френкеля в кристалле TlGaTe_2 .

В сильном электрическом поле, когда перепад потенциальной энергии электрона $eER(T)$ на длине характерного прыжка $R(T)$ сравнивается с шириной полосы энергий в окрестности уровня Ферми $\Delta\varepsilon(T)$, в которой происходят прыжки, электрон может двигаться в направлении поля, испуская фононы при каждом перескоке. Согласно Мотту [1], ток в этом случае не зависит от температуры и растет с увеличением поля по закону

$$I(E) \sim \exp\{-(E_0/E)^{1/2}\} \quad (1)$$

На рис. 1 для области резкого роста тока представлены зависимости электропроводности от электрического поля при температурах 90К и 300К в координатах $\ln \sigma \sim \sqrt{E}$. Как известно, теория экспоненциального роста электропроводности впервые выдвинута Френкелем [2,3], и описывается выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2)$$

где β - коэффициент Френкеля:

$$\beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT \sqrt{\pi \varepsilon \varepsilon_0}} \quad (3)$$

e – заряд электрона, ε - диэлектрическая проницаемость среды, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. По наклону прямых (рис.1) были определены значения β при различных температурах.

На рисунке 2 приводится зависимость $\beta \sim 10^3/T$. Температурное изменение β согласуется с теорией Френкеля и экстраполяция прямой $\beta \sim 10^3/T$, согласно формуле (1), приводит в начало координат. В работе [3] показано что, минимальное значение электрического поля,

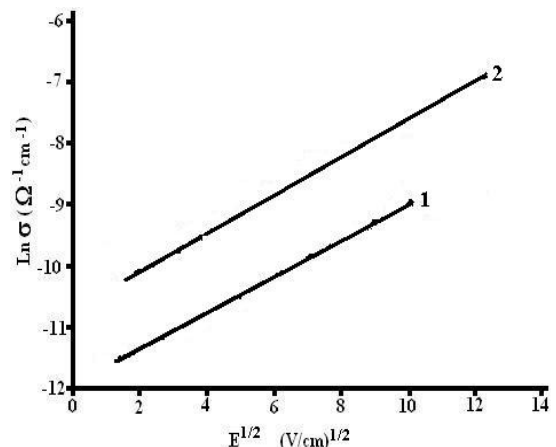


Рис.1 Зависимость электропроводности кристаллов TlGaTe_2 от напряженности поля E Параллельно тетрагональной оси c – кривая 1, и перпендикулярно c – кривая 1, и перпендикулярно ей – кривая 2.

соответствующего нелинейной зависимости $\sigma \sim f(E)$, содержит информацию о концентрации дефектов, ответственных за термополевую ионизацию и проводимость. Согласно выражению

$$N_t = \left(\frac{2e}{kT\beta} \sqrt{E_e} \right)^3 \quad (4)$$

Располагая значениями минимального электрического поля E_c , при котором начинается нелинейная зависимость σ от E , можно оценить концентрацию ионизованных центров N_t . Для кристалла $TlGaTe_2$ она оказалась равной $N_t = 1,8 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Важное значение имеет определение формы потенциальной ямы. Функция $\varphi(x)$ - потенциальная энергия, зависящая от расстояния до примесного центра или же ловушки (x - расстояние вдоль направления приложенного поля), под действием электрического поля она изменяется. Использование экспериментальных данных при помощи формул

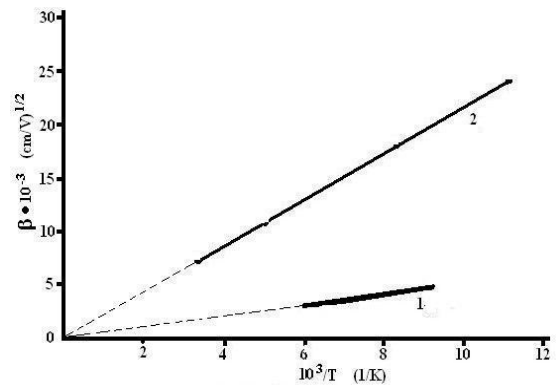


Рис.2 Температурная зависимость коэффициент Френкеля β . Параллельно тетрагональной оси c - кривая 1, и перпендикулярно ей - кривая 2.

$$\varphi(x) = -\frac{kT\beta}{2} \sqrt{E} = eEx \quad (5)$$

$$x = \frac{kT\beta}{2e\sqrt{E}} \quad (6)$$

Можно построить форму потенциальной ямы в $TlGaTe_2$, которая приводится на рис.3. Если известна форма кривой потенциальной энергии для взаимодействия с конкретным центром, то можно получить информацию о структуре центров захвата. Как показано в работах [3,4], чтобы электрон покинул центр, должно выполняться условие $\varepsilon_e > U - \Delta U$ [4], где ε_e - энергия электрона, U - глубина уровня на котором локализован электрон, ΔU - величина понижения потенциального барьера.

Необходимо, чтобы электрон сохранил энергию до того момента, когда он минует точку перевала и не потерял бы ее при тепловых соударениях. Это имеет место лишь в тех случаях, когда длина свободного пробега электрона больше эффективных размеров потенциальной ямы. При этом длина свободного пробега носителей тока определяется следующей формулой [3,4]:

$$\lambda = \frac{1}{e} f(E_e) = \frac{kT\beta}{2e\sqrt{E}} \quad (7)$$

Длина свободного пробега электрона в кристаллах TlGaTe_2 , вычисленная на основе экспериментальных данных, согласно формуле (7), приблизительно равна (вдоль оси c) $\sim 12 \cdot 10^{-7}$ см, перпендикулярно ей $\sim 9,8 \times 10^{-6}$ см. На рис.3 приводится форма потенциальной ямы, связанной с электронной ловушкой в TlGaTe_2 .

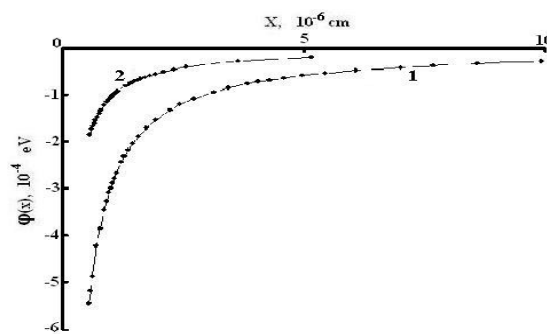


Рис.3 Форма потенциальной ямы, параллельно тетрагональной оси c – кривая 1, и перпендикулярно ей – кривая 2.

Таким образом, на основе зависимости $\sigma \sim (E^{1/2})$ показано, что ток в нелинейной области (с учетом термополевого эффекта Пула-Френкеля) обусловлен слабым полевым эффектом, как при измерениях параллельном, так и перпендикулярном кристаллографической оси тетрагонального кристалла TlGaTe_2 .

Определены рассчитанные значения концентрации ионизованных центров N_t , длина свободного пробега λ , значения коэффициент Френкеля β , форма потенциальной ямы в кристаллах TlGaTe_2 .

- [1] Мотт Н.Ф., Девис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах // М., Мир, 1974, 472 С.
- [2] Я.И.Френкель. сбор.избр.тр. (Наука, 1975) т.2, с.217.
- [3] R.H.Hill. Phil.Mag. 23,59 (1971).
- [4] Н.Г. Волков, В.К. Ляпидевский. ФТТ, 14, 1337 (1972)

К определению параметров двойного слоя на границе раздела разнофазных конденсированных систем

М.А.Гираев, С-Х.М.Магомедов

Дагестанский государственный университет, Махачкал, Россия

e-mail: mag-giraev@dgu.ru

Электродные процессы на границе раздела фаз твердое тело\жидкость – предмет интереса физиков, химиков, биологов, медиков и других исследователей смежных специальностей. На такой межфазной границе, как общая закономерность, возникает наноразмерный по масштабу двойной электрический слой (ДЭС), который оказывает заметное, а во многих случаях даже определяющее влияние на физико–химические процессы, протекающие на межфазной границе (МФГ) и в контактирующих фазах.

Одним из средств, применяемых для получения информации о структуре и свойствах ДЭС, являются измерения частотного спектра импеданса. Важнейшая часть этих измерений составляют обработка и интерпретация полученных результатов, которые включают несколько этапов: определение различных стадий суммарного электродного процесса, выбор эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), моделирующую межфазную границу системы, нахождение и уточнение величин элементов выбранной эквивалентной схемы и сопоставление экспериментальной частотной зависимости импеданса с рассчитанной для выбранной эквивалентной схемы. По этой причине, используемые графоаналитические методы обладают тем недостатком, что требуют рассмотрения ряда вариантов и, соответственно, различных типов обработки одних и тех же экспериментальных данных. Такая картина значительно усложняется при попытке использовать их к исследованиям импеданса МФГ полупроводник\электролит. Дело в том, что соответствующая свойствам ДЭС эквивалентная схема может служить достаточно приемлемым аналогом для описания структуры полупроводникового электрода только при условии существенного превышения значения емкости слоя Гельмгольца над емкостью области пространственного заряда полупроводника[1].

В настоящее время не существуют разработанных методик для однозначного выбора ЭЭС адекватно отображающий границу раздела полупроводник\электролит. Поэтому выбор ЭЭС для моделирования спектров импеданса для исследователей межфазной границы является важным моментом в интерпретации результатов спектра электродного импеданса.

В литературе [2,3], для целей моделирования гетерофазной границы эквивалентными схемами, наиболее часто предлагают использовать схемы,

состоящие из нескольких последовательно соединенных RC-цепочек (модель Войта). В такой структуре каждое из связанных RC – звеньев моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени (рис.1а) и при его применении возможно учесть предполагаемое или экспериментально определенное дискретное распределение исследуемых параметров.

Из теории системного анализа электрических цепей известно, что общий импеданс модели Войта описывается следующим выражением [4,5]:

$$Z_{\text{Войт}} = \sum_{i=1}^n (R_i^{-1} + j\omega C_i)^{-1} \quad (1)$$

Модель Войта находит основное применение при описании импеданса поликристаллических материалов, слоистых структур, которым свойственна неомогенность, т.е. когда каждому элементарному участку присущи определенная проводимость и собственная постоянная времени. Однако, выбор числа звеньев нуждается в серьезном обосновании. Дело в том, что модель Войта имеет слабые места. Это, прежде всего, неопределенность количества предполагаемых слоев, следовательно, и число последовательных соединенных RC-ячеек. На практике такую проблему приходится решать самому исследователю, ищущему компромисс между необходимостью введения большого количества цепочек, чтобы обеспечить хорошее соответствие эксперимента и расчета, и стремительно растущей при этом неоднозначностью определения параметров, которая, наоборот, призывает к уменьшению числа элементов схемы. Очевидно, при этом индивидуальные характеристики теряют смысл, т. е. анализировать можно лишь суммарные значения параметров RC-цепочек.

Сложность задачи очевидна и поиск выхода из этой «противоречивой» ситуации каждый исследователь ищет самостоятельно. Например, в работе[6] предлагают использовать частотный спектр фазового угла. Если на такой зависимости имеется точка перегиба, то спектр импеданса исследуемой системы может быть представлен эквивалентной электрической схемой, содержащей, по крайней мере два RC-цепочки (две временные постоянные).

Ниже мы предлагаем свой подход к задаче выбора конечного числа ячеек в модели Войта, а именно использовать для этих целей метод линейных диаграмм (ЛД-метод). Впервые он был разработан и использован для анализа импедансных спектров неоднородных полупроводниковых материалов[7,8]. Преимущество ЛД-метод заключается в том, что он позволяет отделить эффекты, вызванные возникновением (или наличием) промежуточных слоев и определить некоторые их параметры (удельное сопротивление ρ , толщина d), а также и

другие параметры, в которых не требуется знание точных сведений о геометрических размерах образца.

Сущность метода состоит в том, что если прохождение переменного тока через неоднородные или слоистые структуры не сопровождается изменением концентрации носителей тока и условий диффузии, то на графиках $1/C$, R -зависимостей наблюдаются линейные участки, для которых справедливо соотношение:

$$\tau_i = R_i C_i = \varepsilon_i \varepsilon_0 \rho_i \tag{2}$$

где R_i и C_i – параметры, измеряемые с помощью моста переменного тока по последовательной схеме замещения; ε_0 – электрическая постоянная; ε_i и ρ_i – диэлектрическая проницаемость и удельное сопротивление слоя i -го линейного участка, связанные между собой выражением

$$\rho_i = \frac{1}{2\varepsilon_i \varepsilon_0 f_{\text{сред}}} \tag{3}$$

где $f_{\text{сред}}$ – частота, отвечающая точке на середине i -го линейного участка.

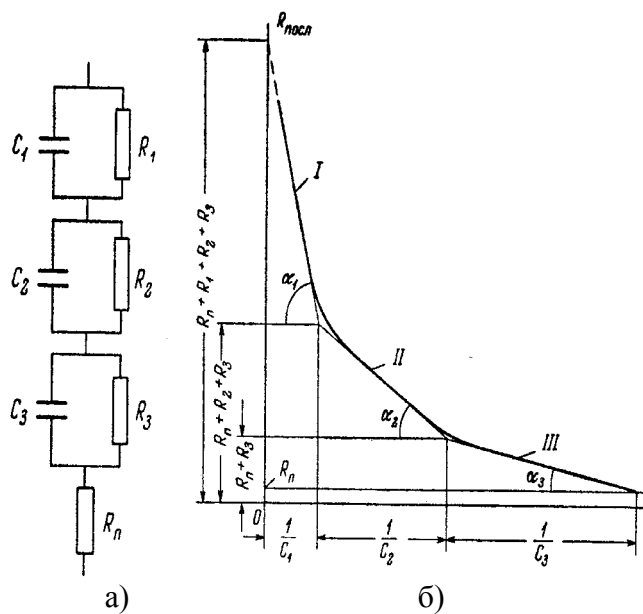


Рис.1. а) Модель Войта для трех RC-звеньев; б) соответствующая ЛД-диаграмма.

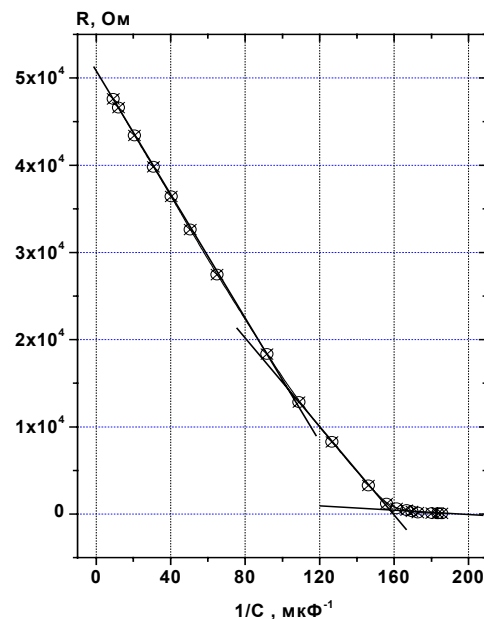


Рис.2. График зависимости R от $1/C$ для МФГ SiC/H₂SO₄.

Если образец состоит из нескольких отличающихся по удельным сопротивлениям слоев, то как это видно из рис.1, на ЛД-диаграмме они отражаются соответствующими им линейными отрезками. Наклон линий к оси абсцисс и длину находят по изломам на графике. При этом, чем больше отличаются друг от друга удельные сопротивления слоев тем резче изломы.

Моноotonно без изломов снижающейся кривой соответствует случай, когда исследуемая структура состоит либо из множества подструктур, удельные сопротивления которых изменяются непрерывно от максимума до минимума либо ε_i , ρ_i частотно зависимы, либо проявляет действие поверхностные состояния.

На рис.2 представлены графики $1/C$, R -зависимости, полученные нами для карбида кремния в контакте с кислотной средой. Видно, они состоят из нескольких линейных участков с разными длинами и наклонами к оси абсцисс. Им соответствующее число RC-ячеек будет три, как это показано на рис. 1.

Для определения параметров каждой ячейки, нужно обрабатывать полученную диаграмму. Методика обработки диаграммы (очевидна из рис. 1б) связана с нахождением уравнений прямых участков, определения координат пересечения их между собою и с осями абсциссы и ординаты [9].

Некоторые результаты использования этой методики для анализа спектров электродного импеданса для различных полупроводниковых материалов (Te, SiC, и др.) нами приведены в разных работах [9].

Список литературы

- [1] Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука. 1965.
- [2] Aurbach D., Markovsky B., Weissman I., Levi E., Ein-Ely Y.//Electrochim. Acta. 1999.V.45. P.67.
- [3] Иванищев А.В., Чуриков А.В., Иванищева И.А.и др., Запис К.В., Гамаюнова И.М.//Электрохимия. 2008. Т.44. С.553.
- [4] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
- [5] Махтаханов П.Н. Основы анализа электрических цепей. Линейные цепи. М. ВШ. 1981.
- [6] Гнеденко С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. //Электрохимия. 2006. Т.42. С.235.
- [7] Субашиев В.К., Тучкевич В.М. // ЖТФ. 1947. Т.12. С. 177.
- [8] Берман Л. С. Емкостные методы исследования полупроводников. Л.: Наука, 1972.
- [9] Гиравев М.А., Османов О.М. // Вестник ДГУ Естественные науки. 2005. №.1. С.24

Некоторые особенности поведения продольного автосолитона в p -InSb в продольном магнитном поле

И.К.Камилов, А.А.Степуренко, А.Э.Гумметов
Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: stepurenko-a@yandex.ru

Для возбужденной неравновесной электронно-дырочной плазмы (ЭДП) характерно наличие сильнонеравновесных устойчивых уединенных областей экстремальной концентрации носителей заряда и их температуры – автосолитонов (АС) [1]. В плотной ЭДП ($\mu \sim 1/n$, $j = \sigma E \propto T^{3/2} E$) в сильном электрическом поле формируются продольные АС в виде шнура тока с резко неоднородным поперечным распределением концентрации носителей заряда и их температуры [2].

Экспериментальными исследованиями [3] было установлено, что продольные АС, сформированные в ЭДП, созданной джоулевым разогревом в компенсированном хромом p -InSb, являются холодными. Вследствие того, что в таком АС концентрация носителей в центре намного выше, чем на периферии, будет происходить диффузионный отток носителей из центра АС на периферию. Так как подвижность электронов значительно превышает подвижность дырок $\mu_e \approx 100 \mu_p$, область вдоль центральной оси АС окажется с избытком дырок. Диффузионный поток электронов от центра АС к периферии, приложенное продольное для образца магнитное поле, являющимся поперечным к направлению этого диффузионного потока электронов, и продольное электрическое поле приведут к тому, что эти электроны начнут вращаться по спирали вокруг центральной области, обогащенной дырками, вместе с которыми эти электроны участвуют в амбиполярном дрейфе в электрическом поле, приложенном к образцу.

Исходя из всего этого, можно предположить, что продольный АС в продольном магнитном поле представляет собой цилиндр, состоящий из спиралей траекторий движущихся вокруг обогащенной дырками области электронов, создающих собственное магнитное поле. Наведенный таким образом магнитный момент АС будет согласно принципу Ленца направлен противоположно направлению внешнего магнитного поля. Резюмируя сказанное, можно заключить, что продольный АС становится диамагнетиком во внешнем продольном магнитном поле.

В свете всего сказанного следует ожидать, что появятся некоторые отличительные особенности в процессе формирования продольного АС и поведения тока этого АС в продольном магнитном поле.

Для исследования использовался ряд образцов кристаллов p -InSb с размерами от $2.5 \cdot 10^{-2}$ см до 10^{-1} см с концентрацией дырок $(2-4) \cdot 10^{12}$ см⁻³ и с подвижностью $\mu_p = 2500-7000$ см²/В·с при температуре 77 К. Неравновесная ЭДП и продольные АС создавались джоулевым разогревом при воз-

действию импульса электрического поля длительностью $(2-3) \cdot 10^{-3}$ с. На образец, помещенный в соленоид, воздействовало магнитное поле до 900 Э длительностью $(1.5-2) \cdot 10^{-3}$ с. Прикладываемое магнитное поле являлось слабым для дырок $\mu_p H/c = 0.025-0.063 < 1$.

Исследования вольтамперных характеристик, отображающие процесс формирования АС и изменения его тока с ростом электрического поля, отличаются после воздействия продольного магнитного поля, т.е. изменение тока АС в магнитных полях, направленных противоположно, происходит при меньших и, в свою очередь, разных значениях, чем в отсутствие магнитного поля. С повышением магнитного поля расхождение изменений тока усиливается. Пороговое напряжение, при котором создается ЭДП и формируется АС, уменьшается с ростом продольного магнитного поля. На рис.1 представлен график зависимости порогового электрического поля U_{th} , от приложенного продольного магнитного поля.

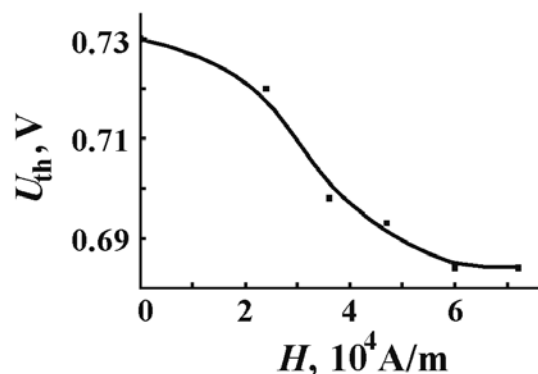


Рис.1. Зависимость порогового электрического поля U_{th} формирования АС от величины приложенного продольного магнитного поля.

Рис.2,*a* иллюстрирует возникновение шнура тока при напряжении электрического поля $U > U_{th}$, рис.2,*b* - импульс тока при $U < U_{th}$, шнур тока отсутствует. На рис.2,*c,d* показан тот же самый импульс тока при воздействии на образец импульса продольного магнитного поля

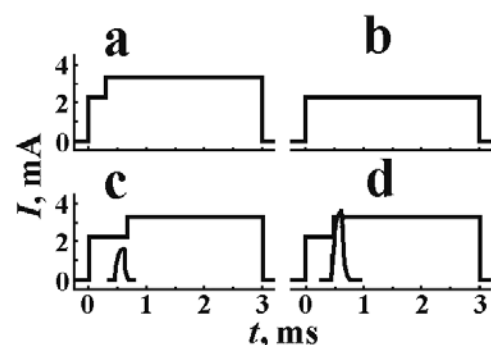


Рис.2. Временные реализации тока
a) импульс со шнуром тока при $U > U_{th}$, $H=0$,
b) импульс тока в отсутствие шнура тока при $U < U_{th}$, $H=0$,
c) импульс со шнуром тока при $U < U_{th}$, $H_0=212$ Э,
d) импульс со шнуром тока при $U < U_{th}$, $H_1=460$ Э.

Важным свойством АС является то, что наведенный внешним продольным магнитным полем собственный магнитный момент сохраняется и после прекращения воздействия внешнего магнитного поля. На рис.2 представлены временные реализации импульса тока при воздействии на образец импульса продольного магнитного поля длительностью $\tau_H=0.25$ ms и величиной $H_0 \uparrow = 212$ Э и $H_1 \uparrow = 460$ Э соответственно. Полученные результаты экспериментальных исследований позволяют сделать выводы: формирование продольного АС в ЭДП, созданной джоулевым разогревом, происходит при гораздо меньших электрических полях при воздействии на образец продоль-

ного магнитного поля, чем в отсутствии этого воздействия. К тому же сформированный АС сохраняется и после прекращения воздействия продольного магнитного поля. Время формирования АС зависит от величины продольного магнитного поля, но в узком интервале значений. Величина магнитного поля, при котором начинается формирование АС, зависит от направления продольного магнитного поля. В данном конкретном случае $H_0\uparrow=212 \text{ Э} > H_0\downarrow=102 \text{ Э}$. Ток сформированного АС при воздействии продольного магнитного поля не зависит от величины, длительности и направления магнитного поля.

Показано [4], что при определенных значениях тока продольного АС и величине поперечного магнитного поля наблюдаются релаксационные колебания тока в цепи образца, обусловленные движением под действием силы Лоренца АС в направлении периферии образца, отличающейся пониженной температурой, где существование АС неустойчиво, что приводит к цикличности процесса. В продольном магнитном поле, как показано в [5], происходит деление продольного АС, причем наблюдается гистерезис по магнитному полю. При определенных параметрах электрического и магнитного полей поведение тока продольного АС может носить циклический характер, т.е. возможно появление неустойчивости тока продольного АС в определенном магнитном поле.

На рис.3,а представлены осциллограммы временных реализаций тока $I(t)$ продольного АС при $I=2.32 \text{ mA}$ с ростом импульса приложенного продольного магнитного поля, их фазовые портреты $\dot{I}(I)$ и спектры мощности $P(f)$.

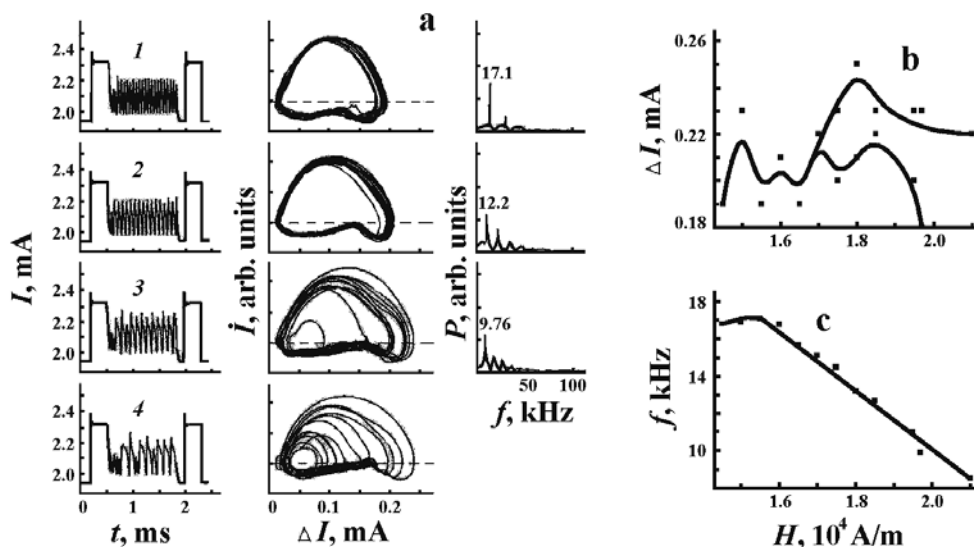


Рис.3. а) Осциллограммы, фазовые портреты и спектры мощности колебаний тока $I=2.32 \text{ mA}$ продольного АС при разных значениях продольного магнитного поля. 1- $H=195.3 \text{ Э}$, 2- $H=226.3 \text{ Э}$, 3- $H=245 \text{ Э}$, 4- $H=260.4 \text{ Э}$; б) изменение амплитуды ΔI и в) частоты f колебаний тока АС с ростом продольного магнитного поля.

Здесь же рис.3,*b,c* представлены кривые зависимости амплитуды ΔI и частоты f колебаний тока соответственно от магнитного поля. Наличие двух ветвей на кривой отражает тот факт, что появляются нерегулярности в колебаниях тока, характеризующиеся набором гармоник с различной амплитудой.

Колебания тока продольного АС в продольном магнитном поле могут быть вызваны пульсацией АС, проявляющаяся тем, что при некотором значении магнитного поля, благодаря θ -пинчу, плотность тока (концентрация носителей заряда в центре АС) окажется повышенной, от чего температура этой области понизится настолько, что прекратится процесс воспроизводства собственной проводимости, что повлечет, следовательно, понижение концентрации носителей в центре АС, вызывая уменьшение тока. Подводимая мощность электрическим полем остается постоянной, что обусловит незамедлительное повышение температуры этой области и восстановление повышенной концентрации носителей в области АС и, соответственно, тока. Повторяемость этого цикла вызовет периодические колебания тока в цепи образца. Частота пульсаций тока такого периодически пульсирующего АС будет $\omega \sim \tau_r^{-1}$, где τ_r – характерное время рекомбинации энергии горячих носителей.

Итак, проведенные экспериментальные исследования влияния продольного магнитного поля на процесс формирования АС в ЭДП, созданной джоулевым разогревом импульсом электрического поля и дальнейшую его эволюцию выявили ряд особенностей: наличие продольного магнитного поля приводит к понижению порогового электрического поля, при котором создается неравновесная ЭДП и формируется АС; появляющийся в продольном магнитном поле диамагнетизм АС сохраняется и после прекращения воздействия продольного магнитного поля; при определенных значениях тока АС и величине магнитного поля появляются колебания тока в цепи, обусловленные пульсацией продольного АС и делением АС, вызванные θ -пинчем.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку работы (Грант № 06-02-96613 “Конкурс Юг”).

- [1] Б.С. Кернер, В.В. Осипов. ЖЭТФ, **71**, 1542 (1976).
- [2] В.В. Гафийчук, Б.С. Кернер, В.В. Осипов, И.В. Тыслюк. ФТТ, **31**, 46 (1989).
- [3] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.С. Ковалёв. ФТП, **36**, 187 (2002).
- [4] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов, А.С. Ковалёв. ФТП, **42**, 393 (2008).
- [5] И.К. Камилов, А.А. Степуренко, А.С. Ковалёв. ФТП, **34**, 433 (2000).

Слабо отражающие покрытия из простых строительных материалов

А.А.Федий, И.С.Зотов, И.В.Бычков

Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия

e-mail: zotovis@mail.ru

Создание радиопоглощающих покрытий с малым коэффициентом отражения привлекает большое внимание и имеет важное практическое значение. Современные медицинские и научно исследовательские комплексы содержат в своём составе большое количество разнообразной электронной аппаратуры излучающей в различных частотных диапазонах. Это в свою очередь создаёт помехи в работе высокочувствительных приборов. Для защиты такого рода помещений, эффективными и дешёвыми в применении являются радиопоглощающие материалы с проводящими включениями, например, порошком графита. Отражение (R) и поглощение электромагнитного излучения композитными покрытиями определяется, в основном, наполнителем и его геометрией. Меняя содержание наполнителя (графита) в диэлектрической матрице, можно варьировать эффективную комплексную диэлектрическую проницаемость, что позволяет регулировать поглощающую способность материала. Также перспективными являются многослойные поглотители, меняя электродинамические характеристики отдельных слоёв, гораздо легче получить материал с заданными функциональными свойствами.

Образцы для исследований состояли из монолитного поликристаллического гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с добавками молотого графита. Природный графит имеют слоистую структуру с очень сильной анизотропией проводимости. Поэтому исследовались две группы образцов: образцы со случайной ориентацией частиц графита в диэлектрической матрице и образцы с ориентированными частицами графита. Концентрация графита в образцах с однородным распределением и случайной ориентацией частиц варьировалась от 0 до 10% (масс.). Эти образцы проявили обычную концентрационную зависимость $\varepsilon_{\text{эфф}}$. При увеличении концентрации графита от 0 до 8% (масс.) $\varepsilon'_{\text{эфф}}$ изменялась от 4,1 до 7,8, (рис.1), и при тех же концентрациях $\varepsilon''_{\text{эфф}}$ увеличивалась от 0,02 до 0,09 (рис.2). Эффекты перколяции при таких концентрациях не проявлялись.

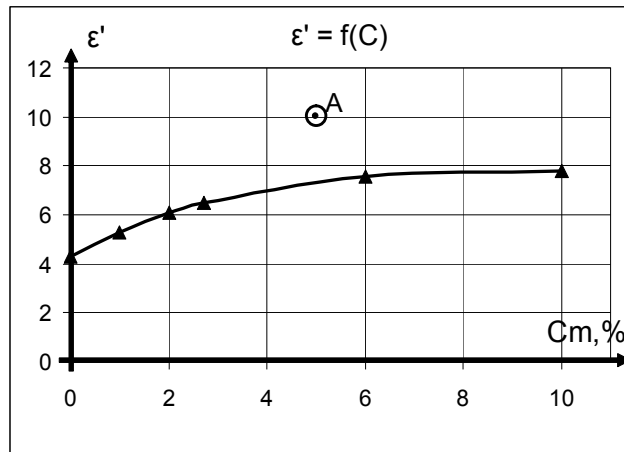


Рис.1. Зависимость $\epsilon'_{эфф}$ от концентрации графита при случайной ориентации частиц графита (сплошная кривая); точка А - изменение $\epsilon'_{эфф}$ в слоистом образце.

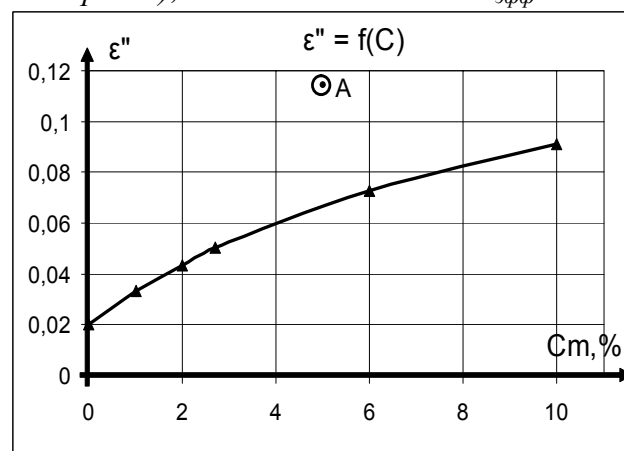


Рис.2. Зависимость $\epsilon''_{эфф}$ от концентрации графита при случайной ориентации частиц графита (сплошная кривая); А - изменение $\epsilon''_{эфф}$ в слоистом образце.

Слоистые образцы изготавливались следующим способом. На подложку наносился однородный слой гипса с добавкой графита толщиной 0,2 мм. В поверхностном слое формировалась область с ориентированными частицами: плоскости чешуек графита были параллельны, в основном, поверхности слоя. Затем наносился следующий аналогичный слой и т.д. Получившийся образец можно представить в виде однородной изотропной матрицы со случайной ориентацией чешуек графита, в которой через каждые 0,2 мм расположены слои с ориентированными частицами графита (рис.3а). Из получившегося монолита вырезались цилиндрические образцы диаметром 2 мм для измерений эффективной диэлектрической проницаемости резонаторным методом. В одной серии образцов слои ориентировались параллельно оси цилиндра (рис.3с), в другой – перпендикулярно (рис.3б). Для измерений волноводным методом были изготовлены прямоугольные образцы (10x23x80мм), но с межслойным расстоянием 0,5 – 0,6 мм.

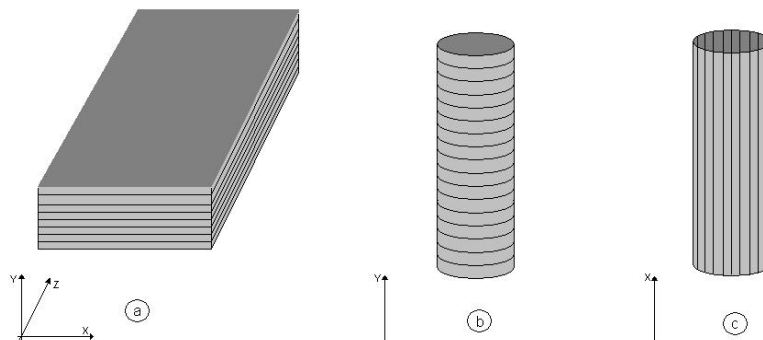


Рис.3. Образцы со слоями ориентированных чешуек графита. а) исходный образец; б) образец с ориентированными слоями графита перпендикулярно оси; в) образец со слоями, параллельными оси цилиндра.

Во всех слоистых образцах концентрация графита была фиксированной и равнялась 5% (масс.), даже в ориентированных слоях. Возможно, при формировании ориентированного слоя и происходило локальное увеличение концентрации графита, но это увеличение несущественно. При измерениях сравнивались значения $\epsilon_{\text{эфф}}$ для слоистых образцов по отношению к однородным образцам с той же концентрацией графита.

Эффективные значения диэлектрической проницаемости слоистых образцов зависели от взаимной ориентации слоя и вектора E падающей волны. Если вектор E был перпендикулярен плоскости слоя, то слоистая структура образца не проявлялась при измерениях. Если вектор E был параллелен плоскости слоя, то происходило увеличение, например, $\epsilon'_{\text{эфф}}$ от 7 до 10 и $\epsilon''_{\text{эфф}}$ от 0,06 до 0,11 в образцах с 5% содержанием графита. Это увеличение $\epsilon'_{\text{эфф}}$ и $\epsilon''_{\text{эфф}}$ отмечено на графиках рис.1 и рис.2 точками А. При измерениях волноводным методом проявилась та же закономерность.

Известно, что минимальный коэффициент отражения достигается в слоистых поглотителях при условии, что $\epsilon_{\text{эфф}}$ минимально в поверхностном слое и увеличивается от слоя к слою по мере продвижения вглубь образца. Были изготовлены модельные образцы слоистых поглотителей трех видов: двухслойный картон-гипс, трехслойный картон-гипс-гипс с 5% содержанием графита и четырехслойный картон-гипс-гипс с 5% содержанием графита и слоем ориентированного графита. Толщины слоев во всех образцах были меньше, чем $\lambda/4$ и составляли 3 мм для картона и 5мм для слоев гипса. Картон использовался для формирования наружного слоя поглотителя с $\epsilon'_{\text{эфф}}$ меньшим 2. Значения диэлектрической проницаемости слоев (картона 1,5, гипса 2,8, и слоя гипс+графит 3,3) выбирались такими, чтобы получить минимальный коэффициент отражения. Результаты измерений R приведены на рис.4. Максимальный коэффициент отражения наблюдался на двухслойном образце (кривая 1, рис.4). Добавление третьего слоя (гипс+графит) уменьшало R незначительно (кривая 2). Формирование очень тонкого слоя с ориентированными чешуйками графита в середине третьего слоя еще

уменьшало R (кривая 3). Минимальный коэффициент отражения имел образец, в котором тонкий слой с ориентированными чешуйками графита располагался между слоями гипса и гипса с 5% графита.

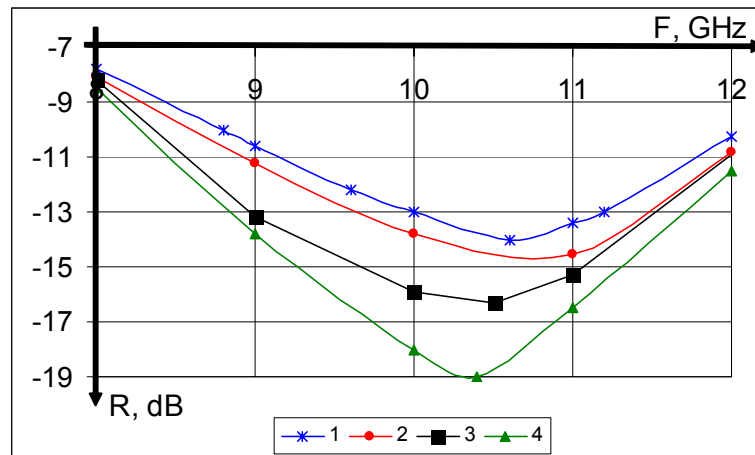


Рис. 4. Частотная зависимость коэффициента отражения слоистых образцов.

Минимум R на частоте 10,5 ГГц возможно объясняется тем, что два слоя из картон и гипса имеют в сумме эффективную толщину $\lambda/4$.

Для измерения коэффициента отражения (R) в открытом пространстве образцы №1,2,3,4 были изготовлены в крупном масштабе, размерами 150x150 мм и общей толщиной 12 мм. Исследования проводились в трёх сантиметровом диапазоне с использованием приёмопередающей антенны рупорного типа. Образцы облучались рупорной антенной, измеренный коэффициент отражения сравнивался с эталоном. В качестве эталона использовался медный лист (150x150 мм). Результаты измерений согласуются с данными, полученными при измерениях коэффициента отражения (R) в волноводе

Таким образом, исследования показывают возможность практического создания радиопоглощающих покрытий с заданными функциональными свойствами, из простых и доступных строительных материалов. Но, к сожалению возможности техники, на которой проводятся измерения, не позволяют выполнить более качественное и полное исследование образцов.

- [1] Пирумов В.С., Алексеев А.Г., Айзикович Б.В. Новые радиопоглощающие материалы и покрытия. // Зарубежн. радиоэлектрон. 1994. №6, с. 2-9.
- [2] А.С. Завьялов, Г.Е. Дунаевский, Измерение параметров материалов на сверхвысоких частотах. Томск: Изд. Томского университета, 1985. с. 215.
- [3] В.И. Полищук, Метод и установка для измерения электрических параметров слабопоглощающих диэлектриков на базе панорамного измерителя КСВН и ослабления. //Электронная техника, сер. 1. Электроника СВЧ. Вып. (413), 1988, с. 52-56.

Эффект дистанционного переключения в системе металл-полимер-металл вблизи границы фазового перехода

А.А.Миниахметов, А.Ф.Пономарев

Бирская государственная социально-педагогическая академия, г.Бирск, Россия

e-mail: min_almir@mail.ru

Первые сведения о явлении переключения несопряженных полимеров класса полиарилефталидов в высокопроводящее состояние (ВПС) относятся к концу 80-х годов прошлого столетия. В таких материалах квазиметаллическое состояние инициировалось в результате воздействия таких внешних факторов как малое одноосное давление, приложение внешнего электрического и/или магнитного поля и др.

Исследования фазовых переходов «твердое тело – жидкость» показали, что структурные превращения в металлах сопровождаются аномалиями физических свойств [1]. Авторы работы [2] предложили новую возможность инициировать переход полимерной пленки из низкопроводящего состояния (НПС) в ВПС через изменение граничных условий на контакте металл–полимер. Данные изменения авторы добивались за счет реализации фазового перехода на одном из металлических контактов.

Недавние работы [3–5] показали значительное изменение электропроводности тонких пленок полимеров, которая обусловлена фазовыми переходами на границе полимера. Авторы предположили, что фазовые превращения в электроде вызывают изменение положения уровня Ферми контактирующего металла, которое и стимулирует изменение проводимости во всей системе металл–полимер–металл. Согласно [6], основным в такой системе механизмом переноса заряда является инжекционный. Однако до сих пор отсутствует общепризнанное представление об электронной природе явления.

В связи с этим, в настоящей работе было продолжено изучение процессов переключения проводимости тонкой полимерной пленки, индуцированных фазовым переходом в металлическом электроде, контактирующем с полимерной пленкой.

В качестве объекта исследования использовался полимер из класса полиарилефталидов, полидифенилефталид (ПДФ), который был синтезирован в группе поликонденсации ИОХ УНЦ РАН методом электрофильной поликонденсации [7]. Выбор объяснялся тем, что полимер обладает хорошими пленкообразующими свойствами на металлических подложках и является одним из наиболее изученных с точки зрения создания ВПС полимером [8].

Экспериментальный образец представлял собой систему металл-полимер-металл (рис.1). В качестве нижнего металла-электрода использовалась медная подложка с гладкой поверхностью. Далее методом центрифугирования наносилась полимерная пленка из раствора в циклогексаноне. После сушки полимерной пленки при температуре 150°C наносился пассивный верхний слой из меди. Выбор меди обуславливался тем, что эффективная работа выхода меди сопоставима с работой выхода полимера ($\phi_{\text{Cu}}=4,4$ эВ, $\phi_{\text{ПДФ}}=4,2$ эВ). В экспериментах использовался 10% раствор полимера, толщина пленки полимера составляла порядка ~ 1 мкм, которая контролировалась микроинтерферометром Линника. В качестве плавкого электрода использовался легкоплавкий металл индий. Измерительная ячейка помещалась в нагревательное устройство, которое позволяло производить равномерный нагрев до температуры $\sim 300^{\circ}\text{C}$.

Измерения были проведены на установке, состоящей из источника питания, с помощью которого на образец подавалось электрическое напряжение 5В. Температура менялась в диапазоне от 20 до 200°C . На поверхность полимерной пленки при помощи индия припаивался отрезок медного провода длиной l (диаметр 0,1 мм), которую можно менять в ходе эксперимента. Скорость нагрева контакта составляла 0,089 градусов/секунду. В ходе эксперимента расстояние между полимером и областью фазового перехода изменялось в пределах 2–6 см. Масса индиевого контакта составляла 20 мг. Особенность данного измерения состоит в том, что при определенной температуре происходит плавление индиевого электрода, то есть фазовый переход. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис.2.

На рис.3 представлена характерная температурная зависимость тока протекающая через систему M_1 -ПДФ- M_2 от расстояния, при использовании в качестве M_2 индия. Из графика отчетливо видно, что вблизи температуры плавления легкоплавкого электрода наблюдается резкое увеличение инжекционного тока, что соответствует переходу образца в ВПС.

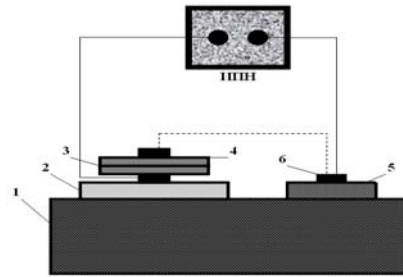


Рис.1. Схема экспериментальной установки для проведения температурных измерений. Условные обозначения: ИПН—источник постоянного тока; 1—нагревательное устройство; 2—теплоизолятор; 3—медная пластинка; 4—полимер ПДФ; 5—кварцевое стекло; 6—контакт (In).

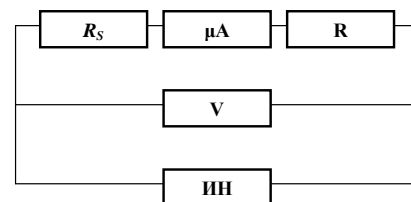


Рис.2. Схематическое изображение электрической цепи для регистрации тока, протекающего через систему металл – полимер – металл, в условиях изменения температуры нагревания. Условные обозначения: ИИ—источник напряжения; V—вольтметр; μA —микроамперметр; R—балластное сопротивление; R_s —образец.

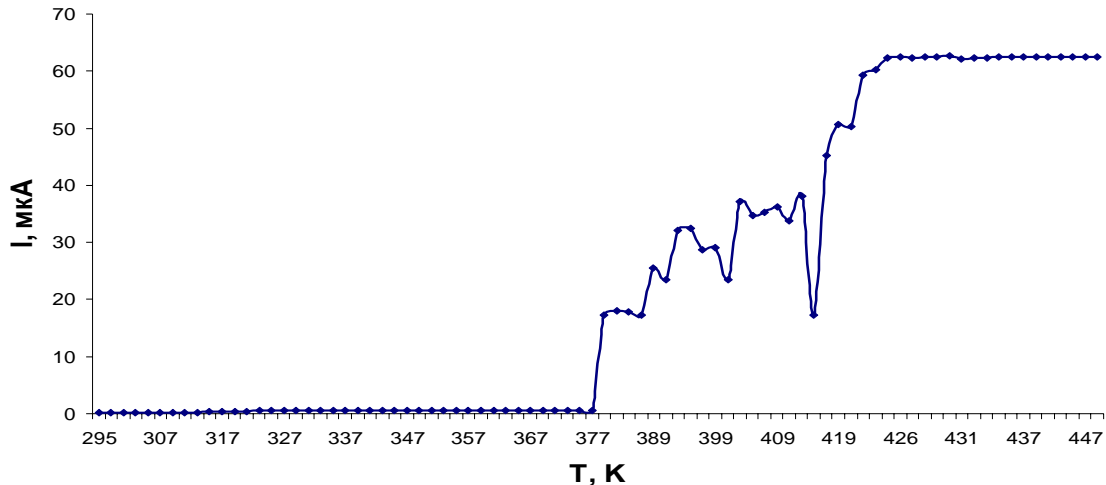


Рис.3. График зависимости тока от температуры при нахождении контакта (индий) на расстоянии от полимера. Масса контакта 200 мг, расстояние между контактом и полимером 2 см. Толщина пленки 1 мкм. Приложенное напряжение 5В, скорость нагревания 0,089 град/сек.

Рассмотрим подробнее поведение температурной зависимости тока, протекающего через систему M_1 –ПДФ– M_2 . При комнатной температуре система находится в диэлектрическом состоянии. Сопротивление полимерного образца составляет порядка ~ 10 ГОм, величина протекающего тока мала. Кривая показывает линейное возрастание тока на первом участке до температуры 110–115°C.

Выше этой температуры в измерительной цепи возникают флуктуации тока (второй участок 115–156°C), которым соответствуют изменения в падении напряжения на балластном сопротивлении. Как видно из графика, эти флуктуации существуют при дальнейшем повышении температуры измерительной ячейки вплоть до температуры плавления верхнего электрода. Возможно, это объясняется послойным моноатомным плавлением материала электрода предваряющим объемный фазовый переход.

Третий участок показывает скачкообразное увеличение тока в системе при достижении температуры плавления (индий – 156,2°C). Сопротивление образца уменьшается до нескольких Ом. При этом, все падение напряжения происходит на эталонном сопротивлении, так как в этом случае справедливо соотношение $R_{об} \ll R_б$. Ток достигает своего максимального значения 67 мкА в данном цикле измерений. При охлаждении система возвращается в исходное диэлектрическое состояние при температуре, совпадающей с точкой кристаллизации металла индия в пределах погрешности проведенных измерений.

При дальнейшем увеличении расстояния от полимера до области фазового перехода [3–5], поведение протекающего через систему тока описывается следующим образом. На месте приложения электрического поля, переключение в ВПС происходит при температуре плавления индия, ток через систему достигает максимального значения. При дальнейшем увели-

чении температуры наблюдаются незначительные осцилляции тока вблизи этого значения. Было выявлено, что при увеличении расстояния от полимера до области фазового перехода переключение в ВПС происходит при температуре плавления, однако максимальное значение тока существенно уменьшается. Согласно расчетам [5], можно предположить важную роль инжекционных процессов при переходе полимерной пленки из НПС в ВПС.

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. Полимерная пленка переходит в ВПС при фазовом переходе (плавление) материала верхнего электрода (индий). Установлено, что пленка переходит в ВПС, когда металл находится на значительном расстоянии. Скорее всего, на некотором критическом расстоянии переход в ВПС в полимере наблюдаться не будет.

Данные факты требуют дальнейших исследований и научных объяснений.

- [1] А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов, Статистическая физика макромолекул, Наука, Москва (1989), 344 с.
- [2] В.М.Корнилов, А.Н.Лачинов, Металлоподобное состояние в полимерной пленке, индуцированное изменением граничных условий на ее поверхности, Письма в ЖЭТФ (1995), Т.61, В.11, С.902–906.
- [3] Ф.Р.Атдинов, А.А.Миниахметов, А.А.Пономарев, Динамика электропроводности тонких пленок полимеров вблизи границы фазового перехода, Наука в школе и вузе, Бирск (2008), Ч.1, С.146–149.
- [4] Ф.Р.Атдинов, А.А.Миниахметов, А.Ф.Пономарев, Электропроводность тонких пленок полимеров вблизи границы фазового перехода, Математическое и компьютерное моделирование естественнонаучных и социальных проблем, Пенза (2008), С.140–144.
- [5] А.А.Миниахметов, А.Ф.Пономарев, Влияние инжектированного заряда на электропроводность тонких пленок полимеров вблизи границы фазового перехода, Пенза (2009), С.119–122.
- [6] А.Н.Лачинов, Т.Г.Загуренко, В.М.Корнилов и др., ФТТ (2000), Т.42, В.10, С.1882–1888.
- [7] М.Г.Золотухин, В.А.Ковардаков, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков, Некоторые закономерности синтеза полиарилеифталидов гомополиконденсацией *n*-(3-хлоро-3-фталидил)-бефинила, Высокомолек. соед. (1984), Т.26а, №6, С.1212-1217.
- [8] A.Yu.Zherebov, A.N.Lachinov, Synth. Metals. (1991), Vol.44, P.92–102.

Влияние высоких давлений на электрофизические свойства стеклообразных соединений меди

Н.В.Мельникова¹, А. Ю. Моллаев², Л. А. Сайпулаева²,
А.Г.Алибеков², О.Л.Хейфец¹, А.Н.Бабушкин¹

¹ *Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия*
e-mail: nvt.melnikova@gmail.com

² *Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия*
e-mail: mollaev@mail.ru

Полупроводниковые стеклообразные соединения из системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ обладают термисторными свойствами, проявляют переключение с памятью, и при повышении температуры некоторые из них переходят из высокоомного состояния в низкоомное. Цель работы – выяснить, будет ли обработка высоким давлением вызывать переход из высокоомного в низкоомное состояние. В качестве чувствительных параметров для изучения возможности перехода из высокоомного состояния в низкоомное и структурных изменений при воздействии давлений до 50 ГПа использовали термоэдс, электросопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь. В работе приводятся результаты исследования двух соединений из указанной системы: CuAsSe_2 ($x=1$) и $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ ($x=0.95$).

Удельное электросопротивление соединения $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ в области 0-7 ГПа было измерено при подъеме и сбросе давления в аппарате высокого давления типа «Тороид». Подробно методика и техника эксперимента описана в работах [1, 2]. Контакты к поверхности образца, имевшего размеры 1x1x2.8мм, наносились индием. При комнатной температуре образец имел удельное сопротивление $\rho \approx 1,8 \cdot 10^3$ Ом·см.

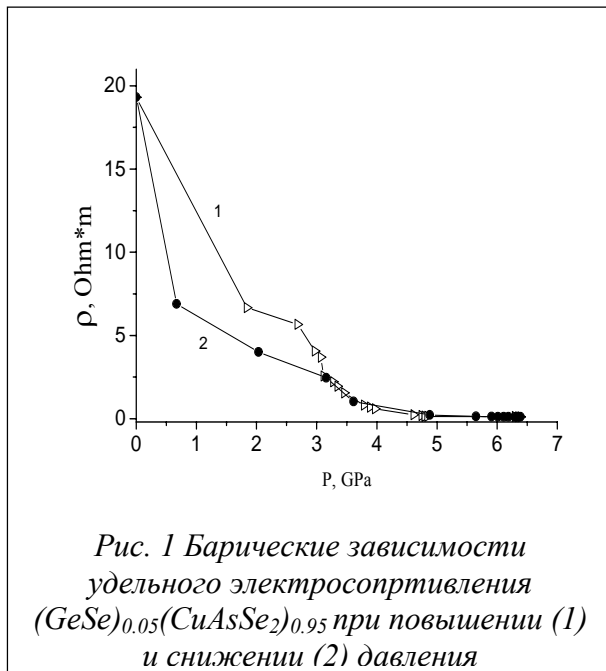
Высокие давления 10-50 ГПа создавали с помощью камеры высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус – плоскость». Искусственные алмазы типа «карбонадо» хорошо проводят электрический ток, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [3].

Для создания градиента температур одну из наковален нагревали, температуру наковален в местах контактов измеряли двумя медными термопарами. Коэффициент Зеебека или абсолютную термоэдс S вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов (термоэдс) через медные ветви термопар

$$S = S_{\text{Cu}} + \frac{U_{12}}{T_1 - T_2},$$

где S_{Cu} - абсолютная термоэдс меди (1.8 мкВ/К), U_{12} - измеренная термоэдс, T_1 и T_2 - температуры нагретого и холодного концов образца.

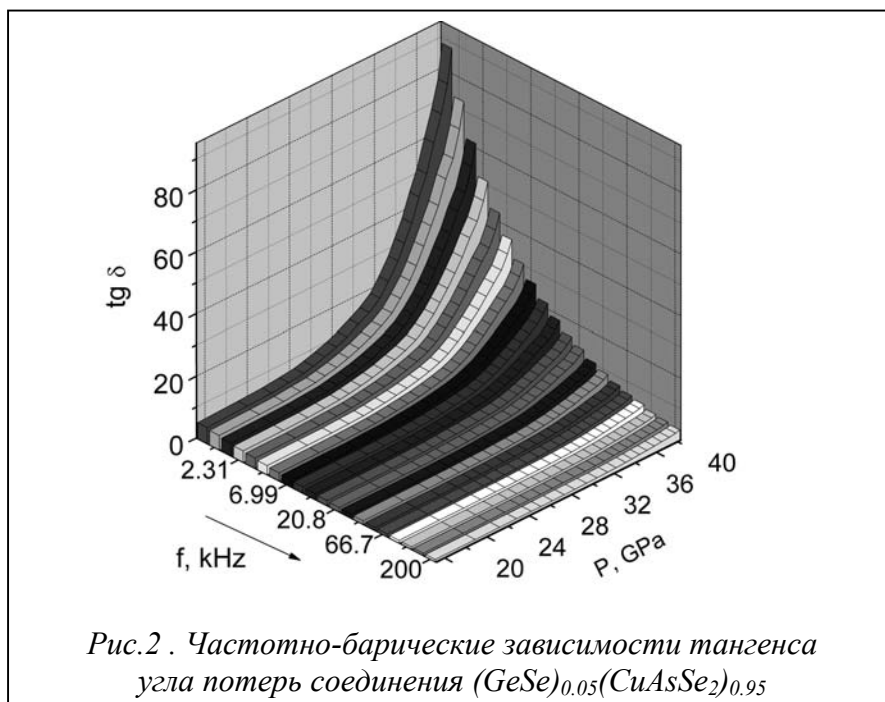
Электрические свойства образцов в области давлений 10-50 ГПа исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 1 -200 кГц.



