

# Евгений Григорьевич ГОНЧАРОВ

*(к 75-летию со дня рождения)*



17 апреля 2008 года исполняется 75 лет одному из ведущих ученых химического факультета, заведующему кафедрой общей химии химического факультета Воронежского государственного университета профессору, доктору химических наук, Заслуженному работнику высшей школы Российской Федерации Евгению Григорьевичу Гончарову.

Первые годы его профессиональной деятельности были связаны с производством. После окончания химического факультета в 1955 году. Евгений Григорьевич в течении восьми лет трудился в КБ Химавтоматики, где прошел путь от инженера до начальника Центральной заводской лаборатории и заместителя главного металлурга предприятия. Одна из важнейших сфер его деятельности в этот период – участие в создании жидкостных ракетных двигателей, с помощью которых запускались первые пилотируемые космические корабли. Этот период деятельности Евгения Григорьевича неразрывно был связан с химическим факультетом, где он серьезно занимался научной работой в области химии полупроводников, обучаясь в аспирантуре кафедры неорганической химии.

Определенный этап производственной деятельности Е.Г. Гончарова в начале 60-х годов был связан с ЦКБ при Воронежском заводе полупровод-

никовых приборов (ВЗПП), где он возглавлял лабораторию мощных транзисторов. В значительной степени эта его работа послужила в дальнейшем более тесному научно-техническому сотрудничеству факультета с ВЗПП (впоследствии НПО «Электроника») в области создания нового поколения полупроводниковых материалов. Так, в 70—80-е годы, уже работая на химфаке и исследуя новый класс полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^V$ , Евгений Григорьевич внедрил в производство со значительным экономическим эффектом арсенид кремния в качестве твердофазного диффузанта при изготовлении полупроводниковых приборов, получил вместе с сотрудниками НПО ряд авторских свидетельств.

С 1965 года и по настоящее время Евгений Григорьевич непрерывно работает на химическом факультете ВГУ. В 1967 г. он защитил кандидатскую диссертацию, в 1990 г. — докторскую диссертацию, а в 1991 г. ему было присвоено звание профессора. В 1990 г. он возглавил кафедру общей и неорганической химии, а затем — в 1996 г. — кафедру общей химии.

Богатый производственный опыт, сочетаемый с активной научной работой в области материаловедения, позволили создать Евгению Григорьевичу прекрасный творческий коллектив, который бе-

режно хранит традиции кафедры в области учебной и научной работы, развивает и дополняет их, решая новые проблемы.

Вся творческая научная жизнь Е.Г. Гончарова на кафедре связана с проблемами полупроводникового материаловедения. Начало научного поиска было посвящено исследованию соединений класса  $A^{III}B^V$ ,  $A^{IV}B^V$ , изучению природы фаз в чрезвычайно сложных и взрывоопасных системах  $P-As$ ,  $As-Sb$  с последующим построением  $P-T-x$  диаграмм, исследованию механизмов дефектообразования в бинарных полупроводниках  $InP$ ,  $InAs$ ,  $InSb$  и их роли в формировании твердых растворов. В настоящее время Е.Г. Гончаров руководит сложившимся новым научным направлением «Физико-химия гетерогенных систем». Здесь и физико-химический анализ многокомпонентных полупроводниковых и металлических систем, и исследования областей нестехиометрии промежуточных фаз, механизмов дефектообразования при их формировании, и моделирование физико-химических процессов в многокомпонентных тонкопленочных гетероструктурах. Разрабатываются новые методы управляемого синтеза таких композиций, выясняется физико-химическая природа разбавленных твердых растворов, где имеют место в некоторой узкой области составов неожиданные экстремальные свойства.

Евгений Григорьевич — автор трех монографий и 350 статей, он являлся научным консультантом при подготовке двух докторских диссертаций, им подготовлено 15 кандидатов наук. В 1981 году за достигнутые творческие успехи он был награжден медалью ВДНХ СССР. Его ученики неоднократно получали различные награды: стипендии Президента РФ и Президиума РАН РФ, персональные гранты и т.п. В течении ряда лет Евгений Григорьевич Гончаров возглавлял совет по защите диссертаций по специальностям: химия твердого тела, аналитическая и органическая химия. Он — член редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

Особенно хочется остановиться на учебной деятельности Евгения Григорьевича. Многие годы он читает курс лекций по неорганической химии для студентов химического и биолого-почвенного факультетов. Его лекции отличаются глубиной и порой нестандартным подходом к изложению материала, что вызывает большой интерес у слушателей. Поэ-

тому не удивляет то, что каждый раз после окончания лекции Евгений Григорьевич оказывается в аудитории или в кабинете в кольце студентов.