Барическая зависимость электропроводления $\rho(P)$ в области 0-7 ГПа представлена на рис. 1. На кривой наблюдаются перегибы в области давления от 2 до 3.5 ГПа. При увеличении давления от атмосферного до 6.4 ГПа электропроводление уменьшается на два порядка. Изменения сопротивления являются обратимыми.

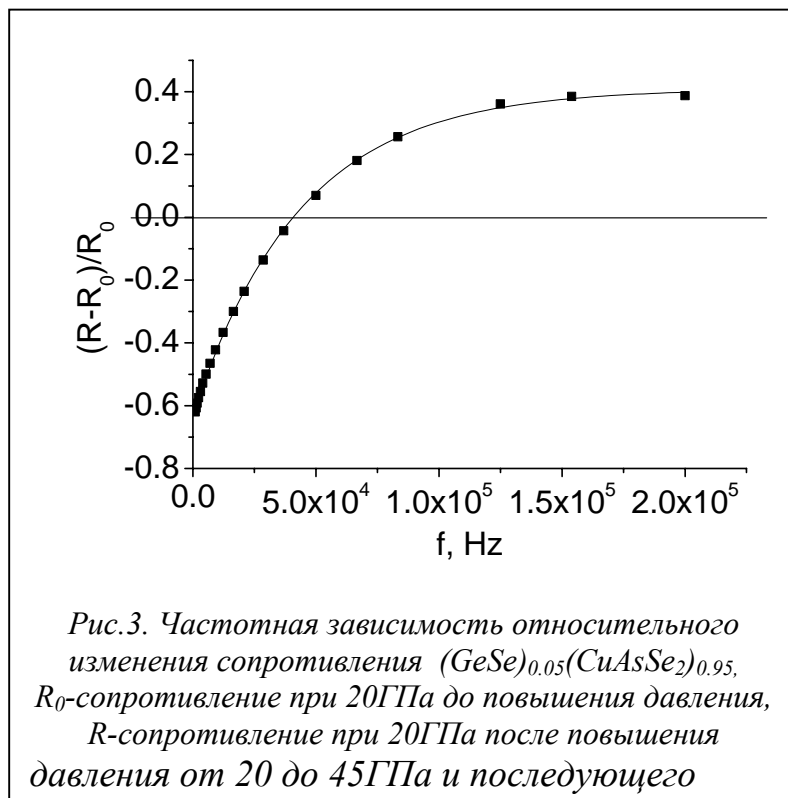
При исследовании сопротивления в переменном электрическом поле в интервале давлений 10-50 ГПа на всех частотах наблюдается гистерезис

электропроводления. При уменьшении давления, конечные значения сопротивления больше в 1.2-1.3 раза, чем до приложения нагрузки при частотах 37-200 кГц и меньше в 1.5-2 раза при частотах 1-37 кГц. Барические и частотные зависимости тангенса угла потерь и



наблюдаемый гистерезис сопротивления на разных частотах представлены на рис.2 и рис.3 соответственно.

В исследованных соединениях термоэдс во всей области давлений имеет положительный знак, проводимость дырочного типа. Значения термоэдс высокие, характерные для полупроводников (30 мВ/К и 6 мВ/К для $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ и CuAsSe_2 соответственно). С ростом давления от 12 до 50 ГПа величина термоэдс уменьшается в 3 раза в CuAsSe_2 , в 20 раз в $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$. И соответственно, в 10 и 50 раз при измерении при атмосферном давлении и при 50 ГПа. При уменьшении давления от



максимального (50 ГПа) термоэдс соединений изменяется незначительно, и при снятии нагрузки имеет порядок величины, такой же, как при максимально приложенном давлении (590 мкВ/К у CuAsSe_2 и 570 мкВ/К у $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$). Т.о. обработку давлением соединений исследуемой системы можно рассматривать, как способ получения материалов с высоким значением термоэдс, не меняющимся в широкой барической области 10-50 ГПа.

На барических зависимостях термоэдс, вещественной части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь наблюдаются особенности поведения (изменение скоростей убывания или возрастания параметров и локальный минимум на барической зависимости термоэдс для обоих исследованных соединений) в одних и тех же областях давлений. При увеличении давления до 27 ГПа в стеклообразном соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ значения термоэдс резко уменьшаются. Стеклообразное состояние при этом сохраняется (об этом свидетельствует поведение электросопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь: тангенс угла диэлектрических потерь незначительно увеличивается,

электросопротивление незначительно уменьшается с ростом давления до 27 ГПа). При дальнейшем увеличении давления в области 27-30 ГПа меняется зависимость термоэдс от давления, начинается быстрое падение сопротивления и рост тангенса угла диэлектрических потерь. Чем ниже частота, тем при меньших давлениях начинается быстрый рост тангенса угла потерь, тем большую роль играет активная составляющая проводимости и меньше реактивная. После уменьшения сопротивления в несколько раз, в окрестности 38-43 ГПа, все кривые $\text{Re}Z(P)$, соответствующие измерениям на постоянных частотах, практически «сливаются». Такое поведение сопротивления с ростом давления на разных частотах можно объяснить дальнейшим ростом числа носителей, уменьшением энергии активации и нарушением сплошности сетки стекла и, возможно, частичной кристаллизацией.

Установлены области давлений существенных изменений в поведении термоэдс и электрических свойств, связанных с возможными структурными переходами: в соединении CuAsSe_2 при 19, 36 и 43-44 ГПа, в соединении $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ при 27 ГПа и в области 38-43 ГПа. Термоэдс в исследованных соединениях зависит от времени, в течение которого действует приложенное давление. Добавление селенида германия в тройное соединение CuAsSe_2 существенно повышает значения термоэдс, увеличивает разность значений термоэдс при малых и высоких давлениях, смещает область структурных превращений в сторону высоких давлений.

Свойства исследованных соединений делают их перспективными для использования в качестве материалов для датчиков по давлению.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-01316-а (№521).

- [1] L.G.Khvostantsev, L.P.Vereshchagin, A.P.Novikov. Device of Toroid type for high pressure generation. High Temp.-High Pressure, **9**(6), 637 (1977).
- [2] А.Ю.Моллаев, Л.А.Сайпулаева, Р.К.Арсланов, С.Ф.Маренкин. Влияние гидростатического сжатия на электрофизические свойства монокристаллического диарсенида кадмия. Неорган. Материалы, **37**(4), 405 (2001).
- [3] L.F. Vereshchagin., E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I Alaeva., V.P Sakun. High Temperatures - High Pressures.**6**. 499 (1974).

Оптические и электрические свойства многокомпонентных селенидов меди CuSnSbSe_3 и CuSnAsSe_3

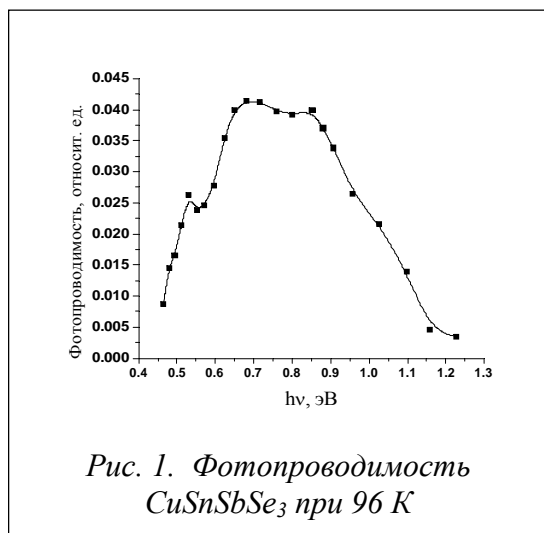
Н.В.Мельникова¹, А.Ю.Моллаев², Л.А.Сайпулаева²,

Ф.С.Габибов², О.Л.Хейфец¹, А.Н.Бабушкин¹, Г.В.Тихомирова¹

¹ Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

² Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия
e-mail: mollaev@mail.ru

В работе представлены результаты исследований оптических и электрических характеристик материалов CuSnAsSe_3 и CuSnSbSe_3 , проявляющих сегнетоэлектрические свойства [1]. В области низких радиочастот изучены спектральные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и электрического модуля. Фотоэлектрические исследования (спектральные и температурные зависимости фотопроводимости), были направлены на выяснение влияния



неравновесных носителей на сегнетоэлектрические свойства и фазовые переходы, установление спектральной области фоточувствительности. Температурная зависимость темнового тока CuSnAsSe_3 в интервале $T=90-300$ К носит активационный характер. Оцененная по линейному участку зависимости энергия активации составляет 0.06 эВ. Измерения спектров фотопроводимости (на рис.1 представлено спектральное

распределение фотопроводимости CuSnSbSe_3) выполнялись методом модуляции падающего на образец излучения при напряжениях из области линейности вольтамперной характеристики.

Сделан предварительный вывод, что центрами, ответственными за характер изменения фоточувствительности, являются собственные дефектные состояния кристаллов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-01316-а (№521).

[1] О.Л.Хейфец, Л.Я.Кобелев, Н.В.Мельникова, Л.Л.Нугаева. ЖТФ, **77**, 90 (2007).

Электрические свойства стеклообразного (GeSe)_{0.05}(CuAsSe₂)_{0.95} в области температур 10-300 К

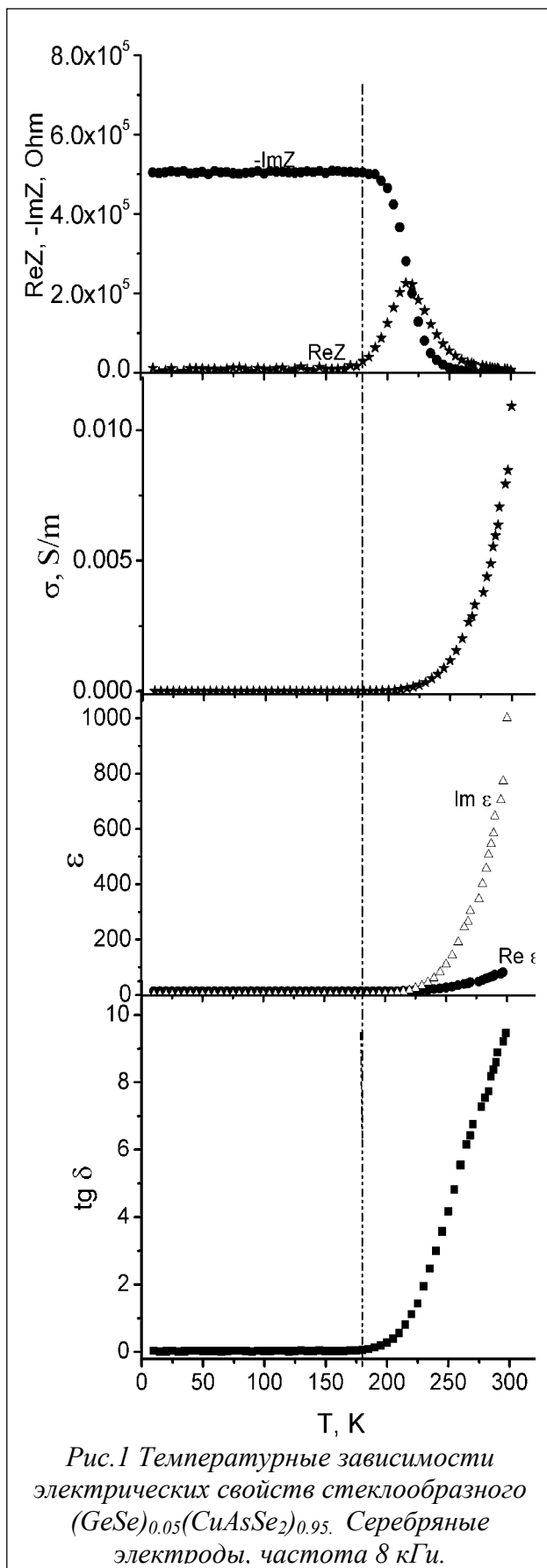
Н.В.Мельникова, А.В.Тебеньков, К.Курочка, А.Н. Бабушкин
Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

Полупроводниковые многокомпонентные халькогенидные соединения являются перспективными объектами исследований, т.к. сочетают интересные электрические, оптические, теплофизические и термоэлектрические свойства [1-6]. Халькогенидные стекла, в том числе, стекла системы Cu-As-Se, проявляют переключение с памятью, природа которого до конца не выяснена [7]. В некоторых соединениях, в частности в CuAsSe₂, с ростом температуры выше 460 К происходит резкий рост проводимости и переход из высокоомного состояния (0.2 Ом·м) в низкоомное ($3 \cdot 10^{-5}$ Ом·м) со сменой полупроводниковой зависимости проводимости на металлическую. Исследование соединений (GeSe)_{1-x}(CuAsSe₂)_x, полученных заменой в соединении CuAsSe₂ части атомов меди и мышьяка на атомы германия, позволит выяснить влияние нестехиометрии и легирования на свойства стекол. Настоящая работа посвящена изучению электрических свойств стеклообразного соединения (GeSe)_{0.05}(CuAsSe₂)_{0.95} в области температур (10-300) К в интервале частот 100 Гц-200 кГц.

Соединение получено закалкой расплава в ледяную воду от температуры 880 К. Структура стекол определяется ближним порядком, характерным для соединения CuAsSe₂, и дает рефлексы, образующие два гало [8].

Исследование электрических свойств проводили методом импедансной спектроскопии в ячейках с разными электродами (графитовыми, медными и серебряными) в области низких радиочастот (100Гц-200кГц) и на постоянном токе для изучения зависимости сопротивления от времени.

Для проведения исследований в интервале температур 10-300К использовали автономный криостат замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором DE-204SL, основанным на цикле Гиффорда-МакМагона, с использованием гелиевого водоохлаждаемого компрессора. Для предохранения исследуемого образца от окисления и уменьшения выхода летучих компонентов из объема образцов осуществляли вакуумную откачку полости криостата до давления 10^{-3} мм рт. ст. и, для улучшения теплообмена и повышения однородности температурного поля, заполняли рабочую зону гелием. Система для контроля температуры включала датчики температуры криоохладителя и образца, цифровой контроллер температуры. Для регулирования и поддержания температуры

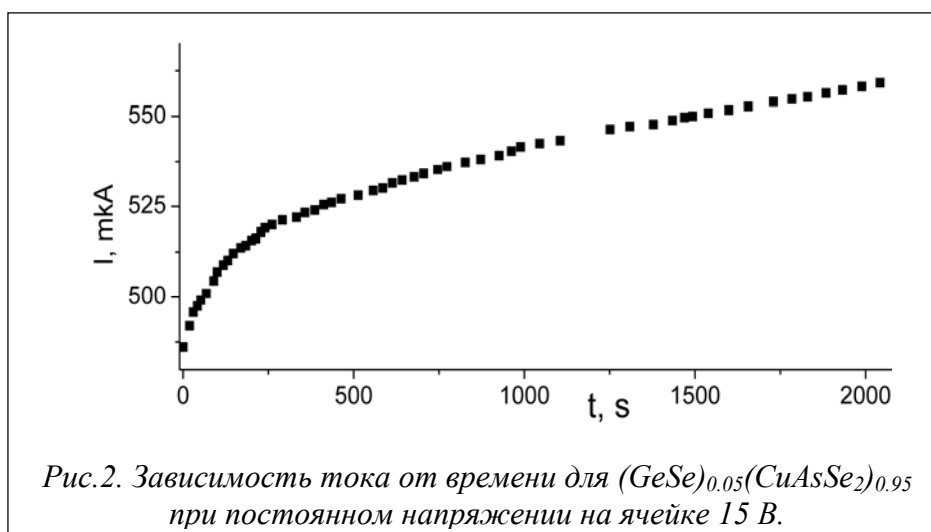


использовали терморегулятор tStat310хс, управляемый микропроцессором. Точность измерения криогенных температур 0.2К.

Температурные зависимости электрических характеристик, измеренные на частоте переменного напряжения 8 кГц, представлены на рис. 1. Существенные изменения в поведении электрических параметров наблюдаются в одинаковых интервалах температур при всех частотах, превышающих граничные, и эти интервалы температур с увеличением частоты смещаются в сторону более высоких температур. На вещественной части импеданса наблюдаются максимумы в окрестности 215-230 К. При увеличении температуры от 10 до 180 К значения вещественной и мнимой частей импеданса, удельной электропроводности, тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости меняются незначительно. Энергия активации носителей в области температур 10-180 К составляет 0.01 эВ, что свидетельствует о термической природе активации носителей. Начиная с температуры 180 К наблюдается быстрое падение мнимой и рост вещественной частей импеданса. Пока вещественная часть импеданса увеличивается до максимального значения, σ , ϵ и $\text{tg} \delta$ начинают медленно возрастать, и после

того, как вещественная часть импеданса достигает максимума и затем убывает с увеличением температуры, наблюдается быстрый рост диэлектрической проницаемости, электропроводности и тангенса угла потерь, энергия активации повышается до 0.27 эВ. Аналогичное поведение импеданса наблюдали при исследовании ионпроводящих стекол системы Cu-Ag-Ge-As-Se [9]. На вещественной части импеданса также при всех частотах присутствовали максимумы в области температур, соответствующих началу ионной проводимости.

Годографы импеданса меняют свой вид после исследования электрических свойств при приложении постоянного напряжения, большего, чем 10 В. Если до приложения постоянного напряжения годографы импеданса аппроксимировались полуокружностями, то после измерений в постоянном электрическом поле – наблюдаются только дуги правых ветвей полуокружностей, причем сопротивление значительно уменьшается. Восстанавливаются образцы примерно в течение 6 месяцев. После чего годографы импеданса и электрические свойства при исследованных частотах полностью восстанавливаются. ВАХ, измеренные в ячейках с графитовыми и медными электродами, имеют нелинейный вид. Переход из высокоомного в низкоомное состояние в исследованной области приложенного постоянного напряжения не наблюдали, плотность тока была на два порядка меньше плотности, при которой происходит соответствующий переход в стеклообразном CuAsSe_2 . Исследованное соединение проявляет свойства, характерные для термисторных материалов. При пропускании постоянного тока сначала сопротивление велико, затем, возможно, по мере разогрева материала, его сопротивление падает, а проводимость растет, и величина тока достигает некоторого установившегося значения. Время установления тока составляет до нескольких десятков минут. На рис.2 представлена зависимость тока от времени при напряжении на ячейке 15 В (графитовые электроды).



Особенности электрических свойств соединения позволяют рекомендовать его в качестве термисторного материала для создания предохранительных устройств, срабатывающих при превышении предельно допустимого тока или напряжения в цепи в области невысоких напряжений и малых значений силы тока.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-01316-а (№521).

- [1] E.R.Varanova *et al.*, Solid State Ionics. **124**, 255 (1999).
- [2] E.R.Varanova *et al.*, Solid State Ionics, **146**, 415 (2002).
- [3] О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, О.А.Шабашова, Н.В.Мельникова. Физика низких температур, **33**, №2/3, 374 (2007).
- [4] О.Л.Хейфец, Л.Я.Кобелев, Н.В.Мельникова, Л.Л.Нугаева, Журнал технической физики. **77**, №1, 90 (2007).
- [5] Н.В.Мельникова, О.Л.Хейфец., А.Н.Бабушкин, АЭЭ, **5**, 56 (2007).
- [6] О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, О.А.Шабашова, А.Н.Бабушкин, АЭЭ, **5**, 40 (2007).
- [7] И.А. Чабан, ФТТ, **49**,№3, 405 (2007).
- [8] Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, О.В.Савина, Физика и техника высоких давлений, **19**, №1, 63 (2009).
- [9] Н.В.Мельникова, О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, Н.С.Сохарева, К.С.Пинигина, Сб.трудов Международного симпозиума ОМА-11, **II**, 60 (2008).

Нелинейная динамика спиноподального распада в многокомпонентных системах

М.М.Гусейнов¹, Е.В.Якута²

¹ *Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия*

e-mail: gusmag@rambler.ru

² *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

e-mail: kipr@polly.phys.msu.ru

Задача исследования спиноподального распада актуальна для многих приложений. Как известно, спиноподальный распад возникает в многокомпонентной системе, если систему удастся перевести в состояние, за границей устойчивости ее пространственно однородного однофазного состояния, когда после мгновенного охлаждения система нестабильна относительно сколь угодно малых флуктуаций состава. В этом случае на начальных стадиях фазового разделения в системе наблюдается рост амплитуды *всех* длинноволновых флуктуаций концентрации, сформировавшихся в системе до ее охлаждения.

Первые работы по спиноподальному распаду относятся к [1-3]. В них в качестве параметра порядка рассматривалось отклонение концентрации или объемной доли компонента от его среднего значения. В рамках приближения теории среднего поля для этого параметра порядка было получено нелинейное динамическое уравнение. Однако в дальнейшем было показано, что предложенное уравнение может удовлетворительно описывать только ранние стадии спиноподального распада, поскольку не учитывает корреляций между локальными значениями параметра порядка в разных точках, вполне естественное в рамках приближения теории среднего поля. Позже в [4-5] было показано, что системы могут характеризоваться как отклонением концентрации (объемной доли) от его среднего значения (1-точечный параметр порядка), так и корреляционными функциями (двухточечный параметр порядка). Соответствующая статистическая теория была впервые сформулирована Лангером [4], который, рассматривая двухкомпонентную несжимаемую систему, получил нелинейное уравнение для корреляционной функции на основе нелинейного уравнения для плотности вероятности. Однако следует отметить, что нелинейное уравнение Лангера применимо только для двухточечных корреляционных функций. К тому же Лангер рассматривал только двухкомпонентную несжимаемую систему, которая может быть описана фактически одноточечным параметром порядка. В то же время существует широкий класс систем, которые могут характеризоваться двухточечными параметрами порядка, например, сжимаемая двухкомпонентная система, трехкомпонентная система и т.п.

В нашей работе для описания динамики спиnodального распада в многокомпонентной системе мы применили новый подход [6], используя в качестве параметра порядка не только объемную долю компонента, но и структурный фактор системы. Нами получено динамическое уравнение, которое описывает одновременную релаксацию матрицы динамических корреляционных функций $\|S_{ij}(q, t)\|$ компонент-компонент в многокомпонентной системе в обратном пространстве:

$$\frac{\partial S_{ij}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\Lambda_{ijkl} \frac{V}{2} \left\{ \Gamma_{kl} - S_{kl}^{-1}(\mathbf{q}) + \int \Gamma_{kmnl} S_{nl}(\mathbf{q}) \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} + \int \Gamma_{ki,j_1} \Gamma_{mi_2,j_2} S_{i_1 i_2}(\mathbf{p} + \mathbf{q}) S_{j_1 j_2}(\mathbf{q}) \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} + \frac{1}{3} \int \Gamma_{ki,j_1 l_1} \Gamma_{mi_2,j_2 l_2} S_{i_1 l_2}(\mathbf{p} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) S_{j_1 j_2}(\mathbf{q}_1) S_{l_1 l_2}(\mathbf{q}_2) \frac{d^3 q_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q_2}{(2\pi)^3} \right\}$$

Следует отметить, что первое приближение нашего уравнения для систем, описываемых скалярным параметром порядка, приводит к известному уравнению Лангера. В качестве частного случая для нашего уравнения нами была рассмотрена двухкомпонентная несжимаемая система. Решая это уравнение, мы получили выражение для структурного фактора системы, а также характерный размер образующейся структуры Q_{max} (в обратном пространстве q) в зависимости от времени.

На рисунке 1 представлен график зависимости высоты приведенного максимума Q_{max} корреляционной функции $G(q, t)$ от времени t для системы для нескольких значений приведенной начальной температуры τ .

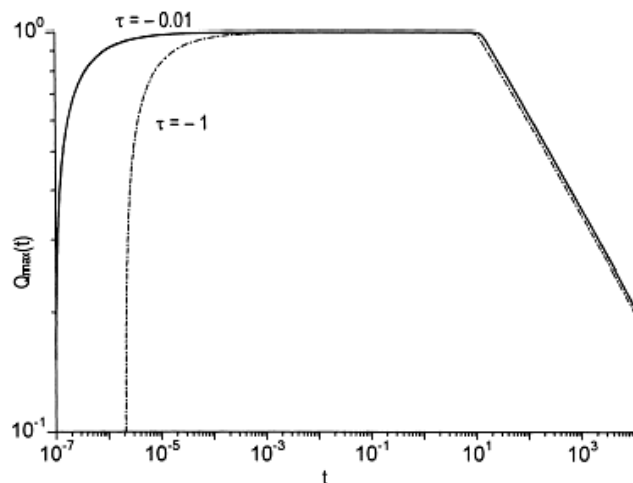


Рис.1 График зависимости Q_{max} от времени t .

Наше уравнение является более общим: с помощью него можно, в частности, описывать эволюцию многокомпонентной системы, например, смесь нескольких полимеров в растворителе, не только на ранних стадиях спиnodального распада, но и на поздних стадиях за границами приближения Хартри.

- [1] J.W.Cahn and J.E.Hilliard, J.Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
- [2] J.W.Cahn, Acta Metall. **9**, 795 (1961).
- [3] H.E. Cook, Acta Metall. **18**, 297 (1970).
- [4] J.S Langer, M. Bar-on and H.D. Miller, Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
- [5] J.J. Hoyt, Acta Metall. Mater. **38**, 227 (1990).
- [6] E. Prostomolotova, I. Erukhimovich, Macromol. Symp, **160**, 215 (2000)

Отрицательное магнетосопротивление в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

А.М.Хасбулатов

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: Khasbulatov@mail.dgu.ru

Твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), где x – мольное содержание кадмия, являются перспективными материалами полупроводниковой электроники. На сегодняшний день КРТ является основным материалом для изготовления фотоприемников инфракрасного излучения дальнего (10-12 мкм) и среднего (3-5 мкм) диапазона. Сплавы КРТ представляют интерес, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения: регулирование энергетического зазора E_g с составом x и температурой T , малая величина электронной массы, высокая подвижность носителей заряда и т.д. В $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в зависимости от x и T реализуются следующие фазы (состояния): бесщелевая фаза (БФ, инверсное расположение зон с $E_g < 0$) и узкощелевая фаза (УЩФ, прямозонное расположение зон с $E_g > 0$). Например, при гелиевых температурах при $x < 0,16$ – БФ, $x > 0,16$ – УЩФ, $x = 0,16$ – переход БФ-УЩФ. Сплавы на основе теллурида ртути являются одними из основных модельных материалов для исследования фундаментальных электронных процессов в кристаллах и структурах, в т.ч. магнитокинетических явлений электропереноса в квантовых и ультраквантовых магнитных полях при криогенных температурах.

Изучены квантовые гальваномагнитные эффекты: отрицательное магнетосопротивление (ОМС) и осцилляции Шубникова – де Гааза (ОШГ) в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0 < x < 0,3$). В продольных полях ($H \parallel E$) в бесщелевой фазе ($x=0,12$) и вблизи перехода БФ – УЩФ ($x=0,165$) при гелиевых температурах наблюдалось продольное ОМС $\Delta\rho_{zz}/\rho_0$ в квантовых магнитных полях, связанное с процессами рассеяния на ионах примеси вырожденного электронного газа. При этом область ОМС совпадала с выходом в квантовый предел, т.е. за последним O^+ - максимумом осцилляций Шубникова – де Гааза (ШГ). Эффект ОМС для образца с $x=0,12$ достигал в максимуме 55%. В узкощелевой фазе ($x > 0,2$) отрицательное магнетосопротивление не наблюдалось.

Проявление эффекта ОМС связано с особенностями процессов рассеяния электронов на экранированном кулоновском потенциале (ионизированные примесные центры) в квантовых полях и квантовом пределе. Рассеяние электронов резко анизотропно и амплитуда рассеяния на малые углы многократно превышает амплитуду рассеяния на большие, и поэтому основной вклад в магнетосопротивление вносит рассеяние на малые углы. Продольное магнитное поле H обрезает снизу область малых углов рассеяния, в результате, сечение рассеяния уменьшается, и

наблюдается эффект отрицательного магнетосопротивления: сопротивление в продольном H становится меньше сопротивления без поля ($\rho_{zz} < \rho_0$).

Для вырожденных полупроводников параметр максимума отрицательного магнетосопротивления $\beta = \hbar\omega_c / E_F \leq 1$. При условии, что уровень Ферми E_F в квантующих полях не зависит от H , можно определить положение E_F , если параметр ОМС $\beta=1$ ($E_F = \hbar\omega_c$). Здесь циклотронная частота $\omega_c = eH_0 / m^*$ соответствует нулевому максимуму квантовых осцилляций ШГ. С увеличением концентрации электронов n энергия Ферми E_F возрастает, т.е. уровень Ферми смещается в глубь зоны проводимости и поэтому максимум ОМС смещается в сторону больших полей от 2,6 кЭ ($x=0,12$, $n=4,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) до 8 кЭ ($x=0,165$, $n=2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

При исследовании двумерного электронного газа и компонент тензора сопротивления ρ_{ik} при долговременном хранении сплавов КРТ в атмосфере воздуха [1], наблюдался слабый эффект ОМС в поле до 1 кЭ. Длительное хранение твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ приводит к деградации свойств образцов и структур. Это обусловлено слабой связью атомов в решетке кристалла, что способствует низкому порогу генерации собственных дефектов. При этом вакансии ртути выступают как дефекты акцепторного типа, а свободные ионы Hg являются донорами. Изменение свойств кристаллов в основном связано с диффузией ртути к поверхности. Эксперименты, проведенные на образце КРТ с составом $x = 0,16$ (вблизи перехода бесщелевая – узкощелевая фаза), хранившемся более 10 лет в атмосфере воздуха, перед травлением показали на отсутствие эффекта ОМС, а также квантовых осцилляций Шубникова – де Газа, связанных как с двумерным, так и трехмерным электронным газом.

После травления и выдержки в атмосфере (формирование качественной поверхности) наряду с восстановлением осцилляций ШГ, связанных с двумерным электронным газом (2DEG), проявилось также в продольном поле отрицательное магнетосопротивление с максимумом около 3%. В скрещенных полях эффект ОМС не прослеживается. При этом объем образца становится более высокоомным, а квантовые осцилляции Шубникова-де Газа, связанные с трехмерными носителями, отсутствуют.

Наблюдаемый отрицательный магниторестивный эффект, вероятно, связан со слабой локализацией в системе с двумерным электронным газом и влиянием квантовых интерференционных поправок на проводимость [2].

[1] А.М.Кhasbulatov, Semiconductors **30**,509 (1996)

[2] Т.А.Полянская, Ю.В.Шмарцев, ФТП, **23**, 3 (1989)

Термоэлектрические свойства металлов Ni, V и сплавов Ni_xV_{1-x} при высоких пластических деформациях

Г.В.Суханова¹, М.И.Старцева², И.В.Суханов¹, А.Н.Бабушкин¹

¹ Уральский Государственный Университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия

e-mail: SuhanovaGalina@yandex.ru

² Уральский Государственный Горный Университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: StarGalka@yandex.ru

Многие отрасли науки и техники в качестве конструкционных (жаростойких, коррозионно-устойчивых) материалов используют переходные металлы и сплавы на их основе. При этом постоянно возникает потребность как в создании новых материалов с заранее заданными характеристиками, так и в улучшении их свойств при высоких давлениях.

Изучение барических зависимостей термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) как структурно-чувствительной характеристики сплавов 3d-переходных металлов в процессе высоких пластических деформаций позволяют выявить изменение микроструктуры, формирования метастабильного состояния и кинетику процесса непосредственно во время механической обработки материала [1].

Для создания высоких давлений и измерения термоЭДС использовали наковальни, изготовленные из токопроводящих поликристаллических алмазов «карбонадо» [3]. Погрешность определения давления не превышает 10 %.

Измерения барических зависимостей термоЭДС проводили на фольгах чистых металлов (Ni, V) и их сплавов с различным процентным содержанием (Ni_{0,95}V_{0,05}; Ni_{0,85}V_{0,15}) исходной толщиной 0,5 мм. После обработки давлением в области контакта наковален толщина уменьшалась до 10-30 мкм.

При постоянном давлении Р ТЭДС можно представить в виде экспоненциальной функции

$$S = S(P) + A_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

где τ - время релаксации, A_0 – вариативная часть ТЭДС, определяющая вклад релаксационных процессов.

Никель. Характерной особенностью для чистого никеля является линейная зависимость во всем диапазоне давлений, но при 24 ГПа происходит изменение угла наклона этой прямой, он уменьшается ($\beta^{\text{Ni}}_1 = 47 \cdot 10^{-2}$, $\beta^{\text{Ni}}_2 = 27 \cdot 10^{-2}$, где $\beta = dS/dP$ – барический коэффициент).

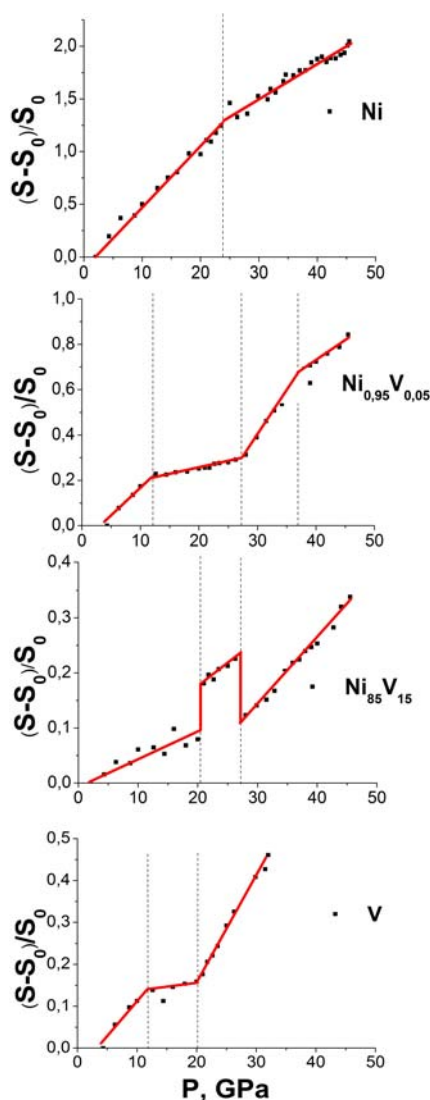


Рис. 1 Зависимость термоЭДС от давления для никеля, ванадия и их сплавов $Ni_{0,95}V_{0,05}$, $Ni_{0,85}V_{0,15}$.

Ванадий. В отличие от никеля зависимость термоЭДС ванадия от времени неэкспоненциальна во всем диапазоне давлений. Под S_0 в данном случае понимается установившееся значение термоЭДС. В результате исследований обнаружено, что ТЭДС ванадия зависит от приложенного давления, причем в разных барических интервалах эти зависимости различны. Можно выделить три области. Первая область (4 – 12 ГПа) характеризуется резким возрастанием термоЭДС (2,6 – 3 мкВ/К) с увеличением давления ($\beta^V_1=4,5 \cdot 10^{-2}$). При 12 ГПа наблюдается изменение наклона прямой. Эта область имеет границы от 12 до 20 ГПа ($\beta^V_2=0,7 \cdot 10^{-2}$). В данной области с увеличением давления значение термоЭДС растет незначительно (3 – 3,1 мкВ/К). Третья область (20 – 35 ГПа) имеет также линейную зависимость термоЭДС от давления. Но характерной особенностью для этой области является большое значение угла наклона прямой ($\beta^V_3=6,2 \cdot 10^{-2}$), т.е. незначительное возрастание давления приводит к

быстрому росту термоЭДС (от 3,1 мкВ/К до 3,9 мкВ/К). Такое поведение похоже на поведение армко-железа [8].

Фазовый переход в ванадии протекает при давлении 63-69 ГПа из ОЦК в ромбоэдрическую фазовую структуру [2,4-7]. Этот фазовый переход второго рода характеризуется непрерывной кривой значения давления. В то же время данную особенность нельзя объяснить электронным переходом, т.к. она остается и при снятии давления.

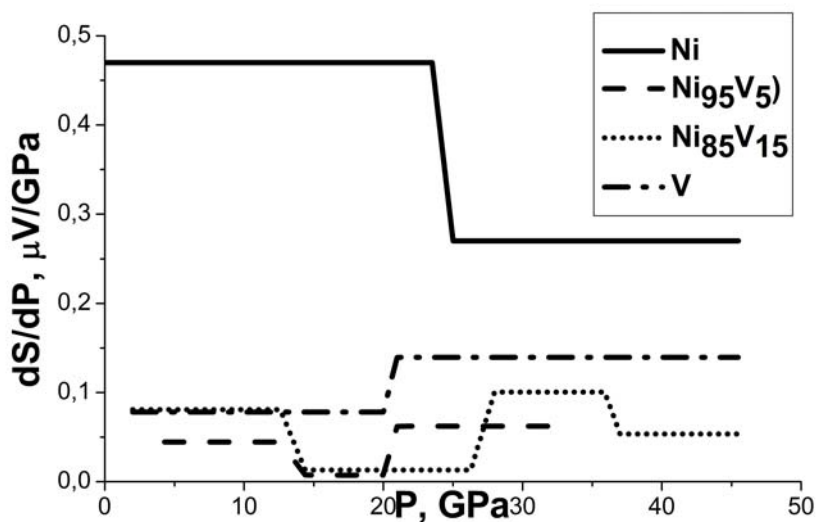


Рис. 2 Зависимость барического коэффициента β от давления для никеля, ванадия и сплавов $Ni_{0,95}V_{0,05}$, $Ni_{0,85}V_{0,15}$.

Сплавы Ni_xV_{1-x} . Для сплавов Ni_xV_{1-x} зависимость термоЭДС от давления еще более сложная. Для сплава $Ni_{0,95}V_{0,05}$ можно выделить четыре области с различным поведением термоЭДС: первая — 4 - 13 ГПа, вторая — 13 - 28 ГПа, третья — 28 - 37 ГПа, четвертая — 37 - 45 ГПа. Для первой области характерно резкое возрастание термоЭДС от давления ($\beta'_1=8 \cdot 10^{-2}$), для второй области слабая линейная зависимость термоЭДС от давления ($\beta'_2=1,3 \cdot 10^{-2}$). Третья область характеризуется сильной линейной зависимостью по сравнению с первой областью ($\beta'_3 > \beta'_1$). Четвертая область представляет собой тоже линейную зависимость, но при этом $\beta'_1 < \beta'_4 < \beta'_3$.

Зависимость термоЭДС от давления для сплава $Ni_{0,85}V_{0,15}$ отличается от всех предыдущих тем, что ранее наблюдался излом прямой зависимости. Это позволяло разбить график зависимости на области. Для данного сплава наблюдаются разрывы прямой при 20,5 ГПа и 27 ГПа. В области давлений 27 - 45 ГПа термоЭДС резко возрастает с увеличением давления ($\beta''_3=16,6 \cdot 10^{-2}$). В диапазоне давлений 20,5 - 27 ГПа эта зависимость слабее ($\beta''_2 < \beta''_3$) и составляет $\beta''_2=13,9 \cdot 10^{-2}$. При давлении до 20,5 ГПа $\beta''_1=8 \cdot 10^{-2}$. Поведение термоЭДС этого сплава похоже на термоЭДС с ванадия. Различие в том, что величина термоЭДС меньше

нуля. Области с различным поведением термоЭДС незначительно сдвинуты в диапазон более высоких давлений. Зависимость барического коэффициента β от давления для никеля, ванадия и сплавов $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}$, $\text{Ni}_{0,85}\text{V}_{0,15}$ представлена на рис. 2.

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

- Особенности поведения термоЭДС для V и сплава $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}$ находятся в одном интервале давлений, их точки приходятся на 10 ГПа для V и 13 ГПа для $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}$.
- Поведение ТЭДС сплава $\text{Ni}_{0,95}\text{V}_{0,05}$ похоже на поведение V.
- В сплаве $\text{Ni}_{0,85}\text{V}_{0,15}$ при 20 ГПа наблюдается резкое увеличение времени релаксации.
- Точки изменения ТЭДС сплава $\text{Ni}_{0,85}\text{V}_{0,15}$ и чистого Ni совпадают.
- Для сплава $\text{Ni}_{0,85}\text{V}_{0,15}$ наблюдаются три области с различным поведением ТЭДС. Отличительной чертой этого сплава является повышенное значение ТЭДС в диапазоне давлений 20-28 ГПа.

Метод обработки результатов зависимости ТЭДС от времени позволяет узнать: характерное время изменения – время релаксации, величину ТЭДС.

- [1] Блатт Ф., Шредер П. и др. Термоэлектродвижущая сила металлов. М.: Металлургия (1979).
- [2] Родионов Д.П., Гервасьева И.В., Хлебникова Ю.В. и др. Влияние легирования и термической обработки на формирование кубической текстуры рекристаллизации в никелевых сплавах // Физика металлов и металловедение, т.99, №1 (2005).
- [3] Babushkin A.N., Popov A.A., Savina O.V., Sukhanov I.V. Application of diamond anvil cell techniques for studying nanostructure formation in bulk materials directly during severe plastic deformations. Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Netherlands. P. 101-106 (2006).
- [4] Yang Ding, Rajeev Ahuja, Jinfu Shu and other Structural Phase Transition of Vanadium at 69 GPa // Phys. Rev. Lett. PRL 98. P.085502(4) (2007).
- [5] Ishizuka M., Iketani M., Endo S. Pressure effect on superconductivity of vanadium at megabar pressures // Phys. Rev. B. Vol. 61, №.6. P. R3823-R3825 (2007).
- [6] Dalla F.Torre, Spating P., Schaublin R., Victoria M. Deformation behavior and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel. Acta Materialia 53 (2005).
- [7] Shawn A. Boye, Lazor P., Rajeev Ahuja Magnetoresistance and Hall effect measurements of Ni to 6 GPa // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 294. C. 347-358 (2005).

Термоэлектрические и электрофизические свойства стеклообразного полупроводникового AsTe

П.П. Хохлачев, Р.А. Мурадов, С. Б. Султанов, А.А. Бабаев,
Д.Х. Магомедова

Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: kamilov_i@iwt.ru

Согласно диаграмме состояния, в системе As_xTe_{1-x} имеется одно кристаллическое соединение As_2Te_3 [1]. По сравнению с системой As-Se стеклообразующая способность в системе As-Te сильно понижена, она несколько возрастает вблизи состава 50ат.% As. Аналогичное реальгару соединение в системе As-Te до сих пор не обнаружено. Кристаллический As_2Te_3 по своей структуре отличен от As_2Se_3 и As_2S_3 [1,2]. В As_2Te_3 атомы теллура образуют структуру, близкую к плотнейшей гексагональной упаковке, в пустотах которой атомы мышьяка с координационными числами 3 и 6 расположены таким образом, что образуются ленты, в которых координационные полиэдры $AsTe_3$ и $AsTe_6$ связаны друг с другом. Если использовать скорость охлаждения больше 10К/с можно получить стекла As_xTe_{1-x} , $0,48 < x < 0,58$. При скорости охлаждения 180К/с и выше удается получить стекла в области составов $0,2 < x < 0,7$. Согласно различным данным [1] температура стеклования колеблется в пределах 379÷389К. В области составов с $x > 0,4$ в большом количестве образуются связи As-As, и уже известная для системы As-Se склонность к образованию структурных конфигураций аморфного мышьяка [3] усиливается при переходе к системе As-Te. Стеклообразные фазы в системе As-Te включают фрагменты структуры аморфного мышьяка. О структурных единицах таких стекол мало известно.

В работе представлены результаты исследования термоэдс (α) и электропроводности (σ) стеклообразного AsTe в температурном интервале 295÷480К.

Исследования термоэдс и электропроводности проводились на нескольких образцах вырезанных из одного слитка размерами 5÷7×2÷3мм потенциометрическим методом. Чтобы избежать возможного окисления поверхности, образцы отшлифованные, отполированные, с контактами чистого олова, либо индия или серебряной пасты покрывались гидроскопичным, термостойким, быстросохнущим лаком КО-085, который можно применять до 350⁰С. В отличие от стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 , As_xTe_{1-x} не удается получить хорошие стекла при охлаждении расплава, за исключением того случая, когда используется техника очень быстрой закалки. Наиболее удобным методом получения AsTe в стеклообразном состоянии является синтез исходных компонентов мышьяка и теллура в

запаянных вакуумных кварцевых ампулах при $T \approx 700^\circ\text{C}$, с последующей закалкой в жидком азоте.

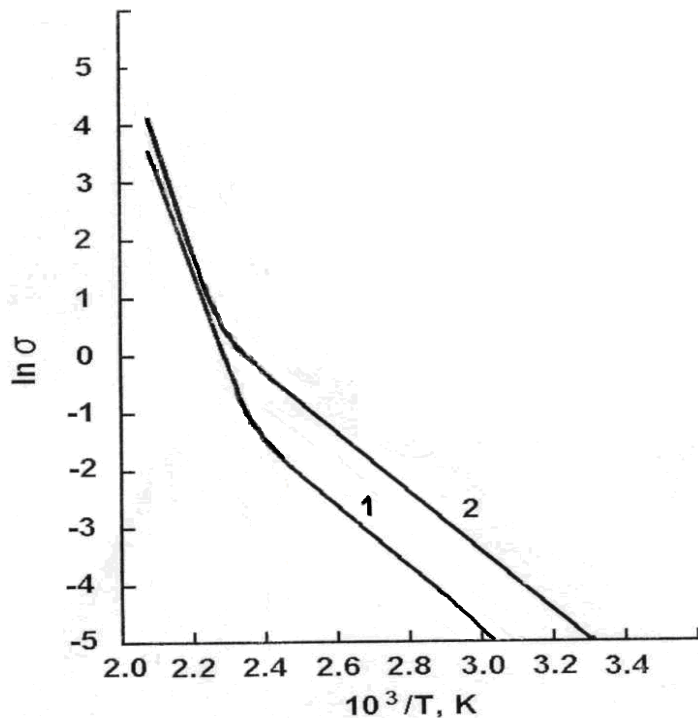


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности различных высокоомных образцов AsTe (1,2) полученных из одного

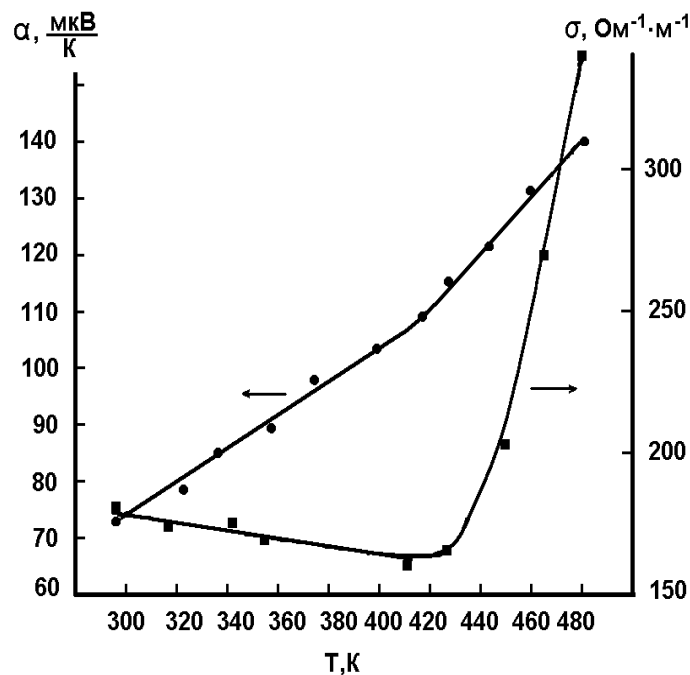


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности и термоэдс низкоомного AsTe после нагрева до 480K

На рис. 1 приведены результаты исследования температурной зависимости электропроводности стеклообразного AsTe. Температурная зависимость электропроводности до $T=420\text{K}$ удовлетворяет соотношению

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

Электропроводность с увеличением температуры растет по экспоненциальному закону. Энергия активации проводимости для области температур $295 \div 400\text{K}$ соответствует $E_a = 0.47 \pm 0.03\text{эВ}$, для разных образцов, вырезанных из одного слитка, в области температур $420 \div 480\text{K}$ наблюдается резкое увеличение проводимости. Рост σ на несколько порядков величины с увеличением температуры необратим. Высокоомный AsTe при комнатной температуре становится низкоомным при $T=480\text{K}$. Дальнейшее исследование направлено на изучение температурной зависимости проводимости низкоомного образца.

Величина σ слабо изменяется при охлаждении от $T=480\text{K}$ до комнатной температуры, при этом

поверхность образцов из блестящей становится мутно-серой. Повторный нагрев низкоомных образцов до $T=420\text{K}$ приводит к небольшому уменьшению σ порядка 10% (рис. 2). С ростом температуры $T>420\text{K}$ электропроводность резко увеличивается. Отметим, что образцы, высокоомные и низкоомные, имеют р-тип проводимости.

Исследование термоэдс низкоомных образцов показало, что с ростом температуры величина α увеличивается. Наблюдается изменение роста α от $T>420\text{K}$.

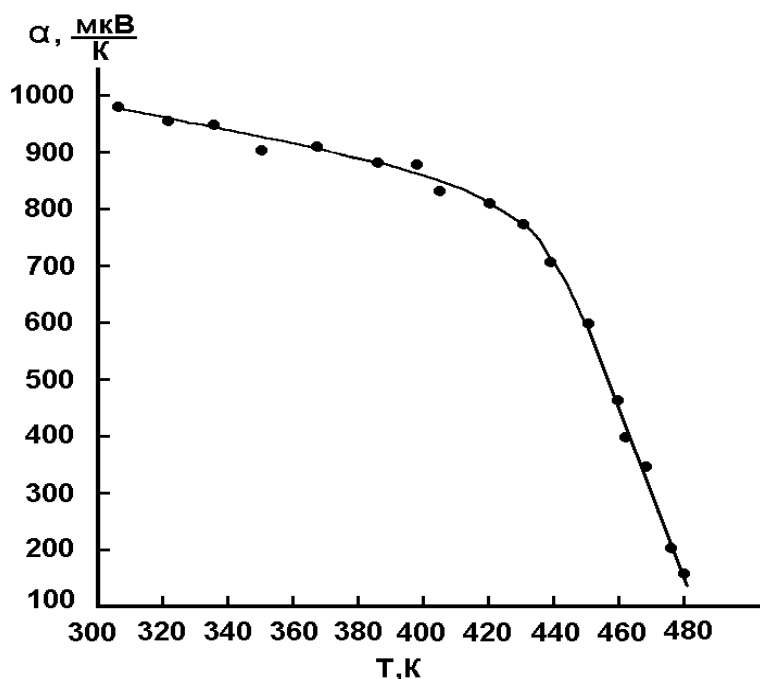


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс высокоомного $AsTe$

показывают, что в температурном интервале $295\div 480\text{K}$ наблюдаются два участка до и после $T\approx 420\text{K}$. Высокоомные образцы $AsTe$ становятся низкоомными при $T=480\text{K}$. Высокоомные и низкоомные образцы имеют р-тип проводимости.

В высокоомных образцах при $T>420\text{K}$ термоэдс резко уменьшается, увеличивается электропроводность, в то время как в низкоомных электропроводность и проводимость резко увеличиваются. При $T>420\text{K}$ образцы кристаллизуются.

На рис. 3 приведены результаты исследования температурной зависимости термоэдс высокоомных образцов. Видно, что с ростом температуры величина термоэдс уменьшается и состоит из двух участков. В температурном интервале $295\div 420\text{K}$ наблюдается слабое уменьшение σ с ростом температуры, а в интервале $420\div 480\text{K}$ - резкое уменьшение величины термоэдс. Полученные результаты исследования электропроводности и термоэдс

- [1] А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Мир, Москва (1986)
- [2] Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Т. 1, 2, Мир, Москва (1982)
- [3] P.J.S. Ewen, M.J. Sik, A.E. Owen, Proc. Conf. Structure of Non-Crystalline Materials, Taylor and Francis, London, Solid State Commun, **33** (1980)

Предельная электропроводность бинарных смесей гидросульфатов щелочных металлов в твердой и жидкой фазах

С.М.Гаджиев, А.М.Салихова, О.М.Шабанов, А.С.Гаджиев, Г.С.Эфендиева
Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: sindbad43@mail.ru

Экспериментальное исследование поведения бинарных систем протонных твердых электролитов (ПТЭ) и их расплавов в сильных электрических полях (СЭП) представляет большой интерес, чем индивидуальные электролиты. Во-первых, композитные электролиты обладают большей ионной проводимостью, чем индивидуальные вещества, составляющие композит. Во-вторых, при образовании композита значительно снижается температурная область существования высокопроводящей фазы. Например, в случае эквимольного протонного твердого электролита $\text{NaHSO}_4\text{-RbHSO}_4$ высокопроводящая твердая фаза образуется при $T \sim 415$ К, т.е. значительно ниже, чем у индивидуальных ПТЭ NaHSO_4 (~ 454 К) и RbHSO_4 (~ 468 К) [1]. Снижение температуры существования твердой высокопроводящей фазы (в нашем случае на 40 – 50 К) имеет немаловажное значение в целях экономии энергии при решении различных технологических задач, например, при создании химических источников тока резервного типа, при генерации монохроматического света с перестраиваемой частотой и т.д.

В данной работе исследована зависимость электропроводности бинарных систем $\text{NaHSO}_4 - \text{KHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4 - \text{RbHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$, $\text{KHSO}_4 - \text{RbHSO}_4$ и $\text{KHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$ различных составов в твердой и жидкой фазах от напряженности электрического поля (НЭП). Электрический разряд во всех расплавах происходит без пробойных явлений с экспоненциальным стеканием заряда. При этом амплитуда импульсного напряжения достигала до 7 кВ ($E = 3,5$ МВ/м). В ПТЭ при амплитудах импульсного напряжения в пределах 1,7 - 3 кВ ($E = 0,85 \div 1,5$ МВ/м) в зависимости от состава электролита и температуры наблюдается электрический пробой. При пробое проводимость возрастает на 2 и более порядков без остаточных явлений. Характерные осциллограммы тока и напряжения до пробойных явлений и при пробое приведены на рис.1 и 2. По осциллограммам тока и напряжения измерена проводимость электролитов, когда ток достигает квазистационарного значения ($dI/dt = 0$).

Эксперименты показывают, что с ростом НЭП проводимость, как ПТЭ, так и их расплавов возрастает, причем в некоторых расплавах она достигает предельного значения (“насыщения”). Полученные экспериментальные результаты на примере бинарной системы $\text{KHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$ приведены на рисунке 3.

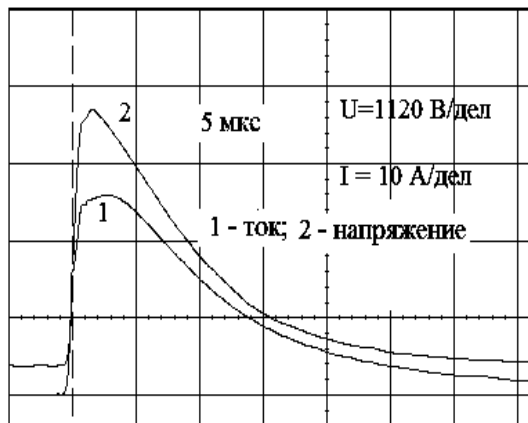


Рис. 1.

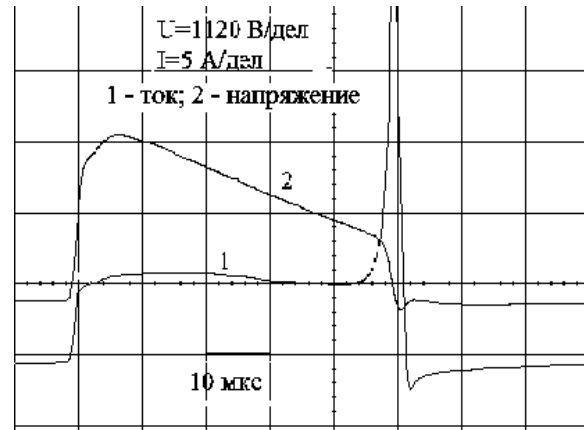


Рис. 2

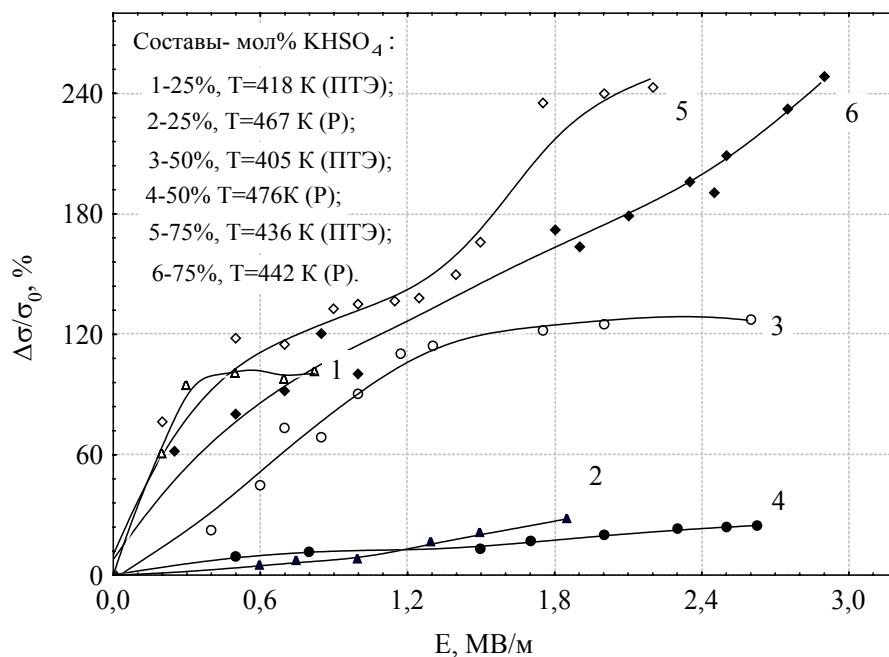


Рис. 3.