Учебно-методическая работа — это «конек» Евгения Григорьевича. Он много пишет и издает. При этом в его учебных пособиях и книгах излагаемый материал всегда отличается новизной, содержит какую-либо изюминку и новые подходы к изложению уже известного. Он по праву является одним из соавторов учебника «Общая химии» для студентов университетов (автор Я.А. Угай, 1-е издание), принимал активное участие в написании учебных пособий «Практикум по химии и технологии полупроводников», «Введение в химию полупроводников», «Химия полупроводников». Лишь за последние годы он вместе с соавторами издал такие крупные учебные пособия как «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем» (2005 г., гриф Минвуза), «Биогенные элементы и их физиологическая роль» (2008 г.), «Строение атома и химическая связь в курсе неорганической химии» (2008 г., гриф УМО по химии).

Евгений Григорьевич уже много лет, начиная с 1993 года, руководит магистратурой по программе «Неорганическая химия» и при его непосредственном участии при кафедре открыта магистратура по программе «Химия твердого тела» и аспирантура с таким же названием.

В 1999 году за плодотворную учебную и научную работу, подготовку научно-педагогических кадров Е.Г. Гончарову было присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы РФ», а в 2008 г. Ученый совет университета наградил его высшей наградой ВГУ — знаком «За заслуги перед Воронежским государственным университетом».

В Евгении Григорьевиче сочетается многое: он не только прекрасный педагог и ученый, он отлично разбирается в литературе, искусстве, спорте и музыке, сам великолепно играет на фортепиано. У него есть чему поучиться и с ним всегда интересно.

От лица сотрудников и студентов химического факультета желаю Евгению Григорьевичу доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

*Профессор кафедры общей химии  
Ю.П. Афиногенов*

## ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ ОСНОВАНИЯ)

© 2008 г. Ю.П. Афиногенов, В.Ф. Селеменев, В.Н. Семенов

*Воронежский государственный университет*

В 2008 году химический факультет ВГУ будет отмечать свое семидесятипятилетие. Его первые учебные и научные лаборатории были созданы еще в 1918 году профессором А.Д. Богоявленским и ассистентом Н.И. Виноградовым. Первым деканом факультета (1933 г.) был выдающийся ученый, член — корреспондент АН СССР, профессор А.В. Думанский. В разные годы в становлении и развитии факультета большую роль сыграли такие крупные российские ученые-химики, как профессора ВГУ Н.В. Култашев (ученик Г. Таммана), А.П. Палкин (ученик академика Н.С. Курнакова), Б.И. Михантьев (ректор ВГУ в 1953—1964 гг.), В.П. Мелешко (ректор ВГУ в 1964—1974 гг.), ректор ВГУ в годы Великой Отечественной войны Н.Н. Глистенко, проректоры профессора А.Я. Шаталов, Я.А. Угай, Ф.Г. Пономарев, Л.П. Залукаев, Г.А. Чикин. Не без влияния работ выдающегося русского ученого профессора М.С. Цвета (зав. кафедрой ботаники ВГУ в 1918 г.) на факультете сложилась научная школа профессора В.П. Мелешко в области ионного обмена и хроматографии. Впоследствии профессорами А.П. Палкиным, Я.А. Угаем и А.Я. Шаталовым были созданы научные школы в области неорганической и физической химии, получившие широкое признание научной общественности. В 50—60-е годы профессора Я.А. Угай и Б.И. Михантьев открывают первые в стране кафедры химии полупроводников и химии высокомолекулярных соединений.

Подробно об истории факультета, его кафедрах и лабораториях, биографиях сотрудников, создававших его и восстанавливающих в послевоенные годы и преподававших в его стенах в период с 1918 года по настоящее время, можно прочитать в книге «Химический факультет Воронежского государственного университета» (под редакцией Ю.П. Афиногенова, 2003 г.) и в ее втором издании, выходящем в свет в начале 2008 г.

В настоящее время в едином учебно-научно-воспитательном процессе на факультете участву-

ют кафедры общей, неорганической, органической, аналитической, физической химии, химии высокомолекулярных соединений и коллоидов, Научно-исследовательский институт химии с двумя проблемными лабораториями и четырьмя совместными научными лабораториями с НИИ РАН: «Ионообменная хроматография» (кафедра аналитической химии и ИФН РАН); «Электронное строение твердого тела» (кафедра неорганической химии и ИОНХ РАН); «Эллипсометрические методы исследования материалов» (кафедра неорганической химии и Институт неорганической химии СО РАН); «Сопряженные процессы в электрохимии и коррозия металлов» (кафедра физической химии и ИФХ РАН). Созданы учебно-научно-производственные комплексы с ОАО «Воронежсинтезкаучук», с КБ Химавтоматики, с Институтом проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).

На факультете по специальности 020101 — Химия и направлению 020100 — Химия (бакалавриат, магистратура) обучается 550 студентов (дневная и вечерняя форма). Специализации факультета: неорганическая, аналитическая, физическая, органическая химия, химия ВМС, медицинская химия; химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность; химия твердого тела. В магистратуре студенты обучаются по следующим программам: «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», «Химия твердого тела» и «Химия окружающей среды». Ожидаемый переход вузов страны с 2009 г. на двухуровневую систему подготовки студентов не вызовет каких-либо трудностей в организации приема и обучения студентов, так как такой переход был осуществлен факультетом еще в 1993 году.

В рамках специальности и направления студенты на кафедрах изучают спецкурсы, выполняют лабораторные задания, проводят научно-исследо-



вательские работы и проходят практики в области различных аспектов своей будущей учебно-научной и производственной деятельности. Они приобретают глубокие знания в области современного материаловедения (наноэлектроника, технология новых материалов и т.п.), коррозии и защиты металлов, создания электрохимических источников токов, «скелетных катализаторов». Они изучают и синтезируют разнообразные полимеры и биологически-активные вещества, которые могут быть использованы в качестве эффективных лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений, ингибиторов коррозии металлов и т.п. Большое внимание уделяется подготовке специалистов, которые могут решать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды сточными водами, газовыми выбросами, создавать и применять экологически чистые технологии, осуществлять контроль за состоянием окружающей среды.

В 2008 году факультет открывает прием абитуриентов на новое направление «Химия, физика и механика материалов», в рамках которого студенты на только что образованной кафедре материаловедения и индустрии наносистем, возглавляемой членом-корр. РАН профессором В.М. Иевлевым, будут решать разнообразные проблемы современного материаловедения. Здесь — синтез и изучения структуры новых материалов (нанокompозиты, магнитные, экологически безопасные и т.д.), кинетика и механизм твердофазных реакций в процессах синтеза, фазовые равновесия и диаграммы состояния, твердофазные процессы, процессы коррозии, физикохимия и технология новых функциональных материалов и т.п. Студенты будут изучать и использовать современные экспериментальные методы физики конденсированного состояния.

Кафедры факультета традиционно активно вовлекают студентов в единый учебно-научный процесс, начиная со второго-третьего курсов. Тем самым обеспечивается высокий уровень дипломных работ и магистерских диссертаций, в большинстве своем защищаемых на отлично и рекомендуемых к публикации, стимулируется желание студентов заниматься самообразованием на основе современных информационных технологий. Лучшим студентам факультета регулярно присуждаются именные стипендии Президента и Правительства Российской Федерации, многие из них являются лауреатами различных конференций и конкурсов, награждены серебряными медалями РАН, дипломами и медалями Минобразования РФ за лучшую научную работу.

Решать все эти проблемы студентам помогают высококвалифицированный преподавательский состав: все преподаватели факультета имеют ученые степени доктора (24 человека) или кандидата наук (37 человек). Среди них шесть преподавателей являются Заслуженными деятелями науки и Заслуженными работниками высшей школы РФ, три — награждены знаком «За заслуги перед Воронежским государственным университетом», семь человек являются Почетными работниками ВГУ.

Кафедры факультета активно работают в области подготовки и кадров высшей квалификации через аспирантуру и докторантуру не только для внутренних потребностей, но и для области, и региона. Успешно уже несколько лет функционируют два специализированных совета по защите кандидатских и докторских диссертаций по специальностям: неорганическая, физическая, аналитическая, органическая химия, электрохимия, химия твердого тела.

Научные исследования на факультете традиционно развиваются на стыке различных дисциплин. В этом отношении имеются в виду не только совместные межкафедральные исследования внутри факультета, но и тесные связи кафедр факультета с кафедрами, в первую очередь, физического, биолого-почвенного, фармацевтического факультетов.

Эти исследования сосредоточены на решение проблем по двум основным направлениям: «Физико-химические и электрохимические процессы на границах раздела многокомпонентных фаз» и «Разработка научных основ синтеза и исследование новых органических соединений, фармсредств, полимеров и их коллоидных дисперсий».