Как видно из рис.3, в расплавах $\text{KHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$ с содержанием 25 и 75 моль % KHSO_4 (кривые 2 и 6) предельные электропроводности не достигнуты при амплитудах импульсного напряжения 5 и более кВ. Аналогичные результаты обнаруживаются и в системах $\text{NaHSO}_4 - \text{KHSO}_4$ (75 моль % NaHSO_4), $\text{NaHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$ (25, 75 моль % NaHSO_4). Это связано с тем, что при больших амплитудах импульсного напряжения в расплавах возникают огромные гидродинамические давления (ударные волны), вследствие которых испытательные ячейки ломаются.

В таблице 1 приведены высоковольтные электропроводности всех исследованных бинарных систем твердых электролитов и их расплавов. Рост проводимости ПТЭ учитывался до пробойных явлений, когда сохраняется электролитическая природа проводимости.

Таблица 1.

Предельная электропроводность бинарных смесей
твердых электролитов и их расплавов

Состав	T, К	σ_0 , ms	σ_E , ms	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, %	при- меча- ние
NaHSO ₄ – KHSO ₄ (25 моль % NaHSO ₄)	404 (ТЭ)	0,48	0,74	55,3	пробой
	469 (P)	2,20	8,71	296,0	
NaHSO ₄ – KHSO ₄ (50 моль % NaHSO ₄)	408 (ТЭ)	1,01	1,80	78,0	пробой
	486 (P)	1,07	3,10	190,0	
	439 (P)	1,69	4,00	137,0	
NaHSO ₄ – KHSO ₄ (75 моль % NaHSO ₄)	384 (ТЭ)	0,30	0,50	66,7	пробой
	488 (P)	1,08	2,43	125,0	
NaHSO ₄ -RbHSO ₄	403 (ТЭ)	0,30	0,37	22,5	пробой
	424 (P)	0,62	1,28	107,8	
NaHSO ₄ – CsHSO ₄ (25 моль % NaHSO ₄)	404 (ТЭ)	0,24	0,42	75,0	пробой
	459 (P)	0,79	3,01	282,0	
NaHSO ₄ – CsHSO ₄ (50 моль % NaHSO ₄)	385 (ТЭ)	0,30	0,69	130,0	пробой
	455 (P)	0,77	3,27	325,0	
NaHSO ₄ – CsHSO ₄ (75 моль % NaHSO ₄)	375 (ТЭ)	0,61	1,23	101,6	пробой
	419 (P)	1,53	4,30	181,0	
KHSO ₄ – RbHSO ₄	447 (ТЭ)	1,06	1,33	26,0	пробой
	487 (P)	0,87	2,20	154,0	
KHSO ₄ – CsHSO ₄ (25 моль % KHSO ₄)	418 (ТЭ)	0,36	0,72	101,0	пробой
	467 (P)	4,38	5,61	28,0	
KHSO ₄ – CsHSO ₄ (50 моль % KHSO ₄)	405 (ТЭ)	0,05	0,11	127,0	
	476 (P)	6,12	7,61	24,4	
KHSO ₄ – CsHSO ₄ (75 моль % KHSO ₄)	435 (ТЭ)	0,60	2,06	243,0	
	442 (P)	0,83	2,89	248,0	

- P – расплав; ТЭ – твердый электролит

В отличие от всех других составов, в бинарной смеси KHSO₄ – CsHSO₄ с содержанием 25 и 50 моль % KHSO₄ относительный рост проводимости ПТЭ выше, чем в расплавах. А при близких температурах фазового перехода, относительный рост проводимости практически одинаковы: 243 и 248 %. Однако следует отметить, что в жидкой фазе в составах KHSO₄ – CsHSO₄ с содержанием 25 и 50 моль % KHSO₄ низковольтная проводимость оказалась значительно выше (более 10 раз), поэтому относительный рост проводимости оказалась ниже, чем в ПТЭ.

При изучении поведения бинарных смесей ПТЭ и их расплавов в СЭП обнаружен аномально большой рост проводимости (до 300 % и более). В работе [2] приведен подробный анализ всех возможных причин, приводящих к росту проводимости ПТЭ и их расплавов в СЭП: 1) пробой элек-

тролита; 2) появление электронной составляющей проводимости; 3) тепловые эффекты, связанные с высоковольтными импульсными разрядами (ВИР); 4) выделение щелочного металла или протона на катоде; 5) изменение механизма проводимости с дефектного на туннельный (связанное с фазовым переходом); 6) разложение электролита; 7) увеличение концентрации протонных дефектов; 8) рост подвижности носителей заряда. Показано, что рост проводимости расплавленных и твердых электролитов при прохождении через них ВИР обусловлен как увеличением подвижности ионов, так и ростом их концентрации с сохранением электролитической природы, а вклад других причин является несущественным.

В ПТЭ увеличение концентрации протонных дефектов вполне возможно, так как энергия водородной связи в этих соединениях существенно меньше, чем в других твердых электролитах с катионной проводимостью (например, α - Li_2SO_4). Об относительно меньшей энергии Н – связи говорит и тот экспериментальный факт, что эффект насыщения проводимости для ПТЭ наступает при значительно меньших НЭП по сравнению с другими твердыми электролитами и солевыми расплавами. Таким образом, в ПТЭ и их расплавах в СЭП, вероятно, имеет место частичная ионизация (разрыв Н – связей) и образование дополнительных неравновесных носителей заряда, т.е. увеличивается концентрация носителей. Помимо увеличения концентрации протонных дефектов в СЭП возможно возрастание подвижности носителей заряда вследствие снятия эффекта релаксационного торможения, обусловленного наличием ионной атмосферы. В СЭП скорость ионов H^+ достигает большой величины, так что поляризация решетки ПТЭ не успевает происходить, вследствие чего снимается релаксационное торможение. Об этом свидетельствует тот факт, что иногда на кривых зависимости относительного изменения проводимости ПТЭ от НЭП наблюдается плато, связанное со снятием релаксационного торможения.

В некоторых случаях наблюдается пассивация (уменьшение электропроводности при более высоких амплитудах импульсного напряжения после достижения предельного значения) электролита. С ростом амплитуды импульсного напряжения (выше определенного порогового значения) одновременно возрастает эффект ударного сжатия электролита, в результате которого ориентационные колебания групп HSO_4^- , ответственные за проводимость, замедляются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-96507 – р_ юг_ а и 09-08-00141-а).

- [1] С. М. Гаджиев, Р. М. Гусейнов, А. С. Гаджиев, З. Г. Гебекова, А. М. Гаджиев, А. М. Салихова, Расплавы № 6, 84 (2003).
- [2] С. М. Гаджиев, О. М. Шабанов, А. С. Салихова, А. С. Гаджиев, С. А. Джамалова, Г. С. Эфендиева, Электрохимия **45**, 229 (2009).

Динамика релаксации электропроводности бинарных смесей гидросульфатов щелочных металлов после высоковольтных разрядов

С.М.Гаджиев, А.М.Салихова, О.М.Шабанов, А.С.Гаджиев, Г.С.Эфендиева
Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: sindbad43@mail.ru

Увеличение ионной проводимости твердых электролитов и их расплавов имеет большое значение не только для разработки теории ионного переноса в кристаллах и жидкостях, но и находит непосредственное практическое применение в различных областях электрохимического приборостроения. Твердые электролиты давно используются при создании новых систем преобразования, хранения и передачи информации (химотронные приборы, сенсоры, таймеры, кулонометры, электрохимические датчики, химические источники тока и т.д.). Эффективность работы этих приборов (надежность, долговечность, быстрота действия, повышение полезных удельных характеристик, снижение энергетических затрат и др.), прежде всего, зависит от величины проводимости применяемых в них твердых электролитов. Поэтому задача активации твердых электролитов – одна из важнейших проблем современной науки и техники.

Существуют различные методы активации ионных соединений: метод ионного замещения изовалентными или гетеровалентными ионами, т.е. метод легирования ионных кристаллов (например, для получения хорошо проводящей керамики из оксида алюминия к последнему в небольших количествах добавляется оксид гетеровалентного металла); метод активации твердых электролитов (особенно протонных твердых электролитов) обработкой некоторых классов неорганических соединений (оксидов, гидроксидов, кислот) во влажной атмосфере (большинство электролитов, активированных этим способом, содержащих в своем составе кристаллизационную воду, показывают неустойчивые и не воспроизводимые результаты протонной проводимости); метод получения гетерогенных твердофазных систем, обладающих высокой ионной проводимостью – так называемые композитные электролиты, в которых обнаружено увеличение проводимости на 2 – 3 порядка по сравнению с проводимостью индивидуальных исходных компонентов.

Эти методы обладают рядом недостатков, связанных с трудностью подбора оптимального состава композита, плохой воспроизводимостью результатов, возникновением значительной электронной составляющей проводимости и т.д. возникает необходимость в использовании более универсального, лишённого указанных выше недостатков, способа активации твердых электролитов путем высоковольтных импульсных разрядов (ВИР – активация) [1].

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию ВИР – активации и динамики постактивационной релаксации избыточной проводимости бинарных смесей: $\text{NaHSO}_4 - \text{KHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4 - \text{RbHSO}_4$, $\text{KHSO}_4 - \text{RbHSO}_4$ и $\text{KHSO}_4 - \text{CsHSO}_4$ различных составов в твердой и жидкой фазах. Эксперименты показывают, что уровень активации исследованных бинарных систем протонных твердых электролитов (ПТЭ) до пробойных явлений, в зависимости от состава и температуры, достигает 20 – 250 %, а в расплавах – 25 - 325 %. Активированное состояние электролитов сохраняется длительное время (более 10^4 с). Результаты изменения избыточной проводимости в координатах $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(t)$ бинарных эквимольярных систем ПТЭ после ВИР (на примере эквимольярных составов $\text{NaHSO}_4\text{-KHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4\text{-RbHSO}_4$, $\text{NaHSO}_4\text{-CsHSO}_4$ и $\text{KHSO}_4\text{-CsHSO}_4$) приведены на рисунках 1, 2, 3 и 4.

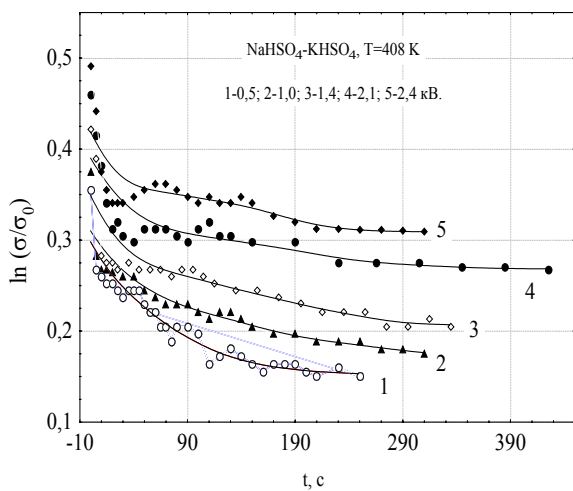


Рис.1.

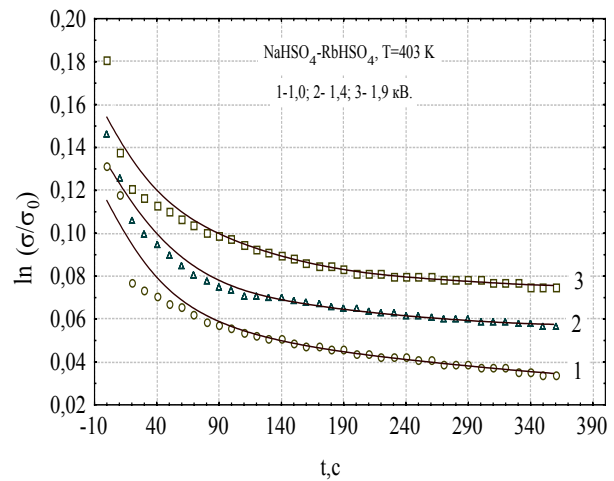


Рис.2.

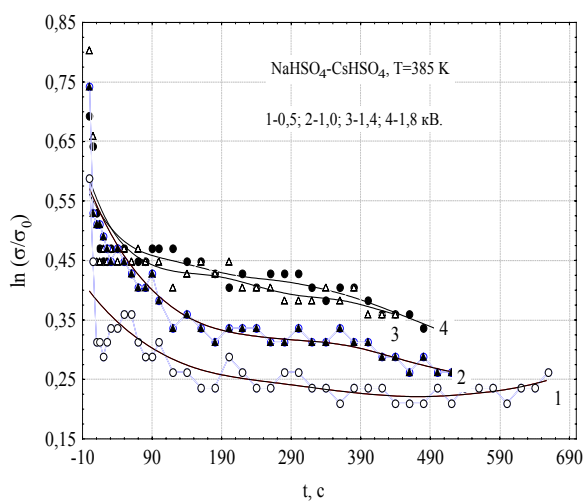


Рис.3.

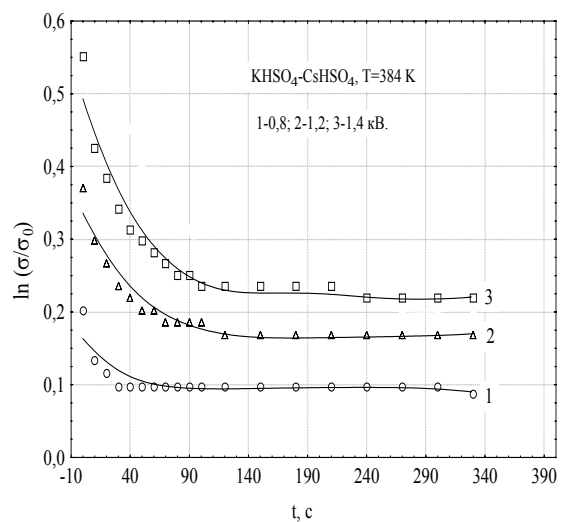


Рис.4.

Эксперименты показывают, уровень активации тем выше, чем выше амплитуда импульсного напряжения. Наибольшее изменение избыточной проводимости происходит в самом начале после ВИР. В ПТЭ оно выражено более ярко, чем в расплавах. На этом участке релаксация происходит по гиперболическому закону и подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка

$$\frac{1}{\sigma(t)} = \frac{1}{\sigma(0)} + kt, \quad (1)$$

$\sigma(t)$ и $\sigma(0)$ - электропроводность электролита в моменты времени t и $t=0$, k – константа реакции. Через 2 – 3 мин (в зависимости от амплитуды напряжения и температуры) возвращение системы к равновесному состоянию происходит по экспоненциальному закону и подчиняется уравнению:

$$\sigma(t) = \sigma'(0) \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где τ - время релаксации, $\sigma'(0)$ – значение проводимости электролита, экстраполированное к $t=0$ на линейном участке кривых $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(t)$.

На линейном участке релаксационных кривых методом наименьших квадратов определено время жизни неравновесных носителей заряда (следует отметить, что на этом участке релаксационный процесс все же носит колебательный характер с уменьшающейся амплитуды флуктуаций). С точностью до 5,0 % оно не зависело от амплитуды импульсного напряжения. Рассчитанные значения времен релаксации избыточной проводимости всех исследованных бинарных систем приведены в таблице 1. Эти результаты показывают, что в преобладающем большинстве составах бинарных систем гидросульфатов щелочных металлов время релаксации избыточной проводимости в расплавах больше, чем в ПТЭ. Исключение составляют эквимольные составы NaHSO_4 - RbHSO_4 и KHSO_4 - CsHSO_4 , в которых время релаксации в ПТЭ несколько выше, чем в их расплавах.

Уровень ВИР – активации в бинарных смесях в твердой фазе (при одном и том же значении амплитуды импульсного напряжения) того же порядка, что и для индивидуальных ПТЭ, например, KHSO_4 [1], но значительно ниже, чем для ПТЭ RbHSO_4 [2]. Для расплавленных бинарных смесей гидросульфатов щелочных металлов относительное увеличение проводимости при осуществлении ВИР в 4 – 6 раз меньше по сравнению с уровнем активации индивидуальных расплавленных компонентов. Однако в отличие от индивидуальных электролитов бинарные смеси обладают значительно большей проводимостью при более низких температурах (на 40-50 К ниже, чем индивидуальные NaHSO_4 , KHSO_4 , RbHSO_4 и CsHSO_4). Более того, эффект “памяти” в бинарных смесях ($\tau \sim 10^4$ с) значительно выше, чем в индивидуальном электролите RbHSO_4 [2] ($\tau \sim 10^3$ с).

Таблица 1

Время релаксации избыточной проводимости бинарных систем
ПТЭ и их расплавов

Электролит		Т, К	$\tau_{\text{ср}} \cdot 10^{-4}$, с	δ , %
NaHSO ₄ -KHSO ₄ 25 моль % NaHSO ₄	ТЭ	404	0,54	5,5
	расплав	469	1,97	5,0
NaHSO ₄ -KHSO ₄ 50 моль % NaHSO ₄	ТЭ	408	0,74	4,5
	расплав	439	2,62	5,0
	расплав	486	1,65	5,0
NaHSO ₄ -KHSO ₄ 75 моль % NaHSO ₄	ТЭ	384	0,48	4,0
	расплав	488	1,53	5,1
NaHSO ₄ -RbHSO ₄ 50 моль % NaHSO ₄	ТЭ	403	1,45	4,3
	расплав	424	0,92	3,5
KHSO ₄ -RbHSO ₄ 50 моль % KHSO ₄	ТЭ	447	0,65	2,6
	расплав	487	1,31	3,4
NaHSO ₄ -CsHSO ₄ 25 моль % NaHSO ₄	ТЭ	404	0,80	2,1
	расплав	459	1,15	2,5
NaHSO ₄ -CsHSO ₄ 50 моль % NaHSO ₄	ТЭ	385	0,39	2,5
	расплав	455	0,96	3,1
NaHSO ₄ -CsHSO ₄ 75 моль % NaHSO ₄	ТЭ	375	0,35	2,5
	расплав	419	0,76	3,0
KHSO ₄ -CsHSO ₄ 25 моль % KHSO ₄	ТЭ	418	0,41	2,5
	расплав	467	4,4	3,4
KHSO ₄ -CsHSO ₄ 50 моль % KHSO ₄	ТЭ	384	2,15	2,0
	расплав	429	1,67	4,5
HSO ₄ -CsHSO ₄ 75 моль % KHSO ₄	ТЭ	435	0,37	2,5
	расплав	442	0,69	3,6

* - ТЭ – твердый электролит

Рост проводимости расплавленных и твердых электролитов при прохождении через них ВИР обусловлен как увеличением подвижности ионов, так и ростом их концентрации с сохранением электролитической природы. Что касается довольно больших времен релаксации неравновесных носителей зарядов, то нам кажется, что они обусловлены возникновением сильного неравновесного состояния после ВИР и процессом достаточно медленной диссипации избыточной энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-96507 – р_ юг_ а и 09-08-00141-а).

- [1] С.М. Гаджиев, Р.М. Гусейнов, З.Г. Гебекова, А.С. Гаджиев, Электрохимия **34**, 106 (1998).
 [2] Р.М. Гусейнов, С.М. Гаджиев, З.Г. Гебекова, Электрохимия **33**, 1295 (1997).

Влияние высоковольтных импульсных разрядов на поверхностное натяжение расплавленных солей

О.М. Шабанов, С.М. Гаджиев, С.А. Джамалова, О.Д.Щеликов

Дагестанский Государственный университет, Махачкала, Россия

e-mail: sindbad43@mail.ru

Длительное сохранение наведенной сильным электрическим полем (СЭП) избыточной проводимости позволяет надеяться на возможность применения высоковольтных импульсных разрядов (ВИР) в различных технологических процессах. В этих целях необходимо также выяснить влияние СЭП на плотность, поверхностное натяжение, вязкость, масс – перенос и другие свойства расплавленных солей. Одним из структурно чувствительных параметров является поверхностное натяжение. В данной работе изучено влияние ВИР на поверхностное натяжение бинарных расплавленных смесей $KCl - MCl_2$), где $M = Ca, Sr, Ba$.

Для исследования поверхностного натяжения расплавленных солей чаще всего используется метод максимального давления в газовом пузырьке [1]. 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. Высоковольтные электроды устанавливались на уровне середины расплава.

В экспериментах 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 и чистых расплавов. Полученные нами значения поверхностного натяжения расплавов, не возмущенных ВИР, сравнивались с данными, приведенными в работе [2], их отклонение не превышало $\pm 1\%$.

Вначале измерялось поверхностное натяжение расплавов, не возмущенных высоковольтными разрядами. Затем на расплав подавался импульс напряжения длительностью $\sim 10^{-6}$ с определенной амплитуды. После этого следили за изменением поверхностного натяжения во времени. Полученные экспериментальные результаты на примере расплавленной бинарной смеси $KCl - CaCl_2$ (25 мол % $CaCl_2$) при амплитудах импульсного напряжения 2,0, 3,1, 3,6, 4,7, 5,2, 6,4 и 7,0 кВ приведены на рис.1.

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, как и электропроводность этих расплавов [3]. Эти результаты приведены на рис.2.

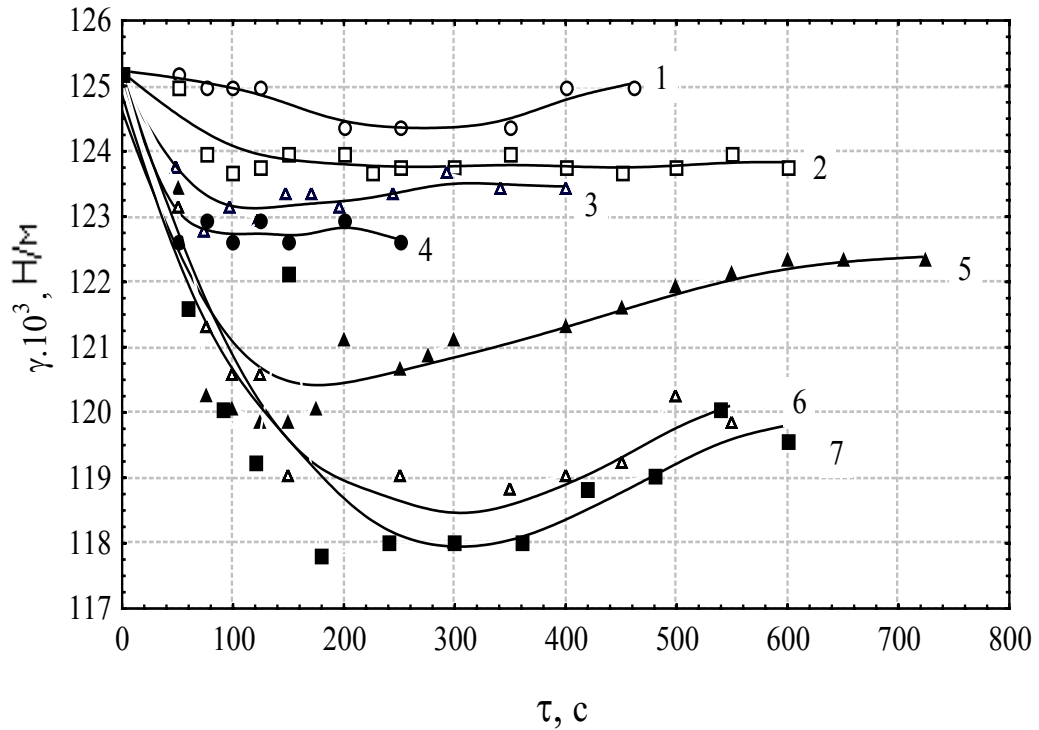


Рис.1.

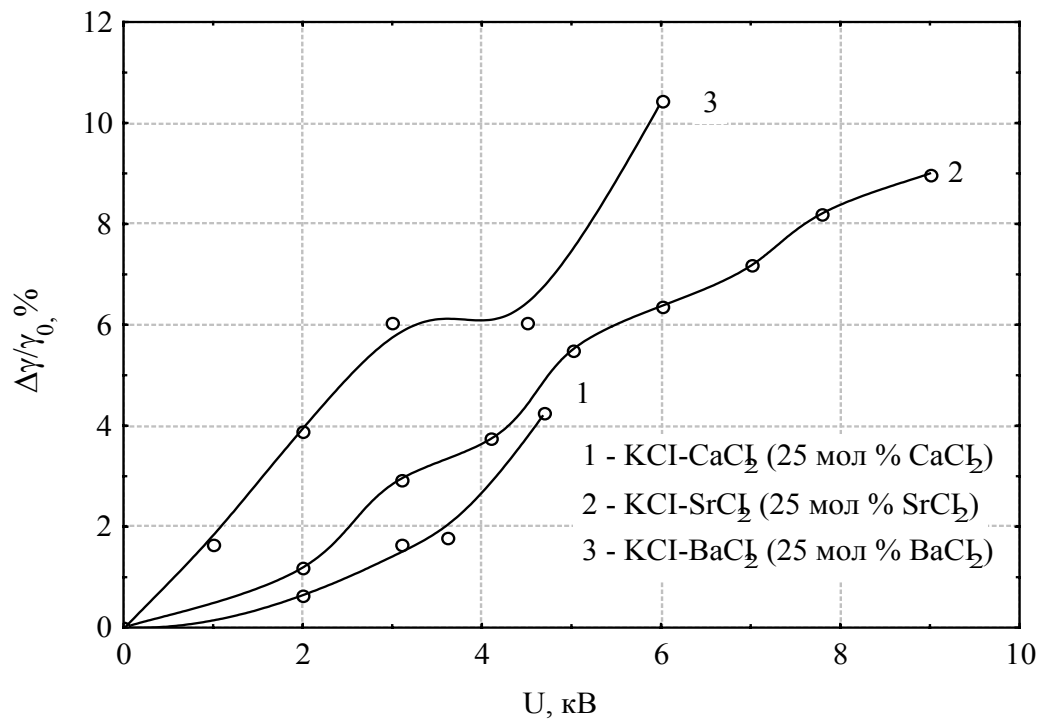


Рис.2.

Из рис.2 видно, что наибольшее относительное изменение поверхностного натяжения (до 10,44 %) наблюдается в расплаве KCl – BaCl₂ состава с содержанием 25 мол % BaCl₂. Предельные значения γ_E поверхностного натяжения всех бинарных систем приведены в таблице 1. Значения γ_E и $|\Delta\gamma/\gamma|$ соответствуют моменту достижения минимального значения коэффициента поверхностного натяжения на кривых $\gamma = f(t)$.

Таблица 1.

Предельные значения поверхностного натяжения расплавов после ВИР

Соль	T, К	$\gamma_0 \cdot 10^3$, Н/м	$\gamma_E \cdot 10^3$, Н/м	$ \Delta\gamma/\gamma $, %	
KCl-CaCl ₂ (25% CaCl ₂)	1044	129,0	124,7	3,3	
	1079	125,2	117,8	5,9	
	(50% CaCl ₂)	1115	109,8	90,0	18,0
	(75 % CaCl ₂)	1038	107,2	95,9	10,6
KCl-SrCl ₂ (25% SrCl ₂)	968	113,16	102,97	9,0	
	(50% SrCl ₂)	1130	111,96	104,74	6,45
	(75% SrCl ₂)	1067	138,27	131,06	5,21
KCl-BaCl ₂ (25% BaCl ₂)	1123	103,17	91,61	11,36	
	(50% BaCl ₂)	1052	141,89	136,49	3,80
	(75% BaCl ₂)	1038	142,76	137,01	5,22

Полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках автокомплексной модели строения расплавленных солей. 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:



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 ударным механизмом. В расплаве увеличивается число свободных носителей за счет того, что некоторые ионы выходят из состава автокомплексов, имея определенную энергию (амплитуду колебаний). Энергия этих колебаний становится группой фононов. При условии, что если созданные фононы не гасятся противодействующими силами, то они способны бомбардировать другие автокомплексы, в результате чего число свободных мест и фононов увеличивается. При этом, возможно, межионное взаимодействие уменьша-

ется, что приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии, т.е. к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения. Дальнейшая комбинация 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 [4].

Задержка во времени достижения 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) [3].

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.

Экспериментальные результаты по влиянию ВИР на поверхностное натяжение солевых расплавов и постразрядовая его релаксация, также как и электропроводность, связано с их комплексным строением. Разрушение комплексных группировок под влиянием ВИР приводит к уменьшению суммарной энергии этих группировок (ассоциаций). При восстановлении равновесного распределения всех видов структурных единиц восстанавливается энергия связи частиц в комплексных группировках и поверхностное натяжение расплава возвращается к исходному значению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-96507 – р_юг_а и 09-08-00141-а).

- [1] В.П. Степанов Межфазные явления в ионных солевых расплавах, Наука, Екатеринбург (1993).
- [2] Справочник по расплавленным солям, Химия, Ленинград, 2 (1972).
- [3] С.М. Гаджиев, О.М. Шабанов, А.О. Магомедова, С.А. Джамалова, Электрохимия, 4, 425 (2003).
- [4] С.М. Гаджиев, В.Д. Присяжный, М.А. Гираев, Поверхностные явления на границах конденсированных фаз. Нальчик, 92 (1983).

Магнетосопротивление кремния при высоких давлениях

А.В.Тебенков, Е.П.Бараковская, А.Н.Бабушкин
Уральский государственный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: Aleksandr.Tebenkov@usu.ru

В работе изучено поперечное магнетосопротивление кремния при давлениях от 20 до 45 ГПа в магнитном поле до 0.6 Т.

Для создания давлений использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус - плоскость» из искусственных проводящих поликристаллических алмазов «карбонадо»[1]. Калибровка камеры высокого давления осуществлялась по сульфиду кадмия.

Сопротивление образца оценивали по падению напряжения. Kontakтами к образцу служили сами наковальни. Камеру высокого давления помещали в панцирный магнит для создания поперечного магнитного поля. Установка позволяет независимо изменять величину давления и магнитного поля непосредственно в ходе эксперимента.

Зависимости поперечного магнетосопротивления кремния приведены на рис.1. В интервале давлений 20 - 35 ГПа при увеличении магнитного поля магнетосопротивление зависит от магнитного поля сложным образом. При низких давлениях и малых полях сопротивление увеличивается до некоторого значения с ростом поля. При дальнейшем увеличении поля сопротивление начинает уменьшаться. Начиная с 30 ГПа, кремний обладает только отрицательным магнетосопротивлением. При давлениях выше 40 ГПа, магнетосопротивление от величины магнитного поля не зависит.

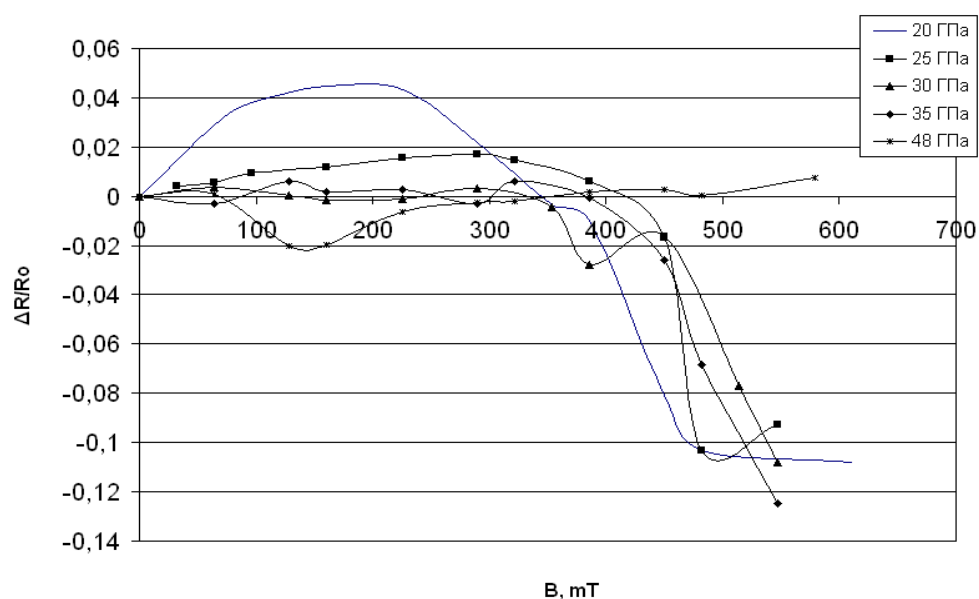


Рис.1 Магнетосопротивление кремния

На рис.2 представлена барическая зависимость сопротивления кремния при различных фиксированных магнитных полях. Видно, что до 24 ГПа сопротивление монотонно падает, и не зависит от величины приложенного поля. В интервале от 23 до 34 ГПа наблюдается сложное поведение магнетосопротивления. Увеличение поля приводит к более выраженным зависимостям в этой области. После 35 ГПа графики вновь ведут себя одинаково, и монотонно убывают.

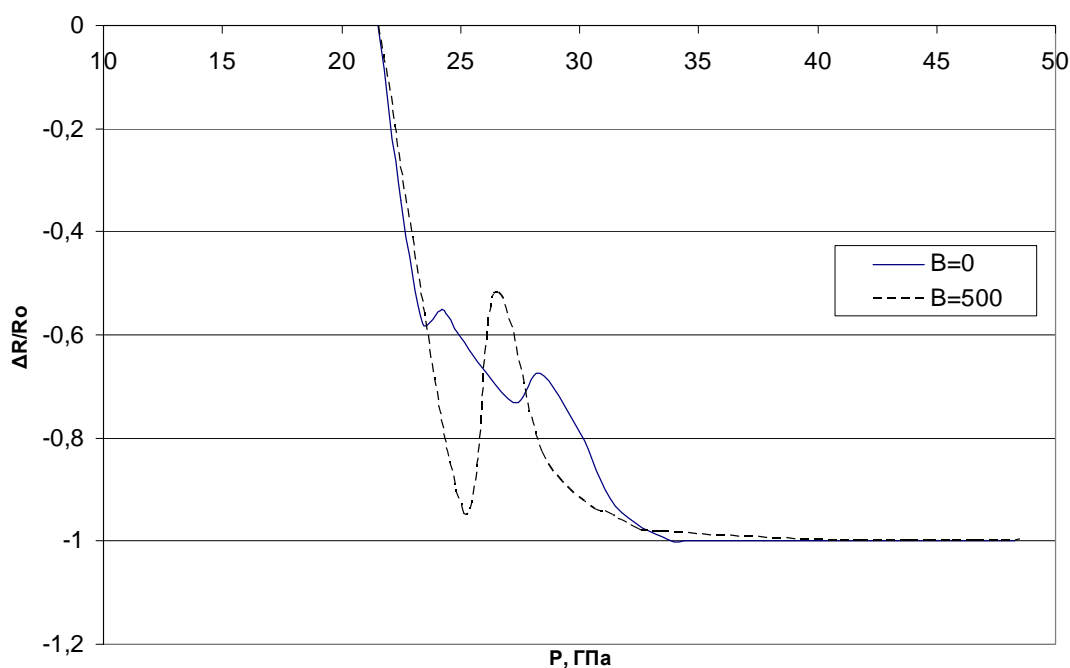


Рис.2 Барическая зависимость сопротивления кремния при нулевом и максимальном магнитном поле.

Таким образом, по полученным данным, для кремния под высоким давлением, можно выделить область 23 – 35 ГПа. В этой области происходит изменение электронной структуры, что отражается в поведении поперечного магнетосопротивления кремния. При 35-37 ГПа в кремнии предположительно существует фазовый переход в промежуточную фазу Si-IV[2]. Зафиксированные особенности поведения поперечного магнетосопротивления, могут свидетельствовать о наличии данного фазового перехода.

- [1] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев и др., Письма в ЖЭТФ, **16** N 4, 240 (1972).
 [2] H. Olijnyk, SK Sakka and WB Holzapfel, Phys. Lett. **103A**, 137 (1984).

Диффузия как перколяционный процесс

О.С.Вайтанец, С.В.Карпенко

*Учреждение Российской академии наук Научно – исследовательский институт
прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик, Россия
e-mail: sv_karpenko@mail.ru*

Теория перколяции (протекания, просачивания) является математической теорией, применяемой для описания широкого класса физических явлений, характеризующихся критической точкой, в которой свойства системы резко меняются. Основными задачами теории перколяции являются решеточные задачи: задача узлов и задача связей [1].

В данной работе предлагается рассмотрение процесса диффузии как перколяционного процесса. Диффузия (от лат. diffusio – растекание, распространение) – это явление взаимного проникновения структурных частиц соприкасающихся веществ вследствие их теплового движения. Диффузия имеет место в газах, жидкостях, твердых телах, причем диффундировать могут как находящиеся в них частицы (атомы, молекулы, ионы) посторонних веществ (гетеродиффузия), так и собственные частицы (самодиффузия) [2]. Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее – в жидкостях, еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером теплового движения частиц в этих средах.

В данной работе диффузия структурных частиц рассматривается на плоской решетке. Каждая из частиц может перейти в один из четырех соседних узлов, если он свободен, следствием чего является образование бесконечного кластера. Кластер – макроскопическое образование со счетным числом частиц, свойства которого существенно отличаются от свойств системы. Образование бесконечного кластера свидетельствует о фазовом переходе в веществе.

Смещение частицы вещества x со временем меняется случайным образом, но средний квадрат смещения $\langle x^2 \rangle$ за большое число столкновений растет пропорционально времени t [2]:

$$\langle x^2 \rangle \sim Dt,$$

где D – коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии D – величина, характеризующая интенсивность перераспределения атомов (молекул) веществ в пространстве с течением времени [1]. В процессе образования бесконечного кластера выделяют три типа диффузии: медленная диффузия, нормальная диффузия и быстрая диффузия. Критерием, определяющим тип диффузии, является величина эффективной константы скорости химической реакции $k_{хим}$. При быстрой диффузии коэффициент диффузии сравнительно больше эффективной константы скорости химической реакции. Если диффузия – процесс медленный: коэффициент диффузии сравнительно меньше эффективной константы скорости

химической реакции. В случае нормальной диффузии коэффициент диффузии и эффективная константа скорости химической реакции являются равными величинами.

Исходя из уравнения Аррениуса, связывающего константу скорости химической реакции с энергией активации:

$$k_{\text{хим}} = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

где A - предэкспоненциальный множитель, по физическому смыслу отражающий вероятность благоприятных для осуществления реакции взаимных ориентаций активных молекул при соударении, можно получить следующие соотношения для 3 типов диффузии:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle x \rangle \ll \sqrt{\frac{Ate^{-\frac{E_a}{RT}}}{C}} \quad \text{—случай медленной диффузии} \\ \langle x \rangle = \sqrt{\frac{Ate^{-\frac{E_a}{RT}}}{C}} \quad \text{—случай нормальной диффузии,} \\ \langle x \rangle \gg \sqrt{\frac{Ate^{-\frac{E_a}{RT}}}{C}} \quad \text{—случай быстрой диффузии} \end{array} \right.$$

где C - некоторая постоянная величина.

Таким образом, среднее смещение частицы, с одной стороны связанное с типом диффузии, а с другой стороны, связанное с величиной порога протекания, позволяет установить связь между порогом протекания кластера и типом диффузии.

- [1] Ю.Ю.Тарасевич, Перколяция: теория, приложения, алгоритмы, Едиториал УРСС, Москва (2002).
- [2] Дж.Маннинг, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, Мир, Москва (1971).
- [3] А.В.Голубков, В.А.Дидик, В.В.Каминский, М.В.Романова, Е.А.Скорятина, В.П.Усачева, Б.Н.Шалаев, Н.В.Шаренкова, Конденсированные среды и межфазные границы **10**, 4, 228 – 232 (2008).

Dimensional dependence of surface energy of ionic dielectric of the nanodimensional scale

A.A. Koptseva

*Research Institute of the Applied Mathematics and Automation of Kabardino-Balkarian
Research Center RAS, Nalchik, Russia
e-mail: sv_karpenko@mail.ru*

During last years an interest to the research of the properties of nanodimensional systems has increased. Two basic directions were outlined in studying and practical application of the systems which elements sizes from several units to a hundred nanometers. It is possible to refer researches, of nanodimensional materials to the first direction. Such materials are formed by the big number of the nanoparticles individual properties of which are shown by the mediated image: changes of properties of separate structural elements of the material at transition to the area of nanometers sizes are cause the occurrence of its new qualities. The second direction is connected with studying separate nanoparticles. In this case the purpose is, both working out methods of reception nanoparticles allowing to manipulate them as separate objects, and the research of physical and chemical properties of the synthesised nanoparticles.

The study of nanodimensional objects is an actual problem of modern physics as properties of the nanodimensional clusters essentially differ both from crystal and from amorphous condition of the substance. The development of nanotechnologies demands the creation of the models, allowing to describe thermaphysic properties of crystal nanoobjects. Despite the considerable successes in the area of nanotechnologies, in the majority of existing theoretical models it is accepted, that the basic dynamic, thermodynamic and mechanical characteristics of nanoobejcts coincide with the values received from the macroscopical experiments. However for the structures containing only some layers of atoms, can't but affect the contradiction between obvious step-type behaviour of the object and continuation of the method of its description should.

Progress in the field of studying nanostructures methods has led to more profound notions about their structure and properties. Nevertheless, for the detailed description of nanostructures, and as well as various processes on their surfaces, and the usage of only experimental approaches proves to be insufficient. Therefore physical methods of the research also demand the application of the consecutive theoretical approaches and effective models. Modelling notions also have an independent value as at sufficient correctness they can provide fuller information about features of electronic structure of substance, than the known experimental methods.

The essential changes of the nanoparticle properties, caused by physical features of separate particles, occur at reduction of the sizes of the latter to $r \leq 10^3 \overset{0}{A}$. The analysis of the physical and chemical properties of nanosystems

shows, that in this range there is a conditional transitive area of the sizes above which it is possible to speak about the presence of the properties of a massive, macroscopical firm body and below which the particles possess the signs characteristic for macromolecules. The basic physical properties of nanodimensional ionic crystals essentially differ from the properties of the crystals in an usual massive condition and in some cases are unique. In these systems interesting combinations of the properties that do not meet in massive materials are found out.

When the size of the particles becomes commensurable with the characteristic correlation scale of this or that physical phenomenon or characteristic length of any process of carrying over in these systems various dimensional effects are realised. In ionic dielectrics of the nanodimensional scale all features of the superficial conditions became essentially apperent as in such systems the share of the surface atoms can reach several tens percent. It is obvious, that for the ionic dielectrics of nanodimensional scale is natural to expect the sharp increase of contribution of superficial energy in full thermodynamic potential.

The thermodynamic potential of the ionic crystal taking into account the contribution of the surface energy is registered in the form [1]:

$$G = \sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) - V \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_{k=1}^7 N_k U_k(a_k R) \right] - \frac{\alpha_{\mu}}{R} + 4\pi r^2 b \sigma, \quad (1)$$

where α_{μ} – Madelung constant; R – distance between the nearest neighbours; V – volume of an elementary cell in B1-structure; $U(R)$ – potential of pair interaction; $a_k = \frac{R_k}{R_0}$ – the relation of radius of k coordination sphere to radius of the first coordination sphere; N_k – coordination number; b – the numerical factor considering deviation of the form of a crystal from spherical ($b=1$); σ – specific surface energy.

The contribution of the surface energy to the thermodynamic potential for the massive sample makes an order of 6 % from the full energy but if to consider nanocrystalline objects then the size of the surface contribution sharply increases.

The structure of nanoparticles is qualitatively distinct from the structure of the corresponding massive materials. On the bottom limit of the sizes of the particles the structure is relatively little studied, but there are grounds to believe, that it is close to the structures with a near order, characteristic for liquid and amorphous bodies. With the reduction of the size of a particle at the transition from a massive condition to nanodimensional the contribution of a surface to free energy increases, and, hence, it is necessary to consider the dimensional dependence of the surface energy. In existing models the surface energy is calculated without dimensional dependence.

Dependence of surface energy on the size of a crystal in our model is registered in the form of [2]:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (2)$$

where σ_{∞} corresponds to a flat surface; $\delta = r_e - r$, r_e – radius of equimolecular surfaces.

As values of the superficial tension are always positive, σ reaches the minimum value at $r > 10^3 \overset{0}{A}$. We can conclude therefore, that until r is large in comparison with the thickness of the blanket, all values of the surface energy concerning those divided surfaces which are inside or near this layer, are almost equal to the minimum value σ . It means, that from the macroscopical point of view the surface can be considered as practically independent from the position of the dividing surface until the latter lies in a blanket. Thus, the surface energy in case of the spherical border can be completely defined by means of σ .

The necessity of the account of the described dimensional dependence proves to be true to the fact, that for nanocrystals the specific contribution of the surface energy makes no less than 30 % of full thermodynamic potential.

The role of the surface energy for nanodimensional systems turns out much more essential, than for the massive objects which properties are defined basically by volume contributions to thermodynamic potential. For nanoparticles the size of the superficial contribution is comparable according to the size with the volume contribution to energy of the system that causes unique properties of similar objects [3].

- [1] S.V.Karpenko, A.I.Temrokov, JTP **74**, 11, 115 (2004).
- [2] S.Ono, S.Kondo. The molecular theory of a superficial tension in liquids. M: Foreign Literature. (1963).
- [3] S.V.Karpenko, A.P.Savintsev, A.I.Temrokov, Physics of metals and metallurgical science **100**, 6, 1. (2005).

Размер кластера индифферентного к термодинамическим флуктуациям, как основа для расчета поверхностного натяжения простых веществ

А.Г. Черевко

*Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики,
г. Новосибирск, Россия
e-mail: cherevko@mail.ru*

На основе нуклеационно-флуктуационного подхода получена связь между теплофизическими и капиллярными характеристиками простых веществ и определено их поверхностное натяжение в широком температурном интервале от точки плавления до точки кипения

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение определяет процессы образования зародышей стабильной фазы при фазовых переходах первого рода. Информация о температурной зависимости поверхностного натяжения важна для ряда технологических приложений, особенно высокотемпературных, в частности, для технологии охлаждения мощных энергет установок, в том числе классических ядерных реакторов и бридеров [1], для описания процессов спекания, пайки и распределения фаз при высоких температурах, последнее обстоятельство используют при изыскании новых материалов.

Экспериментальные исследования поверхностного натяжения являются очень трудоемким и дорогим процессом, особенно при высоких температурах, поскольку, во-первых, вещества становятся химически активными, во-вторых, для измерения требуется высокотемпературное оборудование и материалы. Для ряда веществ (радиоактивных, с очень высокой химической активностью) такие измерения практически невозможны. Поэтому поиск обоснованных соотношений для расчета температурной зависимости поверхностного натяжения проводится систематически. Для этого используется полуэмпирический подход [2], численные методы [3], теоретический анализ [4]. Однако известные автору работы не могут достаточно точно описать температурную зависимость поверхностного натяжения простых веществ в широком температурном интервале от точки плавления до точки кипения. Развиваемый нуклеационно-флуктуационный подход в некоторой степени восполняет этот пробел.

РАЗМЕР КРИТИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ИНДИФФЕРЕНТНОГО К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ФЛУКТУАЦИЯМ

Кластеры (зародыши) новой фазы образуются в метастабильной фазе спонтанно [5]. Кластер, для которого вероятности распада и роста равны, называется критическим. Эти кластеры являются термодинамическими подсистемами их внутренняя энергия, температура и энтропия – нестабильны.

Они испытывают флуктуации и эти флуктуации, для кластеров малого размера могут быть сравнимы с изменением внутренней энергии, температуры и энтропии при переохлаждении. В работе [6] определен размер – число, n , молекул в критическом кластере индифферентном к температурным флуктуациям. Для такого кластера число импульсов (всплесков) температурных флуктуаций, амплитуда которых меньше переохлаждения, превышает 40 %. Можно показать, что кластеры такого размера индифферентны не только к флуктуациям температуры, но и к флуктуациям внутренней энергии и энтропии. Следовательно, критические кластеры такого размера являются кластерами индифферентными к термодинамическим флуктуациям (КИТФ). Этот размер определяется теплофизическими и капиллярными характеристиками вещества на кривой сосуществования.

Размер КИТФ вблизи температуры, T_b , кипения равен

$$n_b = \frac{5^4}{\pi^2 2^4 3^5} \frac{R^3 (\Lambda_s - \Lambda_m)^6}{N^2 \sigma_b^6 V^4 C_{bP}^3}, \quad (1)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная, N – число Авогадро; V – молярный объем; $(\Lambda_s - \Lambda_m)$ – разность молярной теплоты сублимации и плавления; σ_b , C_{bP} – поверхностное натяжение и молярная изобарная теплоемкость вблизи температуры кипения T_b . Показано [7], что при нормальном давлении размер КИТФ является универсальной функцией отношения температур кипения и плавления вещества, т.е. его характеристикой

$$\ln n_b = K \frac{T_b}{T_m}. \quad (2)$$

Коэффициент K определяется типом веществ. Для большинства металлов $K = 2,34$. Отметим, что размер КИТФ может служить независимым масштабом для размера наночастиц.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Из равенств (1) и (2) следует полуэмпирическая формула для поверхностного натяжения металлов вблизи температуры кипения

$$\sigma_b = 0,5 \frac{R^{1/2}}{N^{1/3}} \frac{(\Lambda_s - \Lambda_m)}{V^{2/3} C_{bP}^{1/2}} \exp\left(-0,39 \frac{T_b}{T_m}\right). \quad (3)$$

Эта формула справедлива для большинства металлов [8].

Поскольку температурная зависимость поверхностного натяжения металлов вблизи температуры кипения непрерывна, то можно получить соотношение, описывающее эту зависимость от точки плавления до точки кипения. Его можно назвать нуклеационно-флуктуационной формулой:

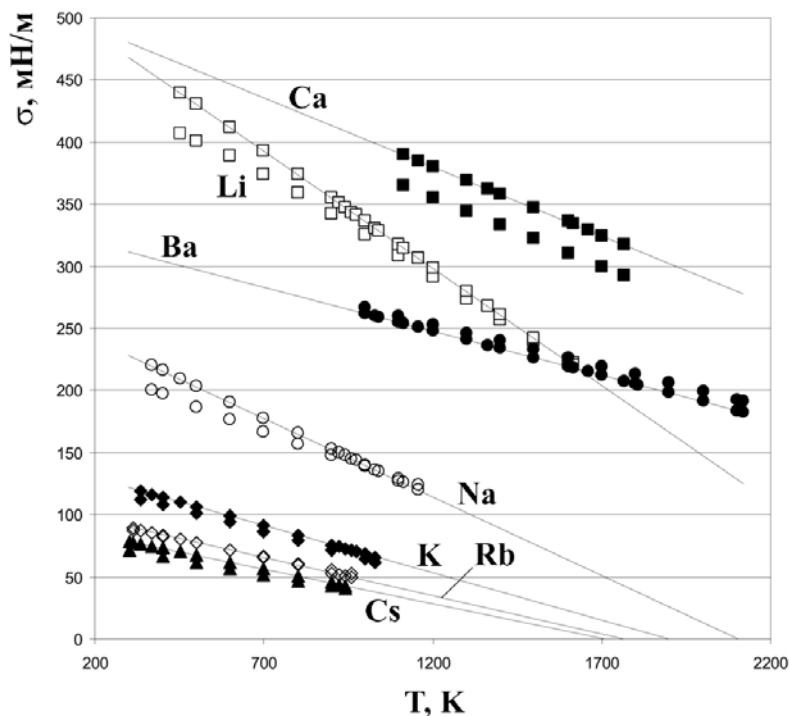
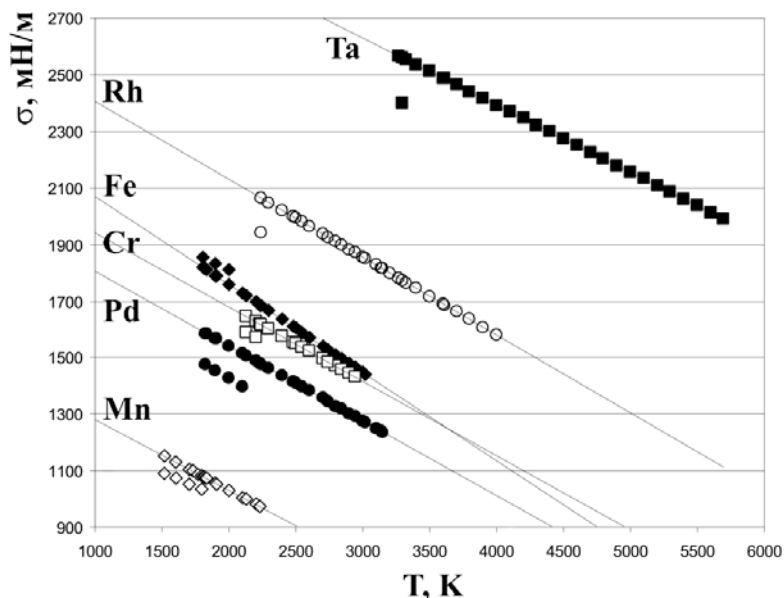
$$\sigma = \sigma_b \left(1 + 0,39 \frac{T_b - T}{T_m}\right) \quad (4)$$

Сравнение результатов расчета температурной зависимости поверхностного натяжения по нуклеационно-флуктуационной формуле (НФ-формуле) с экспериментальными данными для ряда щелочных, переходных, благородных и тугоплавких металлов приведено на рисунке. Точки, соединенные линией – расчет, аналогичные точки без линии эксперимент [9, 10]. Как видно из рисунка, согласие между расчетными и экспериментальными данными удовлетворительное: отклонение расчетных и экспериментальных данных во всем диапазоне температур не превышает 10%.

В частности для переходных металлов железа и хрома отличие расчетных и экспериментальных данных не превышает 3,5 %, для марганца – 6,2 %, для благородного металла палладия – 9 %. В случае тугоплавких металлов (родий, тантал) экспериментальные данные для поверхностного натяжения имеются в весьма узком температурном диапазоне по сравнению с разностью температур кипения и плавления

$$\begin{aligned} ((T_B - T_M)_{Rh} &= 1761 \text{ K}, \\ (T_B - T_M)_{Ta} &= 2429 \text{ K}). \end{aligned}$$

И, несмотря на то, что их поверхностное натяжение рассчитывается исходя из данных по σ_b , соответствующему температуре кипения (4000 К и 5698 К, соответственно), полученное расхождение экспериментальных и расчетных данных при температуре (2239 К и 3269 К) плавления этих веществ составляет всего 6,2%, что служит дополнительным



расхождением экспериментальных и расчетных данных при температуре (2239 К и 3269 К) плавления этих веществ составляет всего 6,2%, что служит дополнительным

основанием для доверия к результатам расчета по НФ-формуле. Хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для большинства лантаноидов, так – для иттербия отличие расчетных и экспериментальных данных не превышает 2,2%. Экспериментальные данные имеются во всем температурном диапазоне от точки плавления до точки кипения [9, 10]. Для диспрозия отличие расчетных и экспериментальных данных не превышает 0,5% (автору известны экспериментальные данные в диапазоне температур: от точки плавления до 2000 К). Для Pr, Sm, Ho, Er, Lu отличие расчетных и экспериментальных данных не превышает 5,5% во всем диапазоне экспериментальных значений.

Для большинства элементов таблицы Менделеева погрешность НФ-формулы ниже 20%. В тоже время для Ce^{58} (диапазон экспериментальных данных от точки плавления до 2000 К, точка кипения 3699 К) и Gd^{64} (диапазон экспериментальных данных: T_M – 2400 К; точка кипения 3536 К) расхождение достигает 28%, для Sb^{51} оно достигает 25%, а для Sn^{50} – 35%, при этом расчетные значения лежат выше экспериментальных данных. Такое отличие возможно связано с неверной оценкой теплоемкости вблизи температуры кипения, которое используется в расчетной формуле.

Получено соотношение для размера критического кластера индифферентного к термодинамическим флуктуациям. Его размер определяется теплофизическими и капиллярными характеристиками элементов. Развитый нуклеационно-флуктуационный подход может быть перспективен для оценки температурной зависимости поверхностного натяжения химических соединений и сплавов, экспериментальные данные для которых получить затруднительно.

Работа поддержана грантом РФФИ 06-08-00456-А.

- [1] Ian Hore-Lacy. Nuclear energy in the 21st century : the World Nuclear University primer - London: World Nuclear Univ. Press: Elsevier, (2006).
- [2] Б.Д.Сумм, Вестн. Моск. Ун-та. Химия **40**, 400 (1999).
- [3] В.Г.Байдаков, Г.Г.Черных, С.П.Проценко, ЖФХ **74**, 1382 (2000).
- [4] Б.М.Смирнов, УФН. **162**, 97 (1992).
- [5] F.M.Kuni, A.P.Grinin, A.K.Shchekin, Physica A, **252**, 67 (1998).
- [6] А.Г.Черевко, ТВТ, **4**, 449 (2007).
- [7] А.Г.Черевко, Прикладная физика, № 6, 7 (2008).
- [8] А.Г.Черевко, Прикладная физика, № 4, 35 (2009).
- [9] П.И.Быстро, Д.Н.Каган, Г.А.Кречетова, Э.Э.Шпильрайн. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок, Наука, Москва (1988).
- [10] Scientific Data Base of phys. & chem. properties of metals & alloys. / The Chelyabinsk Sci. Center Southern Ural State Univ. / www.itp.nsc.ru.