В лабораториях кафедры общей химии исследуются фазовые превращения в многокомпонентных системах и процессы формирования твердотельных структур. Научный поиск сотрудников кафедры находится в разных областях химии твердого тела и включает в себя изучение фазовых диаграмм, областей нестехиометрии промежуточных фаз и твердых растворов между ними, механизмов дефектообразования в твердофазных системах. Значительное внимание уделяется процессам, протекающим в тонкопленочных структурах при их синтезе и различных внешних воздействиях (термического, лазерного и др.). Данное научное направление включает и моделирование физико-химических процессов в многокомпонентных тонкопленочных гетероструктурах. Исследуются физико-химические процессы формирования пле-



нок сульфидов металлов, разрабатываются основы синтеза тонких слоев полупроводниковых объектов с использованием координационных соединений. Возглавляют эти работы заведующий кафедрой, Заслуженный работник ВШ РФ профессор Е.Г. Гончаров, профессора А.М. Ховив и В.Н. Семенов.

Сотрудники и студенты кафедры неорганической химии проводят исследования в рамках научной школы лауреата Государственной премии СССР профессора Я.А. Угая в области химии твердого тела и полупроводников, процессов в их объеме и на поверхности. Работа проводится в двух основных направлениях: «Исследование кинетики и механизмов сложных многокомпонентных гетерогенных реакций типа «твердое тело — газ» и «твердое тело — твердое тело» в процессах хемосорбированного термического окисления поверхности полупроводников» и «Изучение физико-химических свойств объемных и пленочных полупроводниковых материалов, обладающих сенсорными свойствами». Активно исследуются процессы роста кристаллов в водных системах при низких температурах. Исследования последних лет посвящены новым функциональным нанокерамическим и биосовместимым материалам, разработке методов их синтеза и установлению механизма процессов в соответствующих системах. Руководят исследованиями профессора И.Я. Миттова (заведующая кафедрой), О.Б. Яценко и доктор химических наук А.М. Самойлов.

Сотрудники и студенты кафедры аналитической химии продолжают во главе с профессорами В.Ф. Селеменевым (заведующий кафедрой), В.А. Шапошником, О.В. Бобрешовой, Д.Л. Котовой развивать традиции, заложенные научной школой «Ионный обмен и хроматография» Заслуженного деятеля науки РФ, профессора В.П. Мелешко. Основные научные направления сосредоточены в области ионного обмена и хроматографии физиологически активных веществ и мембранных методов разделения, концентрирования и очистки веществ. Кафедра является ведущей в регионе по разработке принципов очистки и анализа природных вод и сточных вод гальванических производств, переработке отходов сельскохозяйственного производства, создания основ выделения физиологически активных веществ из полупродуктов пищевых и микробиологических производств. В настоящее время интенсивно развиваются методы сенсорного анализа различных природных и синтетических веществ, широко используются

методы квантово-химических расчетов и математического моделирования в разработке технологий переработки отходов.

Научные исследования на кафедре физической химии проводятся в рамках научной школы Заслуженного деятеля науки РФ, профессора И.К. Маршакова «Электрохимия металлов и интерметаллических фаз». В рамках этого направления проведено систематическое изучение одного из самых опасных видов коррозионных поражений сплавов — селективной коррозии. К важнейшим результатам последних лет следует отнести обоснование нового принципа управления химическими и электрохимическими процессами на границе раздела металла, сплава или металлосодержащего сорбента с раствором электролита, использующего эффект взаимовлияния, сопряжения отдельных стадий одновременно протекающих на электроде реакций. В практическом плане развиваемая концепция в ближайшие годы получит практическую реализацию в виде эффективных и нетрадиционных технологий получения «скелетных» катализаторов, электрокаталитического синтеза или деструкции органических соединений, разработки сплавных электродов для химических источников тока и топливных элементов и т.д. Координирует исследования заведующий кафедрой, профессор А.В. Введенский.

Коллектив кафедры органической химии проводит научные исследования под лозунгом одной из важнейших проблем теоретической и практической органической химии «Взаимосвязь между структурой молекулы, ее реакционной способностью и физиологической активностью». Был синтезирован и внедрен в практику ряд эффективных сердечно-сосудистых препаратов, стимуляторов роста растений, стабилизаторов полимеров, ингибиторов коррозии металлов, микродобавок для электрохимических процессов. В настоящее время исследования проводятся по теме «Разработка методов синтеза и исследования новых биологически активных веществ на основе азот-, серо- и кислородосодержащих гетероциклических соединений». Продолжают создаваться теоретические основы проблемы оценки реакционной способности гетероциклических систем, содержащих также и природные фрагменты. Возглавляют исследования заведующий кафедрой доцент А.С. Соловьев, профессор Х.С. Шихалиев, доктор химических наук М.Ю. Крысин.