Топологические дефекты углеродных фаз и наноструктур

Ю.А.Зинатулина, Е.А.Беленков, М.В.Усова, А.А.Андреева
Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

Теоретически рассчитанные свойства идеальных кристаллических структур существенно отличаются от свойств реальных фаз, благодаря наличию в реальных материалах дефектов кристаллического строения (вакансий, межузельных атомов, дислокаций или поверхностных дефектов). Особенностью вышеперечисленных типов дефектов кристаллической структуры является наличие оборванных межатомных связей и нарушение порядка в относительном расположении атомов уже в первой координационной сфере.

В последнее время все более пристальное внимание привлекает другой класс дефектов кристаллической структуры, отличительной чертой которого является наличие нарушений только дальнего порядка расположения атомов, и отсутствие оборванных межатомных связей. К таким дефектам относятся дефекты упаковки слоев и топологические дефекты в слоевых структурах.

Топологические дефекты слоев могут существенным образом менять свойства исходных структур и являются причиной формирования структур, коренным образом отличающихся от исходных бездефектных структур. К примеру, формирование каркасных углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок и др.) из фрагментов графеновых слоев является следствием добавления в эти слои топологических дефектов, т.е. перестройки слоя, так что кроме гексагонов в его структуре появляются четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольники. Такие дефекты могут появиться на стадии роста или очистки материала, в результате ионной бомбардировки и т.д.

Исследование топологических дефектов графеновых слоев представляет интерес, так как они оказывают сильное влияние на электронные, механические и упругие свойства углеродных наноструктур. Экспериментальная идентификация топологических дефектов в углеродных наноматериалах затруднена, в настоящий момент ведется активный поиск методик их обнаружения. Особый интерес представляют исследования закономерностей формирования топологических дефектов в углеродных нанотрубках. Проводимость углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра и хиральности может изменяться от полупроводниковой до металлической. Соединения нанотрубок с различным типом проводимости могут найти широкое применение в наноэлектронных устройствах. Образование различных соединений между однослойными углеродными нанотрубками различного диаметра и

хиральности возможно при помощи топологических дефектов. В данной работе исследованы закономерности формирования топологических дефектов в графеновых слоях, а также структура соединений однослойных и многослойных углеродных нанотрубок на основе топологических дефектов.

Расчет геометрически оптимизированной структуры графеновых слоев, соединений углеродных нанотрубок и углеродных наноторов был выполнен методами молекулярной механики MM2 и MM+. Расчет

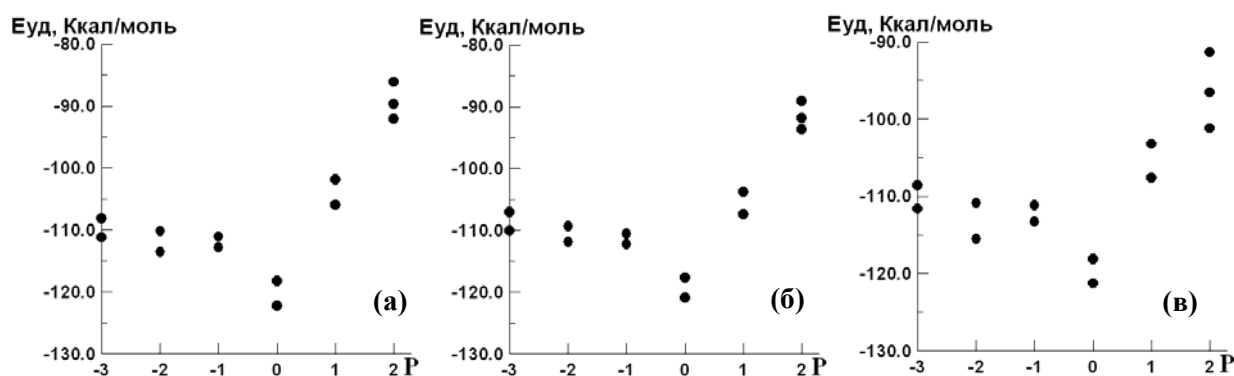


Рис. 1 Зависимость удельной энергии связи от параметра P , рассчитанная AM1 методом (а); PM3 методом (б) и методом MNDO (в).

энергетических характеристик проводился полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1 и PM3.

На первом этапе исследования была изучена структура графеновых слоев содержащих топологические дефекты. В результате выполненных исследований установлено, что топологические дефекты графеновых слоев можно разделить на простые и комбинированные. Простой дефект это дефект, возникающий в результате замены одного гексагона каким-либо другим многоугольником. Дефекты, сочетающие в себе несколько простых дефектов, это комбинированные дефекты. Простые дефекты характеризуются параметром P , равным разнице сторон в гексагоне и соответствующем топологическом дефекте. Деформация графенового слоя топологическими дефектами характеризовалась минимальным углом (β) который обратно пропорционален модулю параметра P . Причем, для дефектов с одинаковым по модулю значением P , угол искривления примерно одинаков.

В результате модельных расчетов углеводородных молекул, имеющих фрагменты углеродного каркаса с 4, 5, 6, 7, 8 и 9 угольниками, вычислена удельная энергия углерод-углеродных связей для простых топологических дефектов. Графики зависимостей удельных энергий связей $E_{уд}$ от параметра P , построенные по результатам расчетов, выполненных разными методами представлены на рис. 1.

Из графиков видно, что наиболее энергетически выгодным многоугольником в графеновом листе является шестиугольник ($P=0$). Чем

больше разница сторон в топологическом дефекте и гексагоне, тем больше его удельная энергия, т.е. наиболее вероятным представляется формирование дефектов с минимальным по модулю значением P (дефектов 5 и 7).

Комбинированные дефекты характеризовали параметром S , равным сумме сторон простых дефектов, входящих в состав комбинированного. Установлено, что локальное искажение графенового слоя могут вызывать только комбинированные дефекты, параметр P для которых равен нулю. В результате изучения возможных способов формирования комбинированных дефектов в графеновых слоях было установлено, что по степени искажения структуры слоя их можно разделить на два класса – точечные и линейные.

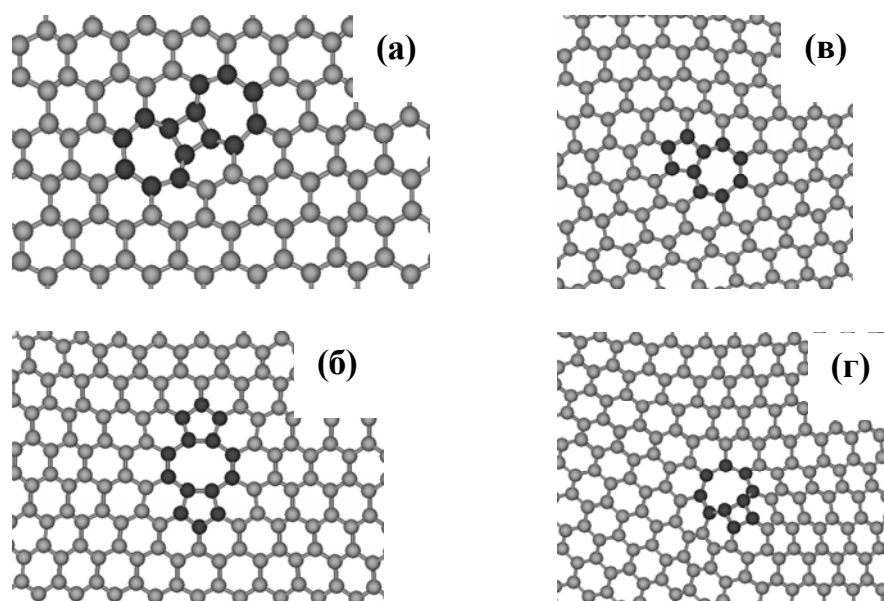


Рис.2 Фрагменты графеновых слоев, содержащие: точечные комбинированные топологические дефекты (а) 4-8-8 и (б) 5-5-8; и линейные комбинированные топологические дефекты (в) 5-7 и (г) 4-8.

Примером точечных дефектов могут служить дефекты 5-7-5-7, 4-8-4-8, 5-8-5, 4-5-7-8, 4-7-7 (рис.2.а,б). Особенность их такова, что они вызывают деформацию графенового слоя только в небольшой области, окружающей место расположения дефекта. Для комбинированных дефектов этого класса характерно то, что параметр S для них должен быть равен 18 или 24.

Второй тип дефектов – линейные. Они вызывают деформацию графенового слоя вдоль линии. Представителями этого класса дефектов являются комбинированные дефекты 5-7 и 4-8, их параметр $S=12$ (рис.2.в,г). При наличии в графеновом листе такого типа дефекта, искаженной оказывается структура всего слоя – слой перестает быть плоским даже вдали от дефекта.

Анализ возможных способов внедрения комбинированного дефекта в идеальный графеновый лист показал, что они различны в зависимости от

класса (линейного или точечного) к которому относится дефект. Модельно линейный дефект возможно поместить в слой если выполнить его разрез от края до точки вставки. После размещения дефектов в месте разреза слой необходимо снова сшить, добавляя дополнительные ряды шестиугольников. Очевидно, что такая процедура реализоваться на практике не может, поэтому формирование дефектов возможно только в процессе роста листов. В отличие от комбинированных линейных дефектов точечные дефекты могут встраиваться в бездефектный графеновый лист при помощи локальной перестройки структуры листа.

На втором этапе исследования были рассмотрены различные углеродные наноструктуры, которые могут быть сформированы на основе топологических дефектов. Был выполнен расчет геометрически оптимизированной структуры: более пятисот парных соединений однослойных углеродных нанотрубок на основе комбинированных топологических дефектов 5-7, 4-8, 4-7-7 и 5-5-8; нескольких десятков соединений многослойных углеродных нанотрубок сформированных на основе дефектов 5-7 (рис.3.а); а также трех десятков углеродных наноторов построенных на основе дефектов 5-7 и 4-8 (рис.3.б). В результате исследования установлено, что при помощи парного дефекта пятиугольник – семиугольник, а также тройных комбинированных дефектов возможно сформировать переходы между нанотрубками трубками любой хиральности и диаметра. На основе дефекта 4-8 возможно формирование соединений только между нанотрубками одинакового типа проводимости, формирование же соединений металлических и полупроводниковых нанотрубок на основе такого дефекта невозможно.

Для всех изученных структур установлены взаимосвязи между относительным расположением структурных дефектов и структурными характеристиками нанотрубок и соединений. Рассмотрены возможные механизмы формирования углеродных наноструктур, содержащих топологические дефекты.

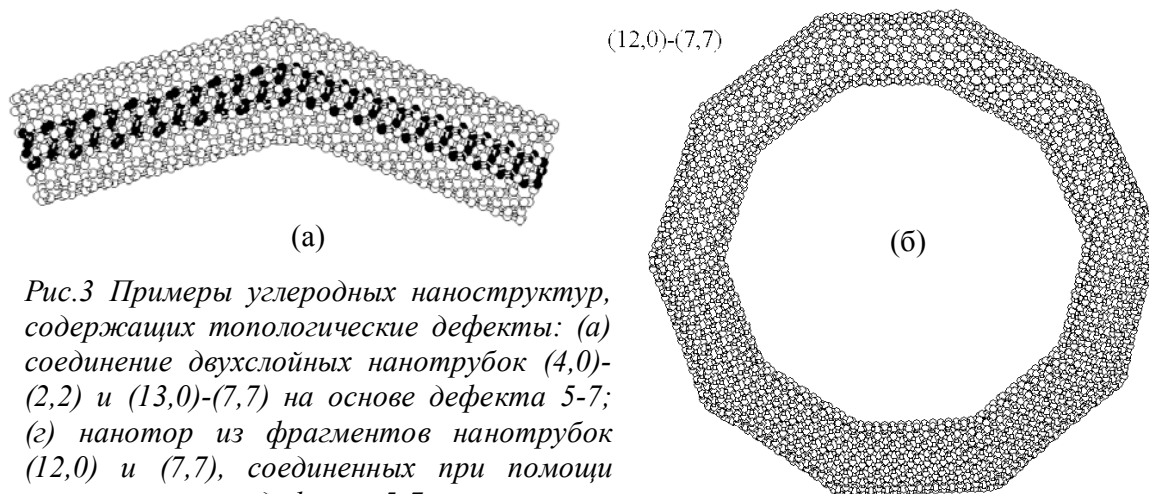


Рис.3 Примеры углеродных наноструктур, содержащих топологические дефекты: (а) соединение двухслойных нанотрубок (4,0)-(2,2) и (13,0)-(7,7) на основе дефекта 5-7; (б) нанотор из фрагментов нанотрубок (12,0) и (7,7), соединенных при помощи топологического дефекта 5-7.

Формирование углеродных фаз при карбонизации полимеров

И.В.Шахова, Е.А.Беленков

Челябинский Государственный Университет, Челябинск, Россия
e-mail: belenkov@csu.ru

Структура и свойства углеродных фаз может варьироваться в зависимости от содержания атомов находящихся в различных гибридизированных состояниях. Атомы углерода могут находиться в трех основных гибридизированных состояниях. В sp^3 и sp^2 гибридизированных состояниях углеродные атомы находятся в алмазе и графите – трехмерной и слоевой формах соответственно. Третья линейная аллотропная разновидность углерода соответствующая sp гибридизированному состоянию до середины XX века была неизвестной. Первым синтез линейного аллотропа углерода пытался осуществить А. Байер в 1885 году, однако его попытки окончились неудачей. Синтезировать углеродные материалы названные карбином и состоящие преимущественно из углеродных атомов в состоянии sp гибридизации, удалось в СССР в 1960 г. А.М. Сладкову, Ю.П. Кудрявцеву, В.В. Коршаку и В.И. Касаточкину. Ими были получены две структурные разновидности карбиноидных материалов, содержащих преимущественно карбиновые цепочки полииновые $(-C\equiv C-)_n$, или поликумуленовые $(=C=C=)_n$. Поиски путей синтеза карбина и его присутствия в геологических породах, предпринятые в последующие десятилетия, привели к тому, что были экспериментально синтезированы и обнаружены в горных породах около двух десятков других карбиноидов: α - и β -карбин, чаоит и несколько форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами, например CVI, CVIII–XII, и другие. Однако все эти материалы не являются карбином в чистом виде, так как в таких материалах имеется значительное количество атомов углерода, находящихся в состояниях sp^2 или sp^3 гибридизации и атомов примесей. Таким образом, фундаментальная задача синтеза кристаллов третьей аллотропной модификации углерода до сих пор остается не решенной. Карбин пытаются получить карбонизацией полимеров, имеющих углеродный цепочечный каркас, наиболее близкий по структуре к структуре карбиновых цепочек. Одними из наиболее перспективных полимерных материалов для синтеза карбина могут быть CFH полимеры. Каким образом добиться этого до сих пор остается не ясным, поэтому задачу данного исследования составило модельное изучение карбонизации CFH полимеров.

Моделирование процессов карбонизации было выполнено для следующих CFH полимеров: полиэтилена $-(CH_2-CH_2)_n-$, поливинилиденфторида $-(CF_2-CH_2)_n-$, полидифторэтилена $-(CFH-CFH)_n-$, поливинилфторида $-(CFH-CH_2)_n-$, политрифторэтилена $-(CF_2-CFH)_n-$ и

политетрафторэтилена $-(CF_2-CF_2)_n-$. Для того, чтобы установить как происходит сшивка полимерных цепочек и формирование не идеальной структуры, а структуры карбиноидов, были выполнены модельные расчеты процессов карбонизации различных типов CFH-полимерных молекул при помощи специально разработанных программ, в которых был реализован следующий алгоритм.

На первом этапе были проведены расчёты структурных изменений при карбонизации отдельных полимерных цепочек, а затем было выполнено моделирование карбонизации пар полимерных молекул. При моделировании были приняты следующие допущения: карбонизация полимерных молекул происходит в результате удаления неуглеродных атомов (при химических взаимодействиях, радиационном облучении или др. воздействиях); карбонизация протекает с постоянной скоростью; удаление неуглеродных атомов происходит селективно- в первую очередь происходит удаление атомов водорода и только после атомов фтора; связи, оставшиеся у углеродных атомов после разрыва связей между ними и атомами фтора и водорода, формируют новые углерод-углеродные связи между соседними атомами в цепочках или углерод-углеродные связи между атомами в соседних цепочках.

В процессе модельных расчетов фиксировались следующие параметры: относительное время (t), за которое проходила полная карбонизация полимерных цепочек; доля образованных одинарных (w_1), двойных (w_2) и тройных (w_3) внутрицепочечных связей; доля оставшихся не замкнутыми связей (w_0); доля атомов в цепочке, которые образовали связи с атомами другой цепочки (v). Расчеты выполняли для фрагментов полимерных цепочек, содержащих по 38 углеродных атомов. Статистическое усреднение и расчет средних значений параметров проводились по результатам 1000 расчетов карбонизации фрагментов полимерных молекул.

В результате моделирования карбонизации установлено, что для полимера, имеющего только один тип не углеродных атомов (полиэтилен, политетрафторэтилен) требуется меньшее время на карбонизацию (375,2 отн. ед), чем для полимеров с двумя типами не углеродных атомов (623,54 – 648,52 отн. ед.). Для полиэтиленового и политетрафторэтиленового полимеров преимущественно образуются двойные углерод-углеродные связи (64,4 %), в три раза меньше образуется одинарных связей (21,6 %) и меньше всего тройных (14 %), то есть структура цепочки смешанная с преобладанием структуры поликумуленового типа. Для поливинилиденфторида доли образованных в процессе карбонизации одинарных и тройных связей оказались примерно одинаковыми (47,2 % и 44,6 %, соответственно), что свидетельствует о возможном образовании цепочки преимущественно полиинового типа. Для полидифторэтилена в процессе карбонизации образуется значительная доля двойных углерод-

углеродных связей (69,8 %), и цепочка будет иметь структуру близкую к поликумуленовой. Для политрифторэтиленового полимера двойных углерод-углеродных связей образуется в два раза больше (48,4 %), чем одинарных и тройных (29,1 % и 22,5 %, соответственно). Аналогично для поливинилфторида- двойных связей 52,8 %, что примерно в два раза превышает число одинарных и тройных углерод-углеродных связей- 26,6 % и 20,6 % соответственно. Таким образом, цепочки двух последних типов будут иметь смешанную структуру- наполовину полииновую, наполовину поликумуленовую. Доли оставшихся не замкнутыми связей у шести типов структур варьируются в диапазоне от 2,4 % (для поливинилиденфторида) до 7,1 % (для полиэтилена и политетрафторэтилена).

На следующем этапе были проведены расчёты карбонизации пар полимерных молекул шести типов. Рассматривались три возможных случая образования углерод - углеродных связей в процессе карбонизации: 1. углерод-углеродные связи могут образовываться с одинаковой вероятностью между соседними атомами углерода как внутри цепочек так и между ними; 2. углерод-углеродные связи могут образовываться с одинаковой вероятностью между соседними атомами углерода как внутри цепочек, так и между ними, однако если углерод-углеродная связь образовалась между парой углеродных атомов в цепочках, то соседние с ними атомы межцепочечных связей сформировать уже не могут; 3. сначала формируются углерод-углеродные связи внутри цепочек, а сшивки между цепочками - после удаления всех неуглеродных атомов, причём межцепочечные сшивки также как в случае 2, не могут образовываться у соседних углеродных атомов.

При расчёте карбонизации пар полимерных цепочек в предположении 1 установлено, что быстрее всего процесс протекает для полиэтиленового полимера (850,85 отн. ед.) и примерно с одинаковой скоростью для остальных пяти типов СФН- полимеров (1438 – 1483,25 отн. ед.). Для полиэтилена и политетрафторэтилена процесс протекает с преимущественным образованием двойных углерод-углеродных связей (56,73 %), меньше образуется тройных (8,34 %) и одинарных (34,94 %). Аналогично для полидифторэтилена- доля двойных связей 55,45 %, доля одинарных- 35,17 % и доля тройных всего 9,39%. В поливинилиденфториде для данного случая все связи внутри цепочек остались одинарными, и процесс карбонизации завершился полной сшивкой полимерных цепочек между собой. Для политрифторэтлена и поливинилфторида в процессе карбонизации тройные связи практически не образовывались (менее 1,5 %). Для данных полимеров процесс проходил с преимущественным образованием двойных и межцепочечных углерод-углеродных связей. Наименьшее количество межцепочечных сшивок образовалось у полидифторэтилена (31,58 %), а наибольшее у поливинилиденфторида (100 %).

При наложении ограничения на формирование связей между цепочками для атомов, соседи которых уже сформировали межцепочечную связь (2 вариант карбонизации), были установлены следующие закономерности подобные предыдущему случаю (таблица 3). Максимальное значение межцепочечных сшивок наблюдается для поливинилиденфторида и поливинилфторида (50 %), это свидетельствует о формировании графитоподобных структур в процессе карбонизации. Кроме того, для всех типов CFH- полимеров процесс карбонизации протекает с малым образованием тройных связей (от 0 % до 11,99 %) и цепочки стремятся сшиваться друг с другом.

В том случае, когда процесс карбонизации протекает поэтапно, т.е. сначала образуются сшивки внутри каждой отдельной цепочки, а затем происходит сшивка цепочек между собой за счет оставшихся не замкнутыми связей, цепочки сшиваются друг с другом, но достаточно малым количеством связей. Большинство углерод-углеродных связей замыкаются внутри отдельных полимерных молекул при их карбонизации.

Таким образом, из всех шести типов CFH- полимеров невозможно получить структуру идеального карбина, т.к. всегда присутствуют атомы углерода, образующих связи с атомами соседней полимерной молекулы.

Какова же должна быть молекула полимера, чтобы ее карбонизация приводила к формированию идеальных карбиновых цепочек полииновой и поликумуленовой разновидностей. Такими молекулами могут быть являются полимерные молекулы, $-(CX_2-CX_2-CY_2-CY_2)_n-$ и $-(CA_X-CY_A-CZY-CXZ)_n-$ (где X, Y, Z и A различные неуглеродные атомы). Для этих полимеров можно организовать процесс управляемой карбонизации, на каждом этапе которого будет происходить удаление атомов одного сорта и строго периодическое замыкание свободных углерод-углеродных связей в пределах цепочек, так что межцепочечные связи не образуются. Полимер со структурой $-(CX_2-CX_2-CY_2-CY_2)_n-$ существует – это фторопласт-40. В качестве не углеродных атомов X и Y в его структуре присутствуют атомы фтора и водорода. Из такого полимера возможно формирование карбиновых цепочек полиинового типа. Формирование карбиновых цепочек с поликумуленовой структурой возможно в результате последовательной карбонизации полимерной цепочки $-(CA_X-CY_A-CZY-CXZ)_n-$.

Управляемую карбонизацию, в ходе которой из полимеров может быть получен карбин, можно осуществить в результате температурной или химической обработки. Для этого необходимо, чтобы при термической обработке температура удаления неуглеродных атомов различного сорта была бы разной. В случае химической карбонизации необходимо последовательное использование реагентов, удаляющих неуглеродные атомы одного сорта.

Кинетика физической адсорбции пленок теллура

Р.К.Келбиханов, Г.А.Абдурагимов

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия
e-mail: dgpu@datacom.ru

Для изучения возможности применения квазизамкнутого объема для получения пленок теллура были проведены эксперименты с изменением расстояния источник-подложка от 2 до 60 мм.

Основные результаты серии экспериментов по получению монокристаллических пленок теллура, выращенных в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, приведены в таблице.

№№ серии экспериментов	Диаметр отверстия, мм	Расстояние от источника до подложки, мм	Температура источника, К	Температура подложки, К	Характеристика поверхности пленки	Структура пленки
1	1,5	25	759	303	зеркальная	монокристаллическая
2	2,0	25	759	303	зеркальная	монокристаллическая
3	1,5	24	759	303	зеркальная	монокристаллическая
4	1,5	25	773	303	матовая	монокристаллическая
5	1,5	25	743	298	зеркальная	монокристаллическая

Исследование пленок серии №1 с помощью электронного микроскопа в режиме дифракции электронов показало, что пленка имеет монокристаллическую структуру. Толщина пленки 15 мкм, скорости роста 6,94 Å/с. Пленки серии №2 также имели монокристаллическую структуру независимо оттого, что на поверхности были видны неровности. Дальнейшее увеличение диаметра отверстия в диафрагме по сравнению с серией эксперимента №2 привело к ухудшению морфологии поверхности пленки и структурного ее совершенства, а именно структура стала мозаичной. Уменьшение диаметра отверстия в диафрагме приводило к отклонению условий роста пленки в сторону большей неравновесности.

Существенное влияние на структуру пленок оказывает изменение расстояния от диафрагмы с отверстием до подложки (L). Установление подложки на расстояниях $L < 24$ мм и $L > 26$ мм приводит к росту пленок поликристаллической структуры.

Как показали наши эксперименты (табл.), оптимальным расстоянием от источника до подложки является $L = 25$ мм. При этом пленки получают достаточно совершенной структуры. Увеличение температуры источника ($T_{II} > 773$ К) приводит к росту крупных блочных поликристаллических слоев. Снижение температуры источника ($T_{II} < 743$

К) приводит к увеличению продолжительности процесса и появлению на подложке осадений в виде островков.

В дальнейших экспериментах, осуществленных при оптимальных условиях серий опытов 1÷4 (табл.) и температурах подложки от 293 до 308 К, были получены монокристаллические слои.

Уменьшение температуры подложки ниже 293 К приводило к росту пленок поликристаллической структуры. Увеличение температуры подложки выше 308 К также сопровождалось формированием поликристаллической структуры. Поверхность пленок, полученных в таких условиях, не являлась зеркальной.

Повышение T_{II} приводит к уменьшению скорости роста, формированию поликристаллической структуры. Так, пленки, полученные при $T_{II} = 333-423$ К, имели поликристаллическую структуру. Подобные результаты были получены авторами работы [1], а также в [2], где сообщалось о получении крупнозернистых пленок *Te* поликристаллической структуры при $T_{II} = 668$ К и $T_{II} = 410 \div 580$ К.

Исследование начальных стадий роста показало, что рост пленки начинается с отдельных островков, некоторые из них имеют гексагональную форму. Дальнейший рост приводит к слиянию первоначальных островков роста и образованию сплошной пленки с зеркально отражающей поверхностью.

При использовании в качестве источника недостаточно чистого теллура в области осаждения наблюдается рост игольчатых кристалликов, которые растут по механизму пар-жидкость-кристалл. Так, при больших пересыщениях формируются относительно толстые и короткие иглы, а при малых – тонкие и длинные. Это обусловлено, по-видимому, перераспределением осаждаемого материала между жидкой глобулой и поверхностью кристалла. При малых пересыщениях пара рост кристалла идет в основном через глобулу, находящуюся на вершине игольчатого кристалла, а при больших пересыщениях в паровой фазе имеется достаточное количество материала (теллура), чтобы на гранях кристаллика образовались зародыши роста, способствующие росту кристаллика и в боковом направлении. Начальные игольчатые формы кристалликов теллура на подложке и относительно друг друга расположены беспорядочно. Они имеют примерно одинаковые размеры. Дальнейший их рост приводит к образованию большого количества просветов. Можно сказать, что структура и рельеф поверхности пленок определяется условиями получения: одни обладали зеркальной, другие – матовой поверхностью. При всех условиях получения в образцах обнаруживали игольчатые кристаллы. Разница заключалась в том, что в одном случае пленки росли перпендикулярно поверхности подложки, а в другом – параллельно ей. В первом случае пленки имели черную, а во втором – зеркально отражающую поверхность.

Обычно у игольчатых кристалликов на вершине преобладает жидкая фаза, которая имеет округлую форму. В нашем случае кристаллики на вершине обладают острой вершиной. Электронномикроскопические исследования пленок теллура показали, что пленки обладают монокристаллической структурой.

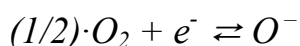
Электроннограмма в режиме микродифракции от пленки теллура, которая обладала низким значением подвижности носителей заряда, показала, что пленка по структуре более близка к поликристаллу, чем к текстуре. А дифракция электронов от пленок с большим значением подвижности носителей заряда свидетельствует о том, что пленки являются монокристаллическими.

Таким образом, монокристаллические пленки совершенной структуры с малыми значениями концентрации носителей были получены в квазизамкнутом объеме на ориентирующей подложке, находящейся от диафрагмы с отверстием диаметра $1,5$ мм на расстоянии 25 мм, при температурах $T_{II} = 759-763$ К, $T_{II} = 298-303$ К.

Повторные измерения электрофизических свойств пленок теллура были проведены после годичного хранения их на воздухе при комнатной температуре, при этом были обнаружены существенные изменения их параметров.

В результате измерений установлено: уменьшение удельного сопротивления, концентрации носителей заряда и увеличение их подвижности в 2 и более раза. Исходя из преобладающего типа химической связи в самом теллуре и условий хранения его тонких пленок в контакте с воздухом, для удовлетворительного объяснения наблюдаемых в эксперименте явлений приходится предположить, что в начальный момент на поверхности пленок происходит быстрая адсорбция ($\tau \sim 10^{-7}$ с) таких электроактивных компонентов воздуха, как O_2 , H_2O , CO .

Поскольку в момент их изъятия из установки не наблюдается существенное изменение характеристик пленок теллура, то такую адсорбцию до образования монослойного покрытия, наблюдаемую при комнатной температуре, необходимо считать физической. Часть физически адсорбированных молекул, например, кислорода, может перейти в хемосорбированное состояние по реакции



за счет энергии активации, полученной молекулой в результате флуктуации температуры в локальных местах (в местах физически адсорбированной молекулы O_2) на поверхности теллура в комнатной атмосфере.

Очевидно, этот эффект будет тем более выражен, чем больше эффективная площадь адсорбции, что действительно подтверждает результаты нашего эксперимента. В условиях длительного хранения

(около года) относительное уменьшение удельного сопротивления и концентрации носителей заряда меньше в пленках с зеркально гладкой поверхностью, чем в пленках черного цвета, состоящих из кристалликов, вытянутых по нормали к поверхности подложки.

Свободные связи на поверхности теллура с преобладающей ковалентной химической связью при комнатной температуре в процессе адсорбции кислорода не может привести к образованию ни TeO , ни TeO_2 , но вызывает существенный поверхностный дипольный момент.

Такая модель адсорбции достаточно хорошо описывает кинетику перехода физически адсорбированных атомов O_2 в хемосорбированное состояние и кинетику изменения параметров пленок теллура по времени хранения. Такие же изменения наблюдали авторы работы [3]. В [4] указано, что процесс адсорбции электроактивных компонентов воздуха на поверхности теллура можно активировать нагревом образца выше $60^\circ C$.

Далее, вакуумированием и последующим нагревом значение удельного сопротивления можно было вернуть к исходной величине. Данный факт указывает на то, что адсорбция O_2 , наблюдаемая при комнатной температуре, на поверхности теллура является обратимой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Albers C., Link R. Electrical transport properties of polycrystalline tellurium films deposited on mica. //Phys. stat. sol.(a). 1972. V.12, №1. P.80-84.
- [2] Athwal S., Bedi R.K. Preparation of tellurium films by hot wall epitaxy. //Jap.J. Appl. Phys. 1984. V.26, №9. P.1413-1415.
- [3] Бондарчук Н.Ф., Вигдорович В.Н., Ухлинов Г.А. Поверхностные явления и размерные эффекты в конденсированных пленках теллура. //Иzv. АН Молдавской ССР. Серия физико-технических и математических наук. 1988. №2. С.61-63.
- [4] Chaudhuri S., Chakrabarti B., Pal A.K. Thermoelectric power of tellurium films. //Thin solid films. 1981. V.82, №3. P.217-223.

Исследование термо-ЭДС пленок теллура, выращенных в электрических полях

Г.А.Абдурагимов, Р.К.Келбиханов

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

e-mail: dgpu@datacom.ru

Для управления свойствами получаемых образцов весьма важным является понимание природы термо-эдс и ее исследование. В связи с этим были проведены температурные исследования термо-эдс пленок теллура.

В данной работе пленки *Te* выращены нами в электрическом поле напряженностью 1 кВ/см на подложках слюды вакуумно-термическим методом при комнатной температуре. Образцы получены при $T_{II} = 720 \div 741 \text{ К}$ в вакууме $6,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Проведены эксперименты по исследованию термо-эдс пленок *Te* в температурном интервале $288\text{-}425 \text{ К}$. Обнаружено существенное различие значений термо-эдс пленок *Te* в данном температурном интервале для образцов, полученных в поле напряженностью 1 кВ/см и без электрического поля.

Как показали наши исследования, величина термо-эдс в основном не зависит от толщины пленок, а обусловлена влиянием электрического поля, которое приводит к изменению концентрации электрически активных дефектов в структуре пленок. Наличие дефектов часто приводит к локализации зарядов в области дефекта. При выращивании пленок в электрическом поле дефекты, а также электрически активные примеси могут быть выведены за пределы пленки. В общем случае наблюдается небольшое изменение термо-эдс в зависимости от толщины образцов, полученных как в поле, так и без его воздействия.

Увеличение термо-эдс пленок, имеющих *p-type* проводимости, свидетельствует о том, что обусловленные молекулами адсорбата поверхностные состояния являются акцепторами. А уменьшение величины термо-эдс для образцов теллура, полученных в электрическом поле, свидетельствует о существенном влиянии величины самого электрического поля напряженностью 1 кВ/см .

Согласно [1], глубина области приповерхностного пространственного заряда составляет 20 нм . Отсюда следует, что значительная зависимость свойств пленок теллура от толщины будет наблюдаться, когда их толщина приближается к 20 нм . В пленках теллура, обладающих значительной толщиной ($d \gg 20 \text{ нм}$), влияние поверхностных свойств становится менее заметным, что подтверждают экспериментальные результаты.

Реальная поверхность полупроводника весьма далека от идеальной, ибо на ней всегда присутствуют различного рода микро- и макроскопические дефекты, связанные с условиями получения пленки, в результате чего на поверхности возможна значительная адсорбция посторонних атомов.

Поверхностные состояния связаны не только с биографией поверхности пленки, но и с наличием пор, микротрещин и т.п. Поры и трещины могут закрываться при выращивании пленок в электрическом поле, этим можно объяснить различие термо-эдс образцов, выращенных в электрическом поле и без него.

Таким образом, можно считать, что термо-эдс пленок *Te* определяется главным образом их структурной дефектностью, которая в свою очередь зависит от условий конденсации.

Увеличение термо-эдс пленок поддается интерпретации в предположении, что с увеличением давления возрастает вклад, во-первых, параметра рассеяния [2], во-вторых, увеличением роли оксидной фазы [3]. Таким образом, если для пленок, выращенных в поле, термо-эдс возрастет в результате увеличения только параметра рассеяния, то без поля ответственным за повышение термо-эдс может быть как образование новой фазы, так и увеличение параметра рассеяния. Микрочастицы новой фазы могут способствовать возникновению потенциальных барьеров между кристалликами, которые, в свою очередь, способствуют увеличению термо-эдс до аномально больших значений [4].

Так, в работе [5] более подробно рассчитаны возможности формулы Писаренко, а данные о пределах практической применимости ее приводятся в работе [6], которая может быть использована для вычисления термо-эдс полупроводниковых материалов, обладающих более высокой концентрацией носителей тока, включая область вырождения. Концентрация носителей заряда и термо-эдс непосредственно связаны с параметром рассеяния. Общая связь между данными тремя параметрами дается формулой Писаренко [6]:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left\{ A - \ln n + \ln \left[\frac{2 (2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \right] \right\}, \quad (1)$$

где T – температура, m^* – эффективная масса электрона(дырки), h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, а A – постоянный член (параметр рассеяния), в зависимости от характера рассеяния носителей тока в кристалле принимает значение от 2 до 4. Для теллура $A = 3\pi/8 \cong 1,18$ [5].

Эта же связь в [7] дается и выражением:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[\ln(RT^{3/2}) + \frac{3}{2} \ln \frac{m^*}{m_0} - 5,3 \right] \quad (2)$$

В нашем случае хорошее согласие расчетных данных термо-эдс с экспериментальными значениями термо-эдс получается при использовании формулы (1), если принять значение $m^* = 0,05 m_0$ для условий получения образцов при комнатной температуре.

При получении образцов при $T_{II} = 382 \text{ K}$ такое же согласие наблюдается при принятии значения $m^* = 0,0127 m_0$, как в работе [8], если пленки получены в поле напряженностью 1 кВ/см . Для пленок, полученных без электрического поля в этих же условиях ($T_{II} = 382 \text{ K}$), совпадение расчетных величин термо-эдс с экспериментальными его значениями наблюдается, если принять значения $m^* = 0,0151 m_0$.

Тепловой переброс электронов на поверхностные состояния вызывает соответствующее изменение числа дырок в приповерхностном слое пространственного заряда, т.е. этот тип активации носителей заряда оказывает влияние на их концентрацию только в пределах приповерхностных слоев толщиной, равной, например, дебаевской глубине экранирования l_d (для теллура, согласно [9], $l_d \approx 300 \text{ \AA}$). Этот механизм активации можно считать преобладающим для пленок толщиной $d \leq 2l_d$, т.е. менее 600 \AA . Рассчитанная по зависимости $\lg n = f(1/T)$ в [10] эффективная энергия активации дырок в пленках теллура толщиной 300 \AA при 300 K составляет $0,048 \text{ эВ}$. Эта величина близка к значению кажущейся “ширины запрещенной зоны” тонких пленок теллура ($0,06 \text{ эВ}$), установленной в работе [11] по температурной зависимости их электросопротивления. Уменьшение кажущейся энергии активации носителей заряда с увеличением толщины пленки объясняется шунтирующим действием неактивируемого слоя в исследованном температурном диапазоне объема пленки. Действительно, так как приповерхностные слои и объем пленки действуют электрически параллельно, то эффективная энергия активации носителей заряда $\Delta E_{\text{эфф}}$ в пленках будет зависеть от толщины следующим образом (приповерхностные слои с обеих сторон пленки полагаются идентичными):

$$\Delta E_{\text{эфф}} = \Delta E_0 \frac{2\sigma_s l_d}{\sigma_B(\sigma - 2l_d) - 2\sigma_s l_d}, \quad (4)$$

где ΔE_0 – энергия активации электронов из валентной зоны в поверхностные состояния, σ_s , σ_B – удельная проводимость приповерхностных слоев и объема пленки соответственно.

Рассчитанная в [10] при допущенных $\Delta E_0 = 0,048 \text{ эВ}$, $\sigma_s = \sigma_B/2$ [12] и $l_d = 300 \text{ \AA}$ величины $\Delta E_{\text{эфф}}$ для пленок толщиной 1000 \AA и 1 мкм составляют $0,021$ и $0,002 \text{ эВ}$ соответственно и хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми значениями $0,025$ и $0,0015 \text{ эВ}$.

Таким образом, наблюдаемые активационные зависимости концентрации носителей заряда и электросопротивления пленок теллура связаны с наличием поверхностных состояний, располагающихся в запрещенной зоне на расстоянии $\sim 0,048 \text{ эВ}$ от потолка валентной зоны. Полагая, что области пространственного заряда занимают весь объем пленки теллура толщиной 300 \AA , из соотношения

$$N_s = \frac{(n - n_0)d}{2}, \quad (3)$$

где N_s – плотность заряженных поверхностных состояний, n – наблюдаемая концентрация носителей в пленке толщиной d , n_0 – равновесная концентрация носителей заряда в объеме пленки, оценили плотность поверхностных состояний и путем экстраполяции прямых к ординате $n \cdot d$ нашли значения

$N_s = 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ для пленок, выращенных в ПЭП и $N_s = 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ для образцов, выращенных без поля. Отличие значений $n \cdot d$, полученных нами от значений ($N_s = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), полученных в [10] при условии, что $n_0 = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, от значений, определенных снятием вольтфарадовых характеристик МДП структур в [12] ($N_s \sim 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), а также от значений ($(1 \div 4) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), установленных по измерениям эффекта поля в кристаллах, говорит о более высоком структурном совершенстве полученных нами пленок.

- [1] Szaro L., Struzik M., Klincewicz J. Influence of atmosphere composition on electrical surface properties of tellurium thin films// Acta Universitatis Wratislaviensis. – 1977. -№380. – P.115-120.
- [2] Палатник Л.С., Сорокин В.К., Правдина О.В. Исследование термо-эдс пленок халькогенидов свинца// Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. -Т.17, №6. – С.958-960.
- [3] Lee Wen-Yaung, Geiss R.H. Degradation of thin tellurium films// J. Appl. Phys. – 1983. -V.54, №3. – P.1351-1357.
- [4] Качабеков М.М. Влияние примесей водорода, аргона, кислорода, азота на рост, структуру, электрические и люминесцентные свойства пленок $PbTe$, $SnTe$ и $Pb_{1-x}Sn_xTe$: Дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Москва, 1988.– 231 с.
- [5] Покровский Я.Е. Влияние поверхностных уровней на электрические свойства мелкозернистых пленок германия, кремния и теллура// Журнал технической физики. – 1954. -Т.24, №7. – С.1229-1243.
- [6] Конторова Т.А. О пределах практической применимости формулы Писаренко// Журнал технической физики. – 1954. -Т.24, №7. – С.1291-1297.
- [7] Тимченко И.Н., Шалыт С.С. Влияние увлечения носителей тока фононами на термоэлектродвижущую силу теллура// ФТТ. – 1959. -Т.1, №8. – С.1302-1304.
- [8] Дубинская Л.С., Галецкая А.Д., Фарбштейн И.И. Оптическое просветление в теллуре// ФТТ. – 1982. -Т.24, №9. – С.2709-2718.
- [9] Fischer G., Hedgcock F.T. Magnetic susceptibility and galvanomagnetic effects in pure and p-type tellurium// J. phys. chem. solids pergamon press. – 1961. - V.17, №3/4. – P.246-253.
- [10] Вигдорович В.Н., Ухлинов Г.А., Чиботару Н.И. О термической ширине запрещенной зоны в тонких пленках теллура// ФТП. – 1978. -Т.12, №9. – С.1816-1820.
- [11] Chaudhuri A.K. Electrical conductivity of evaporated tellurium films// Indian Journal of Pure & Applied. Physics. – 1974. -V. 12, №4-6. – P.339-403.
- [12] Шалимова К.В., Солдатов В.С., Смотряков А.А., Титов В.Б., Сапожникова О.В. Влияние поверхностного рассеяния на подвижность дырок в тонких пленках теллура// ФТП. – 1973. -Т.7, №8. – С.1457-1460.

Электрические свойства $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.5, 0.6$) при давлениях 15-45 ГПа

О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, Э.Ф.Шакиров
Уральский Государственный Университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия
e-mail: olga.kobeleva@usu.ru

В последние годы в Лаборатории Физики экстремальных воздействий на вещество УрГУ были проведены исследования сложных халькогенидов серебра и меди [1-3]. В рамках исследования влияния нестехиометрии на электрические свойства ионных полупроводников были синтезированы новые халькогениды с общей формулой $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.4-0.6$).

Синтез проводился с применением ампульной технологии. Образцы состава $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.4-0.6$) имеют серый цвет и металлический блеск. По данным рентгеноструктурного анализа, полученные материалы рентгеноаморфны. Дифрактограмма типична для стеклообразных соединений системы Ag-Ge-As(Sb)-S-(Se) (см. Рис.1.) [4].

Работа посвящена исследованию влияния давления на электрические свойства $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.5-0.6$). При нормальном давлении эти соединения являются ионными проводниками. Области температур начала ионного переноса и доли ионного переноса составляют 180К-190К, 54% и 170К-180К, 67% для $\text{AgGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{S}_3$ и $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$ соответственно.

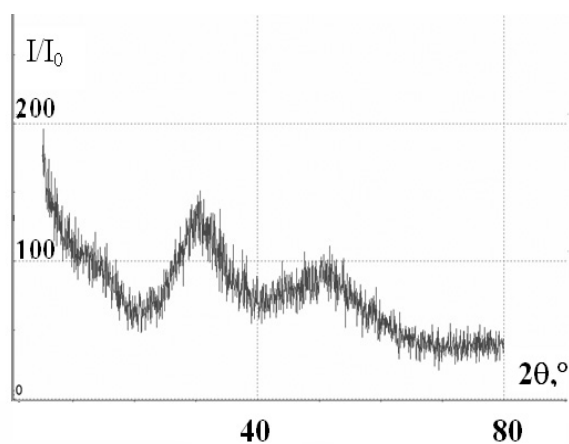
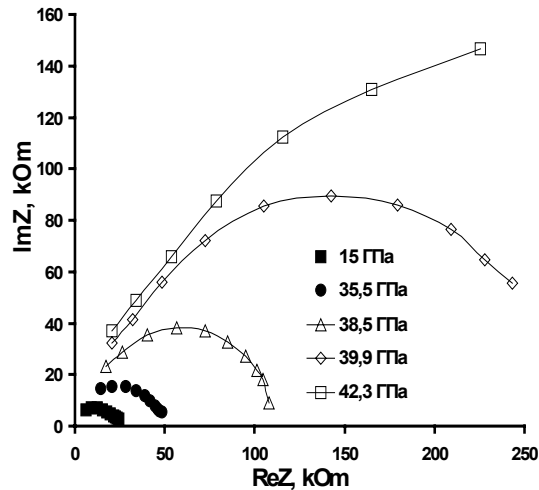


Рис.1. Дифрактограмма $\text{AgGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{S}_3$

Были исследованы электрические свойства синтезированных халькогенидов при давлениях 15-45 ГПа (при температуре 300К). Исследование электрических свойств проводилось методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в области частот 100Гц-200 кГц. Для генерации давлений до 45 ГПа использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закруглённый конус - плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов "карбонадо" [5].

В работе было проведено исследование годографов импеданса $\text{AgGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{S}_3$ и $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$ при давлениях 15ГПа-45 ГПа. Был проведен анализ годографов, барических зависимостей сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь. Обнаружены области существенных изменений свойств образцов.



Ошибка! Ошибка связи.

Рис.2. Годографы импеданса $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ и $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ при нагружении образцов

На Рис.2. приведены годографы импеданса для $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ и $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ при нагружении образцов. В области давлений 35-38 ГПа мнимая и действительная части годографов импеданса $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ резко возрастают. При разгрузке образца сопротивление продолжает расти. Для соединения с $x=0.6$ область резкого изменения вида годографа составляет 27-30 ГПа.

На Рис.3. приведены барические зависимости сопротивления $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ (а) и $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ (б) при нагружении и снятии нагружения. Видно, что резкий рост сопротивления при нагружении образца начинается при давлении 34-36 ГПа для $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ и 27-29 ГПа для $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$. При снятии нагружения сопротивление продолжает расти.

На Рис.4. приведены барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ (а) и $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ (б) при нагружении и снятии нагружения.

Так как изменения в образцах наблюдаются при всех частотах, они не являются резонансными.

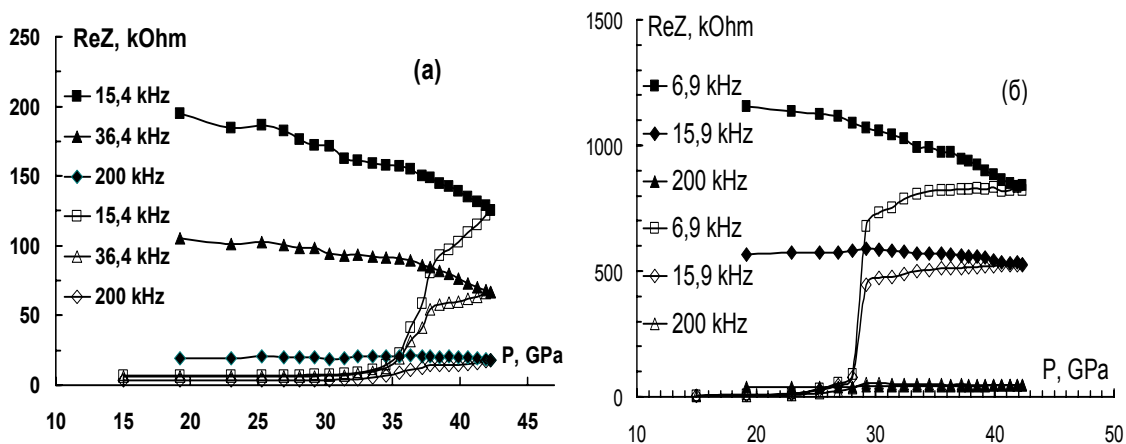


Рис.3. Барические зависимости сопротивления $AgGe_{1.5}As_{0.5}S_3$ (а) и $AgGe_{1.6}As_{0.4}S_3$ (б) светлые точки - нагружение образца, темные точки - снятие нагружения

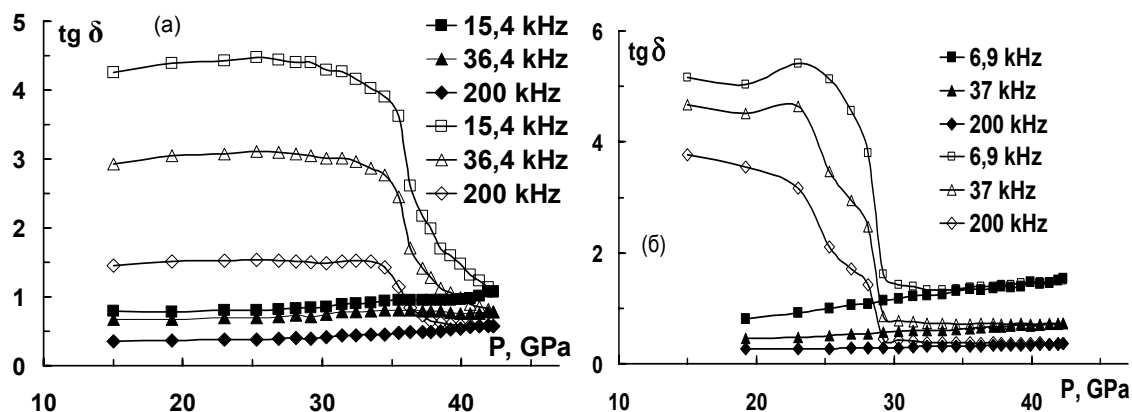


Рис.4. Барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{AgGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{S}_3$ (а) и $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$ (б). светлые точки - нагружение образца, темные точки - снятие нагружения

В результате исследований при высоких давлениях были сделаны следующие выводы:

1. В соединении $\text{AgGe}_{1.5}\text{As}_{0.5}\text{S}_3$ имеются необратимые изменения электрических свойств в области давлений 35 – 38 ГПа.

2. В образце $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}\text{S}_3$ имеются необратимые изменения электрических свойств в области давлений 27 – 30 ГПа.

3. Замена с $x=0.5$ на $x=0.6$ в соединении $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$ приводит к сдвигу области изменения электрических свойств в сторону более низких давлений.

4. По отношению к соединению с $x=0.5$, в стехиометрическом соединении AgGeAsS_3 область изменения электрических свойств не изменяется [6], но сам переход становится обратимым

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ек-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 09-02-01316-а.

- [1] E.R.Varanova et.al., Solid State Ionics, **124**, 255 (1999); **146**, 415 (2002)
- [2] О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, О.А.Шабашова, Н.В.Мельникова. Физика низких температур, **33**, №2/3, 374 (2007)
- [3] Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин. Альтернативная энергетика и экология, №5, 56 (2007); №5, 40 (2007)
- [4] M. Krbaf, S. Stehlik, T. Wagner, V. Zima, L. Benes, M. Frumar Journal of Physics and Chemistry of Solids, **68**, 958 (2007).
- [5] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Т.Н.Степанов, К.Х.Бибаев, Б.В.Виноградов. Письма в ЖЭТФ, **16**, №4, (1972)
- [6] О.Л.Кобелева, А.Н.Бабушкин, Физика и техника высоких давлений, **13**, №4, 36 (2003)

Влияние высоких давлений на электрические свойства соединений в системе Cu-Ag-Ge-As-Se

О.Л.Хейфец, Н.В.Мельникова, А.Н.Бабушкин, А.Л.Филиппов

Уральский Государственный Университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия

e-mail:olga.kobeleva@usu.ru

В рамках исследования влияния нестехиометрии на электрические свойства ионных полупроводников были синтезированы новые халькогениды с общей формулой $Cu_{1-x}Ag_xGeAsSe_3$. Эти соединения получены заменой в практически 100 % ионном проводнике $AgGeAsSe_3$ [1-2] части атомов серебра на медь.

Работа посвящена исследованию влияния давления на электрические свойства $Cu_{1-x}Ag_xGeAsSe_3$ ($x=0.95$). Синтез проводился с применением ампульной технологии. Образцы имеют серый цвет и металлический блеск. По данным рентгеноструктурного анализа, полученный материал рентгеноаморфен.

Были исследованы электрические свойства при давлениях 15-45 ГПа (при температуре 300К). Исследование электрических свойств проводилось методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в области частот 100Гц-200 кГц. Для генерации давлений до 45 ГПа использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закруглённый конус - плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов "карбонадо" [3].

Был проведен анализ годографов, барических зависимостей сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь. Обнаружены области существенных изменений свойств образцов. Было проведено сравнение с электрическими свойствами при высоких давлениях соединений $AgGeAsSe_3$ [4], $AgGeAsS_3$ [5] и $CuGeAsS_3$.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ек-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 09-02-01316-а.

- [1] Горин Ю.Ф., Мельникова Н.В., Баранова Е.Р., Кобелева О.Л., Письма в ЖТФ, **23**, вып. 14, 35 (1997)
- [2] Патент РФ №2066076 Резистивный материал, 1996
- [3] Л.Ф.Верещагин, Е.Н.Яковлев, Т.Н.Степанов, К.Х.Бибаев, Б.В.Виноградов. Письма в ЖЭТФ, **16**, №4, (1972)
- [4] О.Л.Хейфец, А.Н.Бабушкин, Известия РАН. Серия физическая, **68**, №5, 668 (2004)
- [5] О.Л.Кобелева, А.Н.Бабушкин, Физика и техника высоких давлений., 2003, Т.13, №4, с.36-41

Перенос тепла и заряда в высокоомном сульфиде лантана

С.М.Лугуев¹, Н.В.Лугуева¹, В.В.Соколов²

¹ Учреждение РАН Институт физики им. Х.И.Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: luguev.if@mail.ru

² Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: sokolov@che.nsk.su

Соединения LaS_x с граничными составами $\text{LaS}_{1.500}$ и $\text{LaS}_{1.333}$, кристаллизующиеся в структуре типа Th_3P_4 , образуют систему твердых растворов с практически не изменяющимся периодом решетки. Структура La_2S_3 содержит большое число катионных вакансий: каждый девятый узел в катионной подрешетке вакантен. При переходе от $\text{LaS}_{1.500}$ к $\text{LaS}_{1.333}$ атомы La заполняют катионные вакансии, а в зоне проводимости появляются свободные электроны. Свойства этих соединений в зависимости от соотношения S/La меняются от изолирующих ($\text{LaS}_{1.500}$) до металлоподобных ($\text{LaS}_{1.333}$) [1]. Интересной для изучения является область составов вблизи $\text{LaS}_{1.500}$, в которой на малом интервале концентраций (x) происходит изменение числа носителей тока на несколько порядков при сохранении большого числа катионных вакансий. Ряд работ посвящен исследованию явлений переноса заряда [2-7] и тепла [6, 8] в этой области твердых растворов сульфидов Ce, Gd, Pr, изоструктурных и близких по свойствам к LaS_x . Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о теплопроводности κ и электропроводности σ $\text{LaS}_{1.500}$ и составов вблизи стехиометрии немногочисленны [9, 10]. В настоящей работе приводятся результаты исследования теплопроводности, электропроводности и термоэдс α составов $\text{LaS}_{1.496}$ (образец 1) и $\text{LaS}_{1.497}$ (образец 2) в интервале температур 80-400 К с целью изучения особенностей переноса тепла и заряда в этих соединениях.

Измерения коэффициента теплопроводности выполнялись в вакууме абсолютным стационарным методом на установке, аналогичной установке типа "А", рассмотренной в [11]. Одновременно с измерениями теплопроводности на установке на том же образце проводились измерения σ и α . Образцы для исследования были получены кристаллизацией из расплава в регулируемой атмосфере паров серы [12]. Состав их контролировался газохроматографическим методом [13] с точностью до 0,015 весовых процентов по сере. Образцы были однофазны и имели структуру Th_3P_4 .

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности исследованных образцов $\text{LaS}_{1.496}$ и $\text{LaS}_{1.497}$ представлены на рис. 1. Образцы имеют низкую электропроводность (см. рис. 2), поэтому вклад электронной компоненты в общую теплопроводность пренебрежимо мал.

Нельзя ожидать также вклада от переноса тепла электромагнитным излучением вследствие поглощения его электронами проводимости. Таким образом, теплоперенос в исследованных образцах в интервале 80-400 К осуществляется в основном колебаниями кристаллической решетки, а величина и температурная зависимость κ определяются процессами рассеяния фононов.

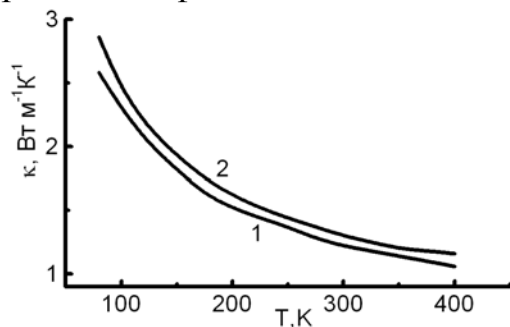


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности образцов $LaS_{1.496}$ (1) и $LaS_{1.497}$ (2)

В образце 1 стехиометрических катионных вакансий, являющихся центрами рассеяния фононов меньше, чем в образце 2, и, следовательно, теплопроводность образца 1 должна бы быть выше, чем образца 2. Но как видно из приведенных на рисунке 1 данных, при большем отклонении состава ($LaS_{1.496}$) от стехиометрии теплопроводность не возрастает, а уменьшается, что может быть связано с

появлением новых центров рассеяния фононов. Ими могут быть термические вакансии, число которых возрастает при отклонении состава от стехиометрии [14], атомы в междоузлиях, скопления локализованных электронов при малой их концентрации [2, 5]. Снижению решеточной теплопроводности способствует и то, что при заполнении катионных вакансий ионами La возрастает доля ионных связей La – S и снижается доля ковалентных связей S – S, что приводит к возрастанию ионности и ослаблению силы химической связи в этих соединениях.

Температурные зависимости удельного сопротивления ρ образцов сульфидов лантана приведены на рис. 2. Поскольку в соединениях РЗЭ состава LnS_x , где $1.33 \leq x \leq 1.50$, концентрация носителей тока определяется составом [1], то $LaS_{1.497}$ имеет меньшую концентрацию носителей тока и большее электросопротивление, чем $LaS_{1.496}$. Температурная зависимость ρ образца $LaS_{1.496}$ имеет минимум в области $T = 250$ К. При температурах выше минимума наблюдается температурная зависимость электросопротивления, характерная для металлов ($d\rho/dT > 0$). При температурах ниже 250 К в образце $LaS_{1.496}$, а в $LaS_{1.497}$ при $T > 120$ К электросопротивление линейно снижается с ростом температуры с наклоном, соответствующим энергии активации E_a . С уменьшением концентрации электронов E_a возрастает: для $LaS_{1.496}$ $E_a = 0.019$ эВ, а для $LaS_{1.497}$ ее величина составляет 0.034 эВ. Ход температурной зависимости ρ , величины электропроводности и E_a сравнимы с наблюдаемыми для аналогичных составов CeS_x [2, 3] и GdS_x [5, 7]. Перенос заряда в сульфидах редкоземельных элементов, близких по составу к $LaS_{1.500}$, определяется андерсеновской локализацией носителей тока в поле беспорядочно флуктуирующего потенциала кристаллической решетки,

связанного с неупорядоченным распределением отрицательно заряженных катионных вакансий, и рассматривается в модели Мота [15]. Согласно этой модели существует критическая энергия E_c , отделяющая локализованные состояния от нелокализованных. При больших концентрациях носителей тока, когда энергия Ферми E_F больше этой критической энергии, проводимость осуществляется зонными электронами и носит металлический характер.

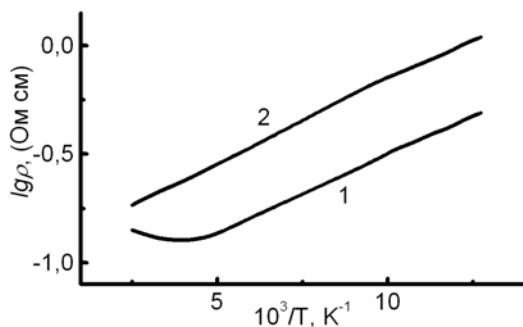


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления образцов $LaS_{1.496}$ (1) и $LaS_{1.497}$ (2)

Этот механизм электропереноса реализуется в образце $LaS_{1.496}$ при $T < 250$ К, а в образце $LaS_{1.497}$ при $T > 120$ К. При повышении температуры $E_c - E_F \leq kT$, и в проводимости принимают участие как термически активированные носители тока, так и зонные электроны. Вклад зонных электронов в электроперенос будет доминирующим, ввиду значительно более высокой их подвижности. Для образца $LaS_{1.496}$ это область температур выше 250 К. В этом образце при 250 К наблюдается переход от полупроводниковой проводимости к металлической. В образце $LaS_{1.497}$ в исследованном нами интервале температур этот переход не происходит,

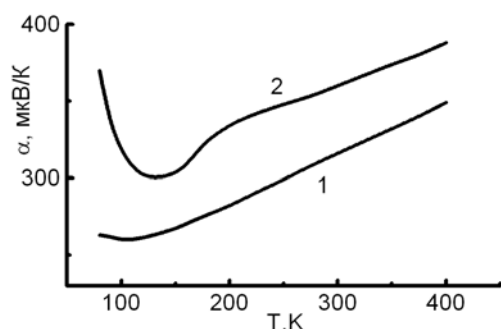


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термоэдс образцов $LaS_{1.496}$ (1) и $LaS_{1.497}$ (2)

поскольку из-за низкой концентрации электронов разность между критической энергией и энергией Ферми остается больше kT . Для этого образца при $T < 120$ К наблюдается зависимость $lg\sigma \sim T^{-1/4}$, что соответствует закону Мотта при проводимости перескоками с переменной длиной прыжка между локализованными состояниями с энергией, близкой к энергии Ферми.

Для составов с малыми концентрациями носителей тока энергия Ферми лежит в области локализованных состояний. В этом случае, если $E_c - E_F > kT$, проводимость обусловлена термически активированными перескоками электронов между локализованными состояниями с энергией активации E_a , которая закономерно снижается с ростом концентрации носителей тока.

Для образцов с малыми концентрациями носителей тока энергия Ферми лежит в области локализованных состояний. В этом случае, если $E_c - E_F > kT$, проводимость обусловлена термически активированными перескоками электронов между локализованными состояниями с энергией активации E_a , которая закономерно снижается с ростом концентрации носителей тока.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс $LaS_{1.496}$ и $LaS_{1.497}$. В высокотемпературном интервале термоэдс линейно растет с температурой, что характерно для металлической проводимости. При снижении температуры происходит постепенное изменение наклона зависимости $\alpha(T)$. В $LaS_{1.497}$ на температурной

зависимости коэффициента термоэдс наблюдается минимум при $T = 130$ К, наличие которого коррелирует с данными измерений σ и согласуется с данными σ и α , для систем CeS_x [2,3] и GdS_x [7], аналогичных LaS_x .

Проведенные исследования показали, что на перенос тепла в сульфидах лантана, близких по составу к $LaS_{1.500}$ заметное влияние оказывает появление новых дефектов, сопровождающее заполнение катионных вакансий. Перенос заряда осуществляется электронами в зоне проводимости и электронами в локализованных состояниях. При снижении температуры и концентрации носителей тока перенос заряда локализованными электронами становится доминирующим.

- [1] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов, Наука, Ленинград (1973).
- [2] M.Cutler, and J.E.Leavy, Phys. Rev. A **133**, 1153 (1964).
- [3] M.Cutler, and N.F.Mott, Phys. Rev. **181**, 1336 (1969).
- [4] О.А.Голикова, И.М.Рудник, Ю.Я. Елисеева, ФТП **8**, 1471 (1974).
- [5] Д.Г. Андрианов, С.А. Дроздов, Г.В. Лазарева, Н.М. Пономарев, ЖЭТФ **75**, 2228 (1978).
- [6] С.М.Лугуев, Н.В.Лугуева, В.В.Соколов, Термоэлектрики и их применения, С.-Петербург, с. 221 (2002).
- [7] С.М.Лугуев, Н.В.Лугуева, В.В.Соколов, Электронный журнал "Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы", №6 (2006).
- [8] С.М.Лугуев, Н.В.Лугуева, В.В.Соколов, ФТТ **42**, 1013 (2000).
- [9] В.Л.Константинов, Г.П.Скорняков, А.А.Камарзин, В.В.Соколов, Ю.Н.Маловицкий, Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов, Наука, Новосибирск, с.205 (1979).
- [10] С.М.Лугуев, Н.В.Лугуева, В.В.Соколов, Ю.Н.Маловицкий, Неорган. матер. **21**, 878 (1985).
- [11] Е.Д.Девяткова, А.В. Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес, ФТТ **2**, 738 (1960).
- [12] А.А.Камарзин, К.Е.Mironov, V.V.Sokolov, Yu.N.Malovitsky, I.G.Vasil'yeva, Journ. Cryst. Growth **52**, 619 (1981).
- [13] Л.С.Чучалина, И.Г.Васильева, А.А.Камарзин, В.В. Соколов ЖАХ **33**, 190 (1978).
- [14] В.М. Ломер Точечные дефекты и диффузия в металлах и сплавах. Под ред. Розенберга В.М., ГНТИ, Москва (1961).
- [15] Н.Мотт, Э.Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва (1974).

Влияние времени термовакуумной обработки на работу выхода электрона металлических сплавов бинарной системы индий-олово

М.Д.Шебзухов, С.Ж.Гонов

Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик, Россия

e-mail:shebzuhov-misost@mail.ru

Недостаточное внимание к изменениям свойств веществ при фазовых переходах приводило и приводят к принципиальным ошибкам при разработке теории, к грубейшим просчетам при экстраполяции экспериментальных зависимостей и появлению в справочниках сильно расходящихся данных, характеризующих зависимости свойств полиморфных веществ от температуры.

Исследование работы выхода электрона (РВЭ) двойных сплавов индий-олово проводилось в вакууме методом изотермических кривых Фаулера в работах [1, 2]. В [2] для чистых металлов индий и олово в твердом состоянии определены РВЭ соответственно 3.96, 4.22 эВ. Ими получено, что РВЭ для этих металлов при переходе температуры плавления испытывают скачок. В этой работе получено, что РВЭ всех сплавов лежат ниже работы выхода электрона исходных чистых металлов. Оказалось, что по-literма РВЭ сплава с содержанием 1.5 ат. % индия в области 210 °С проходит через глубокий минимум. При этой температуре значение РВЭ этого сплава порядка 3.25 эВ. И изотерма $\phi(x)$ для 250 °С проходит через минимум с содержанием в сплаве около 5 ат. % индия. В[1] использовался цельно паяный прибор из молибденового стекла, но не приводится условия термовакуумной обработки. В работе [2] использовался металлический прибор. В литературе известно, что конструкции металлических вакуумных камер используемых в работах по изучению РВЭ не позволяют производить обезгаживание прибора (оболочки вакуумной камеры) при достаточно высокой (порядка 450 °С) температуре. В этом случае, как известно, стенки и детали внутри металлической камеры являются постоянными источниками газов, содержащихся в твердых телах [3]. В работах по изучению РВЭ бинарных систем с участием индий и олово Малова с сотрудниками работы проводились в инертной среде, без предварительного обезгаживания образцов и, поэтому можно предположить о содержании в образцах газов.

В данной работе приводятся температурные зависимости РВЭ полученные нами при изучении влияние длительности времени термовакуумной обработки на величину РВЭ сплавов бинарной системы индий-олово. Использовались металлы высокой чистоты, с содержанием 99,999 % основного металла. Измерительная ячейка представляла собой стеклянный прибор с молибденовыми электродами и окном из кварцевого оптического стекла.

Исследования проводились методом изотермических кривых Фаулера. Термовакуумная обработка проводилась при температуре порядка 450 °С и вакууме 10^{-6} Па. Мы проводили четыре эксперимента при разных термовакуумных обработках, чтобы выяснить влияние продолжительности времени на величину (значение) РВЭ.

Хотя олово и его сплавы используются давно, еще недостаточно изучены даже физические свойства чистого олова. Плохо изучены даже полиморфные превращения олова $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. Температура равновесия между α и β фазами равна 13.2, а $\beta \rightarrow \gamma$ - фазами 161 °С.

Результаты измерения РВЭ для некоторых сплавов эксперимента I представлены на рис. 1. Эксперимент I: термовакуумную обработку проводили при температуре порядка 450 °С в течение одного часа. Полученные результаты опыта приведены на графиках 1, 2 и 3 – рис. 1. Из рисунка видно, что с увеличением температуры работа выхода электрона уменьшается линейно, выше ста градусов на всех трех графиках наблюдается небольшое увеличение.

Политермы 4-6 на рис.1, полученные в эксперименте II графики представляют собой прямые линии с отрицательным температурным коэффициентом.

С увеличением температуры РВЭ уменьшатся, т. е., имеет отрицательный температурный коэффициент. Термовакуумная обработка во втором эксперименте проводилась при температуре порядка 450 °С в течение тридцати минут. Числовые значения РВЭ полученные в этих двух экспериментах такого же порядка, как и литературные данные.

На графиках рис. 2. приведены некоторые результаты изучения политермы РВЭ при трехчасовой и четырехчасовой термовакуумной обработке, эксперименты III и IV соответственно.

Политерма, соответствующая сплаву близкому к эвтектическому составу с содержанием 55 ат. % олова с равновесной структуры γ – фазы [4] (график 3), представляет собой прямую линию с положительным температурным коэффициентом.

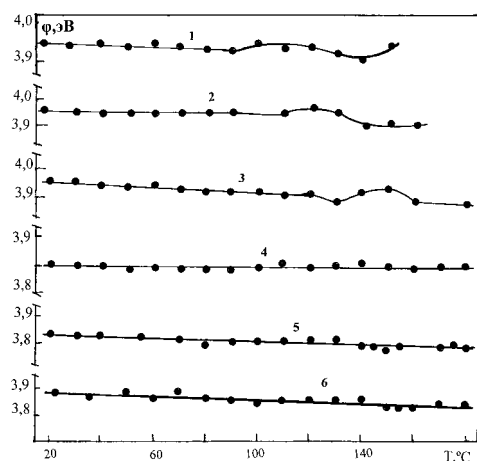


Рис.1. Температурная зависимость работы выхода электрона сплавов бинарной системы индий – олово эксперимент I, политермы 1, 2, 3 при одночасовой термовакуумной обработке и содержанием олово в ат. % соответственно 7.1; 13,2 и 24.7. эксперимент II – политермы 4, 5 и 6 при полу-часовой термовакуумной обработке и с содержанием олово в сплаве в ат. % соответственно 0.15; 3.27; и 12.28.

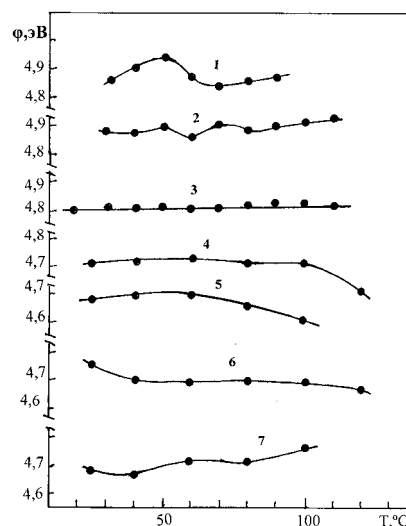


Рис. 2. Температурная зависимость работы выхода электрона для некоторых сплавов бинарной системы индий – олово эксперимент III, графики 4, 5, 6 и 7 при трехчасовой термовакуумной обработке и содержанием олово в ат. % соответственно 64.57; 81.22; 88.0 и 92.0. Эксперимент IV; графики 1, 2, и 3 при четырехчасовой обработке и содержанием олово в сплаве в ат. % соответственно 25.3; 43.83 и 55.0

Отклонение политерм РВЭ от линейности других сплавов, по-видимому, можно объяснить процессами упорядочения с температурой в этих сплавах(существование в этой системе интерметаллидов- In_3Sn и InSn_{15} предполагается в [5]). Если рассмотреть политермы на рис. 1 и 2 то можно заметить, что температурные интервалы измерения РВЭ увеличиваются с уменьшением времени термовакуумной обработки, а величина (значение) РВЭ увеличивается с увеличением времени термовакуумной обработки.

Выводы: с увеличением термовакуумной обработки увеличивается величина работы выхода электрона за счет очистки сплава от растворенного в нем газа.

Список литературы.

- [1] Б.Б.Алчагиров, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов, Физика межфазных явлений, Нальчик, КБГУ, 56(1980).
- [2] Б.Б.Алчагиров, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов, Поверхность. Физика, химия, механика, № 7.49(1982).
- [3] Р.Бэррер, Диффузия в твердых телах, Москва (1948).
- [4] А.Е.Вол, И.К.Каган, Строение и свойство двойных металлических систем, Т. 3, М.: (1976).
- [5] Г.Реми, Курс неорганической химии, Т. 1. М.: (1963).

Опалисценция, фотоэмиссия и фазовые переходы

М.Д.Шебзухов, С.Ж.Гонов

Кабардино-Балкарский госуниверситет, г. Нальчик, Россия
Shebzuhov-misost@mail.ru

Для выяснения детальной картины молекулярного механизма фазовых превращений в твердом теле существенно проведение экспериментальных исследований этих явлений при температурах, возможно близких к температурам фазовых переходов. Эксперименты должны охватывать широкий круг молекулярных процессов, сопутствующих фазовым переходам.

Из многочисленных прямых измерений интегральной интенсивности рассеяния света вблизи точки фазовых переходов в твердых телах первый наиболее яркий пример-наблюдение Яковлевым, Михеевой Величкиной [1] возрастания интенсивности рассеяния света вблизи структурного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в кварце, происходящего при температуре $T = 573^\circ\text{C}$. Интенсивность рассеяния света кварцем при фазовом переходе порядка $1,4 \cdot 10^4$ раз превышает интенсивность рассеяния света кварцем при комнатной температуре. Этим показано, что при фазовом переходе в кристалле может иметь место явление опалисценции и притом более интенсивное, чем в критической точке других веществ. Например, существенное возрастание интегральной интенсивности рассеяния света при фазовом переходе наблюдается в NH_4Cl . При атмосферном давлении и температуре $T = -33^\circ\text{C}$ в этом веществе происходит структурный фазовый переход между кубическими фазами различной симметрии. В работе Лазея [2] было обнаружено увеличение интенсивности рассеяния света вблизи точки этого перехода примерно в восемь раз. В опытах с бинарной смесью циклогексана с анилином тоже при фазовом переходе наблюдается опалисценция [3]. Здесь же приводится и пример опалисценции при фазовом переходе в двуокиси углерода.

Известно, что при фотоэффекте эмиссия – выбивание электрона из металла происходит за счет поглощения кванта света. Поэтому для изучения отражательной способности света металлическими поверхностями можно использовать метод фотоэлектронной эмиссии.

При изучении нами температурной зависимости фотоэмиссии – фототока бинарных сплавов металлических систем обнаружены минимумы на графиках, которые соответствуют двухфазным областям сплавов при плавлении изученных систем [4-6]. Плавление сопровождается изменением физических свойств вещества: увеличением энтропии, что отражает разупорядочение кристаллической структуры; ростом теплоемкости; электрического сопротивления. Постепенный рост числа дефектов и их объединение характеризуют стадию предплавления. С достижением

температуры плавления в кристалле создается критическая концентрация дефектов, начинается плавление – кристаллическая решетка распадается на легкоподвижные субмикроскопические области. При плавлении атомы находятся в возбужденном состоянии. В возбужденном атоме электроны не поглощают кванты света α , переходя на нижний энергетический уровень, сами излучают, наступает – лазерный эффект.

В этой работе нами обнаружены резкие скачки на графиках температурной зависимости фотоэмиссии – фототока при исследовании чистого цезия. Уменьшается величина фототока при фазовом (жидко-твердом) переходе.

Вывод: при фазовых переходах происходят резкое увеличение рассеяние света.

Список литературы

- [1] И.А.Яковлев, Т.С.Величкина и Л.Ф.Михеева, ДАН СССР, 107, № 5, 675 (1956).
- [2] P.D.Lazaj, J.H/Lunacek, Lightscattering spectra of solids/ N.Y.: Springer, 593(1969).
- [3] Г.Стенли, Фазовые переходы и критические явления. Мир, М.: (1973).
- [4] М.Д.Шебзухов, Физика межфазных явления, КБГУ, Нальчик, 166 (1984).
- [5] М.Д.Шебзухов, Ю.И.Малов, Физика и химия поверхности. КБГУ, Нальчик: 68 (1982).
- [6] М.Д.Шебзухов, Сб. трудов Международной конференции. Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Махачкала, 484.(2007).
- [7] Х.Х.Калажоков, З.Х.Калажоков, Н.С.Пономмаренко, Х.Б.Хоконв, В.А.Чернявский. Труды II Международного семинара Теплофизические свойства веществ 25 – 30 сентября г. Нальчик, КБГУ, Нальчик: 82.(2006).

Электрические свойства графита при давлениях 15-50 ГПа

Г.В. Тихомирова¹, А.И. Истомина¹, А.Н. Бабушкин¹, А.А. Лещук²
¹ Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия

e-mail: Galina.Tikhomirova@usu.ru

² Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев,
 Украина

e-mail: leshchuk@ism.kiev.ua

Целью работы было исследование электрических свойств (проводимости на постоянном токе, термоэдс и импеданса) графита марки ГМЗ ОСЧ при давлениях до 50 ГПа.

Измерения проводились в камере высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» [1]. Эти наковальни хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу. Метод оценки давлений с использованием данных о механических свойствах сжимаемого материала, алмаза и геометрии наковален опробован на значительной группе материалов в широком диапазоне температур и давлений и описан в [2].

Исследована проводимость графита при давлениях 15-50 ГПа в области температур 77-450 К.

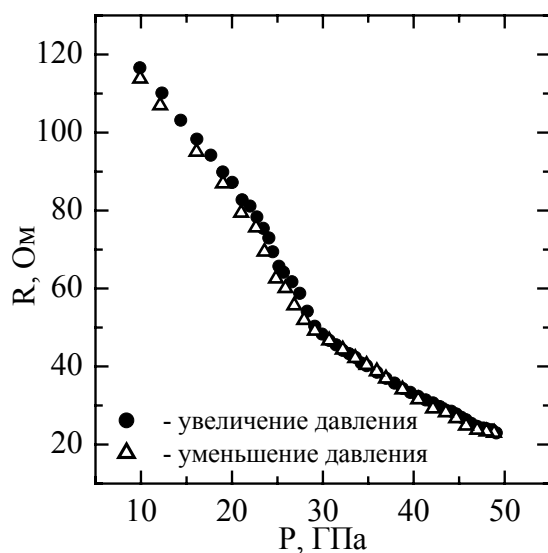


Рис 1 Барические зависимости сопротивления графита в первом цикле приложения и снятия давления.

Обнаружено, что для графита не наблюдается отличий между зависимостями $R(P)$, полученными при увеличении и при уменьшении давления (т.е. барический гистерезис сопротивления отсутствует). На рис. 1 представлены барические зависимости сопротивления графита при комнатной температуре для первого цикла увеличения-уменьшения давления. Выдержка этого образца (графита) под давлением в течении полутора месяцев, а также обработка

несколькими циклами приложения давления, не привели к заметному изменению барической зависимости сопротивления.

Температурные зависимости сопротивления графита имели разный характер для различных циклов увеличения-уменьшения давления: при первом нагружении образца наблюдался минимум в зависимости $R(T)$ (при $T \approx 330\text{ K}$) (рис. 2), а после обработки несколькими последовательными циклами увеличения-уменьшения давления зависимости $R(T)$ становились монотонными (рис. 3). Сопротивление образцов графита не превышало 100 Ом. Различие температурных зависимостей при давлениях до 20 ГПа при первом нагружении образца и при более высоких давлениях (а также в следующем цикле увеличения-уменьшения давления) может быть связано с фазовым переходом в графите при давлениях 15-20 ГПа [3].

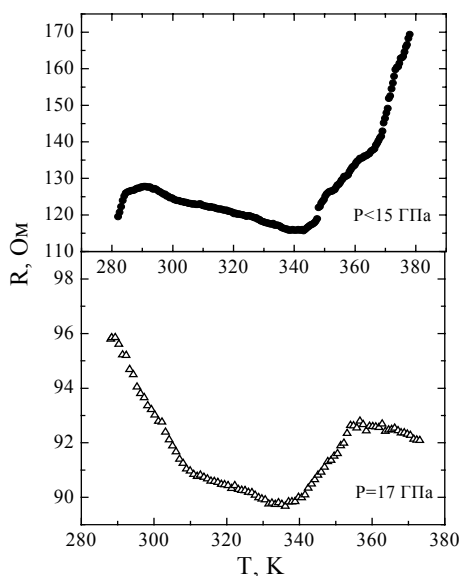


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления графита при давлении ниже 15 и 17 ГПа.

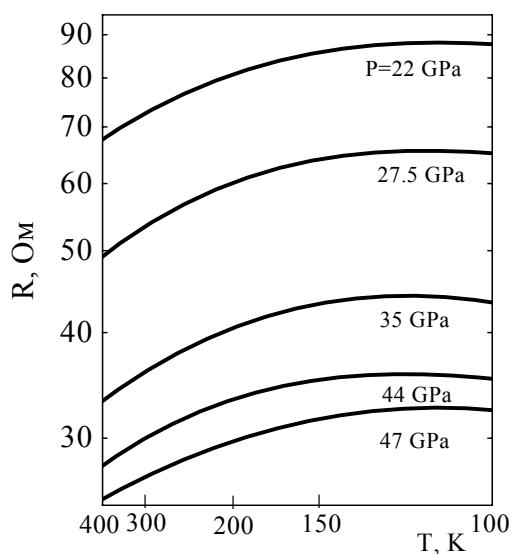


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления графита при разных давлениях в координатах $(\log R, 1/T)$.

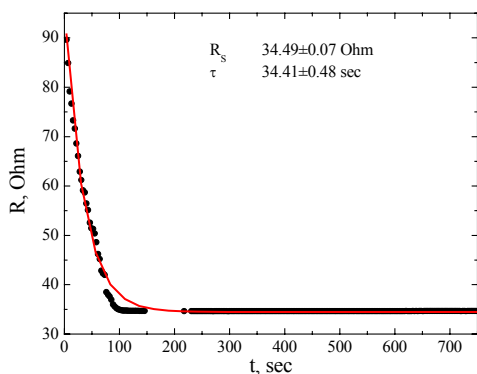


Рис. 4. Зависимость сопротивления графита от времени после увеличения давления от 17 до 17 ГПа.

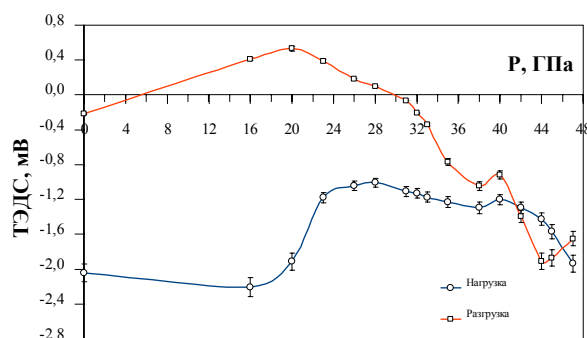


Рис. 5. Барическая зависимость ТЭС.

Сопротивление графита зависит от времени обработки давлением.

На рис. 4 представлены зависимости сопротивления графита от времени после смены давления. Для разных давлений время установления стационарной проводимости составляет от единиц до десятков секунд и практически не зависит от давления. Даже после увеличения давления от 17 до 47 ГПа время установления проводимости не превышает минуты.

На рис. 5 представлена зависимость ТЭДС графита от давления. Измерение термоэдс производили с шагом $\sim 0,5-10$ ГПа. На каждом этапе снимали зависимость термоэдс от времени до установления постоянного значения. И так до максимального давления ~ 47 ГПа. Затем проводили аналогичные измерения, уменьшая давление с тем же шагом, что и при повышении нагрузки.

Видно, что в диапазоне давлений от ~ 16 до ~ 30 ГПа наблюдается скачкообразное изменение величины ТЭДС, что может говорить о возможном переходе в них в данном диапазоне давлений при комнатной температуре и подтверждает данные, полученные из измерений проводимости на постоянном токе. Видно, что переход является необратимым (при снижении давления термоэдс не возвращается в первоначальное состояние).

Исследования импеданса проводили на измерителе-анализаторе импеданса RLC-2000 при комнатной температуре в области частот 1-200 кГц.

Из годографов импеданса при различных давлениях можно сделать вывод, что действительная часть импеданса (ReZ) не зависит от частоты при фиксированных значениях давления, а мнимая (ImZ) часть ведёт себя как индуктивность.

На рис. 6 показаны зависимости действительной части импеданса от

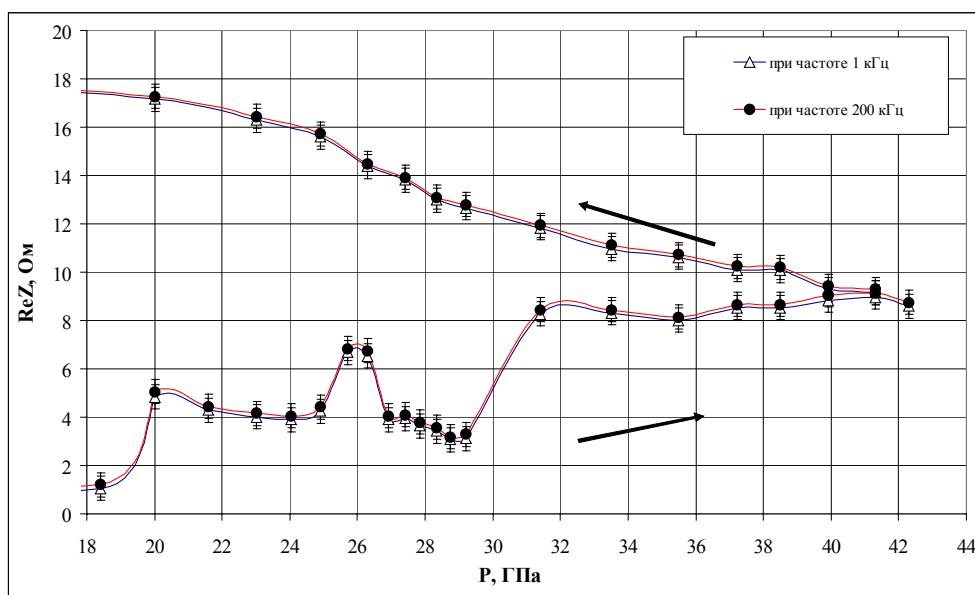


Рис. 6 Барическая зависимость реальной части Импеданса для двух частот. Комнатная температура.

давления. Так как все зависимости $\text{Re}Z$ от давления оказались однотипными, приведены только зависимости при минимальной (1 кГц) и максимальной (200 кГц) частотах. Стрелками показано направление изменения давления. На рисунке видны особенности поведения при давлении от ~ 18 до ~ 32 ГПа, что так же подтверждает наличие перехода в этой области давлений. Подобно предыдущим данным, зависимость при уменьшении давления имеет вид, отличный от зависимости реальной части импеданса, полученной при увеличении давления, т.е. переход является необратимым.

Таким образом, исследована проводимость реакторного графита при высоких давлениях, описана последовательность фаз, характерные давления и времена релаксации. В дальнейшем планируются сравнительные исследования других марок графита и смесей графита с оксидом циркония.

Работа выполнена при частичной поддержке программы “Фундаментальные исследования и высшее образование” (гранты №ЕК-005-Х1 и У4-Р-05-16) Американского фонда гражданских исследований (CRDF), Министерства образования и науки РФ в рамках Уральского научно-образовательного центра “Перспективные материалы” и гранта РФФИ №09-02-01316.

- [1] L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.J. Alaeva, V.P. Sakun, *High Temperatures, High Pressures*, **6**, 99 (1974).
- [2] A.N. Babushkin, Y.A. Kandrina, O.L. Kobeleva, S.N. Schkerin, Y.Y. Volkova, *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*. Eds. H. D. Hochheimer, B. Kuchta, P. K. Dorhout, J. L. Yarger., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht-New York-London, 131, (2001).
- [3] T.L. Schindler, Y.K. Vohra A micro-Raman investigation of high-pressure quenched graphite *J.Phys.: Condens. Matter*, 1995, vol. 7, L637-L642.

О концентрационном структурном переходе в жидких сплавах Fe-Si вблизи 25-30 ат.% кремния

А.И.Шишмарин, А.Л.Бельтюков, В.И.Ладьянов
Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия
e-mail: las@pti.udm.ru

Система Fe-Si является базовой для большого количества практически важных сплавов, в том числе для многих аморфных и нанокристаллических сплавов с высоким уровнем магнитных характеристик [1]. Анализ экспериментальных данных по исследованию структурно-чувствительных свойств расплавов (плотность, вязкость, электросопротивление и др.) бинарной системы Fe-Si (например, [2,3]) показал, что зависимости состав-свойство немонотонны, на них наблюдаются максимумы, минимумы, изломы, что объясняется различного рода концентрационными превращениями в жидкой фазе. Кроме того, сложный характер диаграммы состояния системы Fe-Si [4] позволяет ожидать влияния ее особенностей на структуру и свойства сплавов в жидком состоянии. Однако результаты исследований структурно-чувствительных свойств и данные дифракционных исследований жидких сплавов системы Fe-Si, полученные различными авторами, весьма противоречивы.

В связи с этим в данной работе были исследованы температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости $\nu(t)$ расплавов системы $Fe_{100-x}Si_x$ (с содержанием кремния от 10 до 45 ат.%).

Вязкость расплавов определяли методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля с расплавом [5] на автоматизированной установке [6]. Измерения проводили в атмосфере очищенного гелия в режиме нагрева от ликвидуса до 1700°C и последующего охлаждения с шагом по температуре 20-30°C после изотермических выдержек в течение 20 минут. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из оксида бериллия. С целью исключения влияния на процесс измерения образующейся на поверхности сплава оксидной пленки в тигель поверх образца помещали крышку, выполняющую роль второй торцевой поверхности. Крышка свободно перемещается вдоль вертикальной оси тигля и двигается вместе с ним при совершении крутильных колебаний. Общая среднеквадратичная ошибка определения вязкости не превышает 3% при ошибке единичного эксперимента 1%.

Типичные температурные зависимости вязкости расплавов бинарной системы Fe-Si с содержанием кремния от 10 до 45 ат.% приведены на рис.1. Из рисунка видно, что значения вязкости исследованных расплавов монотонно уменьшаются с повышением температуры. Значения ν , полученные в режимах нагрева и последующего охлаждения, совпадают во

всем исследованном интервале температур в пределах погрешности определения значений вязкости, т. е. гистерезис отсутствует.

По полученным политермам вязкости были построены концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения (рис.2). При вычислении энергии активации вязкого течения жидких сплавов проводили аппроксимацию температурных зависимостей вязкости уравнением Аррениуса [5]. На концентрационных зависимостях вязкости в интервале от 10 до 25 ат.% Si наблюдается возрастание значений вязкости, а в интервале от 30 до 45 ат.% Si – их убывание (рис.2а). В интервале от 25 до 30 ат.% Si вязкость расплава максимальна. Энергия активации вязкого течения (рис.2б) также возрастает, достигая максимального значения в области 25-30 ат.% Si, а затем значения энергии активации убывают.

Исходя из характера концентрационной зависимости вязкости, мы предполагаем, что

в расплавах системы Fe-Si реализуются микрогруппировки на основе железа и микрогруппировки с ближним упорядочением по типу Fe_3Si (твердый раствор кремния в железе). При этом достаточно слабый характер зависимости говорит о том, что изменение концентрации кремния при постоянной температуре приводит лишь к изменению относительной доли микрогруппировок разного типа, т.е. доля микрогруппировок на основе железа убывает, а доля микрогруппировок типа Fe_3Si увеличивается. По-видимому, в области 25-30 ат.% Si структура расплава имеет наибольшее количество микрогруппировок типа Fe_3Si (наибольшую

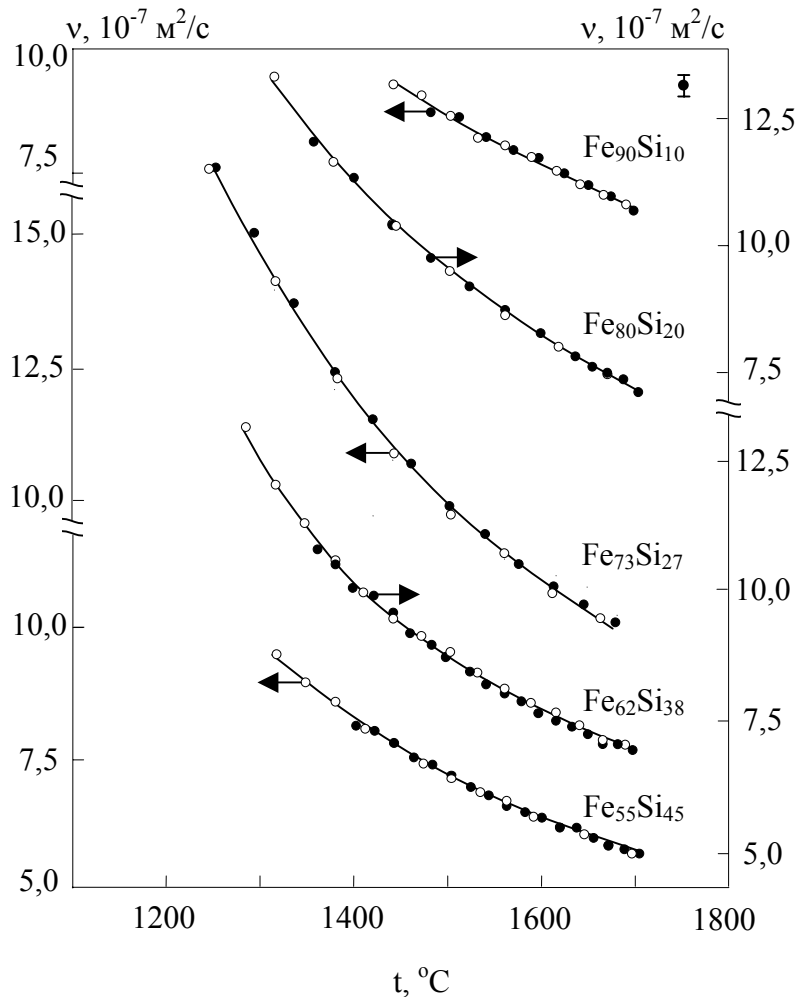


Рис.1 Типичные температурные зависимости вязкости расплавов бинарной системы Fe-Si.

степень порядка), что находится в хорошем согласии с данными о магнитной восприимчивости расплавов системы Fe-Si [7] и результатами рентгенодифракционного исследования жидких сплавов железо-кремний [8]. Принимая во внимание литературные данные о том, что в жидких сплавах связи между атомами Fe и Si носят в значительной мере направленный (ковалентный) характер [9], можно полагать, что вблизи 25-30 ат.% Si реализуется “одноструктурное” состояние расплава. При этом энергия межатомного взаимодействия увеличивается, что обуславливает рост энергии активации вязкого течения и, соответственно, вязкости.

Дальнейшее увеличение содержания кремния приводит к появлению в расплаве помимо существующих микрогруппировок типа Fe_3Si , микрогруппировок с ближним упорядочением по типу FeSi. По-видимому, они слабо связаны как друг с другом, так и с микрогруппировками Fe_3Si . Следствием этого является снижение энергии активации вязкого течения и достаточно резкое уменьшение значений вязкости.

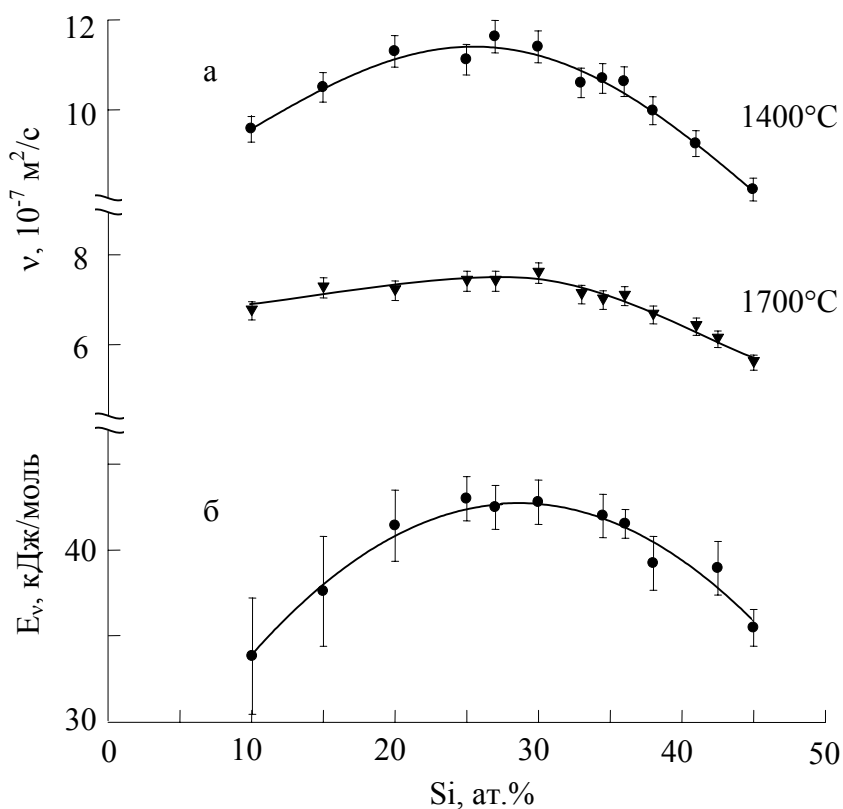


Рис.2 Концентрационные зависимости вязкости (а) и энергии активации вязкого течения (б) расплавов бинарной системы Fe-Si.

Более слабую концентрационную зависимость вязкости жидких сплавов Fe-Si при увеличении температуры можно отнести на счет частичного разупорядочения исследованных расплавов. Опираясь на результаты авторов [9], мы предполагаем, что при нагревании сплавов железо-кремний происходит частичное разрушение кремнийсодержащих микрогруппировок и появление несвязанных направленных взаимодействием атомов железа и кремния. Соответственно, уменьшение количества микрогруппировок с направленным взаимодействием (степени

порядка) должно приводить к менее выраженной концентрационной зависимости вязкости.

Однако, несмотря на некоторое ослабление связей между атомами железа и кремния, рост температуры существенно не меняет характер упаковки атомов. По-видимому, в исследованном интервале температур структура ближнего порядка в расплавах Fe-Si не имеет существенных изменений, т.е. существующие микрогруппировки оказываются устойчивыми к влиянию температуры.

Таким образом, в рамках модели микронеоднородного строения жидкости, немонотонное изменение концентрационной зависимости вязкости расплавов системы Fe-Si предположительно обусловлено концентрационным структурным переходом (типа ближнего порядка) в области 25-30 ат.% кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН и РФФИ (грант №08-03000609-а).

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [2] Б.М.Туровский, А.П.Любимов, *Изв. вузов, Черная металлургия*, №1, 24 (1960).
- [3] П.В.Гельд и др., *Изв. АН СССР, Металлы*, №5, 60 (1968).
- [4] О.Кубашевски, *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа*, Металлургия, Москва (1985).
- [5] Е.Г.Швидковский, *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов*, Гостехиздат, Москва (1955).
- [6] А.Л. Бельтюков, В.И.Ладьянов, *ПТЭ*, №2, 155 (2008).
- [7] А.А.Вертман, А.М.Самарин, *ДАН СССР*, **120**, 309 (1958).
- [8] А.Г.Ильинский, С.И.Слюсаренко, О.И.Слуховский, И.Г.Кабан, *Металлофизика и новейшие технологии*, **23**, 1419 (2001).
- [9] П.В.Гельд, Б.А.Баум, М.С.Петрушевский, *Расплавы ферросплавного производства (жидкие сплавы 3d-переходных металлов с кремнием и углеродом)*, Металлургия, Москва (1973).

Основы формирования упорядоченных структур при эффекте безызносного трения

Т.А.Шахназаров, Ю.А.Тахтарова

Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

oftpm@rambler.ru

При трении с возрастанием скоростей и удельных нагрузок, ухудшением условий смазки и повышением требований к КПД механизмов возрастает роль процессов, принципиально меняющих поведение антифрикционных материалов на основе самоорганизации. В термодинамическом исследовании [1] показано, что в основе самопроизвольного возникновения упорядоченных структур при надлежащей интенсивности внешнего воздействия является квадратичная зависимость диссипации энергии от скорости деформации материала при трении скольжения. В работе [2] установлено, что наблюдаемые экстремальные зависимости коэффициента трения и интенсивности изнашивания от внешней нагрузки со снижением этих показателей на 1-3 порядка в условиях появления однокомпонентного поверхностного слоя являются следствием равенства внешней силы межатомной связи. В работе [3] показано, что наряду с самопроизвольным формированием однокомпонентного поверхностного слоя при эффекте безызносного трения проявляется еще и процесс концентрации интенсивно образующихся дефектов в самопроизвольную фазу. Как показали результаты [3], такое двухфазное состояние термодинамически выгоднее, чем однородно искаженный кристалл. Полученные результаты являются достаточными предпосылками, чтобы поставить вопрос о достижении рассматриваемого эффекта в заданном диапазоне внешних скоростей и нагрузок при трении скольжения.

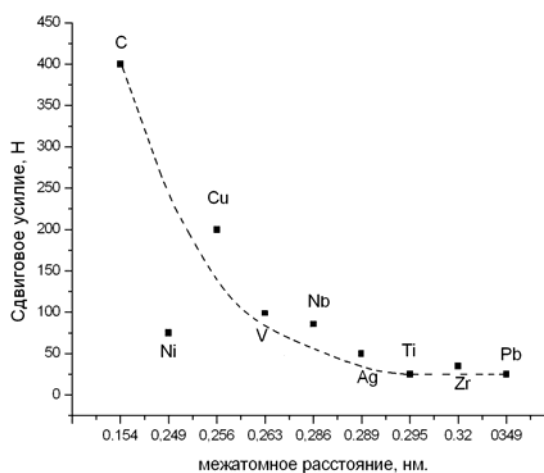
Для решения такой задачи необходимо провести исследование устойчивости формирующейся динамической структуры поверхностного слоя из различных материалов при вариации внешнего воздействия в широких пределах. Исследование микромеханизма формирования двухфазной структуры поверхностного слоя для ряда материалов, которые могут быть использованы при разработке антифрикционных сплавов, было проведено методом молекулярной динамики. Молекулярно-динамические исследования деформирования кристаллов проводились как и в [2], на двумерной ангармонической модели твердого тела с потенциалом Ленарда-Джонса. При этом, как и в [2], был использован алгоритм, реализующий идею кристаллизации твердого тела из расплава. Такой подход при рассмотрении формирования двухфазной структуры поверхностного слоя при трении скольжения создает условия для обеспечения взаимодействия процессов разрушения кристаллической

решетки с образованием дефектной фазы и обратного и обратного релаксационного с формированием кристаллической фазы. Потенциалы ионизации (энергия связи в кристаллах) и межатомные расстояния для рассматриваемых элементов (углерод, никель, медь, ванадий, ниобий, серебро, титан, олово и свинец) взяты из [4,5].

Сдвиговое воздействие на атомы поверхностного слоя оценивалось в ньютонах, межатомное расстояние в нанометрах. Эксперименты проводились по следующей схеме. Задавалась необходимая для выбранного материала величина потенциала ионизации и затем под него подбиралось такое сдвиговое усилие, которое обеспечивало устойчивую динамическую структуру поверхностного слоя это можно было визуально оценить по структуре материала на экране монитора. Когда сдвиговое усилие было мало, исходная поликристаллическая структура переходила в монокристаллическую. В случае превышения сдвиговым усилием определенного предела двухфазный дефектно-кристаллический поверхностный слой наполнялся пустотами, которые быстро росли и приводили к разрушению поверхностного слоя. При достижении динамического равновесия между действием межатомного потенциала и внешнего сдвигового усилия устанавливается устойчивая картина поверхностного слоя, которая в отдельных деталях могла со временем меняться, но по общему соотношению кристаллической и дефектной фаз была стабильна. Результаты экспериментов представлены на рисунке.

Как показывают полученные результаты, при проявлении эффекта безыносного трения, когда сдвиговое усилие на атом в поверхностном слое становится равным энергии межатомной связи выбранного материала, проявляется определенная зависимость необходимого сдвигового усилия от параметра кристаллической решетки соответствующего материала. Полученную зависимость можно объяснить исходя из динамической природы конденсированного состояния.

В твердых телах средняя энергия взаимодействия частиц значительно превышает их среднюю кинетическую энергию, результатом чего является образование плотной периодической структуры. В жидкостях средняя потенциальная и средняя кинетическая энергия частиц близки по величине. Молекулы жидкости удерживаются вместе благодаря наличию потенциальной составляющей энергии. Эти молекулы очень подвижны и



сохраняют только объем, а не форму тела. Но как в твердых телах, так и в жидкостях поведение системы на микроуровне определяется суммарным действием кинетической и потенциальной составляющих энергии частиц. При этом необходимо учитывать, что в металлах два валентных электрона, имеющих антипараллельные спины и находящихся в связывающем состоянии в пространстве между ядрами, образуют сильную двухэлектронную валентную связь, имеющую в основе кулоновское притяжение соседних ядер, несущих положительный заряд к отрицательно заряженным электронам между ними [6]. Такая особенность металлической связи проявляется в том, что с увеличением потенциальной составляющей энергии взаимодействия атомов в кристаллах уменьшается величина равновесного межатомного расстояния, т.е. параметр кристаллической решетки.

При оценке прочности твердых тел в обычных условиях [5,6] отмеченная особенность равновесного межатомного расстояния не имеет принципиального значения. Но в рассматриваемых нами условиях динамической стабилизации поверхностного слоя материала, как показывает полученная экспериментальная зависимость сдвигового усилия от равновесного межатомного расстояния, рассматриваемая особенность становится принципиальной. Она может быть положена в основу выбора материала, обеспечивающего проявление эффекта безыносного трения в выбранном диапазоне внешнего воздействия. При этом получение металлического сплава, обеспечивающего работу выбранного материала в поверхностном слое при трении, может быть осуществлено методами рассмотренными в работе [7].

- [1] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А. Термодинамический критерий формирования диссипативных структур в антифрикционных материалах. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2003, №3, с. 70-75.
- [2] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А., Лугуев Т.С. Диссипативные процессы в сплавах при проявлении эффекта безыносного трения. // ЖТФ, 2006, т.76, в.10, с.66-73.
- [3] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А. Термодинамика формирования двухфазной структуры в сплавах при эффекте безыносного трения. Сб. тр. межд. Конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала, 2007, с. 436-438.
- [4] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1979.
- [5] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. // УФН 1972. т.106. в.2. с. 193-228.
- [6] Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М. Наука, 1988, 296 с.
- [7] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А. Термодинамика процесса сплавообразования при химическом диспергировании компонентов. // Металлы 2000, №2, с. 36-39.

Вольтамперная характеристика n-GaAs-p-Ge гетероперехода при всестороннем давлении

М.М.Гаджиалиев, З.Ш.Пирмагомедов, Т.Н.Эфендиева
 Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра
 Российской академии наук, Махачкала, Россия
 e-mail: ziyav@yandex.ru

Согласно теории Шокли[1], подтвержденной экспериментом, всестороннее давление приводит к росту сопротивления гомопереходов, обусловленного увеличением ширины запрещенной зоны полупроводника.

Гетеропереход (ГП), в котором создан переход от материала с р-типа проводимости к полупроводнику с n-типа проводимости, отличается от гомоперехода, в частности, тем, что в нем барьер для электронов существенно меньше, чем для дырок и, следовательно, диффузионный ток практически полностью обусловлен электронами. Последнее обстоятельство должно проявляться на вольтамперной характеристике (ВАХ) ГП и, следовательно, ее поведении под давлением.

С целью исследования поведения ВАХ под давлением в настоящей работе проведено измерение ВАХ n-GaAs-p-Ge ГП в зависимости от давления до 8 ГПа при комнатной температуре.

ГП был изготовлен по методике, предложенной в работе[2].

Рентгеноструктурный анализ показал, что пограничная область ГП является монокристаллом и пограничные плоскости перехода повернуты относительно друг друга не более чем на 3° . Это обстоятельство указывает на хорошее качество полученного ГП. Энергетическая диаграмма ГП n-GaAs-p-Ge дана на рис.1.

Измерения под давлением на образцах с размерами $0,1 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ проводились в аппарате высокого давления типа плоские наковальни с лункой и тороидальной поддержкой.

Согласно теории [2], в ГП возникает контактное напряжение, обусловленное обменом носителей между контактирующими полупроводниками. Когда прикладывается к ГП гидростатическое давление контактное напряжение меняется с давлением, если давление приводит к неодинаковому изменению уровней ферми в обоих материалах.

В нашем случае n-p ГП величина изменения с давлением контактного напряжения состоит из разности между изменениями от давления края валентной зоны проводимости в р-типе полупроводника и края зоны

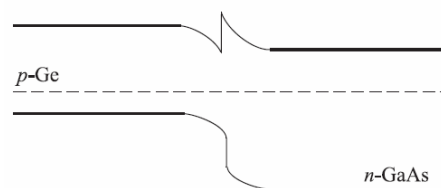


Рис.1. Энергетическая диаграмма ГП n-GaAs-p-Ge.

проводимости в n- типе полупроводника. Изменение контактного напряжения дается следующим равенством:

$$e\left(\frac{dV_{\text{д}}}{dP}\right)_{n-p} = \frac{dE_{v2}}{dP} - \frac{dE_{c1}}{dP}$$

где $V_{\text{д}}$ – контактное напряжение, E_{v2} – энергия потолка валентной зоны полупроводника p- типа, E_{c1} – энергия дна зоны проводимости n- типа полупроводника.

Результаты измерения ВАХ ГП при 300К в зависимости от давления представлены на рис. 2. Видно, что прямой и обратный токи меняются от давления. Известно, что давление увеличивает ширину запрещенной зоны (E_g) и арсенида галлия и германия, причем в измеренной области давления (~7ГПа) германий испытывает фазовый переход полупроводник металл.

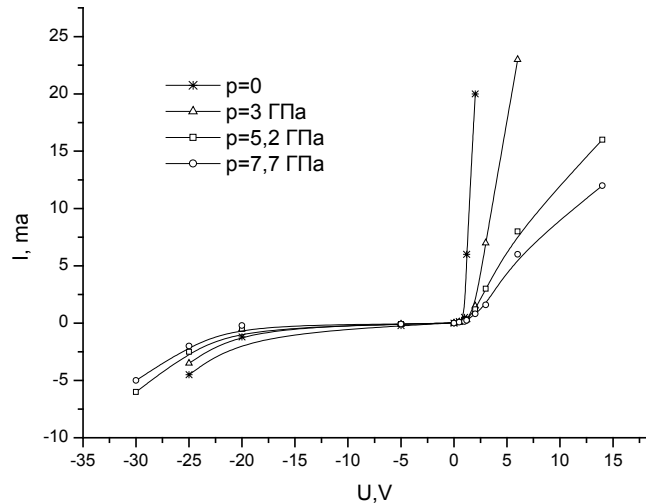


Рис.2. ВАХ n-GaAs-p-Ge гетероперехода при всестороннем давлении при 300К.

Как видно из рисунка при изменении давления от 3ГПа до 7ГПа прямой ток при 5V уменьшается 4,5 раза, а обратный ток при 25V уменьшается в 1,3 раза. Таким образом, наблюдается сильное изменение прямого тока по сравнению с обратным током. Коэффициент выпрямления ГП при этом уменьшается от 300 при 3ГПа до 60 при 7ГПа.

Поскольку под давлением меняются E_g обеих компонент ГП, резкий рост сопротивления ГП под давлением, по-видимому, обусловлен суммарным изменением их ширины запрещенных зон. Наблюдаемое изменение прямого и обратного сопротивлений ГП объясняется изменением ширины запрещенных зон обеих компонент ГП.

Литература

- [1] W. Shockly and I. Bardeen, Phys. Rev. 77, 407 (1950)
- [2] R.L. Anderson. Sol. St. Electron, 5, 341 (1962)

Управление хаосом при развитии винтовой неустойчивости в n-Ge

И.К.Камилов, К.М.Алиев, Х.О.Ибрагимов, Н.С.Абакарова
Институт Физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия.
E-mail: khmurat@iwt.ru

Управление хаосом является одним из наиболее важных практически применимых на практике направлений современной нелинейной физики. Известно, что существует несколько алгоритмов и их модификаций управления хаосом. Одним из них является, разработанный Лоскутовым [1], алгоритм управление хаосом без обратной связи, который позволяет посредством периодического параметрического возмущения, действующего на нелинейную систему с хаотическим поведением, вывести ее на регулярный режим поведения. Этот алгоритм применялся для подавления хаотических колебаний в моделях химических колебательных реакций [2], в системах уравнений, моделирующих различные биологические процессы [3], при подавлении хаоса в процессах кристаллизации и во многих других математических, физических и т.д. системах.