Научно-исследовательская работа кафедры химии высокомолекулярных соединений и колло-

идов проводится в рамках таких приоритетных направлений, как: «Направленный синтез и выделение химических соединений с физиологически активными свойствами и веществ специального назначения»; «Поверхностные явления и наночастицы». Исследования осуществляются научным коллективом, состоящим из сотрудников трех кафедр: ВМСК, органической химии и фармацевтической химии и фармтехнологии (руководители — профессора Г.В. Шаталов, В.Н. Вережников, Х.С. Шихалиев, А.И. Сливкин). Созданы продукты, представляющие интерес для медицины, ветеринарной практики, промышленности каучуков и латексов, производства материалов специального назначения. Получены многочисленные результаты, служащие теоретической основой как для создания полимерных материалов с новым комплексом свойств, так и для интенсификации промышленного синтеза на основе не использованных ранее соединений. Большое внимание уделяется вопросам изыскания новых методов «бессолевого» выделения каучуков из латексов, позволяющих решить ряд экологических проблем. Серьезное внимание уделяется математическому моделированию полимерных структур.

Химический факультет активно сотрудничает с научно-исследовательскими институтами РАН и вузами России (практики, выполнение дипломных работ, совместные научные исследования, стажировки, конференции, семинары и пр.). Это Институты Физической, Общей и неорганической химии, Металлургии, Химической физики, Элементоорганических соединений, Водных проблем РАН, Московская Академия тонкой химической технологии, кафедры МГУ, НИИСК (г. Воронеж) и т.п.

Ученые химфака имеют связи и с зарубежными университетами. Это — Гумбольдт — университет и университеты городов Галле и Ольденбурга (Германия), Стокгольмский Королевский университет (Швеция), университеты Гренобля, Руана, Нанси (Франция), Канзасский университет (США), Тартуский университет (Эстония), университет г. Бата (Великобритания), университет в г. Барселона (Испания), лаборатория института полимерных исследований М. Планка в г. Майну, Политехнический институт им. Бен Гуриона (Израиль) и т.п. Формы взаимодействия разнообразны: чтение лекций, участие в научных конференциях, публикация статей в научных журналах, издание совместных монографий и пр.

Факультет издает собственные научные журналы и сборники: «Конденсированные среды и меж-

фазные границы», «Теория и практика сорбционных процессов», «Сорбционные и хроматографические процессы», «Вестник ВГУ» (серия «Химия, Биология, Фармация» совместно с биолого-почвенным и фармацевтическим факультетами).

Регулярно проводятся научные конференции. Так за последние годы проведены две Региональные научные конференции «Проблемы химии и химической технологии»; Международные конференции «Иониты — 2001, 2004, 2007»; Научная сессия секции «Физико-химия ПАВ» научного Совета по коллоидной химии и физико-химической механике РАН «Коллоидная химия эмульсионных и латексных сред»; Межвузовский научный семинар памяти профессора Г.А. Чикина; три Всероссийские конференции «Физико-химические процессы в конденсированных состояниях на межфазных границах (ФАГРАН — 2002, 2004, 2006)»; две Межрегиональные научно-методические конференции «Пути и формы совершенствования фармацевтического образования» (совместно с фармацевтическим и биолого-почвенным факультетами).

Научные исследования ученых факультета поддерживаются многочисленными грантами РФФИ, Министерства образования РФ, Университетов России, Областной администрации, НТП исследований ВШ, отдельными проектами.

Преподаватели факультета активно занимаются учебно-методической работой — издают учебники, учебно-методические пособия и указания, тесты, сборники контрольных задач. Наиболее значимые из них за последние 5 лет получили грифы Министерства науки и образования, Здравоохранения РФ, УМО университетов: Я.А. Угай «Общая и неорганическая химия»; Ю.П. Афиногенов «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем»; А.И. Сливкин, В.Ф. Селеменев и др. «Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств»; В.Ф. Селеменев «Практикум по ионному обмену»; Ю.П. Афиногенов, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, В.П. Зломанов «Физико-химический анализ многокомпонентных систем»; А.И. Сливкин, В.Ф. Селеменев и др. «Фармхимия»; А.В. Кукуев, И.Я. Миттова, Э. П. Домашевская «Физические методы исследования тонких пленок и поверхностных слоев. В ближайшее время выходят из печати учебные пособия: Ю.П. Афиногенов, И.А. Бусыгина, Е.Г. Гончаров «Биогенные элементы и их физиологическая роль» и Е.Г. Гончаров, Ю.П. Афиногенов, А.М. Ховив «Строение вещества и химическая связь в курсе неорганической химии».

Химический факультет активно сотрудничает со школами, гимназиями, лицеями г. Воронежа и, что особенно важно, — с образовательными учреждениями, расположенными в сельской местности (шесть районов). Эта деятельность многопрофильна: консультации для учителей и школьников, подготовка методической литературы, чтение спецкурсов, организация работы научного общества учащихся, подготовка школьников к олимпиадам, регулярные занятия со школьниками 10—11 классов по программе «Химия» для поступающих в вузы, чтение лекций на подготовительных курсах и т.п. Это приносит свои плоды. Многие выпускники школ поступают на факультет.