Ранее нами была исследована нелинейная динамика, связанная с развитием винтовой неустойчивости (осцилляторный эффект) в инжектированной электронно-дырочной плазме германия в температурном интервале 77-300К [4] и рекомбинационной неустойчивости тока в p-Ge(Au) при 77К [5]. Были обнаружены как стандартные (удвоение периода, квазипериодичность, перемежаемость), так и нестандартные сценарии перехода к хаосу. Кроме того, было изучено влияние внешнего периодического сигнала, приложенного к системе как аддитивно, так и мультипликативно, и обнаружены в точках бифуркаций процессы усиления и синхронизации частоты на основном тоне, гармониках и субгармониках. Для исследования винтовой неустойчивости тока использовались образцы электронного германия с фоновой концентрацией $N_d - N_a = 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в форме цилиндров длиной до 10 мм и в диаметре 1 мм. Высокий уровень инжекции неравновесных носителей тока достигался нанесением на противоположные торцы образцов инжектирующих контактов из индия с 0.5% галлия и олова с 7 % сурьмы. Для введения в компьютер временных реализаций токовых колебаний использовался быстродействующий аналого-цифровой преобразователь с частотой выборки до 200 МГц.

В работе представлены результаты исследования отклика нелинейной динамической системы с хаотическим типом колебаний находящейся в автоколебательном режиме на внешнее периодическое воздействие. Сигнал различной частоты и амплитуды налагался на управляющий

параметр, в данном случае напряжение, прикладываемое к образцу аддитивно. На рис. 1 представлены фазовый портрет и Фурье спектр колебаний тока в осциллиторе германия в магнитном поле 2 кЭ при приложенном напряжении 21.7В при температуре 77 К.

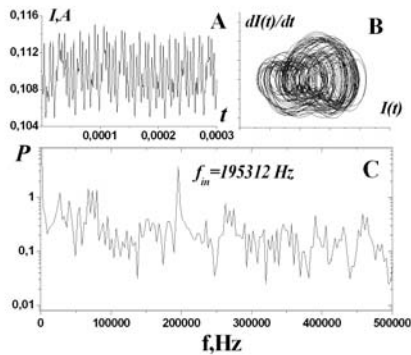


Рис. 1 Временная реализация A фазовый портрет B, Фурье спектр C. Магнитное поле 2 кЭ, приложенное к образцу напряжение 21.7В, температура 77 К.

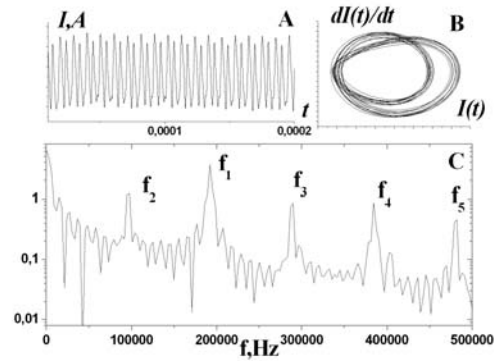


Рис. 2 Временная реализация A, фазовый портрет B, Фурье спектр C. Амплитуде внешнего сигнала 3.7 В, частота 195312 Гц. Где $f_1=195312$ Гц, $f_2=97656$ Гц, $f_3=292968$ Гц, $f_4=390624$ Гц, $f_5=488280$ Гц.

Изначально, как видно из Рис1А, динамическое поведение системы является спирально хаотическим, т.е. происходит регулярное вращение фазовой точки с наложением на это вращение шумов. Внутренняя частота спирального вращения фазовой точки нашей системы составляет $f_{in}=195312$ Гц (Рис 1С). При постепенном увеличении амплитуду внешнего периодического сигнала и изменении частоты в диапазоне от 0 до 500 КГц обнаружены области, в которых токовые колебания становились регулярными.

На рис 2 представлены временная реализация , фазовый портрет и Фурье спектр при амплитуде внешнего воздействия 3.7 В и частоте 195312 Гц. Видно, что спектр колебаний становится дискретным, а хаотический аттрактор переходит на удвоенный цикл.

На рис3 представлены области в пространстве параметров амплитуда U_{ex} и частота f_{ex} прикладываемого периодического сигнала. Видно что первоначально регуляризация хаотических колебаний происходит при амплитуде внешнего сигнала 2.5В на частоте кратной внутренней частоте системы $f_{ex}=390624$ Гц = $2*f_{in}$.

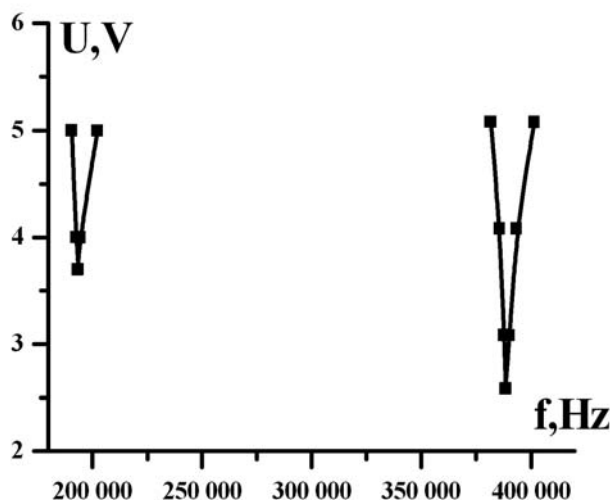


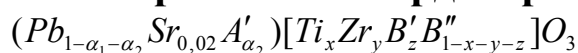
Рис.3 Области упорядочения хаотических колебаний в пространстве параметров амплитуда и частота прикладываемого сигнала.

Дальнейшее увеличение амплитуды прикладываемого периодического сигнала приводит к расширению области, где происходит регуляризация. При амплитуде 5В это уже область шириной почти 25500 Гц. На частоте собственного спирального вращения фазовой точки также обнаружена область регуляризации но уже при чуть больших амплитудах внешнего сигнала (3.7В). Также наблюдается расширение этой области при больших амплитудах, так при амплитуде внешнего сигнала 5 В ширина области составляет почти 23540 Гц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-02-00074-а и НШ 4526.2008.2.

- [1] Лоскутов А.Ю. Автореф. дис. докт. физ. мат. наук. М.МГУ им. М.В.Ломоносова 1997 , 24 с.
- [2] Евдокимов Е.В., Евдокимов К.Е. , Крейдун Ю.А., Шаповалов А.В. ЖФХ ,1997, т.71, № 11, с.1999-2004.
- [3] Лоскутов А.Ю. Биофизика ,1992, Т37, №1, с.133-141
- [4] I.K.Kamilov, Kh.O.Ibragimov,K.M.Aliev and N.S. Abakarova J.Phys.:Condens.Matter 2001, V13, p.4519-4524
- [5] И.К.Камилов, Н.С.Абакарова, Х.О.Ибрагимов, К.М.Алиев Письма ЖТФ, 2001, т.27,в.5,с.24-31

Диэлектрическая спектроскопия твердых растворов системы



К.П. Андриюшин, Н.С. Каблучкова

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: barsik_box@mail.ru

Введение

Производство сегнетомягких (СМ) пьезоэлектрических материалов, обладающих уникальными свойствами (рекордно высокими значениями диэлектрической проницаемости при комнатной температуре, высокими электрострикционными и пьезоэлектрическими параметрами) относится к группе высокотехнологичных, наукоёмких производств. В течение длительного времени для достижения оптимальных характеристик таких материалов использовалась дорогостоящая технология горячего прессования (ГП) (одновременное приложение к заготовке из пресс-порошка высоких температур и давления). В настоящее время сложившаяся экономическая ситуация вынуждает искать новые материалы из этой группы, которые можно изготовить без использования ГП.

В связи с этим целью работы является создание новых СМ материалов без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП-образцам.

Объекты и методы их исследования

Объектами исследования являются многокомпонентные твердые растворы (ТР) состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$, где $\alpha_1=0,02\div 0,12$, $\Delta\alpha_1=0,02$. Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления, адаптированной к этой конкретной системе.

Измерения диэлектрических спектров неполяризованных образцов проводились на автоматическом стенде (рис. 1), включающем "Измеритель иммитанса Е-7-20", в температурно (Т)-частотном (f) интервале от 20⁰С до 700⁰С и от 25Гц до 1 МГц.



Рис. 1. Автоматический измерительный стенд на базе "Измеритель иммитанса Е-7-20"

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис.2 представлены диэлектрические спектры изученных ТР.

Видно, что при $\alpha_1=0,02$ зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) от T имеют λ -образный вид (прямые хода) с четкими максимумами, не размывающимися и не меняющими своего положения при увеличении f ; максимумы диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 ($(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$) высокие (~ 27000); дисперсия ϵ/ϵ_0 отсутствует слева от точки Кюри (T_K) и появляется в T_K и справа от нее в узком температурном диапазоне ($320-350$) $^{\circ}\text{C}$. На обратных ходах картины аналогичны, но видно, что $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ увеличивается до ~ 38000 . При $\alpha_1=0,04$ зависимости ϵ/ϵ_0 от T (прямые хода) подобны наблюдаемым в ТР с $\alpha_1=0,02$, но с небольшими отличиями: появлением слабой дисперсии в интервале ($25-260$) $^{\circ}\text{C}$, отсутствием ее справа от T_K , достижением значительно более высокого максимума $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ (~ 33000). На обратном ходе картина, в целом, повторяется, но в низкотемпературном диапазоне ($25-270$) $^{\circ}\text{C}$ дисперсия ϵ/ϵ_0 отсутствует

Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к классическим сегнетоэлектрикам (СЭ).

При $\alpha_1=0,06$ происходит размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур (T) при увеличении f измерительного поля и резкое ее снижение (~ 18000) по сравнению с $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ ТР с $\alpha_1=0,02$ и $0,04$; дисперсия ϵ/ϵ_0 отсутствует в интервале ($25-90$) $^{\circ}\text{C}$ и появляется при T ($90-150$) $^{\circ}\text{C}$. На обратных ходах картина аналогична, но видно, что дисперсия присутствует во всей СЭ области. Для $\alpha_1=0,08$ также характерно размытие ФП (прямые хода) со сдвигом $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ в область более высоких температур при увеличении f измерительного поля, $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max} \sim 25000$; дисперсия ϵ/ϵ_0 присутствует до и после T_K в интервале ($25-250$) $^{\circ}\text{C}$. На обратных ходах картина подобна, но с меньшей дисперсией диэлектрической проницаемости. Поведение зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)$ ТР с $\alpha_1=0,10$ аналогично описанному для $\alpha_1=0,06$, но с более сильной дисперсией до и после T_K и более высокими значениями $(\epsilon/\epsilon_0)_{\max}$ (~ 20000) как на прямых, так и на обратных ходах. В ТР с $\alpha_1=0,12$ поведение зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ практически аналогично ТР с $\alpha_1=0,06$, но отличается наличием дисперсии ϵ/ϵ_0 во всей СЭ области как на прямых, так и на обратных ходах.

Все вышесказанное позволяет отнести данные ТР к СЭ-релаксорам.

Обращает на себя внимание факт появления аномалии ϵ/ϵ_0 в области высоких температур ($\sim 400 \div 500$) $^{\circ}\text{C}$: стремительный рост ϵ/ϵ_0 при $\sim 400^{\circ}\text{C}$ на низких f ($25, 60, 100$) Гц без формирования максимума и с его образованием на более высоких частотах ($(60, 100)$ Гц) ($\alpha_1=0,02, 0,08, 0,10$). В ТР с $\alpha_1=0,04, 0,06, 0,12$ при $T \sim 500^{\circ}\text{C}$ видно только начало этих процессов. Наблюдаемое связывается с изменением валентного состояния ионов титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$).

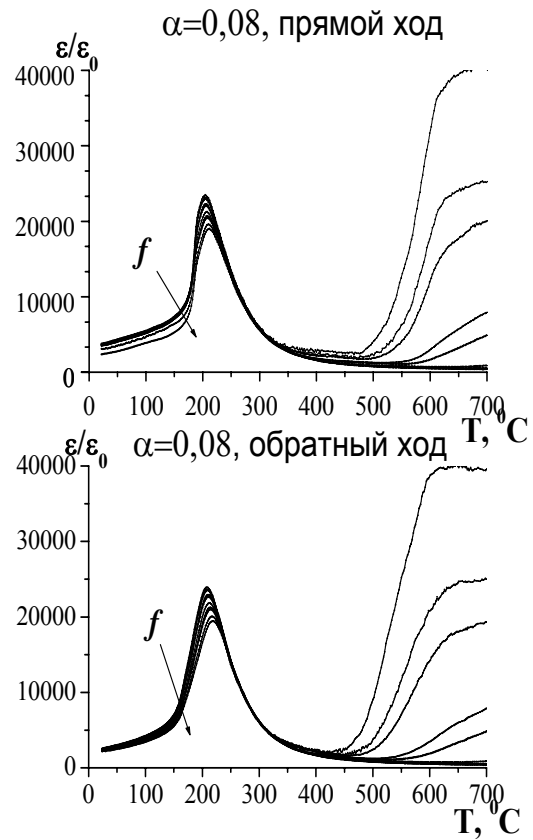
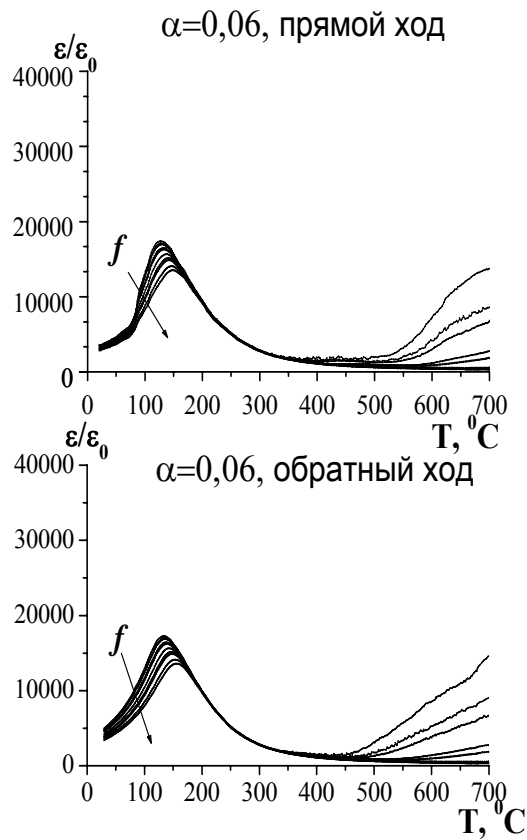
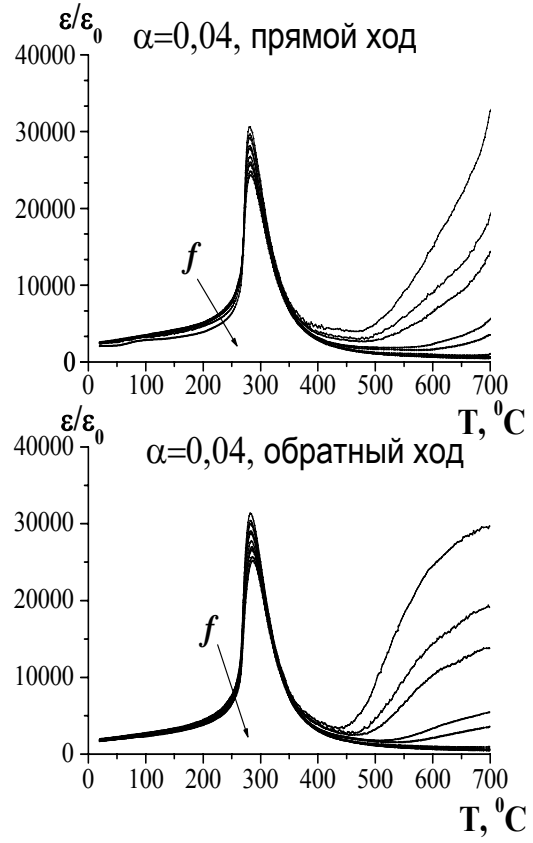
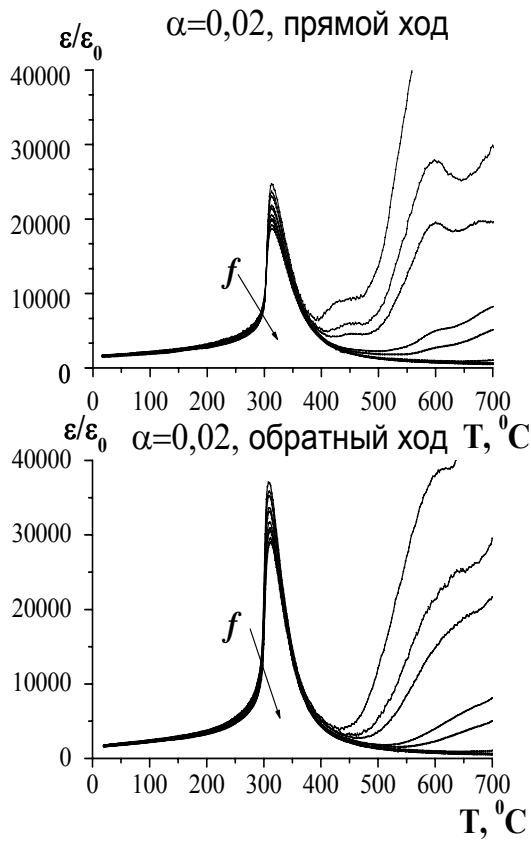
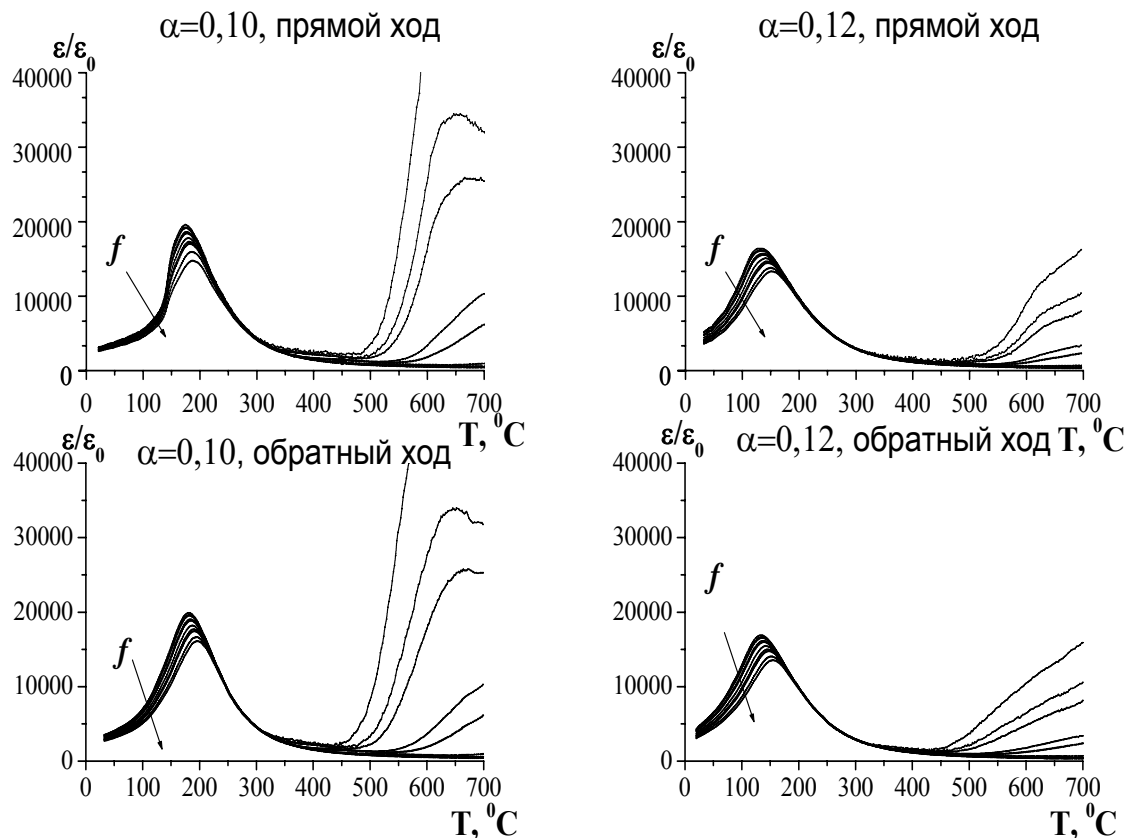


Рис. 2 Диэлектрические спектры ТР состава $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{0,02}A'_{\alpha_2})[Ti_xZr_yB'_zB''_{1-x-y-z}]O_3$



Продолжение рис. 2

Выводы и заключение

1. Обнаружены две концентрационные области ($0,02 \leq \alpha_1 < 0,06$ и $0,06 \leq \alpha_1 \leq 0,12$), отличающиеся термочастотным поведением ТР. В первой реализуются классические СЭ, а во второй - СЭ- релаксоры.
2. Наблюдаемые аномалии ϵ/ϵ_0 в области высоких температур связаны с вакансионным механизмом, обусловленным изменением валентности $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$.
3. Разработанные материалы с $Sr(\alpha_1) \leq 0,06$ могут быть использованы в преобразователях, работающих в режиме приема; с $Sr(\alpha_1) > 0,06$ перспективны для применений в низкочастотных приемных устройствах- гидрофонах, микрофонах, сейсмоприемниках [1], а также, в силу своей релаксорной природы, применимы в прецизионных перемещающих устройствах, многослойных конденсаторах.

В докладе описывается более детальный анализ полученных данных с привлечением модельных методов, применяемых в физике релаксационных процессов к аналогичным объектам.

- [1] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др., Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник, АО "Книга", Ростов-на-Дону, (1994).

Фазовая x-T диаграмма системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) и электрофизические свойства её твёрдых растворов

И.Н. Андрюшина, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: futur6@mail.ru

Введение

Основу большинства материалов пьезотехники составляют твёрдые растворы (ТР) состава $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС), обладающие высокой пьезоактивностью. Многокомпонентные системы с их участием стали базой практически всех промышленно выпускаемых сегнетоэлектрических материалов. Большое количество публикаций посвящается изучению структурных особенностей ТР этой системы. Однако, исследования, в основном, касаются лишь избранных химических композиций [1 и ссылки в ней]. Была выявлена промежуточная (моноклинная) фаза, представляющая собой некий «мост» между симметриями ТР вблизи крайних компонентов, обуславливающая высокие пьезоэлектрические свойства. Это побудило нас более детально изучить морфотропную область (МО) ТР системы ЦТС и родственных ей с морфотропными фазовыми границами [2-6]. Данная работа является продолжением и развитием ранее предпринятых нами исследований по изучению закономерностей фазообразования в системе ЦТС в окрестности МО [7-8]. Цель данной работы - на основе детальных (малый концентрационный шаг), комплексных исследований в широком концентрационном интервале установить закономерности фазообразования в системе ЦТС с учётом дефектности структуры ТР, а также выявить в них особенности формирования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств.

Объекты исследования. Методы получения образцов

Состав изучаемых ТР отвечает формуле $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$). В интервалах $0,06 \leq x \leq 0,12$ и $0,30 \leq x \leq 0,37$ исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0,01$; $0,12 \leq x \leq 0,30$, $\Delta x = 0,02$; $0,37 \leq x \leq 0,42$ и $0,52 \leq x \leq 0,57$, $\Delta x = 0,01$; $0,42 < x < 0,52$, $\Delta x = 0,005$; $0,57 \leq x \leq 1,0$ $\Delta x = 0,0025$.

Образцы получены по обычной керамической технологии путем двухстадийного твердофазного синтеза при $T_1 = T_2 = 870$ °С и $\tau_1 = \tau_2 = 7$ час. с промежуточным помолотом, гранулированием синтезированных порошков и спеканием при $T = (1180 \div 1240)$ °С (в зависимости от состава), $\tau = 3$ час. При этом температура спекания со стороны $\text{PbZrO}_3 \sim 1220$ °С, со стороны $\text{PbTiO}_3 \sim 1180$ °С, внутри МО $(1220 \div 1240)$ °С. После механической обработки на

плоские поверхности образцов (размерами $\text{Ø}10 \times 1 \text{ мм}^2$) нанесены электроды двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты при 800°C в течение 0,5 час. Поляризацию осуществляли в полиэтиленсилоксановой жидкости при 140°C в электрическом поле $5 \div 7 \text{ кВ/мм}$.

Методы исследования образцов

Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{FeK}\alpha$ -излучение; Mn-фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Для аттестации электрофизических свойств исследуемых ТР проведены измерения их диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 0444-87. При этом определяли: относительную диэлектрическую проницаемость поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) образцов, пьезомодуль ($-d_{31}$), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_m), модуль Юнга (Y_{11}^E). Для измерения деформации ξ_3 , индуцированной приложенным к пьезоэлементу электрическим полем E_3 , использован специально сконструированный стенд. Стенд включал в себя прецизионную микрометрическую стойку для закрепления пьезоэлемента измерительного датчика, стабилизированный источник электрического напряжения с плавной и дискретной регулировкой и цифровой индикацией выходного напряжения (диапазон напряжений 0-1500 V), измерительный индуктивный преобразователь перемещения с цифровой индикацией показаний и возможностью их вывода на самописец и компьютер.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рисунке показана фазовая диаграмма системы ЦТС и концентрационные зависимости электрофизических характеристик ТР. Вертикальными штриховыми линиями обозначены границы фаз, фазовых состояний, морфотропных областей и областей сосуществования фазовых состояний.

Из рисунка видно, что фазовая картина ТР системы ЦТС чрезвычайно сложная, с большим количеством последовательных фазовых переходов и областей сосуществования фаз и фазовых состояний ($P_{э_i}$, T_i) (см. определение фаз и фазовых состояний в [2]). Выявлено три поля ТР с различной симметрией. Так, ромбическая (Р) фаза расположена в диапазоне $0 < x \leq 0.04$, ромбоэдрическая ($P_{э}$) - в интервале $0.065 < x \leq 0.445$, а тетрагональная (Т) - в интервале $0.49 < x \leq 1.0$. МО ($P_{э}$ - Т) занимает промежуток $0.445 < x \leq 0.49$. В пределах $P_{э}$ - фазы существуют семь фазовых состояний ($P_{э_1}$, $P_{э_2}$, $P_{э_3}$, $P_{э_4}$, $P_{э_5}$, $P_{э_6}$, $P_{э_7}$) и шесть областей

Локализация фаз, фазовых состояний, областей сосуществования тех и других: (изотермический разрез при $T = 25^\circ\text{C}$) в системе ЦТС.

I – P ($0 < x \leq 0.04$), II – P + P_{э1} ($0.04 < x \leq 0.065$), III – P_{э1} ($0.065 < x \leq 0.20$), IV – P_{э1} + P_{э2} ($0.20 < x \leq 0.22$), V – P_{э2} ($0.22 < x \leq 0.24$), VI – P_{э2} + P_{э3} ($0.24 < x \leq 0.26$), VII – P_{э3} ($0.26 < x \leq 0.28$); VIII – P_{э3} + P_{э4} ($0.28 < x \leq 0.30$); IX – P_{э4} ($0.30 < x \leq 0.34$), X – P_{э4} + P_{э5} ($0.34 < x \leq 0.35$), XI – P_{э5} ($0.35 < x \leq 0.39$), XII: P_{э5} + P_{э6} ($0.39 < x \leq 0.41$), XIII: P_{э6} ($0.41 < x \leq 0.425$), XIV: P_{э6} + P_{э7} ($0.425 < x \leq 0.44$); XV: P_{э7} ($0.44 < x \leq 0.445$); XVI: P_{э7} + ПСК₁ ($0.445 < x \leq 0.45$); XVII: P_{э7} + ПСК₁ + ПСК₂ ($0.45 < x \leq 0.455$); XVIII: P_{э7} + ПСК₁ + ПСК₂ + T₁ ($0.455 < x \leq 0.48$); XIX: ПСК₂ + T₁ ($0.48 < x \leq 0.49$); XX: T₁ ($0.49 < x \leq 0.50$); XXI: T₁ + T₂ ($0.50 < x \leq 0.515$); XXII: T₂ ($0.515 < x \leq 0.65$); XXIII – T₂ + T₃ ($0.65 < x \leq 0.725$); XIV – T₃ ($0.725 < x \leq 0.75$); XXV – T₃ + T₄ ($0.75 < x \leq 0.775$); XXVI – T₄ ($0.775 < x \leq 0.925$); XXVII – T₄ + T₅ ($0.925 < x \leq 0.95$); XXVIII – T₅ ($0.95 < x \leq 1.0$).

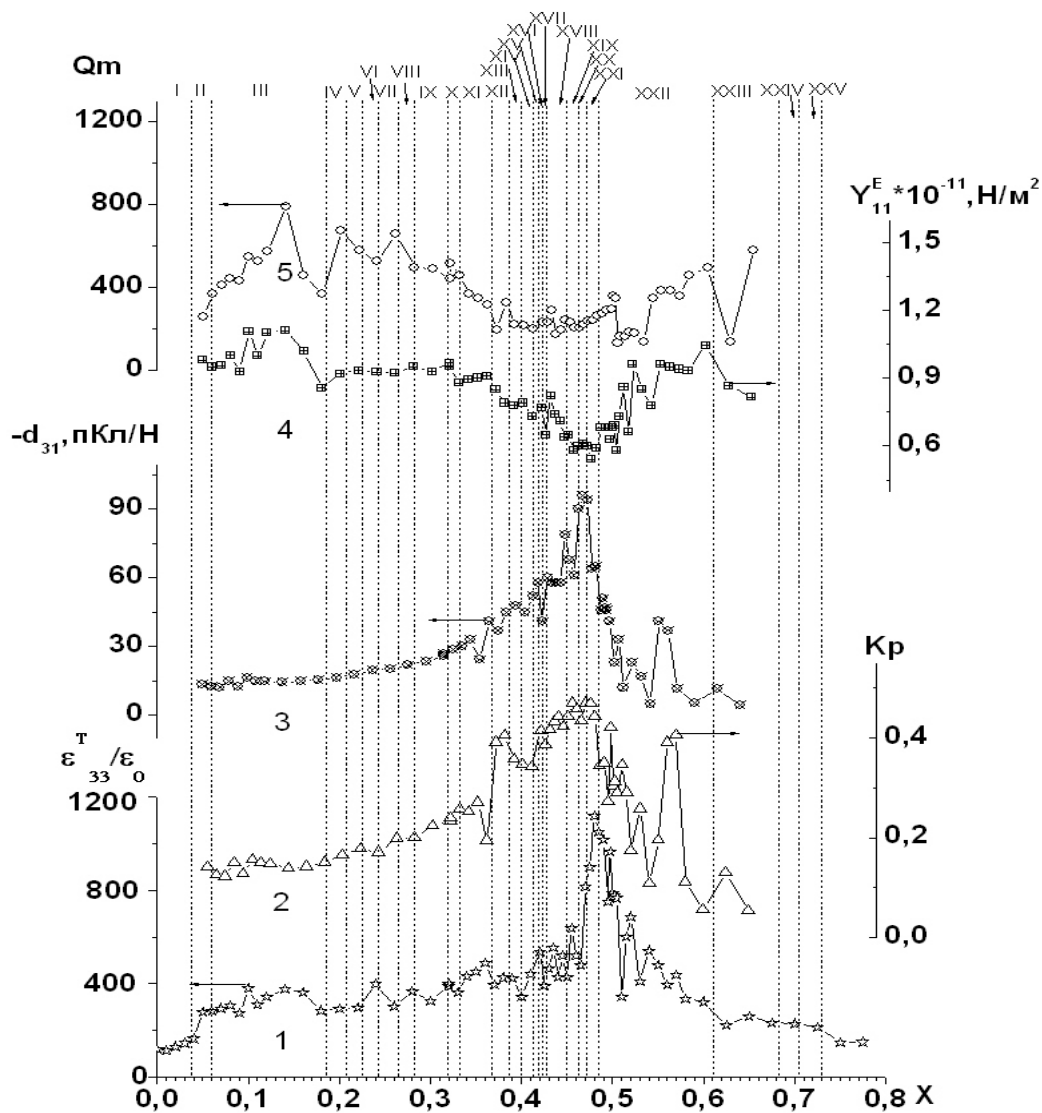


Рис. Фазовая диаграмма и концентрационные зависимости электрофизических характеристик TP системы $PbTi_xZr_{1-x}O_3$.

их сосуществования (P_{э1}+P_{э2}, P_{э2}+P_{э3}, P_{э3}+P_{э4}, P_{э4}+P_{э5}, P_{э5}+P_{э6}, P_{э6}+P_{э7}). T - фазе свойственны пять фазовых состояний (T₁, T₂, T₃, T₄, T₅) и четыре области их сосуществования (T₁+T₂, T₂+T₃, T₃+T₄, T₄+T₅). При комнатной температуре в МО образуются четыре фазы (P_э, ПСК₁, ПСК₂, T) и четыре области их сосуществования (P_{э7}+ПСК₁, P_{э7}+ПСК₁+ПСК₂,

$P_{\varepsilon_7} + ПСК_1 + ПСК_2 + T_1, ПСК_2 + T_1$). Образование фазовых состояний связано с локальной дефектной подструктурой исследуемых керамических образцов ТР [2].

Как видно из рисунка, «абсолютно» экстремальные значения параметров достигаются в окрестности МО ($P_{\varepsilon} - T$). При переходе из одного фазового состояния в другое электрофизические параметры испытывают незначительные изменения («скачки», относительные экстремумы). Все это определяет сильную "изрезанность" концентрационных зависимостей электрофизических характеристик.

Для всех ТР характерны монотонные зависимости $\xi_3(E)$ как на восходящей, так и на нисходящей ветвях полуциклов петель электромеханического гистерезиса. Однако зависимости $d_{33}(E)$ для ТР различных концентраций оказались различными. Для концентрации $0 \leq x \leq 0,03$ пьезомодуль не фиксировался в силу антисегнетоэлектрического характера $PbZrO_3$ и ТР вблизи него. Для концентраций $0,03 < x \leq 0,37$ характерен линейный рост d_{33} в слабых полях, сменяющийся при $E = 6,0 - 10,0$ кВ/см «платообразным» участком, на котором пьезомодуль либо очень слабо уменьшается, либо остается постоянным. Поведение d_{33} в диапазоне $0,37 < x \leq 0,57$ происходит без образования максимума d_{33} , но с изменением наклона кривых $d_{33}(E)$ также при $E \approx 6$ кВ/см и редко с формированием здесь размытого "купола" d_{33} . По мере приближения к $PbTiO_3$ гистерезис практически исчезает. Такая эволюция изменения пьезомодуля, несомненно, связана с особенностями фазообразования и доменного строения ТР. Установлены корреляции между положениями экстремумов исследуемых характеристик и фазовыми границами в данной системе.

- [1] В. Noheda, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **6**, 27 (2002).
- [2] О.А. Демченко, Дисс...к.ф-м.н. Ростов – на – Дону, 244 (2006).
- [3] Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, и др., Тр. Межд. конф., "ОДРО-2002", **2**, 61 (2002).
- [4] О.А. Демченко, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, и др., ПЖТФ, **30**, 62 (2004).
- [5] О.А. Демченко, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, и др., ЖТФ, **75**, 64 (2005).
- [6] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, И.Н. Андрюшина, и др., Неорг. мат., **45**, 69 (2009).
- [7] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, И.Н. Андрюшина, и др., ФТТ, **50**, 1469 (2008).
- [8] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, И.Н. Андрюшина, и др., ФТТ, **51**, 958 (2009).

Диэлектрические спектры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ при криогенных температурах

А.А.Павелко, С.П.Кубрин, Д.А.Сарычев

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: fallenart@bk.ru*

Введение

Мультиферроики, представляющие собой обширный класс материалов, сочетающих в себе сегнетоэлектрические, ферромагнитные и сегнетоэластические свойства, в настоящее время подробно изучаются в связи с потенциальной возможностью их применения в новых устройствах, основанных на взаимном контроле магнитного и электрического полей [1]. Феррит висмута BiFeO_3 и его твердые растворы (ТР) являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям электрического и магнитного упорядочения [2]. В качестве компонентов таких соединений часто выступают редкоземельные элементы (РЗЭ). Исследования их диэлектрических свойств при температурах выше комнатной малочисленны, а низкотемпературные исследования практически не проводились. В связи с этим целью данной работы является исследование диэлектрических свойств ТР состава $\text{Bi}_{1-x}(\text{РЗЭ})_x\text{FeO}_3$, где РЗЭ – Tb, а $x = 0 \div 0.2$ в диапазоне (10÷320)К.

Объекты исследования. Методы получения образцов

Объекты исследования – ТР состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$, где $x = 0 \div 0.2$. Феррит висмута синтезирован методом твердофазных реакций из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах $T_1 = (740 \div 760)^\circ\text{C}$ $T_2 = (780 \div 800)^\circ\text{C}$ и времени $\tau_1 = \tau_2 = 10$ час. ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ где $x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$ также синтезированы из соответствующих оксидов при температурах и временах изотермических выдержек $T_1 = 800^\circ\text{C}$, 10 час.; $T_2 = (800 \div 850)^\circ\text{C}$, 5 час., в зависимости от состава. С повышением содержания РЗЭ температура второго обжига повышается ~ на 10 градусов на каждые 5 мол.% РЗЭ. Режимы спекания керамических заготовок (столбиков $\text{Ø}12 \text{ мм} \times (10 \div 15) \text{ мм}$.) составили (850 ÷ 950) °С в течение (1÷2) час., в зависимости от состава.

Методы исследования образцов

Диэлектрические измерения проводились в температурном диапазоне от 10 до 320К с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В, позволяющего проводить измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь с высокой точностью в частотном диапазоне от 20Гц до 5 МГц. Образцы охлаждались с помощью гелиевого

рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150, производства Cryogenics. Регулировка температуры осуществлялась посредством температурного контроллера LakeShore 331, позволяющего фиксировать заданную температуру с точностью $\pm 0,01\text{K}$. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом Vos Edwads. Исследовались неполяризованные образцы.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рисунке приведены зависимости относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) изученных керамик от температуры и частоты (f) измерительного поля керамических ТР системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ для $x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$ и 0.20 .

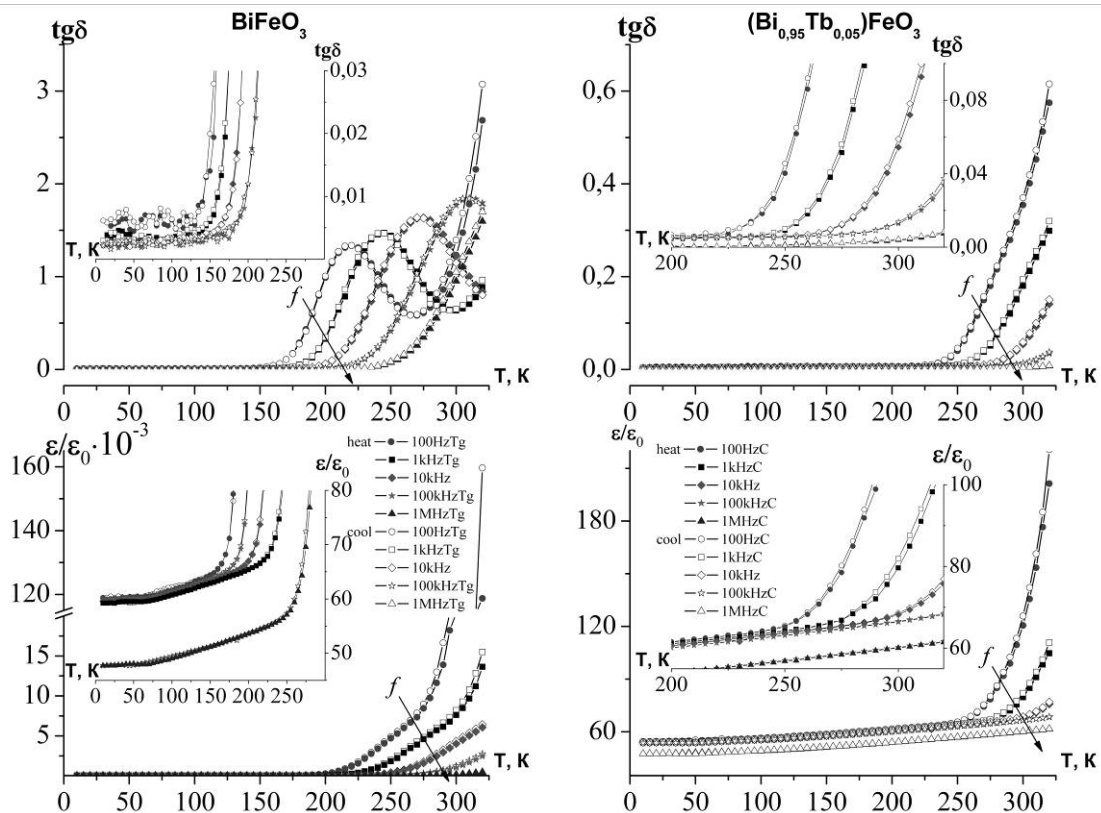
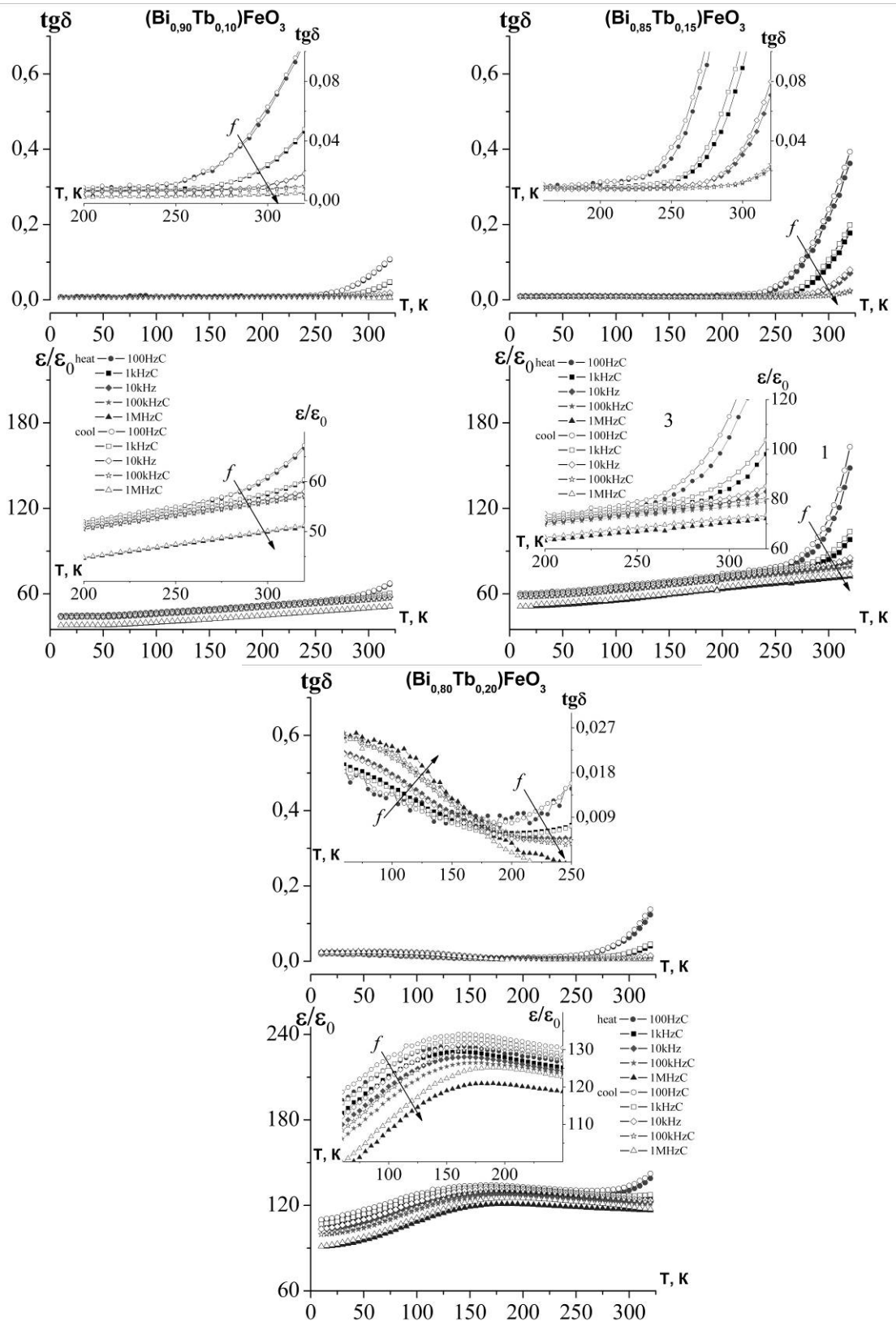


Рис. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ ТР системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ от температуры и частоты измерительного поля.



Продолжение рис.

Из представленного рисунка хорошо видно, что сложная картина формирования зависимостей ϵ/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$, характерная для феррита висмута,

сильно изменяется при добавлении в систему даже малого количества (5 мол.%) Tb. Яркие, сильно зависящие от частоты аномалии на кривых $\text{tg}\delta$ в чистом феррите висмута, по-видимому, смещаются вверх по температуре с добавлением Tb вплоть до концентрации $x = 0.10$. Это сопровождается уменьшением потерь и, следовательно, уменьшением значения диэлектрической проницаемости образцов. Далее, при $x = 0.15$, исследуемые характеристики снова испытывают рост, кроме того, в интервале температур (250÷320)К появляется небольшой гистерезис ϵ/ϵ_0 . Образец с $x = 0.20$ стоит рассмотреть более подробно. Зависимости ϵ/ϵ_0 от температуры проходят через максимум при $T \approx 160$ К. Эти максимумы сильно размыты по шкале температуры, а их значения снижаются при увеличении частоты измерительного электрического поля и смещаются в сторону больших температур. Во всем температурном интервале от 10 до 320К также имеет место значительный гистерезис между прямой и обратной зависимостью $\epsilon/\epsilon_0(T)$. Такое поведение, обычно, демонстрируют сегнетоэлектрики-релаксоры. Вероятно, достаточно большое процентное содержание Tb, замещающего Bi, привело к усилению композиционного беспорядка в системе, что могло способствовать либо формированию новой низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы, либо возникновению состояния, близкого по характеру состоянию дипольного стекла, чем и объясняется релаксорный характер зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)$.

- [1] А.К.Звездин, К.А.Звездин, Суперпарамагнетизм сегодня: магниты-карлики на пути в мир квантов, Природа **9**, 9 (2001)
- [2] Г.А.Смоленский, И.Е.Чупис, Сегнетомагнетики, УФН **137**, 415 (1982)
- [3] В.А.Мурашов, Д.Н.Раков, Н.А.Экономов, А.К.Звездин, И.С.Дубенко, Квадратичный магнитоэлектрический эффект в монокристаллах $(\text{Bi},\text{La})\text{FeO}_3$, ФТТ **32**, 2156 (1990)

Реверсивная диэлектрическая проницаемость системы $\text{Pb Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3 - \text{Pb Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3 - \text{Pb Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, легированная барием

М.В.Таланов, И.А.Вербенко, Л.А.Шилкина, А.И.Миллер
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: tmikle-man@mail.ru

Впервые сегнетоэлектрические тройные оксиды типа $\text{AB}'\text{V}'\text{O}_3$ были исследованы ещё в 50-х годах прошлого века Г.А. Смоленским [1] и с того времени привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря набору уникальных свойств [2]. Позже, в связи со специфической картиной размытия максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$ [1], ряд подобных соединений и твёрдых растворов (ТР) на их основе получили название сегнетоэлектриков-релаксоров. Основой большинства используемых в электротехнике релаксорных материалов являются ТР бинарных систем: $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN) – PbTiO_3 (PT), $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ (PZN) – PT, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ (PNN) – PT. Многокомпонентные же системы с их участием практически не исследованы. Но именно они обладают рядом преимуществ перед составляющими их более простыми ТР за счёт увеличения мерности морфотропной области (МО), расширяющей возможности выбора ТР с заданным сочетанием параметров; возрастания числа вариантов изменения качественного и количественного элементного состава, а, следовательно, и параметров ТР; большего разнообразия свойств материалов (что особенно важно для объектов на основе PZN, которые не образуются в структуре перовскита в обычных условиях [3]); повышения эффективности ТР и улучшения их технологичности [2]. Релаксорные материалы востребованы для различных практических применений, в том числе, для устройств (пьезодвигатели и т.д.), для которых одним из приоритетных факторов является поведение свойств материалов в высоких смещающих электрических полях. Таким образом, взаимодействие релаксорных материалов с электрическим полем остаётся одной из актуальных проблем современного материаловедения. Реверсивные свойства ТР тройной системы PZN – PMN – PT, легированной барием, были исследованы нами ранее [4]. В настоящей работе ставится цель выявления особенностей зависимостей реверсивной относительной диэлектрической проницаемости от напряжённости внешнего электрического поля в новой перспективной многокомпонентной системе на её основе $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ (PZN) – $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN) – $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ (PNN) – PbTiO_3 (PT), легированной барием.

Объектами представленной работы являются ТР многокомпонентной системы с участием $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$, также включающей Ni- и Ba- содержащие компоненты, в области высоких концентраций

$\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$. Исследование вели тремя разрезами. Тетраэдр составов с нанесёнными разрезами, экспериментальными точками и аппроксимированной на основе литературных данных МО представлен на рис. 1.

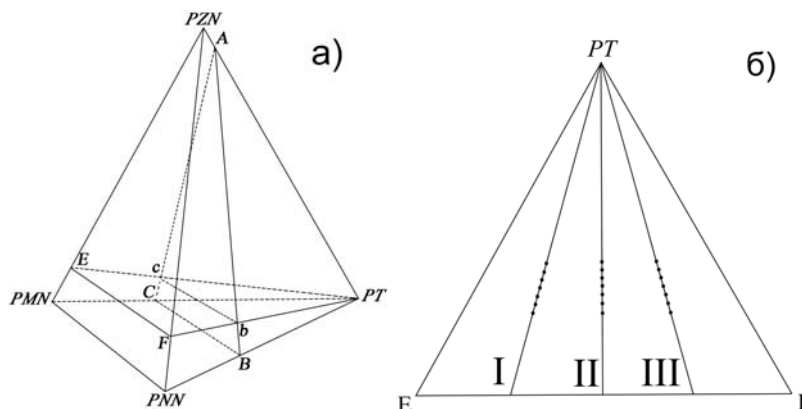


Рис.1. Тетраэдр составов (а) с выделенным для исследования сечением РТ-Е-Ф (б). (АВС - аппроксимированная морфотропная область; I, II, III, - исследованные сечения, с нанесёнными экспериментальными точками.)

Концентрация РТ изменялась по разрезам в пределах от 25 мол.% до 40 мол.%. Все ТР были получены колумбитным методом. Синтез перовскитов $\text{PbNb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ включал две стадии: первая – обжиг при 1000°C 6 час. и 4 час., в зависимости от состава; вторая – при 1100°C 4 час. для всех веществ. ТР конечного состава получали однократным синтезом при 950°C в течение 4 час. Спекание проводили при $T = 1180^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ час.

Измерения реверсивной относительной диэлектрической проницаемости неполяризованных (ϵ/ϵ_0) и поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) образцов осуществлялось на сконструированной в НИИ физики ЮФУ установке, включающей высоковольтный выпрямитель (источник постоянного напряжения) для плавной подачи на исследуемый образец постоянного напряжения (от 0 до 4 кВ), измеритель емкости и проводимости (мост переменного тока Е-8-2, частота 1 кГц), рабочую камеру, где располагался измеряемый образец, внутреннее пространство которой заполнено полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5. Измерения емкости проводились через 5÷10 мин. после каждого изменения напряжения на образце [5].

Фазовый состав системы контролировался методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН 3.0 ($\text{Fe}_{K\alpha}$ – излучение).

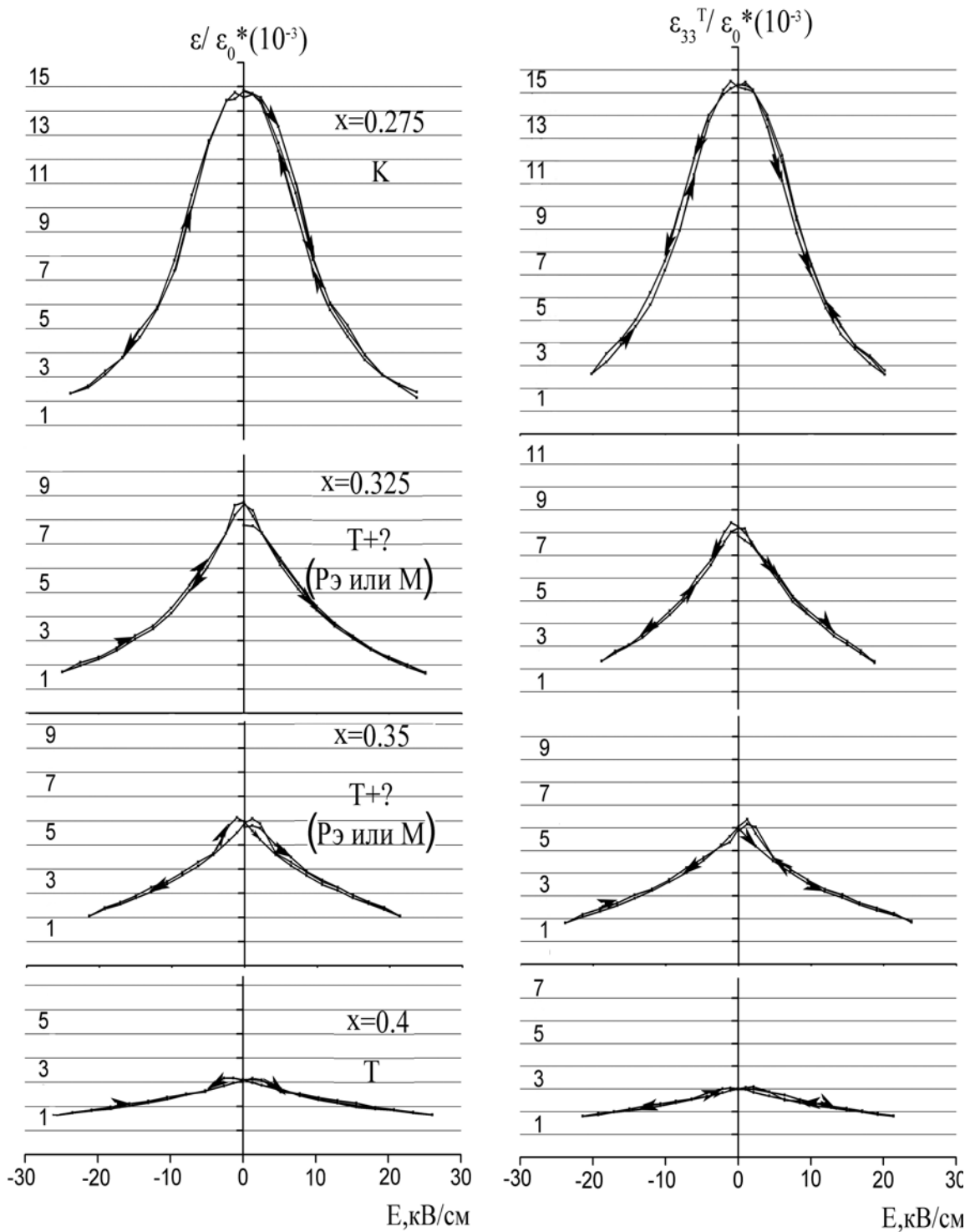


Рис.2. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости неполяризованных (ϵ/ϵ_0) и поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) образцов от напряжённости внешнего смещающего поля (E) ТР III разреза изучаемой системы

На рис.2 для иллюстрации представлены зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) керамик III разреза изучаемой системы.

При низком содержании титаната свинца наблюдается характерная для сегнетоэлектриков-релаксоров форма зависимостей ϵ/ϵ_0 и $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от E (куполообразная: максимум диэлектрической проницаемости соответствует нулевому значению поля, гистерезис прямого и обратного хода практически отсутствует, в широкой области значений электрического поля (5-15) кВ/см имеет место сильная, практически линейная, зависимость ϵ/ϵ_0 , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от E). При увеличении содержания РТ кривые приобретают форму, характерную для классических сегнетоэлектриков (диэлектрическая проницаемость при увеличении внешнего поля уменьшается плавно, максимумы диэлектрической проницаемости не соответствуют нулевым значениям поля, появляется гистерезис прямого и обратного ходов зависимостей ϵ/ϵ_0 , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от E , резко снижается значение максимумов ϵ/ϵ_0 , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$). ТР с минимальным содержанием РТ, демонстрирующие классическое релаксорное поведение, находятся в кубической (К) фазе. Керамики, реверсивное поведение которых наиболее близко к классическим сегнетоэлектрикам, обладают тетрагональной (Т) симметрией. В МО, с сосуществующими моноклинной (М), ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фазами, происходит плавный эволюционный переход между двумя выше описанными состояниями.

В целом, поляризация керамик приводит к снижению диэлектрической проницаемости во всём интервале изменения поля и возникновению асимметрии кривых $\epsilon/\epsilon_0(E)$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(E)$, что, по-видимому, обусловлено ростом доменов под полем. Исключением стали ТР с $x = 0.275$, в которых, вероятно, не возникает стабильная классическая доменная структура даже под воздействием сильного электрического поля (3-4 кВ/см).

- [1] Г.А.Смоленский, В.А.Боков, В.А.Исупов, Н.Н.Крайник, Р.Е.Пасынков, А.И.Соколов, Н.К.Юшин, Физика сегнетоэлектрических явлений, Наука, Ленинград (1985).
- [2] Е.Г.Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н.Разумовская, Новые пьезокерамические материалы, РГУ, Ростов-на-Дону (1983).
- [3] A.Hallival, U.Kumar, R.Newnham, L Cross, J. Am. Ceram. Soc. **1**, 119 (1987).
- [4] И.А.Вербенко, К.П.Андрюшин, Л.А.Шилкина, В.В.Килесса, А.И.Миллер, М.В.Таланов, Л.А.Резниченко, Конструкции из композиционных материалов (2009) – в печати.
- [5] А.А. Есис, Электромеханический гистерезис, обратный пьезоэффект и реверсивная нелинейность сегнетокерамик различной степени сегнетожесткости. Дисс. ... к.ф.-м.н, ЮФУ, Ростов-на-Дону (2007).

Высокотемпературные исследования затухания и скорости упругих волн в твёрдых растворах $\text{Bi}_2\text{Mg}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$

Л.Н. Котов¹, И.В. Пийр¹, Д.С. Безносиков¹, В.С. Власов¹, Ф.Ф. Асадуллин²

¹ Сыктывкарский Государственный Университет, Сыктывкар, Россия

² Сыктывкарский Лесной Институт, Сыктывкар, Россия

В работе представлены результаты исследований затухания ультразвуковых волн в твердых растворах, синтезированных на основе ниобата висмута, в который внедряли атомы различных металлов: Mg, Cr, Zn, Cu, Fe, Al [1]. Эти твёрдые растворы имеют химическую формулу $\text{Bi}_2\text{Mg}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($1 > x > 0$). Образцы синтезировались в виде таблеток, путем прессования смеси оксидов высокой степени чистоты: Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO и CuO. В дальнейшем таблетки подвергались высокотемпературной трехстадийной обработке: 6-ти часовое прокаливание при температуре 650°C , для перевода оксида висмута в более активную γ -модификацию; отжиг при температуре 1000°C в течение 20 часов; отжиг при температуре 1100°C в течение 6 часов. В результате получались почти однофазные материалы, в которых наблюдаются различные фазовые переходы, что проявляется в нелинейном аномальном поведении акустических, диэлектрических, магнитных свойств.

Все синтезированные растворы имели структуру типа кубического пирохлора $\text{Fd}\bar{3}m$ [1,2]. При изменении в образцах соотношения между Mg и Cu существенным образом изменяются электрические свойства материалов. При нулевом содержании меди в ниобате висмута при низких температурах, как проводимость, так и диэлектрическая проницаемость практически не зависят от частоты, что характерно для обычных диэлектриков. Добавки малых количеств меди приводят к увеличению удельной проводимости σ . Это свидетельствует о появлении ионной составляющей проводимости. Твердый раствор с равным содержанием Mg и Cu ($x = 0.5$) обладает аномально высокой диэлектрической проницаемостью. Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ проявляют смешанный тип проводимости. При 600К на зависимостях $\lg(\sigma(T))$ для всех исследуемых образцов наблюдается излом, средние энергии активации процессов переноса, для растворов с разной концентрацией, практически одинаковы: в интервале до 600К $\langle E_a \rangle = 0.064$ эВ, свыше - $\langle E_a \rangle = 0.133$ эВ. Очевидно, что в разных температурных интервалах проявляются разные механизмы проводимости. Вклад ионной проводимости при температуре превышающей 600К становится доминирующим. Ионная проводимость становится возможной вследствие наличия каналов, по которым происходит перенос заряда ионами висмута и кислорода дефектной подрешётки, которые хорошо проявляются в

структуре пироклора. С ростом концентрации внедряемого металла проводимость твёрдых растворов растёт.

На рис. 1 и рис. 2 представлены экспериментальные данные по температурной зависимости затухания и скорости распространения продольных ультразвуковых волн, с частотой $f = 2.5$ МГц, для твердых растворов ниобатов висмута различных составов. Как видно из температурной зависимости, коэффициент затухания упругих волн α для всех образцов растёт с повышением температуры. Для всех образцов при температурах меньше 100°C наблюдается плато, которое соответствует слабому росту коэффициента затухания упругих волн α . При более высоких температурах заметно изменяется тангенс наклона кривой. Изменение наклона на зависимости $\alpha(T)$ говорит о возникновении дополнительного механизма ультразвуковых потерь. В первую очередь это должно быть связано со значительным ростом проводимости и взаимодействием ультразвуковой волны с носителями заряда. Отметим, что величина скорости звука при высоких температурах зависит от концентрации внедряемого переходного металла. Так, при увеличении удельного содержания Cu от 0.25 до 1 для $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ скорость звука при высокой температуре (600°C), сначала растёт, а затем уменьшается. Это свидетельствует также о том, что наряду с влиянием проводимости все образцы характеризуются набором метастабильных фаз, которые превращаются в другие фазы при нагревании, начиная с температур выше 150°C . Возможно, эти метастабильные фазы связаны также и с сегнетоэлектрической фазой.

Плавное уменьшение скорости звука связано с постепенным и последовательным размягчением метастабильных фаз в твердых растворах сложных ниобатов висмута. На температурных зависимостях скорости звука видны многочисленные изломы или скачки (до 5 скачков), что свидетельствует о совокупности метастабильных фаз, т.е. фаз стабильных только в определенном интервале температур. Такие скачки, как правило, наблюдаются для сегнетоэлектрических образцов

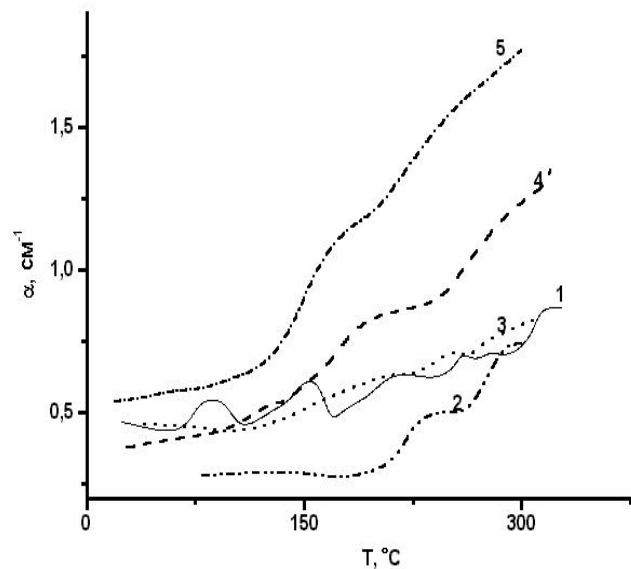


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента затухания упругих волн в керамике составов: 1 - $\text{Bi}_5\text{Nb}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_9$, 2- $\text{BiNbCu}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_9$, 3 - $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_9$, 4 - $\text{BiNbCu}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_9$, 5 - $\text{BiMgCuNb}_2\text{O}_9$.

[2,3]. При увеличении температуры изменяется кристаллографическая структура и вместе с ней перестраивается и доменная структура. Изменение доменной структуры за счёт электрострикции приводит к изменению упругих модулей и, соответственно, скорости волн. Для хромсодержащих твёрдых растворов получены аналогичные результаты, но эффекты возрастания коэффициента затухания и уменьшения скорости звука более сильно выражены. В этих образцах структурные изменения метастабильных фаз более сильные, это означает, что сильнее изменяется параметр ячейки.

Таким образом, можно предположить, что по мере увеличения температуры, разупорядоченность подрешёток постепенно растёт и при температуре 300-400°C атомы подрешёток становятся подвижными, а подрешётка - «квазижидкими». Ионы подрешетки начинают принимать участие в переносе заряда, что приводит к понижению значений скорости звука, т.е. существованию фазового перехода второго рода типа «порядок - беспорядок».

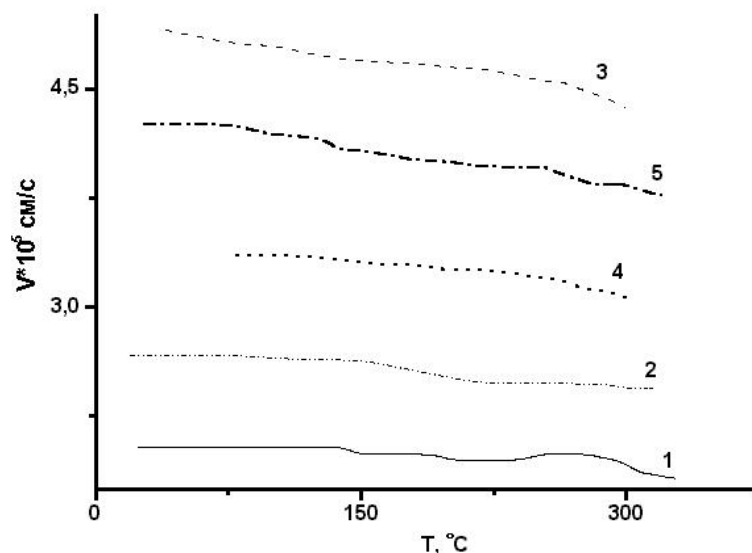


Рис.2. Температурные зависимости скорости упругих волн в керамике составов: 1 - $Bi_5Nb_{0.1}Cr_{0.9}O_9$, 2- $BiNbCu_{0.75}Mg_{0.25}O_9$, 3 - $Bi_2Zn_{0.8}Fe_{0.2}Nb_2O_9$, 4 - $BiNbCu_{0.25}Mg_{0.25}O_9$, 5 - $BiMgCuNb_2O_9$.

- [1] Л.Н. Котов, И.В. Пийр, В.С. Власов, Ф.Ф. Асадуллин, Д.С. Безносилов, Физика, **51**, 121 (2008).
- [2] Н.А. Жук, В.Н. Пийр, В.Н. Филиппов, Вестник Сыктывкарского университета, СыктГУ, Сыктывкар, 76 (2006).
- [3] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, Наука, Москва, 1984.
- [4] Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала, Наука, Санкт-Петербург (2001).

Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии бинарных сплавов натрия с кадмием, индием, таллием и калия с таллием

М.Д.Шебзухов

Кабардино-Балкарский госуниверситет, г. Нальчик, Россия

Shebzuhov_misost@mail.ru

Щелочные металлы и их сплавы, а также многие соединения с их участием, обладающие хорошими эмиссионными свойствами, представляют значительный интерес в качестве катодных материалов эффективных источников электронов и ионов [1].

Данные по спектральной характеристике, полученные в разных работах, не всегда согласуются между собой [2]. Это объясняется тем, что квантовый выход металлических эмиттеров вблизи красной границы очень чувствителен к чистоте поверхности и изменяется в десятки и даже сотни раз в процессе очистки и обезгаживания поверхности. Изучая фотоэлектрические свойства бинарной металлической системы натрий-калий, в работе [3] показали, что спектральная зависимость выхода

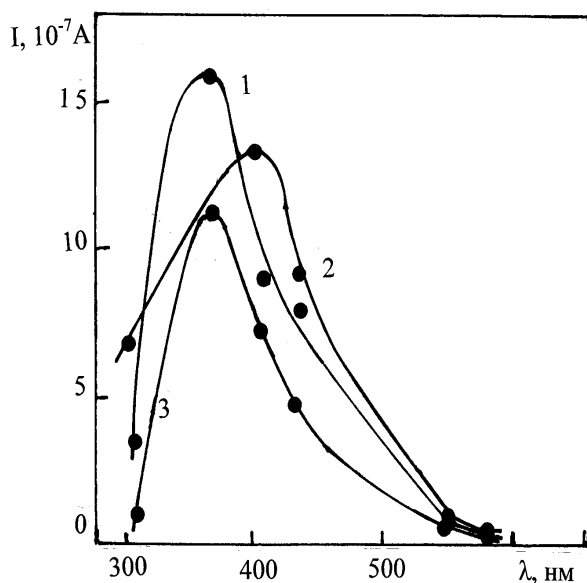


Рис. 1. Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии (фототока) бинарных сплавов натрия с кадмием, индием, таллием с содержанием натрия в ат. %: 1 – Cd + 54,1; 2 – In + 12,9; Tl + 21,5.

фотоэмиссии сплавов этой системы имеет пологий максимум, и он зависит от концентрации, так как и от температур. В [4] отмечается, что спектральная зависимость выхода фотоэмиссии для сплавов ртуть-цезий имеет селективный характер. Значение выхода фотоэмиссии для концентрированных амальгам цезия значительно больше, чем для чистого цезия. Мы изучали спектральную зависимость интенсивности фотоэмиссии бинарных сплавов натрия с индием, кадмием, таллием и калий с таллием. Приготовление сплавов и измерение фотоэмиссии

проводились по методике, которая описана в работе [5].

Калибровку, т.е. измерение интенсивности спектральных линий кварцевой ртутной лампы ПРК-2М проводили с помощью ФЭУ-35 с

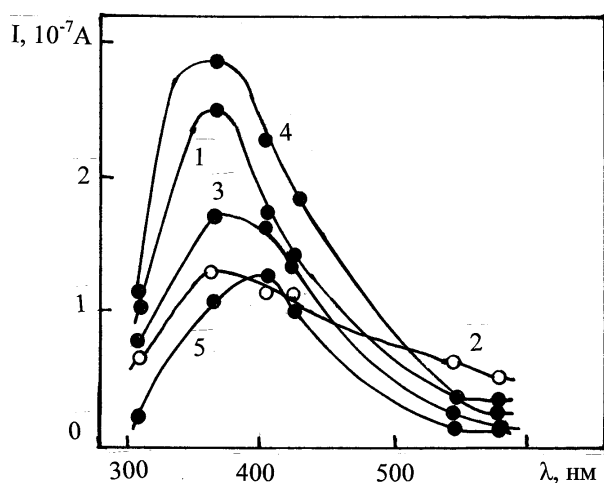


Рис. 2. Графики спектральной зависимости интенсивности фотоэмиссии (фототока) двойных сплавов металлической системы таллий-калий, содержание в сплавах калия в ат. %: 1 – 5.25; 2 – 11.9; 3 – 19.5; 4 – 26.5 и 5 – 41.0.

концентрации калия фотоэмиссия увеличивается, а потом уже уменьшается.

Вывод: Спектральная зависимость интенсивности фотоэмиссии (фототока) изученных нами бинарных сплавов с участием щелочных металлов имеет максимум в области длин волн 350 – 400 нм и он меняется с изменением концентраций щелочного металла.

Список литературы.

- [1] В.С.Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наукова думка, К.: 340. (1981).
- [2] Л.Н.Добрецов, М.В.Гомоюнова. Эмиссионная электроника, Наука, М.: 564. (1966).
- [3] T.G.Oirschot, van den Brink, W.M.Sachtler. Surface Sci, V.29, №1, 189. (1972).
- [4] В.Б.Лазарев, Исследование поверхностных и фотоэлектрических явлений в расплавах металлов и полупроводниковых веществ. Автореферат дис. д-ра хим. наук.-М.: 41.(1968).
- [5] С.Н.Задумкин, Ю.И.Малов, М.Д.Шебзухов, К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах, Орджоникидзе: 48-54.(1974).

известной чувствительностью для линии 435 нм и ФЭУ-18А с известной спектральной характеристикой.

На рис. 1 и 2 приведены спектральные зависимости интенсивности фотоэмиссии сплавов натрия с кадмием, индием, таллием и калия с таллием.

Из спектральной зависимости интенсивности фотоэмиссии (фототока см. рис. 1 и 2) видно, что в области 350 – 400 нм на всех графиках наблюдаются максимум. А на рис. 2 легко заметить, что вначале с увеличением

Пироэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы $(1-x)PMN-xPT$ ($0.14 \leq x \leq 0.42$) в условиях воздействия постоянного электрического поля

А.А.Павелко, А.Г.Лутохин, Ю.Н.Захаров, И.П.Раевский, В.З.Бородин,
С.И.Раевская

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: fallenart@bk.ru*

Установлено, что максимальное значение пироэлектрической активности керамик $PMN-PT$ в концентрационном интервале $0,14 \leq x \leq 0,42$ достигается в области морфотропного фазового перехода (ФП) из ромбоэдрической фазы в тетрагональную при $x = 0,32$. Особенно следует отметить тот факт, что только в составах с $x \leq 0.18$ полевые зависимости высоты максимумов $\gamma(T)$ проходят через максимум в области значений E , соответствующих минимуму полевой зависимости температуры T_m максимума $\varepsilon(T)$. Этот эффект может соответствовать предположению, что наблюдаемые в этой керамике высокие индуцированные полем значения $\gamma(T)$ обусловлены, как и в других релаксорах, критическим поведением, связанным с наличием на E, T -диаграмме критической точки типа жидкость-пар.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 07-02-12165 ОФИ).

Введение

Гигантская пьезочувствительность монокристаллов твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ ($PMN-PT$) и $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ вот уже более 10 лет является предметом многочисленных исследований [1-4]. Значительно более высокие пьезосвойства кристаллов, по сравнению с керамикой, связывают с тем, что в кристаллах электрическое поле E можно прикладывать в определенном кристаллографическом направлении [3]. Вместе с тем, получить столь же высокие (более 1500-2000 пКл/Н) значения коэффициентов прямого пьезоэлектрического эффекта у поликристаллических материалов, даже текстурированных, пока не удается [2]. В 2006 году произошел прорыв в объяснении гигантской пьезочувствительности монокристаллов релаксоров - было показано, что максимальные значения пьезокоэффициентов наблюдаются не при нулевой, а при некоторой конечной напряженности электрического поля, что связывается с наличием критической точки на фазовой E, T -диаграмме и критическим поведением системы вблизи этой точки [4]. Это предположение позволяет объяснить и полученные более 15 лет назад результаты, свидетельствующие о резком увеличении

пьезочувствительности керамик PMN-PT в постоянном электрическом поле [5]. Подобные результаты для большой группы сегнетомягких пьезокерамик были получены позже в работе [6]. Было высказано предположение [7], что и эффект гигантской индуцированной полем пироактивности, наблюдавшийся в керамических образцах PMN-PT и некоторых других релаксоров [8,9], также является критическим явлением.

Целью данной работы является определение влияния внешнего постоянного электрического поля на величину и температурную зависимость пироэффекта и диэлектрической проницаемости, в ранее исследованных предварительно поляризованных керамических образцах системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ для $0.14 \leq x \leq 0.42$ [10].

Объекты исследования. Методы получения и исследования образцов

Объекты исследования – TP системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ($0,14 \leq x \leq 0,42$). Керамические образцы TP в выбранном концентрационном интервале анализируемой системы получены по колумбитной технологии, препятствующей появлению промежуточной фазы со структурой пироклора, которая существенно ухудшает многие электрофизические свойства керамики. Технология заключается в применении в качестве исходных компонентов предварительно синтезированного ниобата магния и оксидов свинца и титана. Соединение MgNb_2O_6 синтезировано при $T_1 = 1000$ °C, $\tau_1 = 4$ ч., $T_2 = 1050$ °C, $\tau_2 = 4$ ч. Синтез TP конкретного состава производился в одну стадию при $T_1 = 1000$ °C, $\tau = 8$ ч. Температуры спекания варьировались от 1200 °C до 1240 °C, в зависимости от состава. В качестве исходных реагентов использованы PbO , TiO_2 , MgO – "Осч", Nb_2O_5 – "Нбо-Пт".

Величина пироэлектрической активности определялась по пиротокку в динамическом режиме измерения (γ). Измерения $\gamma(T)$ проводили на частоте 6,5 Гц синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Параллельно с воздействием постоянного электрического поля напряженностью $(0 \div 10) \text{кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ от внешнего источника измерителем иммитанса E7-20 регистрировались температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T) = \varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, где ε_{33}^T – диэлектрическая проницаемость поляризованного образца, а ε_0 – проницаемость вакуума. Протоколирование информации, ее обработка и управление программатором-регулятором температуры выполнялись с помощью персонального компьютера, оснащенного системой сбора данных и программным обеспечением "L-CARD".

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 для 0.82PMN-0.18PT показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ на частоте 1 кГц и пирокоэффициента γ , измеренные в режиме нагрева в поле (FH – a, b) и охлаждения в поле (FC – c, d), соответственно, при различных значениях E напряженности постоянного внешнего электрического поля. Величины

напряженности E указаны рядом с соответствующими кривыми $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\gamma(T)$. Аналогичные данные были получены для керамик с $0.14 \leq x \leq 0.42$ при шаге изменения концентрации 2 мол.%. На основе данных рис. 1 и им подобным для $x = 0.26$; 0.32 и 0.34 построены зависимости $\gamma_{\max}(E)$, $\varepsilon_{\max}(E)$ и $T_{\max, \varepsilon}(E)$, представленные на рис. 2.

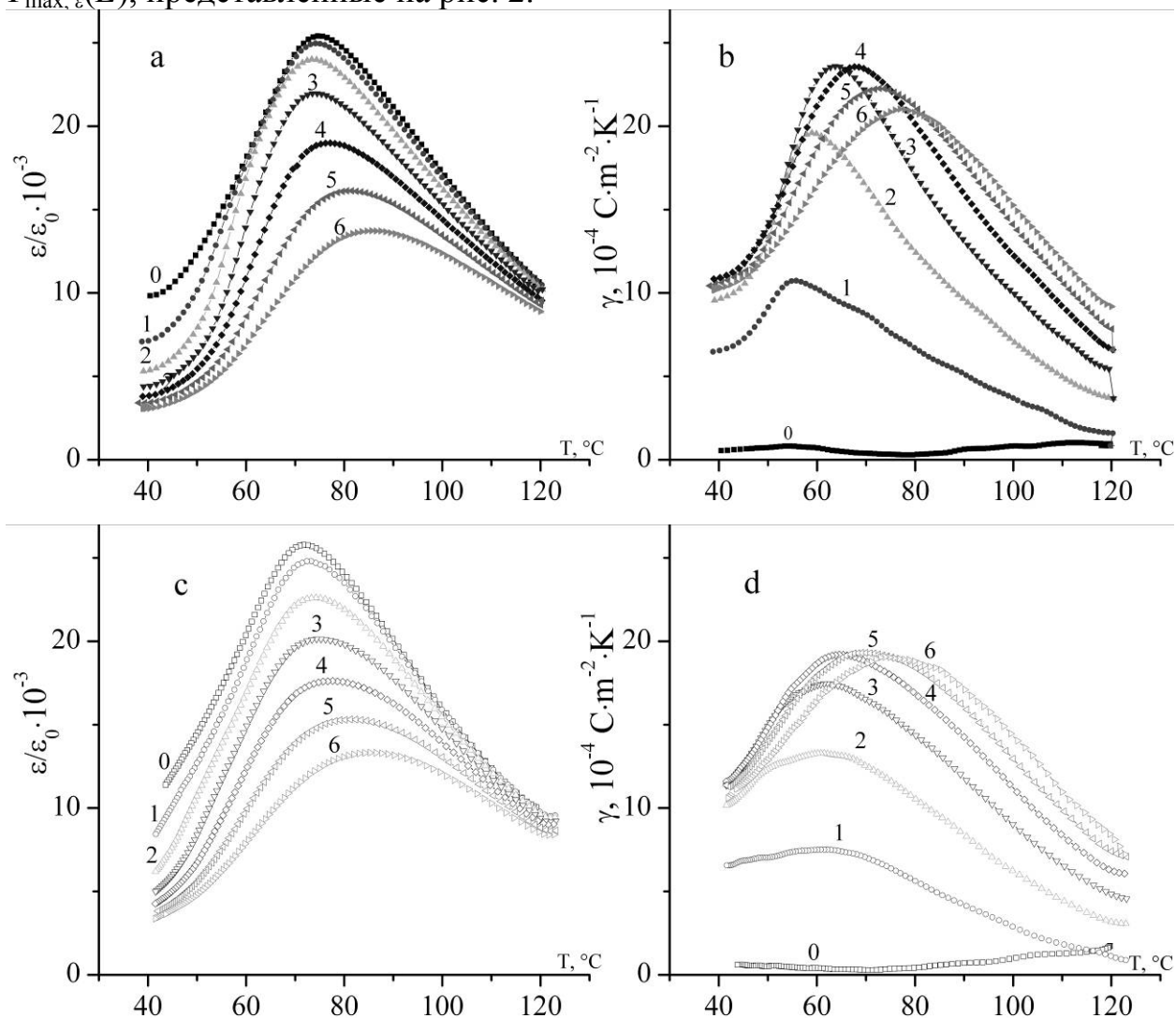


Рис. 1. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ на частоте 1 кГц и пироккоэффициента $\gamma(T)$, измеренные в режиме нагрева в поле (FH – a, b) и охлаждения в поле (FC – c, d), соответственно, при различных значениях E напряженности постоянного внешнего электрического поля. Величины напряженности E (кВ/см) указаны рядом с соответствующими кривыми $\varepsilon(T)$ и $\gamma(T)$.

Здесь рис. 2а, b и с иллюстрируют полевые зависимости высот максимумов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\max}(E)$, её температуры в максимуме $T_{\max, \varepsilon}(E)$, а также высот максимумов пироккоэффициента $\gamma_{\max}(E)$, соответственно. В поле рис. 2 представлены условные обозначения, расшифровывающие кривые по содержанию PbTiO_3 в системе x и направлению изменения температуры исследованных образцов FC – охлаждение, FH – нагрев.

Выбор образцов керамики с $x = 0.18; 0.26; 0.32$ и 0.34 для представления результатов основан на предварительных исследованиях дисперсии $\varepsilon(T)$ керамик PMN-PT в интервале частот от 25 Гц до 500 кГц, проведенных в [11]. Там было показано, что концентрация $x = 0.2$ является реперной точкой, от которой керамика PMN-PT резко усиливает релаксорные свойства с уменьшением x , а также начинает значительно их ослаблять при его увеличении.

Таким образом, на рис. 2 представлены: типичный сегнетоэлектрик-

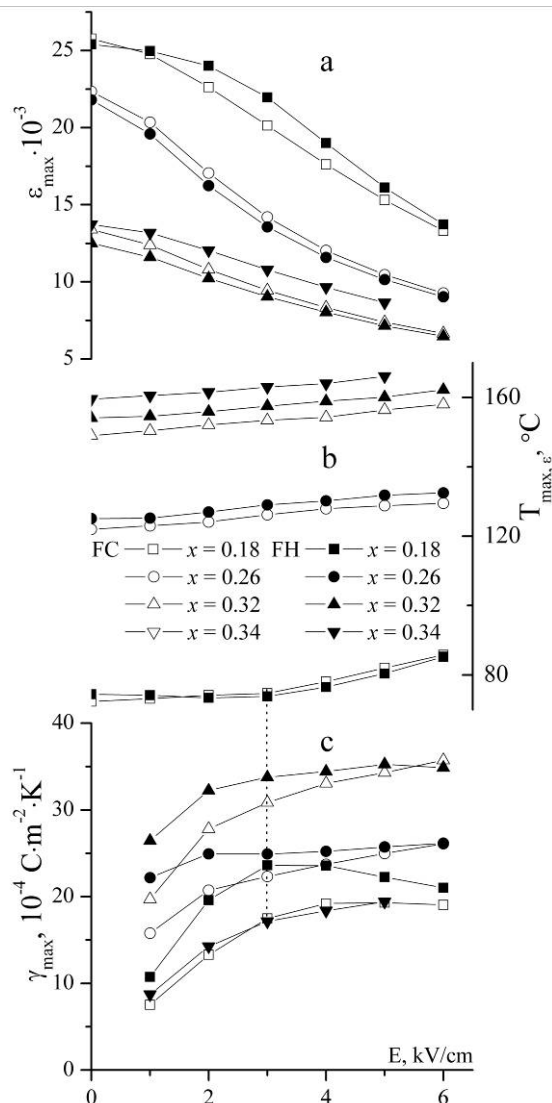


Рис. 2. Зависимости высот максимумов относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\max}(T)$, её температуры $T_{\max,\varepsilon}$, а также пьроэлектрического коэффициента $\gamma_{\max}(T)$ от напряженности постоянного внешнего электрического поля E по данным измерений в режиме охлаждения в поле FC и нагрева в поле FH.

релаксор с $x = 0.18$; слабый релаксор с $x = 0.26$ со стороны нижней границы морфотропной области (МО) для PMN-PT; очень слабые релаксоры с $x = 0.32$ и $x = 0.34$ в МО. Рассмотрим их в порядке нарастания концентрации PbTiO_3 .

Для $x = 0.18$ характерны: значительное уменьшение $\varepsilon_{\max}(E)$ с ростом E ; наличие температурного гистерезиса при FH и FC; достижение точек максимума и минимума на зависимостях FH $\gamma_{\max}(E)$ и $T_{\max,\varepsilon}(E)$, соответственно, при $E \sim 3$ кВ/см. Это позволяет предположить, что при $E \sim 3$ кВ/см устанавливается критический характер изменения пьроэлектрического коэффициента в исследованном образце, что аналогично критической точке на линии ФП жидкость – пар [4].

Для состава с $x = 0.26$ также наблюдается значительное, но безгистерезисное уменьшение $\varepsilon_{\max}(E)$; $\gamma_{\max}(E)$ достигает максимальных значений при 1кВ/см и далее не изменяется с ростом E так же, как и $T_{\max,\varepsilon}(E)$.

Максимальное значение $\gamma_{\max}(E)$ керамики PMN-PT определены при $x = 0.32$ и

соответствуют в интервале полей напряженностей от 3 до 6 кВ/см $(35\div 37)\cdot 10^{-4}$ С \cdot К $^{-1}\cdot$ м $^{-2}$. Здесь также наблюдается безгистерезисная зависимость $\varepsilon_{\max}(E)$ при FH и FC.

Дальнейшее повышение концентрации x до 0.42 приводит к резкому снижению $\gamma_{\max}(E)$, как это показано на рис. 2 для $x = 0.34$. Максимальные значения $\gamma_{\max}(E)$ в исследованном ряде керамик PMN-PT, достигаемые в МО при $x = 0.32$ можно предположительно связать с индуцированием электрическим полем дополнительных вкладов в пирозэффект пьезоэффекта в микрообластях с кристаллографическими ориентациями вектора поляризации [011] и [111] [12].

- [1] S.- E.Park, W.Hackenberger, Curr. Opin. Solid Mater. Sci. **6**, 11 (2002).
- [2] G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, E. M. Sabolsky, C. Duran, S. Kwon, B. Brahmaroutu, P. Park, H. Yilmaz, P. W. Rehrig, K. B. Eitel, E. Suvaci, M. Seabaugh, K. S. Oh. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **29**, 45 (2004).
- [3] H. Fu, R. E. Cohen, Nature **403**, 281 (2000).
- [4] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc, Nature **441**, 956 (2006).
- [5] J. Zhao, Q. M. Zhang, N. Kim, T. Shrout, Jap. J. Appl. Phys. **34**, 3658 (1995).
- [6] S.A. Turik, L.A. Reznitchenko, A.N. Rybjanets, S.I. Dudkina, A.V. Turik, A.A. Yesis. J. Appl. Phys. **97**, 064102 (2005).
- [7] S. I. Raevskaya, A. S. Emelyanov, F. I. Savenko, M. S. Panchelyuga, I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, E. V. Colla, Haydn Chen, S. G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil, L. S. Kamzina, Phys.Rev. **B76**, 11580R (2007).
- [8] J.R. Giniewicz, A.S. Bhalla, L.E. Cross, Ferroelectrics **118**, 157 (1991).
- [9] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, ФТТ **48**, 95 (2006).
- [10] А.А.Павелко, Ю.Н.Захаров, А.Г.Лутохин, А.В.Бородин, И.П.Раевский, Пирозэлектрические и диэлектрические свойства твердых растворов системы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) в морфотропной области, ОДРО (2008)
- [11] Ю.И.Юрасов, Получение, электрофизические и термочастотные свойства сегнетопьезоэлектрических твердых растворов многокомпонентных систем, Дисс. ... к.ф.-м. н., Новочеркасск, 202 (2009)
- [12] M.Davis, D.Damjanovic, N.Setter, J. Appl. Phys. **96**, 2811 (2004)

Образование фазовых переходных слоев на омических контактах к широкозонным полупроводникам

М.К. Гусейханов, М.А.Исаев

Дагестанский государственный университет

e-mail: myammatu@mail.ru

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 состояниями полупроводников. Последующая термообработка контактных систем в вакууме или в среде инертного газа снижает контактное сопротивление. Его зависимость от температуры термообработки для многих контактных систем имеет типичный характер. С повышением температуры термообработки контактное сопротивление вначале уменьшается, достигая минимального значения при определенной температуре, затем растет. Температура, при которой контактное сопротивление минимально, и зависит от состава контактной системы и в основном определяются свойствами полупроводника.

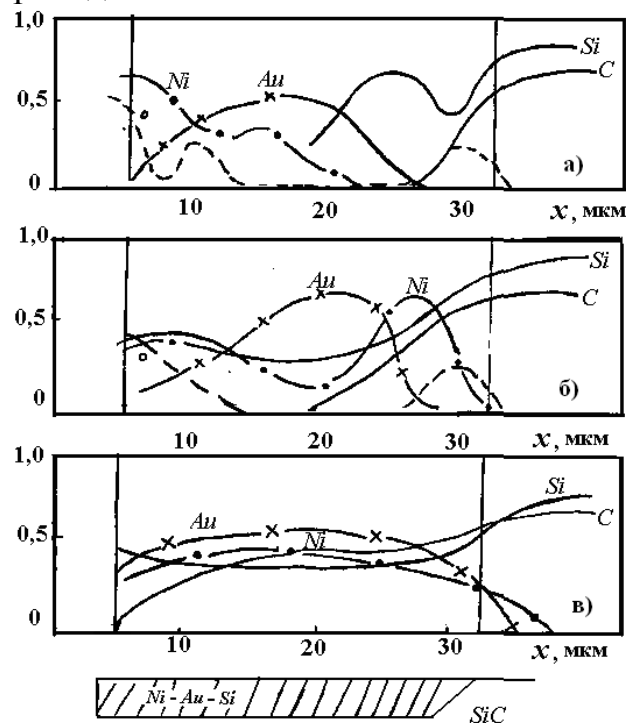


Рис.1. Профиль микроструктурного состава контакта Ni-Au-Si к карбиду кремния после: *а* - напыления, *б* - термообработки при 400°C, *в* - термообработки при 1000°C.

Исследования [1-4] показали, что с повышением температуры термообработки контактов снижается высота энергетического барьера на контакте, что происходит из-за взаимодействия контактного материала с полупроводником.

Микроструктурный анализ контакта (Ni– Au – Si) – SiC (рис.1) и данные работ [1-4] показывают, что под контактом при термообработке образуются соединения контактного материала с полупроводником. Характер образующихся 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 $2SiC + 3W \rightarrow WSi_2 + WSi$, так как для этой реакции $\Delta C_p = -26,95$ кДж/моль.

Для контактной системы Au-GaAs реакция взаимодействия типа $Au + GaAs \rightarrow AuGa + (1/4)As_4$ происходит только при температуре термообработки выше 470К, когда становится $\Delta G_p < 0$.

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 $In_xGa_{1-x}As$ [4]. 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 и данным экспериментов [3,4], контактное сопротивление систем металл-полупроводник экспоненциально понижается с уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводника. Этим мы 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 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. При температуре термообработки $T > 550$ °С начинается и рост контактного сопротивления системы Me-GaAs. Аналогичная картина наблюдалась и в системах металл - фосфид галлия. Рост контактного сопротивления здесь происходит при температуре термообработки выше 550-600°С, а при термообработке в вакууме системы

Sn-GaP и при $T > 600 - 650^{\circ}\text{C}$ на свободной поверхности полупроводника появляются жидкие капли галлия. Предполагается, что это обусловлено диссоциацией полупроводниковых соединений при высокой температуре термообработки с улетучиванием газовой составляющей соединения. При температуре выше 600°C изменение свободной энергии реакции диссоциации становится отрицательным, и поэтому возможно разложение полупроводникового соединения.

- [1] Adams S et al. Second international conference on high temperature electronics. Charlotte, North Caroline, J.5-10. Vol. 1. P.13-19 (1994).
- [2] Гусейханов М. К. и др. Электронная техника, сер.2. "Полупроводниковые приборы". № 4, 130, 3-8 (1979).
- [3] Гусейханов М. К и др. Письма в ЖЭТФ. Т. 22. №12. 75-78 (1996).
- [4] Гольдберг Ю.А. ФТП. т.28. № 10. 1681(1994).

Контактные процессы в системе металл-оксид цинка

М.К. Гусейханов, Р.А. Рабаданов, Т.А. Гуйдалаева
Дагестанский Государственный университет
e-mail: taiysiy@.yandex.ru

О механизме формирования поверхностно-барьерных структур на окиси цинка в настоящее время в литературе имеются противоречивые данные. Установлено, что высота барьеров контактов Au и Pt с окисью цинка описывается теорией Шоттки. Образование поверхностного барьера на окиси цинка связывают с существованием поверхностного объединенного слоя на полупроводнике, возникающего из-за адсорбции кислорода. Нами проведены исследования прижимных (Pt, W, Mo) и напыленных (Ag, Al, Ni, Sn, In) контактов к пленкам окиси цинка. Напыленные контакты имели выпрямляющие вольт-амперные характеристики с высотой барьера на контакте 0.3-0.5 эВ. Высота барьера не зависит от работы выхода электрона из металла и зависит от сродства металла к кислороду. Выпрямляющие свойства контактов ухудшались при помещении образца в вакууме. После длительного пребывания на воздухе выпрямляющие свойства контактов восстанавливались. С отжигом пленок в среде кислорода высота барьера и дифференциальное сопротивление контактов повышается. Установлено, что при этом повышается и поверхностное сопротивление окиси цинка. Термообработка пленок в вакууме приводит к десорбции кислорода с поверхности и увеличению в приповерхностном слое сверхстехиометрического Zn^+ , который служит в окиси цинка донором ($\Delta E_a = 0,05 \text{ эВ}$). Наличие на поверхности пленок слоя с избыточной концентрацией носителей заряда способствует формированию омического контакта типа Me- P^+ - P^- с контактным сопротивлением равным $2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Зависимость контактного сопротивления от концентрации носителей заряда и температуры подтверждает наличие туннельного механизма переноса тока в омических контактах. Установлено, что термообработка пленок окиси цинка в среде кислорода приводит к адсорбции кислорода и соединению его с межузельным цинком, который диффундирует к поверхности пленки с энергией активации диффузии равной 1.72 эВ. Свойства поверхностно-барьерных структур чувствительны к влажности (с повышением влажности дифференциальное сопротивление контактов уменьшается, напряжение пробоя увеличивается). Эти изменения связываются с осаждением на поверхности окиси радикалов OH^\cdot и соответствующими изменениями поверхностного барьера. Таким образом, проведенные исследования показали, что на поверхности окиси цинка вследствие адсорбции кислорода образуется загиб энергетических зон и этот поверхностный барьер определяет свойства контактов металл-оксид цинка.

[1] С.А. Mead. Physics Letters. V. 18, №3. p.218 (1965).

[2] И.К. Верещагин. Электролюминесценция кристаллов, Наука, Москва 132-136. (1974).

Исследование влияния поперечного магнитного поля на спектральные характеристики наносекундного разряда

Н.А.Ашурбеков, К.О.Иминов, В.С.Курбанисмаилов, К.Т.Таибов

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

e-mail: nashurb@mail.ru

В последние годы значительно возрос интерес к получению и исследованию плазменно-пучковых разрядов (ППР) в связи с успешным применением ППР для получения сильноточных электронных и ионных пучков в различных инжекторах [1] и для накачки активных сред лазеров [2]. В разряде, в коротких межэлектродных промежутках, при прикладывании импульсов напряжения с наносекундными фронтами в инертных газах возможно получение электронных пучков с энергией до сотни кэВ при давлениях вплоть до атмосферного [3,4]. Наложение магнитного поля на такие разряды приводит к росту плотности тока разряда и изменению интенсивности излучения спектральных линий возбужденных атомов [5]. В связи с этим для более полного понимания физики процессов протекающих в неравновесной и нестационарной плазме таких разрядов в магнитном поле необходимы дальнейшие исследования этих разрядов.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния поперечного магнитного поля на электрические и спектральные характеристики наносекундного разряда в коротких межэлектродных промежутках.

Исследуемый разряд не длительности происходил в цилиндрических трубках с внутренним диаметром $1 \div 2$ см. Электроды полусферической формы диаметром 0.8 см, изготовленные из стали или алюминия, были расположены на расстоянии $0.4 \div 1$ см друг от друга. На разрядный промежуток подавались с частотой повторения 50 Гц импульсы напряжения регулируемой амплитуды $1 \div 6$ кВ с временем нарастания по фронту около 50 нс и длительностью на полувысоте 300 нс. Внешнее магнитное поле создавалось с помощью выдвижения постоянных магнитов и имело напряженность поля $H = 4$ кЭ. Разрядный промежуток помещался между полюсами постоянного магнита с размерами, значительно превышающими размеры разрядного промежутка, что обеспечивало однородность магнитного поля. Для измерения разрядного тока последовательно разрядному промежутку включался шунт из малоиндуктивного сопротивления типа ТВО величиной $R_{ш} = 1$ Ом. Для измерения интенсивных профилей спектральных линий использовался монохроматор МДР-3 и ФЭУ согласованный с помощью эмиттерного повторителя на СВЧ-транзисторах с 50-омным кабелем. В качестве регистрирующих приборов использовались двухканальный аналогово-

цифровой преобразователь (АЦП), подключенный к персональному компьютеру и осциллограф Tektronix TD 3032В.

Были выполнены систематические экспериментальные исследования электрических и спектральных характеристик разряда в зависимости от величины подаваемого на электроды напряжения (U_0) и давления газа (p) в камере. Исследования проводились в магнитном поле и без магнитного поля в гелии в диапазоне изменения давления газа $1 \div 100$ Тор в режиме непрерывного потока через камеру рабочего газа.

Исследования зависимости амплитуд импульсов тока от давления газа при постоянном значении U_0 показали, что повышение давления газа в диапазоне $1 \div 30$ Тор приводило к заметному увеличению тока, а в диапазоне давлений $30 \div 100$ Тор величина тока увеличивалась незначительно, причем относительное изменение амплитуды первого максимума тока было больше, чем второго. Для заданного давления газа увеличение значения U_0 приводило к увеличению амплитудных значений токов. При давлениях газа $1 \div 20$ Тор наложение магнитном поле приводит к росту амплитуды тока примерно на 40 %, а в области больших давлений амплитуда тока растет на 5 ÷ 10 % (рис. 1.).

I, А

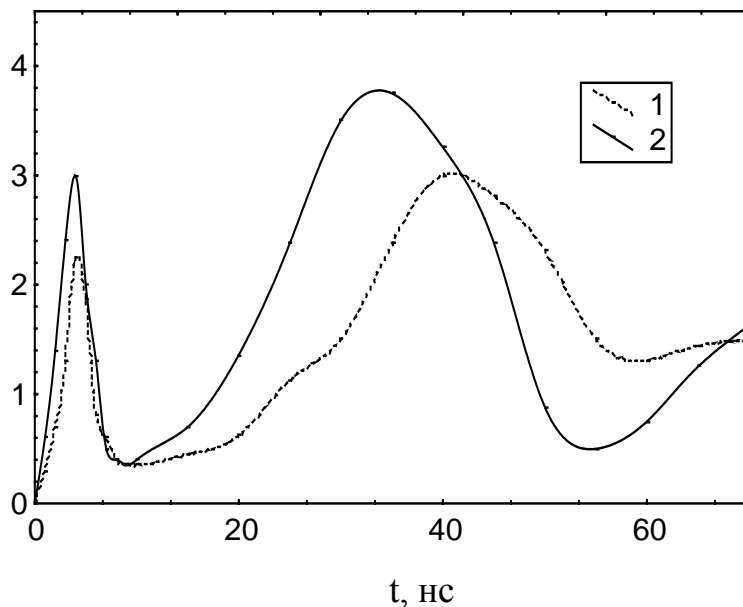


Рис. 1. Осциллограмма начальных стадий импульса тока в гелии. Диаметр трубки 1 см, $p = 40$ Тор, $U_0 = 3.2$ кВ (1 – $H = 0$; 2 – $H = 4$ кЭ)

Из осциллограмм импульсов тока и напряжения были оценены плотности электронов в максимуме тока с использованием табличных значений дрейфовой скорости электронов [6]. Проведенные оценки показали, что в момент достижения второго максимума тока плотность электронов имеет величину $n_e = 6 \cdot 10^{12}$ см⁻³ при $H = 0$ и $n_e = 10^{13}$ см⁻³ при $H = 4$ кЭ, для случае $p = 40$ Тор и $U_0 = 3.2$ кВ.

Экспериментальные исследования интенсивностей излучения спектральных линий HeI, начинающихся с уровней с главным квантовым числом $n = 3, 4, 5$ без магнитного поля и в поперечном магнитном поле показали, что величина интенсивности излучения спектральных линий зависит от давления газа в разрядной трубке, геометрии разрядной трубки и конфигурации электродов, величины приложенного напряжения и наличия внешнего магнитного поля. На осциллограммах излучения всех исследованных линий, как правило, наблюдались три характерных максимума. Первые два максимума связаны с максимумами разрядного тока, а третий максимум связан с рекомбинационными процессами в плазме. Для некоторых спектральных линий ($\lambda = 492.1$ нм, $\lambda = 587.6$ нм и $\lambda = 447.1$ нм) в зависимости от условий разряда амплитуда третьего максимума излучения была сравнима с амплитудами первых двух максимумов. При напряжениях ($U_0 \leq 2$ кВ) на зависимости интенсивности первого максимума излучения от давления газа наблюдается слабовыраженный максимум при $p \sim 40$ Тор. Для заданного давления газа при увеличении напряжения на разрядном промежутке интенсивности излучения всех исследованных линий проходят через максимум. Для спектральных линий с длинами волн $\lambda = 587.6$ нм, $\lambda = 501.6$ нм и $\lambda = 388.9$ нм в магнитном поле интенсивность излучения больше чем без магнитного поля, причем с уменьшением давления газа относительное изменение интенсивности при наложении магнитного поля растет (рис. 2). Во всех исследованных условиях наложение магнитного поля также приводит к росту интенсивности излучения в поздних стадиях разряда.

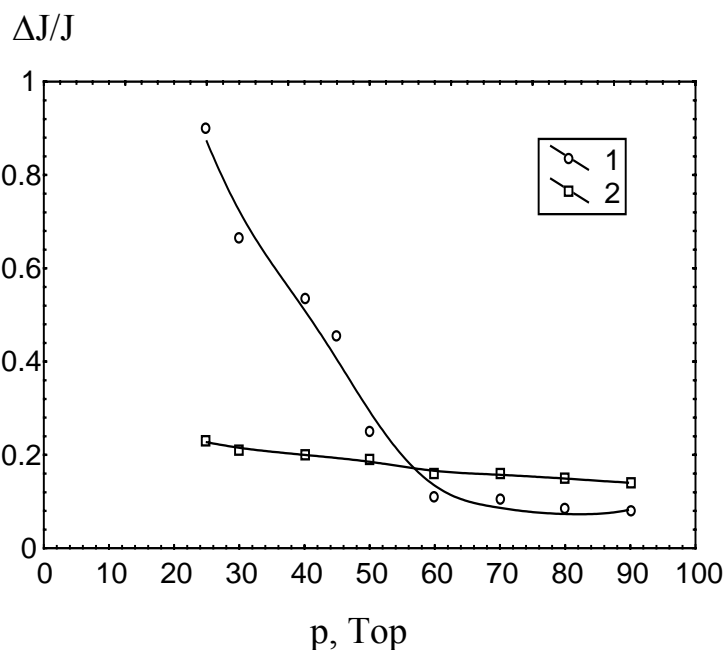


Рис. 2. Зависимость относительного изменения интенсивности излучения HeI от давления в первом максимуме при наложении магнитного поля $U_0 = 3.2$ кВ. (1 - $\lambda = 388.9$ нм; 2 - $\lambda = 501.6$ нм).

Следует также отметить, что при наложении магнитного поля меняется соотношение между отдельными частями разряда, т.е. происходит изменение структуры разряда. Особенно это было видно при давлениях газа $p \sim 15 \div 50$ Тор, когда без магнитного поля толщина катодного темного пространства была порядка межэлектродного расстояния. Наложение магнитного поля приводит к уменьшению толщины катодного слоя и возникновению положительного столба разряда. При этом длительность первого максимума на импульсе излучения спектральных линий уменьшается на $30 \div 70$ нс.

Подробный анализ полученных в работе экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Наложение поперечного магнитного поля на исследуемый нс разряд приводит к уменьшению толщины катодного слоя и увеличению плотности разрядного тока.
2. В магнитном поле интенсивности излучения некоторых спектральных линий HeI увеличиваются более чем в два раза, при чем с увеличением параметра E/p относительное изменение интенсивности излучения растет. При этом характер изменения интенсивности излучения спектральных линий в магнитном поле зависит от расположения энергетических уровней относительно “узкого места”.
3. На поздних стадиях разряда при наложении магнитного поля на всех исследованных спектральных линиях наблюдается рост интенсивности излучения. Это связано с быстрым уменьшением средней энергии электронов при наложении магнитного поля и со смещением рекомбинационного максимума излучения к концу импульса тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, проект НК-105П-1.

- [1] М.А. Завьялов, Ю.Е. Крейндел, А.А. Новиков, Л.П. Шантурин, Плазменные процессы в технологических электронных пушках, Энергоатомиздат, Москва (1989), 37 – 137.
- [2] В.Ф. Орешкин, А.М. Серегин, В.В.Синайский, Квантовая электроника, 33, 1043 (2003).
- [3] Л.П. Бабич, Т.В. Лойко, В.А. Цукерман, УФН, 160 7 (1990), 49 – 82.
- [4] В.Ф. Тарасенко, С.И. Яковленко. УФН, 174 9 (2004), 953 – 971.
- [5] Н.А. Ашурбеков, К.О. Иминов, О.А. Омаров, К.Т. Таилов. Известия РАН. Серия физическая, 64 7 (2000), 1355 – 1362ю
- [6] Физические величины. Под ред. Н.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), 1232 с.

Исследование влияния магнитного поля на границы существования регулярной структуры в наносекундном разряде со щелевым катодом в гелии

Н.А.Ашурбеков, К.О.Иминов, О.В.Кобзев, В.С.Кобзева
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: nashurb@mail.ru

В инертных газах систематические исследования областей существования стоячих страт практически отсутствуют. В [1,2] на основе систематизации результатов работ посвященных исследованию стоячих страт в инертных газах показано, что в положительном столбе разряда в гелии стоячие страты существуют в области давлений (0.01 – 1 Тор) и токов (1 – 100 мА). Нами было обнаружено формирование периодической структуры разряда, в виде стоячих страт в поперечном наносекундном разряде со щелевым катодом в инертных газах при средних давлениях. В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования влияния давления газа в разрядной камере и поперечного магнитного поля на критические значения напряжения горения и разрядного тока, при которых исчезает периодическая структура наносекундного разряда со щелевым катодом в гелии.

Исследуемый разряд происходил между двумя алюминиевыми электродами длиной 5 см, расположенными в цилиндрической трубке из молибденового стекла диаметром 3 см. Катод представлял из себя круглый стержень диаметром 1 см с прорезом вдоль него шириной 0,2 см и глубиной 0,6 см. Анод имел плоскую форму, в виде прямоугольной пластины, шириной 2 см и толщиной 0,5 см. Расстояние между электродами 0,6 см. Выбор такой формы полого катода и расстояния между электродами обусловлены требованиями устойчивого горения объемного разряда при средних давлениях газа, что является необходимым условием при накачке газовых лазеров. Подробное описание экспериментальной установки, генератора импульсов напряжения и системы регистрации приведено в [3]. Внешнее магнитное поле создавалось с помощью выдвижения постоянных магнитов, и имело в центре разрядного промежутка, напряженность поля $H = 1200$ Э. Разрядная трубка помещалась между полюсами постоянного магнита, с размерами, превышающими размеры разрядного промежутка, что обеспечивало однородность магнитного поля. Измерение тока и напряжения горения разряда производились с помощью омического шунта и калиброванного делителя напряжения. Оптическое излучение разряда и картины пространственного распределения оптического излучения между электродами регистрировались с помощью ФЭУ и ПЗС-матрицы, подключенных к компьютеру.

Были выполнены систематические экспериментальные исследования электрических, оптических характеристик и структуры пространственного распределения оптического излучения разряда в He в зависимости от давления газа и амплитуды импульсов прикладываемого напряжения. Исследования проводились в магнитном поле и без магнитного поля, в гелии в режиме непрерывного потока через камеру рабочего газа.

На рис. 1 видно, что значения критических параметров и характер их поведения в магнитном поле и без магнитного поля существенно отличаются. Без магнитного поля при увеличении давления газа в разрядной камере критическое значение напряжения горения медленно растет, а критическое значение разрядного тока сначала до 25 Тор растёт и при дальнейшем увеличении давления газа наблюдается небольшой спад.

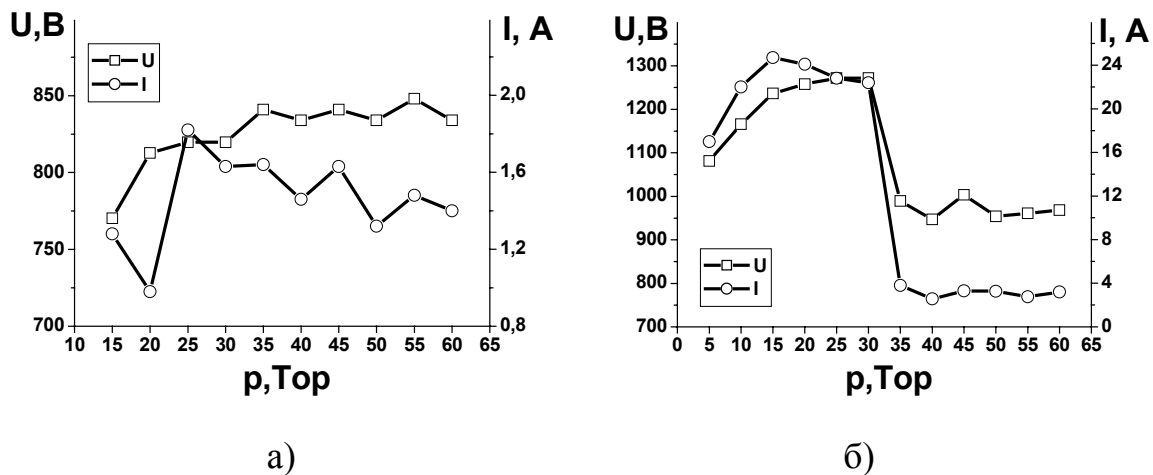


Рис. 1. Критические значения напряжения горения и разрядного тока, при которых исчезает периодическая структура разряда (а – без магнитного поля; б – с магнитным полем).

В общем, в исследованном интервале давлений без магнитного поля критические значения напряжения горения и тока существенно не меняются. В магнитном поле наблюдается обратная картина в начале значения напряжения и тока до 30 Тор увеличиваются в области 30 – 35 Тор наблюдается резкий спад, причем значение напряжения уменьшается на 30%, а значение тока уменьшается на порядок. В области 40 – 65 Тор значения напряжения и тока практически не меняются и по значениям чуть выше, чем без магнитного поля.

Характерные картины пространственной структуры разряда между электродами при величине прикладываемого импульса напряжения $U_0 = 0.5$ кВ приведены на рис. 2. На рисунке видно, что при $p = 20$ Тор наложение магнитного поля приводит к изменению структуры разряда. В магнитном поле увеличивается число страт два раза с двух до четырех и соответственно почти два раза уменьшаются размеры страт. Особенно

сильно уменьшаются размеры темной области между первой стратой и областью отрицательного свечения у поверхности катода. Так же уменьшается ширина области отрицательного свечения и интенсивность излучения из щели в катоде.