Структура специальностей и направлений факультета соответствует потребностям региона. Подавляющая часть выпускников устраивается на работу по профилю, ежегодно до двадцати человек поступает в аспирантуру химфака, МГУ, НИИ РАН, вузов других городов, университетов зарубежья. Наиболее успешных выпускников факультет старается удержать на кафедрах, в исследовательских лабораториях технопарка и института химии.

Кафедры факультета поддерживают связь со многими работодателями, такими, например, как ОАО «Воронежсинтезкаучук», НИИСК (г. Воронеж), НИИ ПАВ (г. Щебекино), ИФХ РАН, Мехзавод, завод РИФ (г. Воронеж), ПО «Электроника», Институт проблем химфизики (г. Черногловка) и помогают выпускникам в трудоустройстве.

Все сказанное выше говорит об устойчивом функционировании факультета в настоящее время и создает предпосылки для дальнейшего его развития. Этому будет способствовать решение многих проблем.

В ближайшее время в условиях негативной демографической ситуации необходимо приложить максимум усилий для обеспечения приема студентов на дневное и вечернее отделения факультета и организации учебного процесса в новых условиях полного перехода на двухуровневую систему подготовки кадров. Привлечению абитуриентов на факультет будет способствовать открытие новых направлений и магистерских программ (сейчас их — шесть), в том числе и междисциплинарных, разработка новых спецкурсов, направленных на решение проблем энергетики (например, связанных с использованием водорода), нефтехимии, получения новых современных функциональных материалов в условиях бурного развития нанотехнологий, на эффективное решение экологи-

ческих проблем и т.п. Несомненно, что в новых экономических условиях все это необходимо связывать с потребностями предприятий города, области и региона. Следовательно, необходимо налаживать старые, ранее нарушенные связи с предприятиями, и организовывать — новые, развивать корпоративные отношения с ними. С решением этой проблемы остро связан и вопрос восстановления баз производственных практик, которые факультет потерял в годы резкого падения производства. В этом отношении можно рассчитывать на стратегическое партнерство в образовательной и научно-исследовательской деятельности с ОАО «НЛМК» в рамках подписанного соглашения. Лидера отечественной металлургии интересуют вопросы подготовки кадров, материаловедение, мониторинг и охрана окружающей среды и т.п.

Кафедры факультета в ближайшее время могут значительно расширить подготовку магистров химии за счет привлечения выпускников бакалавриатов большинства других вузов, поскольку магистратура в них практически отсутствует или только начинает создаваться.

Следует подумать и об организации подготовки на факультете специалистов со средним специальным образованием, потребность в которых ощущается все в большей и большей степени.

Продолжая развивать серьезные исследования в области фундаментальной науки, необходимо направить усилия и на решение прикладных задач, в которых остро нуждаются современные отрасли производства. Эти требования времени.

Факультет должен окончательно стать и центром подготовки кадров высшей квалификации для города и всего региона. Для этого есть все предпосылки: 24 профессора, доктора наук; мощная докторантура и аспирантура; наличие двух докторских советов по защите диссертаций; активно развивающаяся материальная база на кафедрах, в технопарке и центре коллективного пользования научным оборудованием.

И, конечно, необходимо расширить информацию о факультете, его кафедрах и достижениях через собственный сайт и сайт университета.

Факультет гордится своими выпускниками. Вот лишь некоторые из них: трижды лауреат Государственной премии СССР и РФ Л.В. Киселевич, член-корр. АН СССР А.А. Петров, лауреаты Государственных премий СССР и РФ И.И. Тюляев, А.И. Базыкина, И.П. Галкин, Я.А. Угай, ректоры университета Н.И. Глистенко, В.П. Мелешко, проректоры Г.А. Чикин, Л.П. Залукаев, А.Я.



Шаталов, Первый проректор А.М. Ховив, Заслуженный работник ВШ РФ Е.Г. Гончаров, Заслуженные деятели науки И.К. Маршаков, Т.А. Кравченко, В.Ф. Селеменев, В.И. Вигдорович, С.Е. Харин, В.А. Шапошник. Многие из выпускников возглавляли или возглавляют кафедры ведущих вузов города Воронежа (в прошлом — С.Е. Харин, Н.И. Исаев, В.М. Перельгин, в настоящее время — В.В. Котов, Л.И. Бельчинская, Т.А. Кучменко и др.).

Среди выпускников факультета известный режиссер документального кино Л.А. Гуревич, герой

Социалистического труда Н.П. Богатырев, многократный чемпион города и области, чемпион Мира по шахматам (по переписке) по версии ФИФЕ Г. К. Санаков, чемпионка Олимпийских игр, Заслуженный мастер спорта по спортивной гимнастике Т.Л. Замотайлова, чемпионка Мира, Заслуженный мастер спорта И. Первушина, чемпионки РСФСР по спортивной гимнастике Л. Калиниченко, В. Радугина, мастера спорта Л. Сергеева, Л.А. Озеров, Т. Теткина, В. Беляев, А. Кучерявый, Заслуженный мастер спорта по подводному плаванию, чемпион Мира и Европы К.В. Янчук и многие другие.

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК CdS(Li, Cl)

© 2008 г. Т. Г. Болгова, А. В. Наумов, Т. Л. Майорова, В. Н. Семенов, В. Г. Ключев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 20.11.07

Исследованы фотолюминесценция, электропроводность и фоточувствительность пленок сульфида кадмия, совместно легированных литием и хлором. Показано, что такое легирование приводит к самому существенному усилению люминесценции в ряду Li, Na, K. Проведено сравнение свойств пленок CdS(Li, Cl) с аналогичными образцами CdS(Na, Cl) и CdS(K, Cl).

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфид кадмия давно известен как люминесцентный материал. При этом пленки CdS, осажденные из растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС), перспективны в том отношении, что могут быть легированы активирующими примесями при низких температурах непосредственно в процессе осаждения. В работах [1, 2] показано, что влияние на люминесценцию оказывают не только «традиционные» активаторы (галогены, Ag, Cu), но и малые добавки щелочных металлов.

Данная работа продолжает цикл исследований фотолюминесцентных свойств пленок сульфида кадмия, легированных щелочными металлами и галогенами. Поскольку предыдущие исследования показали выраженное увеличение интенсивности люминесценции и фоточувствительности пленок CdS(Na, Cl), CdS(K, Cl) по сравнению с нелегированными образцами, целью настоящей работы стало исследование пленок CdS(Li, Cl) и установление закономерностей влияния примесей на свойства пленок в ряду щелочных металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы электрические, фотоэлектрические и люминесцентные свойства пленок CdS, легированных литием в присутствии хлора. Материалы для исследований были получены методом пиролиза аэрозоля путем термической деструкции тиомочевинных координационных соединений хлорида кадмия  $[Cd(Thio)_2Cl_2]$  на нагретую термостойкую подложку. Температура подложки задавалась в пределах от 350 до 500 °С.

Примесь щелочного металла вводилась в форме LiCl в раствор для напыления с таким расчетом, чтобы ее концентрация составляла от  $1 \cdot 10^{-5}$  до

$1 \cdot 10^{-3}$  ат. % по катиону. Фактическое содержание Li в пленке определялось методом пламенной фотометрии после растворения осажденного слоя в контрольных экспериментах в растворе  $HNO_3$ . Полученные результаты подтвердили, что вводимая в раствор доля щелочного металла сохраняется и в пленке.

Методы электрофизических и люминесцентных измерений описаны в работах [1, 2].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности пленок CdS(Li, Cl) от концентрации щелочного металла и температуры. Резкий спад электропроводности характерен для концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  ат. % и низких температур. Причиной этого, как и в случае примесей Na, K, может быть ассоциация междоузельного центра  $Li_i$  с акцептором [1]. При повышении температуры осаждения происходит «разглаживание» минимума на кривой электропроводности, что связывается с удалением хлора из напыляемого слоя.

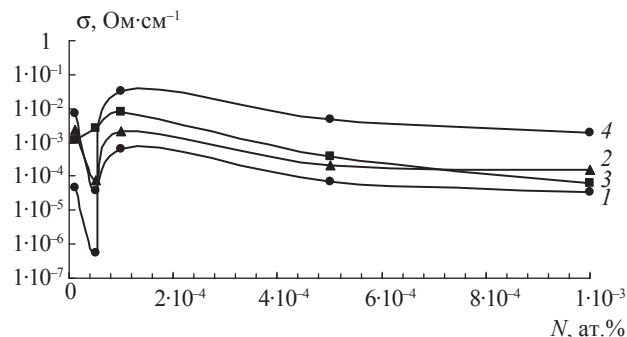
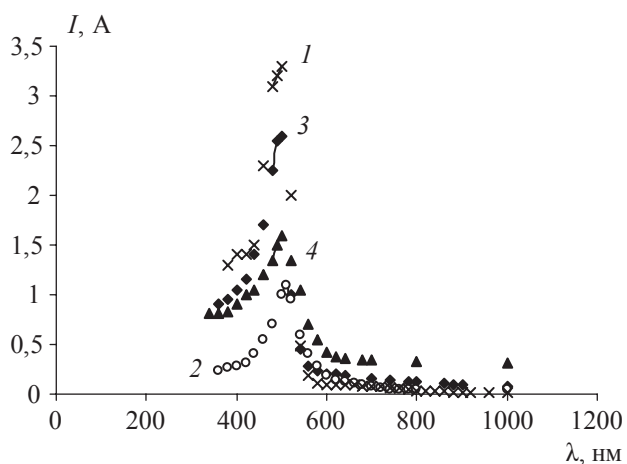