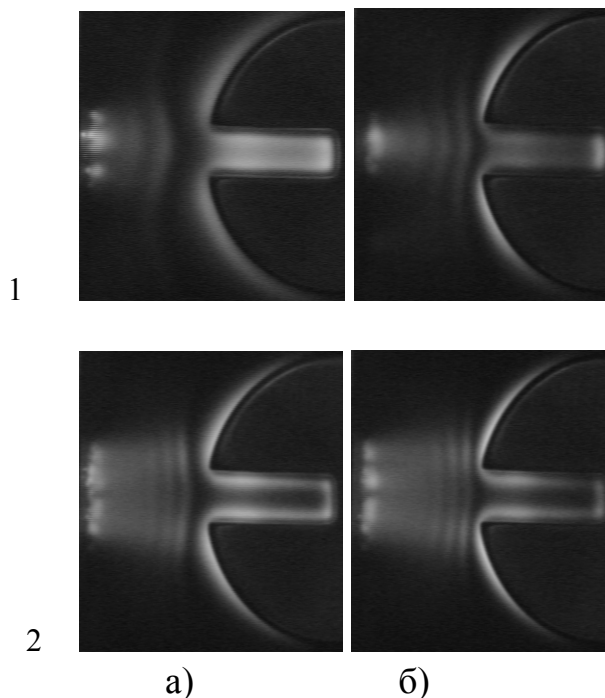


Рис. 2. Пространственная структура разряда в гелии: 1 – 20 Тор, 2 – 40 Тор (а – без магнитного поля, б – в магнитном поле)

При $p = 40$ Тор наложение магнитного поля не приводит к существенным изменениям структуры разряда число и размеры страт остаются одинаковыми. Заметно, только уменьшение расстояния между первой стратой и поверхностью отрицательного свечения.

Сопоставление результатов приведенных на рис. 1 с оптическими картинками показывает, что увеличение критических значений напряжения и особенно тока до двадцати раз в магнитном поле при давлениях до 30 Тор связаны с существенным влиянием магнитного поля на процессы, происходящие в плазме и как следствие изменением пространственной структуры разряда.

Исследование интенсивностей излучения некоторых спектральных линий HeI без магнитного поля и в магнитном поле показало, что в магнитном поле интенсивность излучения некоторых спектральных линий увеличивается до двух раз, причем с увеличением параметра E/N относительное изменение интенсивности излучения в магнитном поле растет. Поскольку наложение поперечного магнитного поля приводит к уменьшению толщины катодного слоя и увеличению плотности разрядного тока то изменение интенсивностей излучения отдельных

спектральных линий при наложении поперечного магнитного поля в значительной степени обусловлено процессами в катодном слое и изменением соотношения размеров катодного слоя и столба разряда.

Таким образом, в работе установлено, что наложение поперечного магнитного поля позволяет расширить верхнюю границу существования регулярной периодической структуры в виде стоячих страт в исследуемом разряде по напряжению на 30% и по току почти 20 раз. Так же установлено, что наложение поперечного магнитного поля на исследуемый разряд приводит к изменению структуры разряда и увеличению интенсивности оптического излучения. При этом происходит уменьшение толщины катодного слоя и увеличение плотности разрядного тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, проект НК-105П-1.

- [1] Ланда П.С., Мискинова Н.А., Пономарев Ю.В., УФН, 132 4 (1980), 601 – 637.
- [2] Голубовский Ю.Б., Кудрявцев А.А., Некучаев В.О. и др. Кинетика электронов в неравновесной газоразрядной плазме. Изд. С.-Пб (2004) 248 с.
- [3] Ашурбеков Н.А., Иминов К.О. Кобзева В.С. и др., ТВТ, 45 4 (2007), 485 – 491.

Особенности взаимодействия широкополосного лазерного излучения с высокоскоростными волнами ионизации в плазменном волноводе

Н.А.Ашурбеков, Г.Ш.Шахсинов, А.Р.Рамазанов
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
e-mail: nashurb@mail.ru

В докладе сообщается о результатах экспериментального исследования режимов и особенностей взаимодействия широкополосного лазерного излучения с высокоскоростными волнами ионизации (ВВИ) в цилиндрическом плазменном волноводе, заполненном неоном в диапазоне давлений газа от 5 до 60 Тор. Плазменный волновод представлял из себя стеклянную трубку длиной 50 см, радиусом 0.5 см, снабженный внутренними электродами, и помещенный в алюминиевый экран диаметром 2 см. Подробное описание плазменного волновода и экспериментальной установки для исследования ВВИ приведена в [1].

В качестве источника зондирующего излучения использовался лазер на красителе с накачкой эксимерным лазером на смеси ХеС1 с длиной волны генерации 308 нм. Длительность импульса лазерного излучения составляла величину порядка 8 нс.

Экспериментально обнаружено, что в области максимума плотности метастабильных атомов неона спектральная линия поглощения на длине волны 650.9 нм искажается и приобретает форму дисперсионной кривой (рис. 1).

Детально исследованы закономерности изменения контура спектральной линии поглощения в зависимости от давления газа, амплитуды высоковольтных импульсов напряжения, формирующих ВВИ, задержки между фронтом ВВИ и лазерным импульсом, направления распространения лазерного импульса относительно оси плазменного волновода.

Систематизация всего набора экспериментальных результатов показывает, что:

1. При распространении лазерного излучения вдоль оси или параллельно оси плазменного волновода формируется обычная спектральная линия поглощения Фойгтовского типа;
2. При давлениях газа выше 30 Тор поглощение вдоль стенок трубки больше, чем по центру, что, по-видимому, обусловлено переходом разряда в скользящих по поверхности диэлектрика режим (рис. 2).
3. При распространении лазерного излучения под углом к оси плазменного волновода спектральная линия поглощения искажается и приобретает вид дисперсионной кривой. Максимум этой кривой может формироваться как на коротковолновом крыле, так и

длинноволновом крыле спектральной линии поглощения в зависимости от направления распространения лазерного излучения относительно оси плазменного волновода.

- Эффект искажения контура спектральной линии поглощения зависит от задержки между импульсов лазера и фронтом ВВИ и проходит через максимум при указанной задержке около 100 нс. Исследование зависимости плотности метастабильных атомов от времени показывает, что при таких задержках относительно фронта ВВИ плотность метастабильных атомов достигает максимального значения.

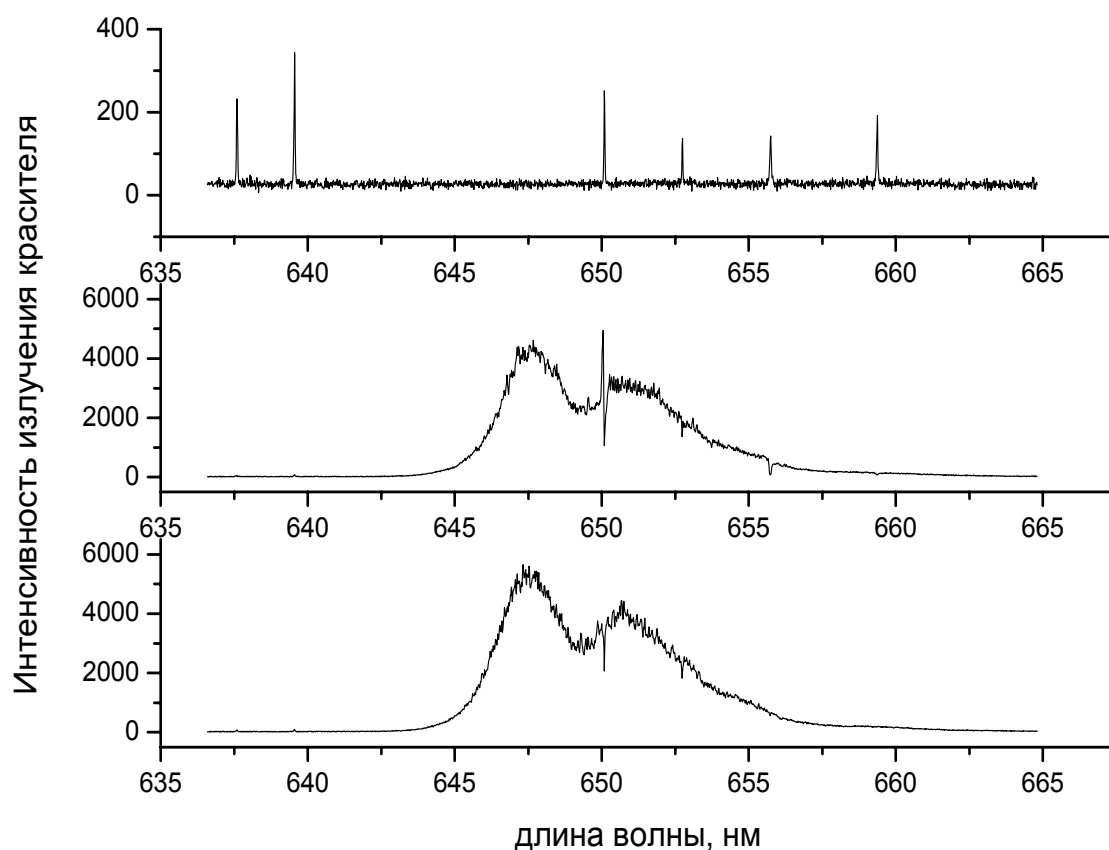


Рис. 1. Импульсный разряд в неоне в режиме формирования и распространения высокоскоростных волн ионизации. Давление газа 12 Тор, амплитуда напряжения 36 кВ. 1 – панорамный спектр разряда. 2 – спектр лазера на красителе после прохождения через разряд под углом к оси плазменного волновода с задержкой относительно импульса тока 108 нс. 3 – то же самое с задержкой 250 нс.

В докладе обсуждаются возможные механизмы искажения контуров спектральных линий поглощения при взаимодействии с ВВИ в цилиндрических плазменных волноводах.

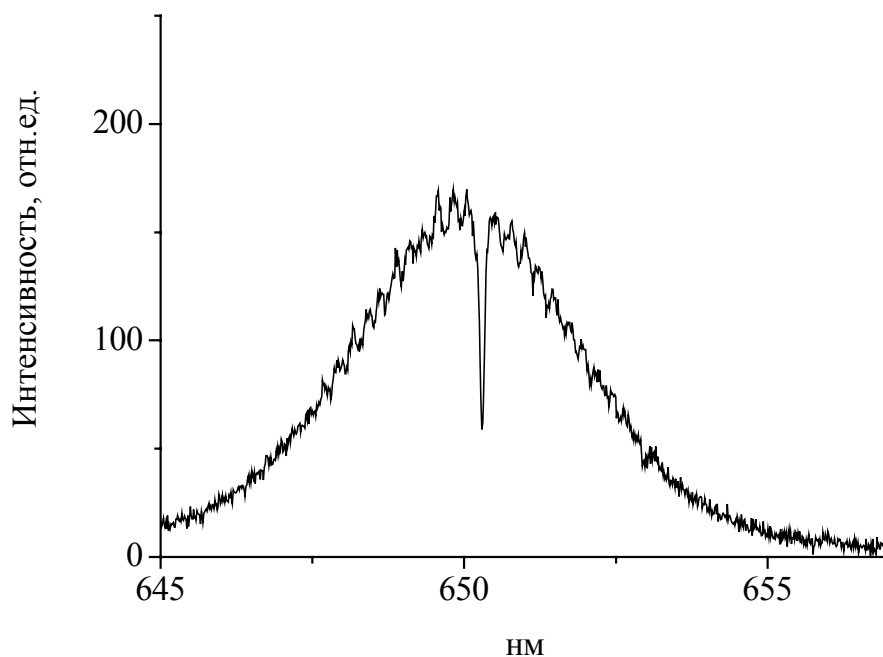


Рис. 2. Распространение лазерного излучения параллельно оси плазменного волновода вдоль стенки разрядной трубки. Импульсный разряд в неоне в режиме формирования и распространения высокоскоростных волн ионизации. Давление газа 30 Тор, амплитуда напряжения 28 кВ. Спектр поглощения при задержке между импульсами лазера и ВВИ 290 нс.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, проект НК-105П-1.

[1] Ашурбеков Н.А. и др., ТВТ 38, № 5, 823 (2000).

Внутренняя секущая четверной взаимной системы Na,K//Cl,Br,MoO₄

Э.Г. Искендеров

Филиал объединенного института высоких температур РАН,

г.Махачкала, Россия

e-mail: verdiev55@mail.ru

Исследования предприняты с целью разработки энергоемких теплоаккумулирующих фазопереходных материалов, на основе неинвариантных сплавов четверной взаимной системы Na,K//Cl,Br,MoO₄.

В процессе разбиения данной системы, по методике предложенной в работе [1] выявлена внутренняя секущая KBr–Na₃ClMoO₄, которая не отображается на развертке граневых элементов низшей размерности (рис. 1, 2). Наличие внутренней секущей способствует формированию цикла в древе фаз четверных взаимных систем.

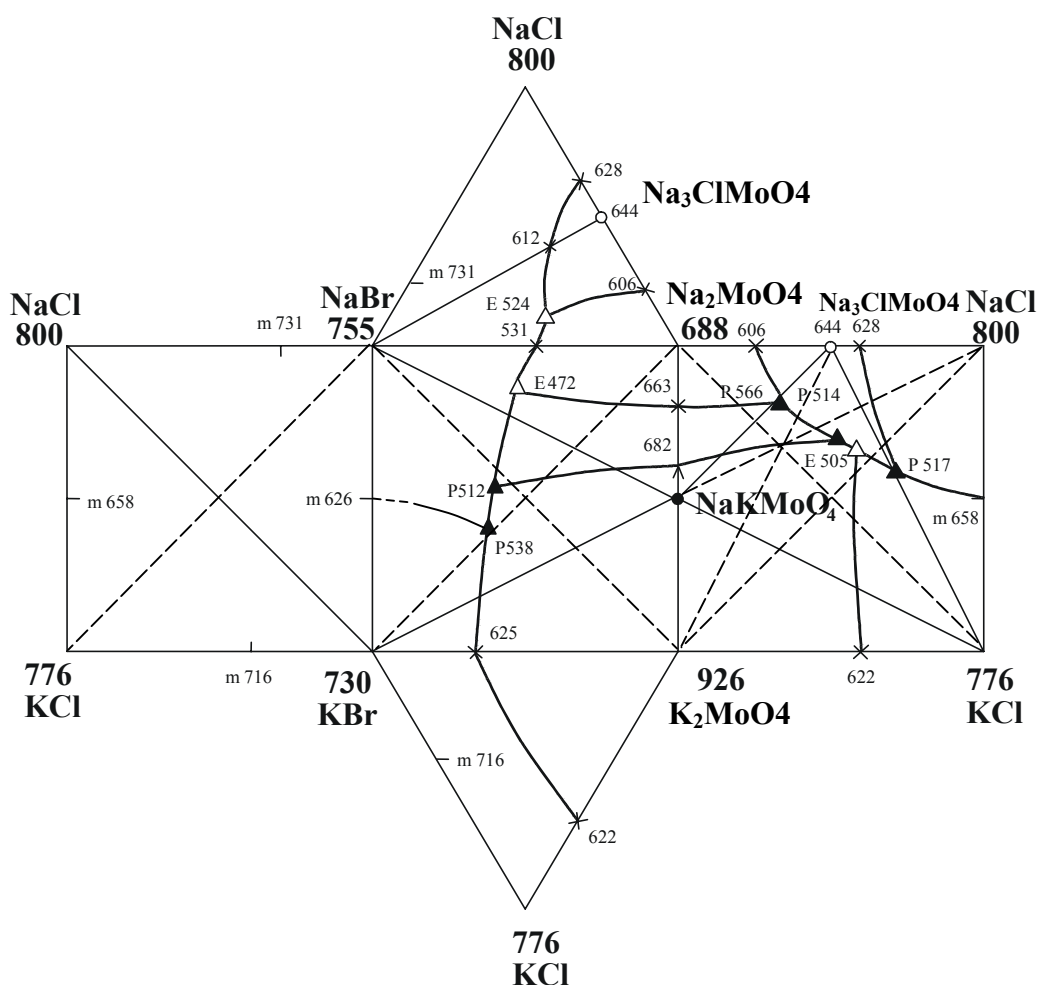


Рис. 1. Развертка граневых элементов системы Na,K//Cl,Br,MoO₄

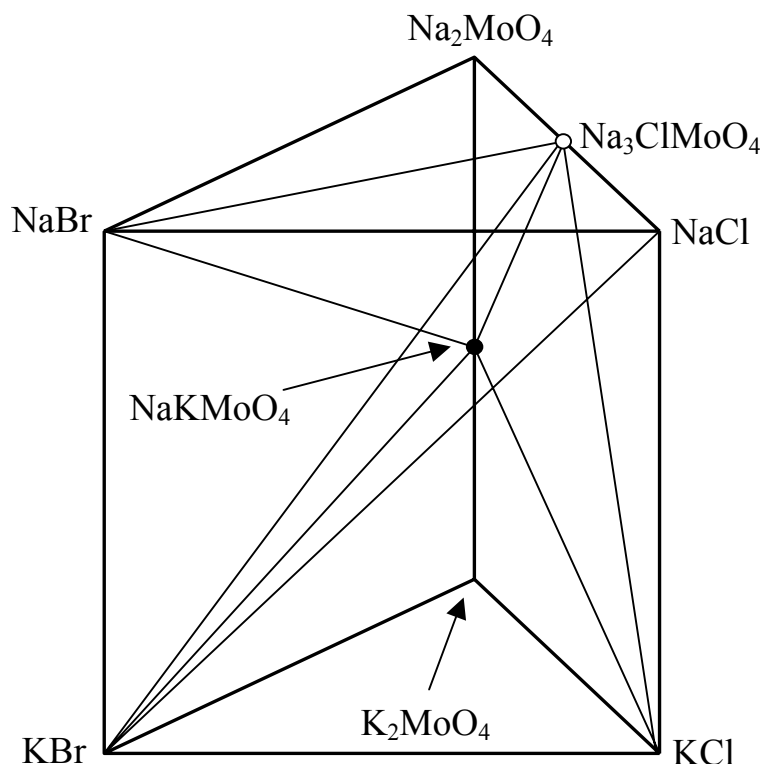


Рис. 2. Призма состава четверной взаимной системы $Na, K // Cl, Br, MoO_4$ со стабильной внутренней секущей $KBr-Na_3ClMoO_4$

Дифференциально-термическим (ДТА) [2] и рентгенофазовым (РФА) [3] методами анализа исследована стабильная внутренняя секущая $KBr-Na_3ClMoO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K // Cl, Br, MoO_4$.

Таблица
Данные РФА внутренней секущей $KBr-Na_3ClMoO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K // Cl, Br, MoO_4$

№	d, Å	I/I ₀ , %	Фаза	№	d, Å	I/I ₀ , %	Фаза
1	3,790	100,0	Na_3ClMoO_4	8	1,61	25,0	Na_3ClMoO_4
2	3,725	27,0	Na_3ClMoO_4	9	1,59	18,0	Na_3ClMoO_4
3	3,300	46,0	KBr	10	1,48	20,2	Na_3ClMoO_4
4	3,040	15,0	Na_3ClMoO_4	11	1,47	15,8	Na_3ClMoO_4
5	2,328	30,0	KBr	12	1,466	16,8	KBr
6	1,890	8,3	KBr	13	1,425	10,5	Na_3ClMoO_4
7	1,875	18,2	Na_3ClMoO_4	14	1,422	8,0	Na_3ClMoO_4

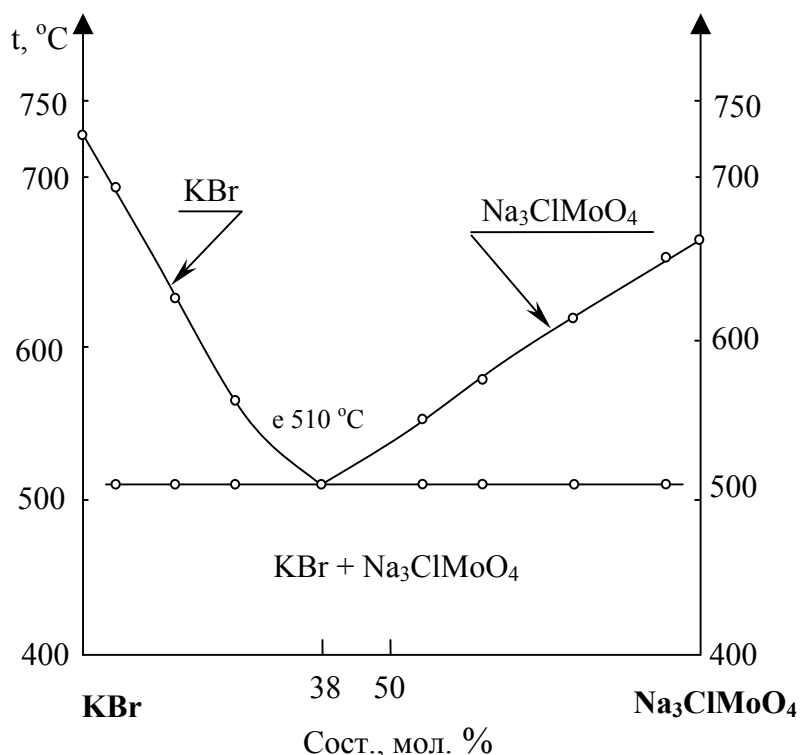


Рис. 3. Диаграмма состояния внутренней секущей $\text{KBr}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ четверной взаимной системы $\text{Na}, \text{K} // \text{Cl}, \text{Br}, \text{MoO}_4$

Диаграмма состояния секущей $\text{KBr}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ (рис. 3) характеризуется пересечением ветвей первичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке e , кристаллизующейся при $510\text{ }^\circ\text{C}$ и содержащей 62 мол.% KBr и 38 мол.% $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$. Состав совместно кристаллизующихся фаз в нонвариантной точке подтвержден рентгенофазовым анализом (табл.). Теплота плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) эвтектического сплава рассчитана количественным ДТА [4] и равна 184 кДж/кг.

- [1] А.И.Сечной, Моделирование и экспериментальное исследование равновесного состояния смесей фаз в многокомпонентных физико-химических системах: Дис. ... д-ра. хим. наук. Самара (2003).
- [2] В.П.Егунов, Введение в термический анализ, Самара: Самар. гос. техн. ун-т (1996).
- [3] В.К.Трунов, Л.М.Ковба, Рентгенофазовый анализ. Москва, МГУ (1976).
- [4] Н.А.Васина, С.Е.Грызлова, С.Г.Шапошникова, Теплофизические свойства многокомпонентных систем, Москва, Химия (1984).

Фазопереходно-термохимические теплоаккумулирующие материалы на основе стабильного секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$

Я.А.Дибиров

*Филиал объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
e-mail: verdiev55@mail.ru*

Разработка новых возобновляемых источников энергии является одной из наиболее важных проблем современной энергетики. Перспективным направлением в решении данной проблемы является разработка высокоэффективных способов аккумулирования тепла, в частности, тепловое аккумулирование с использованием скрытых теплот фазовых переходов солевых эвтектических смесей.

С целью выявления энергоемких невариантных составов и термохимических накопителей для тепловых аккумуляторов в качестве объекта исследований выбран стабильный секущий треугольник $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$, являющийся элементом ограничения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,Ca//Cl,SO}_4\text{,MoO}_4$ (рис. 1).

Стабильный секущий треугольник $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$ образован двумя стабильными диагоналями LiCl-CaMoO_4 и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$ тройных взаимных систем Li,Ca//Cl,MoO_4 $\text{Li,Ca//SO}_4\text{,MoO}_4$, соответственно, и двойной стороной $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4$. Выбор данного треугольника в качестве объекта исследования обусловлен тем, что невариантные составы, расположенные в единичных составляющих многокомпонентных систем с участием стабильных диагоналей, обладают наибольшей теплотой фазового перехода [1].

Все три двойные системы ограничения стабильного секущего треугольника были исследованы ранее:

LiCl-CaMoO_4 [2]. Эвтектика при 585°C и 4,7 мол. % CaMoO_4 ;

$\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4$ [3]. Эвтектика при 478°C и 36,5 мол. % Li_2SO_4 ;

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$ [4]. Эвтектика при 709°C и 11 мол. % CaMoO_4 .

В данной работе дифференциально-термическим анализом (ДТА) определены состав и температуру кристаллизации тройной невариантной

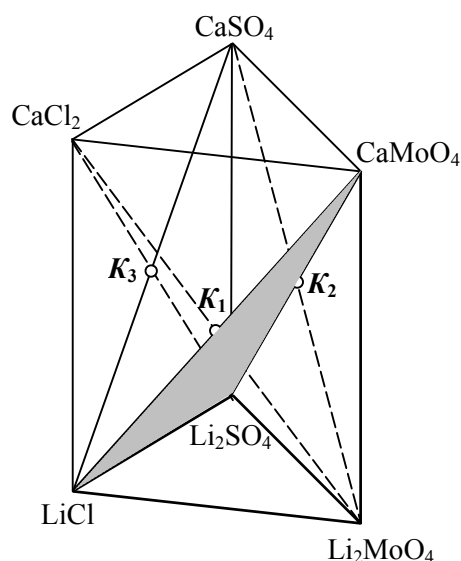


Рис. 1. Диаграмма составов четверной взаимной системы $\text{Li,Ca//Cl,SO}_4\text{,MoO}_4$ и стабильный секущий треугольник $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$.

точки стабильного секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$: эвтектика (E^Δ) при 468 °С и 61,8% LiCl , 34,8% Li_2SO_4 , 3,4% CaMoO_4 (рис. 2). Величины теплот фазовых переходов (энтальпии плавления) нонвариантных составов определялись количественным ДТА. Все ранее исследованные составы повторены нами не только для проверки концентраций их составляющих, но и для определения их энтальпий плавления количественным ДТА.

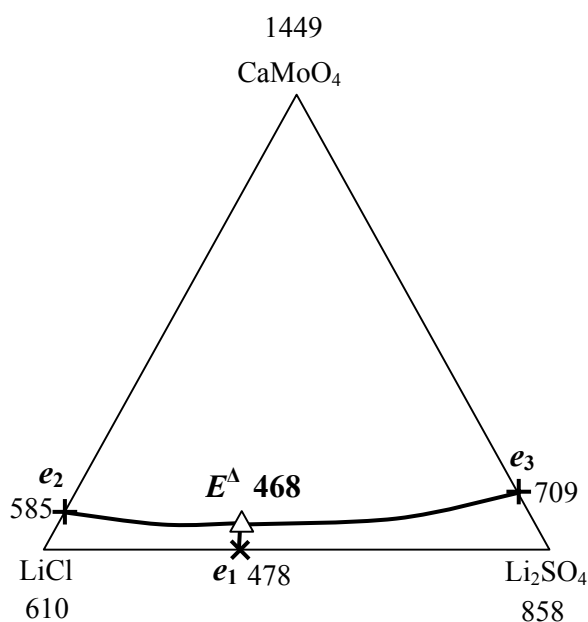
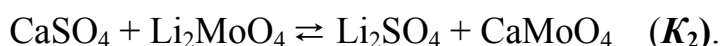


Рис. 2. Проекция ликвидуса на треугольник составов стабильного секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$.

Наиболее эффективными для тепловых аккумуляторов являются теплоаккумуляторы фазопереходно-термохимического типа, в которых аккумулярование тепла при фиксированных температурах, соответствующих температурам кристаллизации нонвариантных сплавов системы, может происходить за счет двух составляющих: теплоты плавления данного сплава и теплового эффекта соответствующей реакции взаимного обмена при этой температуре. Для этого нонвариантные составы взаимных систем задаются составляющими метастабильных комплексов

таким образом, чтобы в результате реакций взаимного обмена образовались такие же соотношения солей, как и в выбранном нонвариантном составе. Так как термохимические аккумуляторы обладают на порядок выше плотностью аккумулируемого тепла по сравнению с фазопереходными аккумуляторами, тепловой эффект реакций взаимного обмена позволяет существенно увеличивать запасаемую теплоаккумулятором тепловую энергию.

Солями метастабильных комплексов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,Ca//Cl,SO}_4\text{,MoO}_4$ можно задавать тройную эвтектику (E^Δ) по уравнениям реакций взаимного обмена, соответствующим точкам конверсии K_1 и K_2 (рис. 1):



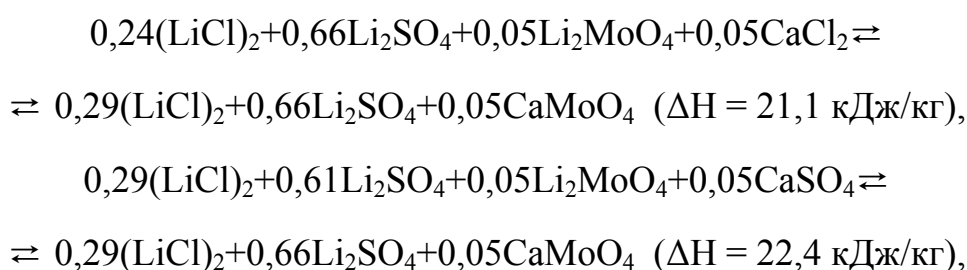
Расчет тепловых эффектов реакций (ΔH°_{741}) при температуре 468 °С (741 К) производили по формуле [5]:

$$\Delta H^{\circ}_{741} = \Delta H^{\circ}_{298} + \sum(n_i \cdot (H^{\circ}_{741} - H^{\circ}_{298})),$$

где ΔH°_{298} – изменение энтальпии реакции при 298 К; ($H^{\circ}_{741} - H^{\circ}_{298}$) – высокотемпературные составляющие энтальпии индивидуальных солей. Значения ($H^{\circ}_{741} - H^{\circ}_{298}$) всех солей, кроме CaMoO_4 и Li_2MoO_4 исследуемой системы приведены в [5]. Значения энтальпий молибдатов лития и кальция при температуре 741 К рассчитаны по приближенной формуле [6], полагая $C_p^{\circ} = \text{const}$:

$$\Delta H^{\circ}_{741} = \Delta H^{\circ}_{298} + C_p^{\circ} \cdot (741 - 298).$$

Состав тройной эвтектики (E^{Δ}) можно задавать составляющими метастабильных тетраэдров $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-CaCl}_2$ и $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-CaSO}_4$ по уравнениям реакций:



где коэффициенты перед солями соответствуют их эквивалентным долям в невариантном составе. Тепловые эффекты этих реакций (ΔH) являются термодимическими составляющими аккумуляторов фазопереходно-термодимического типа.

Определены основные теплофизические параметры всех четырех невариантных составов стабильного секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$, необходимые при проектировании тепловых аккумуляторов с использованием этих составов в качестве теплонакопителей (табл.).

Плотность расплавов солей определяли методом гидростатического взвешивания платинового шарика, прикрепленного на платиновой нитке к одному плечу коромысла аналитических весов по формуле:

$$\rho_t = (m_b - m_d) / V_t,$$

где ρ_t – плотность расплава при температуре t °С, кг/м³; m_b – масса платинового шарика при 20 °С, кг; m_d – масса шарика в расплаве при температуре t °С, кг; V_t – объем шарика при температуре t °С, м³. Объем шарика при различных температурах определяли по расплавам солей с известной плотностью в нужном интервале температур.

Важной характеристикой теплоаккумулирующих сплавов является плотность аккумулируемого тепла ($\Delta H_{\text{пл}}$ в МДж/м³, табл.), показывающая количество запасаемого тепла, приходящее на единицу объема теплового аккумулятора.

Таблица

Фазопереходные теплоаккумулирующие составы на основе стабильного
секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$

№ п/п	Компоненты	Состав эвтектики, мол. %			$T_{\text{пл}}$, °С	ρ , кг/м ³		$\Delta H_{\text{пл}}$		$\Delta S_{\text{пл}}$, Дж кг·К
		I	II	III		ж.	тв.	кДж кг	МДж м ³	
1.	$\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4$	63,5	36,5	-	478	1754	2157	369	647	491
2.	LiCl-CaMoO_4	95,3	4,7	-	585	1648	2290	617,3	1017	719
3.	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$	89	11	-	709	2123	2435	196,7	417	200
4.	$\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$	61,8	34,8	3,4	468	1823	2262	717,4	1308	968

Полученные исследованием стабильного секущего треугольника $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-CaMoO}_4$ составы позволяют аккумулировать тепловую энергию в диапазоне температур $468 \div 709$ °С с достаточными значениями энтальпий фазовых переходов ($196,7 \div 714$ кДж/кг) и плотностью аккумулируемой энергии ($417 \div 1308$ МДж/м³). Тепловые эффекты реакций (термохимические составляющие) составляют 21,1 и 22,4 кДж/кг.

- [1] Н.А.Васина, С.Е.Грызлова, С.Г.Шапошникова, Теплофизические свойства многокомпонентных систем, Москва, Химия (1984).
- [2] А.М.Гасаналиев, А.С.Трунин, М.А.Дибиров, Диаграмма плавкости системы Li,Ca//Cl,MoO_4 // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1981. – Т. 4, № 2. – С. 194 -196.
- [3] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы // Под ред. Н. К. Воскресенской. - М.; – Л.: Изд-во АН СССР (1961).
- [4] Н.Н.Вердиев, Я.А.Дибиров, П.А.Арбуханова, С.И.Вайнштейн, Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li,Ca//SO}_4\text{,MoO}_4$ // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 2009. – Т. 50, Вып. 2. – С. 139 – 144.
- [5] В.А.Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических расчетов, Москва, Химия (1970).
- [6] Я.И.Герасимов, В.П.Древинг, Е.Н.Еремин и др., Курс физической химии. Т. 1. Изд. 2-е, исправленное, Москва, Химия (1969).

Низкотемпературные фазопереходные материалы для аккумуляирования солнечной энергии

М.Ш.Зейналов

*Филиал объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия
e-mail: verdiev55@mail.ru*

Аккумуляирование энергии является актуальной проблемой, решение которой направлено, на экономию энергии и замену органического, в первую очередь дефицитного топлива, обеспечение возможности хранения в течение определенного времени и последующего использования тепла возобновляемых источников энергии.

Аккумуляаторы тепла можно подразделить на следующие основные типы:

- 1) теплоемкостные – аккумуляирует физическое тепло;
- 2) фазопереходные – аккумуляирует тепло обратимых фазовых переходов;
- 3) термохимические – аккумуляирует тепло обратимых химических реакций.

Удельная энергоемкость аккумуляаторов физического тепла зависит от теплоемкости аккумуляируемой среды и допустимых температурных перепадов, основным недостатком таких аккумуляаторов является воспроизводство тепла на более низком температурном уровне, низкая плотность запасаемого тепла, в связи с чем возникает необходимость увеличения объема теплоаккумуляирующего материала. Достоинством теплоемкостного аккумуляирования является низкая стоимость и простота конструкции, поэтому технология его достаточно отработана.

Аккумуляаторы второго типа, использующие теплоту обратимых фазовых переходов, обладают высокой плотностью запасаемого тепла, неизменной температурой, высокой энергоемкостью (на порядок выше, чем теплоемкостные). Энергоемким теплоаккумуляирующим фазопереходным материалам относятся кристаллогидраты, безводные неорганические и органические соли, оксиды, их низкоплавкие эвтектические композиции.

В термохимических аккумуляаторах тепла принцип работы основан на поглощаемую и высвобождаемую энергию при разрыве и образовании молекулярных связей в обратимых химических реакциях. Плотность аккумуляирования энергии в термохимических аккумуляаторах на порядок выше, чем фазопереходных, они компактны, обеспечивают длительность аккумуляирования без потерь, при температуре окружающей среды без необходимости теплоизоляции, но они не получили широкого применения из-за сложности технологии по сравнению с теплоемкостными и фазопереходными.

Наиболее эффективными являются фазопереходно-термохимические аккумуляторы, где аккумулируемое тепло состоит из двух составляющих: теплоты фазового перехода и теплового эффекта взаимного обмена обратимых реакций.

Целью нашей работы является разработка теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), претерпевающих фазовый переход ниже 100 °С для аккумулирования солнечного тепла и конструирование на их основе теплового аккумулятора.

Физико-химической основой разработки теплоаккумулирующих материалов являются диаграммы состояния многокомпонентных систем.

Процедура поиска теплоаккумулирующих материалов заключается в выборе индивидуальных соединений, пригодных по своим теплофизическим и термодинамическим свойствам для теплового аккумулирования, конструировании систем, их разбиении на стабильные и метастабильные фазовые ячейки, выявлении протекающих в системах химических реакций, построении древ фаз и кристаллизаций, исследовании фазовых ячеек с целью определения составов невариантных точек, расчете энтальпии плавления выявленных сплавов.

В качестве объекта исследования, для нахождения солевых составов с фазовыми переходами до 100 °С выбрана четверная взаимная система, состоящая из галогенидов, нитратов и нитритов щелочных металлов. Выбор этой системы обусловлен:

- относительно высокой теплотой фазовых переходов галогенидов щелочных металлов;
- низкими температурами плавления невариантных сплавов систем участием нитратов и нитритов;
- легкодоступностью и дешевизной исходных солей;
- достаточно высокими значениями плотности расплавов и аккумулируемой тепловой энергии эвтектических композиций на основе солей системы;
- реакции обмена между компонентами выбранной системы характеризуется весьма высокими значениями тепловых эффектов, следовательно, высокими значениями плотности аккумулируемой тепловой энергии обладают и термохимические накопители на их основе.

Для проектирования и конструирования теплового аккумулятора необходимо наряду с физико-химическими исследованиями системы определить современными методами анализа также ряд теплофизических характеристик невариантных расплавов: плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость.

Фазовые равновесия в четверной взаимной системе Na, Ca // F, Cl, MoO₄

П.А.Арбуханова

Филиал объединенного института высоких температур РАН,

г.Махачкала, Россия.

e-mail: verdiev55@mail.ru

Начальным этапом при исследовании многокомпонентной взаимной системы является разбиение системы Na, Ca // F, Cl, MoO₄ на единичные составляющие, формирование древа фаз. В системе реализуется внутренняя секущая CaF₂ – Na₃ClMoO₄, что влияет на структуру древ фаз. Разбиением системы выявлено, что древо фаз четверной взаимной системы состоит из семи фазовых единичных блоков (ФЕБ), разделенных семью секущими треугольниками. ФЕБы, в ограничении которых входит внутренняя секущая образуют замкнутый цикл [1]. Древо фаз системы подтверждено рентгенофазовым анализом семи составов, по одному в каждом ФЕБе.

Изучением ряда составов комплексным ДТА, сформировано древо кристаллизаций системы Na, Ca // F, Cl, MoO₄ и установлено, что в четырех ФЕБах реализуются эвтектики, а в трех кристаллизация заканчивается в перитектических инвариантных точках. Температура фазового перехода инвариантных сплавов исследуемой системы от 470 до 584 °С [2].

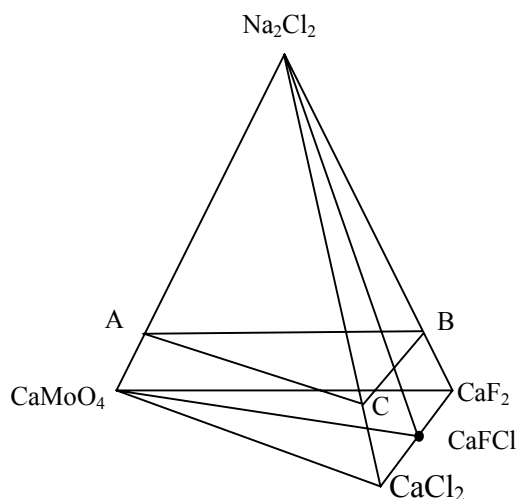


Рис.1. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы Na₂Cl₂ – CaCl₂ – CaF₂ – CaMoO₄ и расположение политермического сечения ABC

Для экспериментального изучения наибольший интерес представляет стабильный тетраэдр Na₂Cl₂ – CaCl₂ – CaF₂ – CaMoO₄, как система с самой низкоплавкой эвтектикой ($t_{пл.} = 470^\circ\text{C}$), состоящий из двух ФЕБов:

Na₂Cl₂ – CaFCl – CaMoO₂ – CaF₂ и Na₂Cl₂ – CaFCl – CaMoO₄ – CaCl₂, разделенных общей гранью Na₂Cl₂ – CaFCl – CaMoO₂ (рис.1).

Для совместного исследования обоих ФЕБов было выбрано

политермическое сечение ABC, где A, B, C содержат 10 % CaMoO₄ и по 90 % Na₂Cl₂, CaF₂, CaCl₂, параллельно тройной системе ограничения Na₂Cl₂ –

$\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2$, в объеме кристаллизации молибдата кальция. На стороны сечения ABC , нанесены центральные проекции неинвариантных точек (эвтектики, перитектика) ограняющих тройных систем (рис. 1, 2). Для экспериментального исследования на сечении ABC выбран одномерный политермический разрез KN .

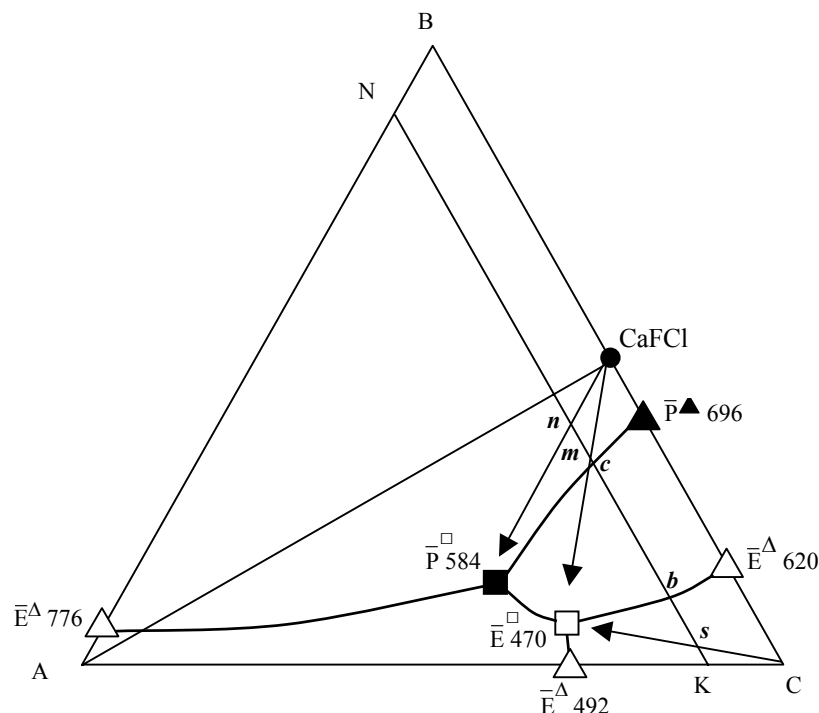


Рис.2 Проекция политермы кристаллизации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2 - \text{CaMoO}_4$ на сечение ABC

Диаграмма состояния разреза KN (рис.3), построенная по данным ДТА, показывает, что первично из расплава кристаллизуется молибдат кальция, вторичная кристаллизация представлена тремя ветвями совместной кристаллизации компонентов CaMoO_4 и CaCl_2 (ab), CaMoO_4 и CaFCl (bc), $\text{CaMoO}_4 + \text{CaF}_2$ (cd). Точки « b » и « c » соответствуют пересечению разрезом KN проекций линий моновариантных равновесий на сечение ABC : $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{CaFCl}$ и $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{CaFCl}$, соответственно. Ветви третичной кристаллизации qs , sb , bm при температуре 470°C пересекаются в проекциях четверной эвтектики (точки « s » и « m »), а ветви cn и mn при температуре 584°C пересекаются в проекции четверной перитектики (точка « n ») на политермический разрез KN .

Пересечением лучей, исходящих из вершины сечения « C » и полюса соединения CaFCl , через точки « s » и « m » соответственно, получаем проекцию четверной эвтектики на политермическое сечение ABC .

Состав проекции невариантной перитектической точки на сечение ABC был определен изучением разреза $\text{CaFCl} \rightarrow n \rightarrow \bar{P}^{\square}$.

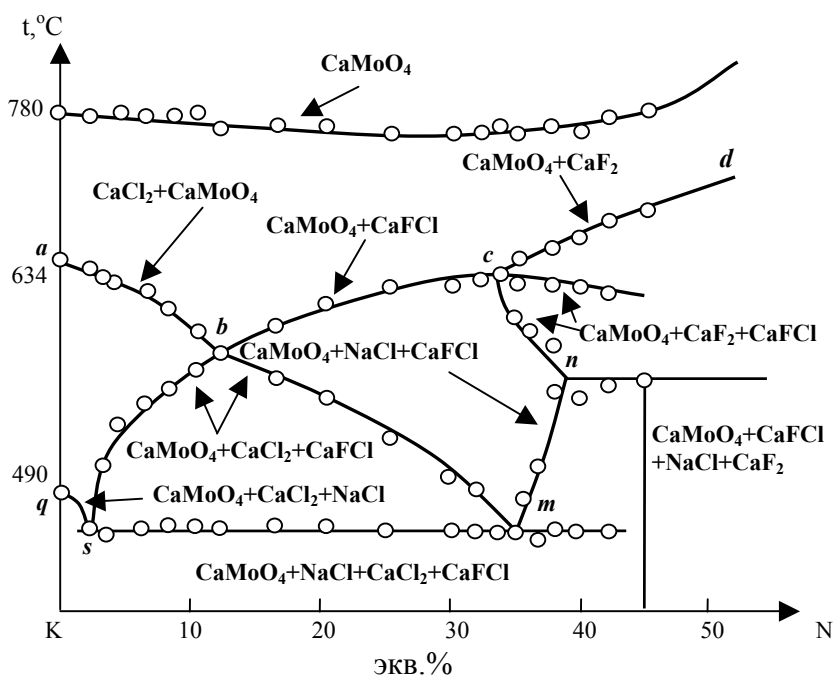


Рис. 3. Диаграмма состояния политемпературного разреза KN системы $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2 - \text{CaMoO}_4$

Составы и температуры плавления эвтектической и перитектической невариантных точек определены изучением лучевых разрезов $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow E^{\square}$ и $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{P}^{\square} \rightarrow P^{\square}$. Четверной эвтектике (E^{\square}) с температурой плавления 470 °С и составом 1,4% CaMoO_4 , 66,1% CaCl_2 , 27,6% NaCl и 4,9 CaF_2 соответствует невариантный процесс $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl} + \text{CaFCl}$, а перитектике (P^{\square}), с температурой плавления 584 °С и составом 2% CaMoO_4 , 13% CaF_2 , 51% CaCl_2 , 34% NaCl – $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{CaFCl} + \text{NaCl}$.

Полученные составы могут быть использованы как теплоаккумулирующие фазопереходные материалы, расплавленные электролиты химических источников тока, для электролитического извлечения молибдена и тугоплавких покрытий.

- [1] А.С.Трунин, Комплексная методология исследования многокомпонентных систем // Самара: Самарский гос. техн. ун-т (1997).
- [2] П.А.Арбуханова, Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов, вольфраматов натрия и кальция: Дис. ... канд. хим. наук: Махачкала (2003).

АВТОРСКИЙ СПИСОК

	A		Ашурбеков Н.А.	518, 525, 526
Aliverdiev A.		56		
	B			
Bardosova M.		301	Бабаев А.А.	417
Batani D.		56	Бабаев А.Б.	49, 68
	D		Бабаев С.С.	151
Dezulian R.		56	Бабушкин А.Н.	400, 404, 405, 413, 432, 459, 462, 472
	K			
Koptseva A.A.		436	Бадиев М.К.	6, 42, 107
	V		Базаев А.Р.	204, 228
Vinci T.		56	Базаев Э.А.	204
	A		Баинова А.Б.	331
Абакаров С.А.		335	Бараковская Е.П.	432
Абакарова Н.С.		313, 335, 485	Бармин Ю.В.	71
Абдикаримов Б.Ж.		216, 232, 236, 254	Батаронов И.Л.	71
Абдуллаев А.А.		182	Батдалов А.Б.	138
Абдуллаев А.П.		381	Батов Д.В.	178
Абдуллаев Х.Х.		170	Батырова Р.Г.	258
Абдуллоев Б.К.		346	Безверхий П.П.	186
Абдурегимов Г.А.		451, 455	Безгомонова Е.И.	192
Абрамова М.М.		17	Безносиков Д.С.	504
Абуев Я.К.		75	Беленков Е.А.	79, 83, 443, 447
Агаларов А.М.		22, 163		
Азнаурова Г.Я.		49	Бельтюков А.Л.	476
Алехин А.Д.		216, 232, 236, 240, 254, 266	Билалов А.Р.	30
			Билоус О.И.	232
Алибеков А.Г.		400	Бобоева А.Х.	64, 346
Алиев К.М.		313, 485	Бондарев А.В.	71
Алиев Э.З.		381	Борисов А.Б.	21
Алиева В.Б.		151	Борманис К.	30, 140, 147, 159
Алилов Х.		30, 159		
Али-Паша В.А.		83	Боровой Н.А.	144
Алыев В.П.		151	Бородин В.З.	509
Аминов Ш.А.		64, 244, 369	Булавин Л.А.	216
Андреева А.А.		443	Бунин Д.Ю.	52
Андрианов А.Г.		130	Бурханов А.И.	147, 155
Андрюшин К.П.		488	Бычков И.В.	392
Андрюшина И.Н.		492		
Антонец И.В.		87		B
Аплеснин С.С.		122	Вайнгольц А.И.	147
Арбуханова П.А.		538	Вайтанец О.С.	434
Арсланов Р.К.		26	Велиханов А.Р.	320
Асадуллин Ф.Ф.		504	Вербенко И.А.	500
Атаев Г.М.		190, 263	Власов В.С.	504
Атучин В.В.		339, 342		Г
Ахмедова Р.Ш.		323	Габибов С.Ф.	12, 289
			Габибов Ф.С.	305, 404
			Гаджиалиев М.М.	483

Гаджиев А.С. 420, 424
 Гаджиев Г.Г. 134, 166, 170
 Гаджиев С.М. 420, 424, 428
 Гаджиев Т.М. 357
 Гаджиева З.Р. 278
 Гаджиева Р.М. 357
 Гамзатов А.Г. 138
 Гаркуша Л.Н. 232
 Гафуров М.М. 365
 Гираев М.А. 173, 384
 Голов А.В. 39
 Гололобов Ю.П. 144
 Гольчевский Ю.В. 91
 Гонов С.Ж. 467, 470
 Грешняков В.А. 79
 Гужаковская К.П. 155
 Гуйдалаева Т.А. 517
 Гумметов А.Э. 388
 Гусейнов Г.Г. 212, 343
 Гусейнов М.М. 409
 Гусейханов М.К. 514, 517

Д

Давлатшоев С.К. 369
 Дадаев Д.Х. 323
 Далакова Н.В. 327
 Даунов М.И. 12, 289
 Джамалова С.А. 428
 Джамалутдинова И.С. 99, 103
 Джаппаров Т.А. 228
 Дибиров Я.А. 532
 Дубина В.Н. 250

Е

Ефремов В.В. 140

З

Зарипова М.А. 64, 244, 247,
 369
 Захаров Ю.Н. 509
 Зейналов М.Ш. 536
 Зинатулина Ю.А. 443
 Зоиров Х.А. 64, 244
 Зотов И.С. 992

И

Ибавов Н.В. 282
 Ибаев Ж.Г. 59, 75
 Ибрагимов Х.О. 313, 485
 Ивлева Л.И. 155
 Иминов К.О. 518, 525
 Исаев И.А. 195
 Исаев М.А. 514
 Исаенко Г.Л. 144

Искендеров Э.Г. 529
 Истомин А.И. 472

К

Каблучкова Н.С. 488
 Калване А. 147
 Каллаев С.Н. 30, 159, 163
 Калякин Л.А. 17
 Камиллов И.К. 12, 163, 289,
 313, 388, 485
 Каниболоцкий Д.С. 250
 Карданова М.С. 327
 Карпенко С.В. 293, 434
 Карцев В.Н. 178
 Келбиханов Р.К. 451, 455
 Кобзев О.В. 525
 Кобзева В.С. 525
 Колесников В.Ю. 35
 Коротков А.С. 339, 342
 Корсаков И.Е. 138
 Коршунов М.А. 62
 Котов Л.Н. 39, 87, 504
 Кравченко О.Ю. 170
 Кубрин С.П. 496
 Курбанисмаилов В.С. 518
 Курочка К. 405

Л

Ладьянов В.И. 476
 Лещук А.А. 472
 Лугуев С.М. 463
 Лугуева Н.В. 463
 Лутохин А.Г. 509

М

Магомедов Г.М. 107, 310
 Магомедов С-Х.М. 384
 Магомедов Я.Б. 134, 166
 Магомедова Д.Х. 417, 357
 Маджидов М.А. 64, 247
 Макаров П.А. 87
 Макарова О.В. 140
 Мамаева С.М. 107
 Мамедов Т.Г. 151
 Мамчуев М.О. 297
 Манкевич А.С. 138
 Мартынец В.Г. 186
 Матизен Э.В. 186
 Медетбеков М.Т. 111
 Меджидов Р.А. 286
 Мельникова Н.В. 163, 400,
 404, 405,
 459, 462
 Микаилов Ф.А. 151

Микаилова У.Д.	151	Прудников П.В.	35, 45
Миллер А.И.	500		
Миниахметов А.А.	396	P	
Мирская В.А.	52, 282	Рабаданов К.Ш.	365
Митаров Р.М.	159	Рабаданов Р.А.	517
Михайлин Н.Ю.	130, 301	Рабазанов А.К.	316
Михалюк А.Н.	372	Рабецкий М.Г.	190
Моллаев А.Ю.	26, 163, 289, 400, 404	Раджабова Л.М.	208
Мурадов Р.А.	417	Раевская С.И.	509
Муртазаев А.К.	6, 42, 49, 59, 68, 75, 95, 99, 107	Раевский И.П.	140, 509
Муртазаева А.А.	49	Разумовская О.Н.	492
Мусаев А.М.	353	Рамазанов А.Р.	526
Мутайламов В.А.	95	Рамазанов М.К.	6, 42, 107, 310
Мухамадиев М.С.	399	Расулов А.Р.	192, 208
Мухамадиев Н.П.	369	Расулов С.М.	195
		Резниченко Л.А.	170
H		Романов С.Г.	301
Наджафов А.И.	381	Рудников Е.Г.	216, 232, 236, 240, 266
Нажмудинов Ш.З.	64, 244, 247, 346, 369	Рыбаков Ф.Н.	21
Назаревич Д.А.	282	Рычков М.В.	45
Неделько С.Г.	254		
Неъматов Г.Н.	64	C	
Носов Л.С.	39	Савина Ю.А.	52
		Садыков С.А.	30
O		Сайпулаева Л.А.	163, 400, 404
Ожерельев В.В.	71	Салихова А.М.	420, 424
Омаров З.М.	30, 159, 166, 170	Салманов Ф.Т.	381
Оракова С.М.	192	Самедов О.А.	381
Орквасов Т.А.	327	Сардарлы Р.М.	381
Остапченко С.Г.	254	Сарычев Д.А.	496
Остапчук Ю.Л.	216, 232	Сафаров М.М.	64, 244, 247, 346, 369
		Сафарова Г.Р.	381
П		Сейсян Р.П.	10
Павелко А.А.	496, 509	Сидоров Н.В.	140
Палатников М.Н.	140	Сияхаков С.М.	346
Парфеньев Р.В.	130	Смирнов Ю.М.	119
Парфеньев Р.В.	301	Смирнов Ю.Н.	310
Петрик Г.Г.	199, 220, 224, 270, 274, 278	Созаев В.А.	327
Пийр И.В.	504	Соколов А.И.	115
Пирмагомедов З.Ш.	483	Соколов В.В.	463
Пискунова Н.И.	122	Старцева М.И.	413
Полихрониди Н.Г.	178, 258	Степанов А.Н.	52
Половина А.И.	144	Степанов Г.В.	178, 192, 208
Пономарев А.Ф.	396	Степуренко А.А.	388
Поперенко Л.В.	254	Султанов С.Б.	417
Прокопьев Е.П.	349	Суханов И.В.	413
Прудников В.В.	35, 45	Суханова Г.В.	413
		T	
		Тагоев С.А.	346
		Тагоева Н.У.	247

Таибов К.Т. 518
 Таланов М.В. 500
 Тауров Э.Ш. 64
 Тахтарова Ю.А. 480
 Тебеньков А.В. 405, 432
 Тиллоева Т.Р. 64, 244
 Титов П.Л. 372
 Тихомирова Г.В. 404, 472
 Тошев М.А. 244

У

Уздин В.М. 99
 Усова М.В. 443

Ф

Федий А.А. 392
 Филиппов А.Л. 462
 Фокин А.В. 301

Х

Хайрулаев М.Р. 323, 361
 Ханов Л.Н. 138
 Харисов А.Т. 17
 Харьковский А.И. 126
 Хасбулатов А.М. 411
 Хейфец О.Л. 400, 404,
 459, 462
 Хизриев К.Ш. 99, 103
 Хохлачев П.П. 357, 417

Ч

Черевко А.Г. 439
 Черняев А.В. 130, 301
 Четкин Д.А. 71

Ш

Шабанов О.М. 420, 424, 428
 Шабловский О.Н. 377
 Шакиров Э.Ф. 459
 Шалдин Ю.В. 126
 Шамсутдинов М.А. 17
 Шамшур Д.В. 130, 301
 Шарипов Д.А. 244
 Шарифов Д.А. 247, 346
 Шахназаров Т.А. 480
 Шахова И.В. 447
 Шахсинов Г.Ш. 526
 Шебзухов М.Д. 467, 470, 507
 Шилкина Л.А. 492, 500
 Шиманская Е.Т. 216
 Шишмарин А.И. 476
 Штыков С.Н. 178

Щ

Щеликов О.Д. 428

Э

Эфендиева Г.С. 420, 424
 Эфендиева Т.Н. 483

Ю

Юдин В.В. 372

Я

Якута Е.В. 409