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности пленок CdS(Li, Cl) от атомной доли (по катиону) лития при температурах осаждения: 1 — 350 °С; 2 — 400 °С; 3 — 450 °С; 4 — 500 °С.



**Рис. 2.** Спектры фототока пленок CdS(Li, Cl) ( $1 \cdot 10^{-3}$  ат. % Li), осажденных при различных температурах: 1 — 500 °C; 2 — 450 °C; 3 — 400 °C; 4 — 500 °C.

Спектральное распределение фототока пленок CdS(Li, Cl) показано на рис. 2. В области края фундаментального поглощения (515 нм для чистого CdS) фиксируется интенсивная полоса фотопроводимости с максимумом 420—510 нм. При введении примеси щелочного металла происходит зависящее от температуры смещение спектра фотопроводимости в коротковолновую область, по сравнению с пленками легированными только галогенами.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок сульфида кадмия, легированного литием совмест-

но с хлором, представляют собой широкую полосу в области от 650 до 850 нм, которая состоит из трех составляющих полос с максимумами интенсивности, лежащими в интервалах 730—750, 775—805 и 830—850 нм (рис. 3). Подобная полоса ФЛ пленок, легированных Na и K совместно с хлором, состоит из аналогичных «элементарных» составляющих, которые были обозначены  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $IR_0$  соответственно [1].

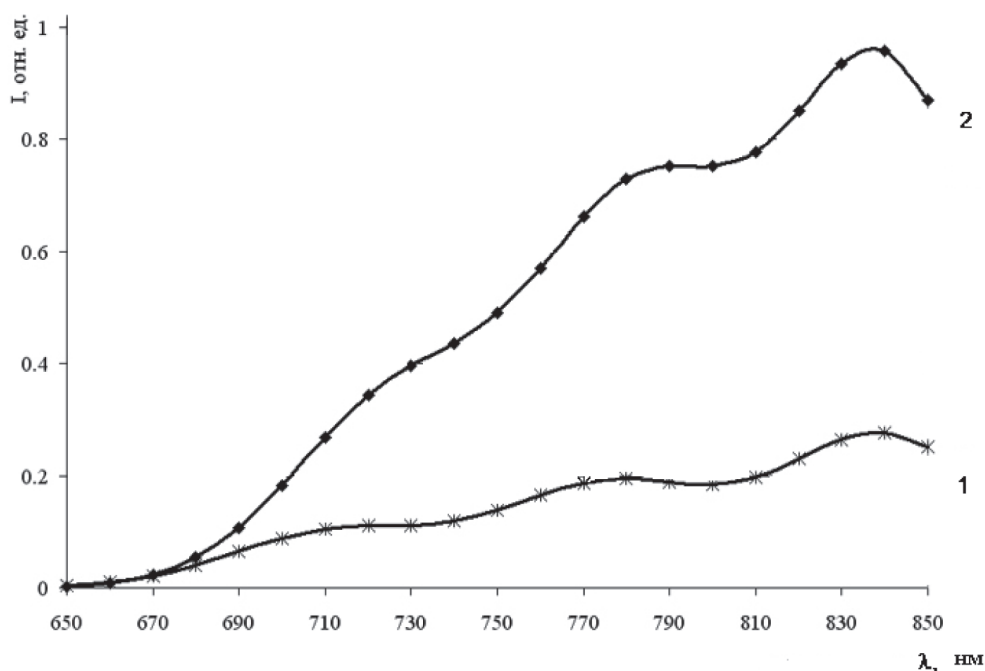
В таблице и на рис. 4 приведено влияние условий синтеза пленок на характеристики элементарных составляющих полосы ФЛ пленок CdS(Li, Cl). Из приведенных данных следует, что:

1. Положение максимумов интенсивности «элементарных» составляющих полосы ФЛ при изменении условий синтеза исследуемых пленок не изменяется или изменяется незначительно. Опираясь на предшествующие исследования можно сказать, что это свойство является общим для пленок CdS, легированных щелочными металлами;

2. Интенсивность люминесценции от концентрации примеси в пределах погрешности не зависит;

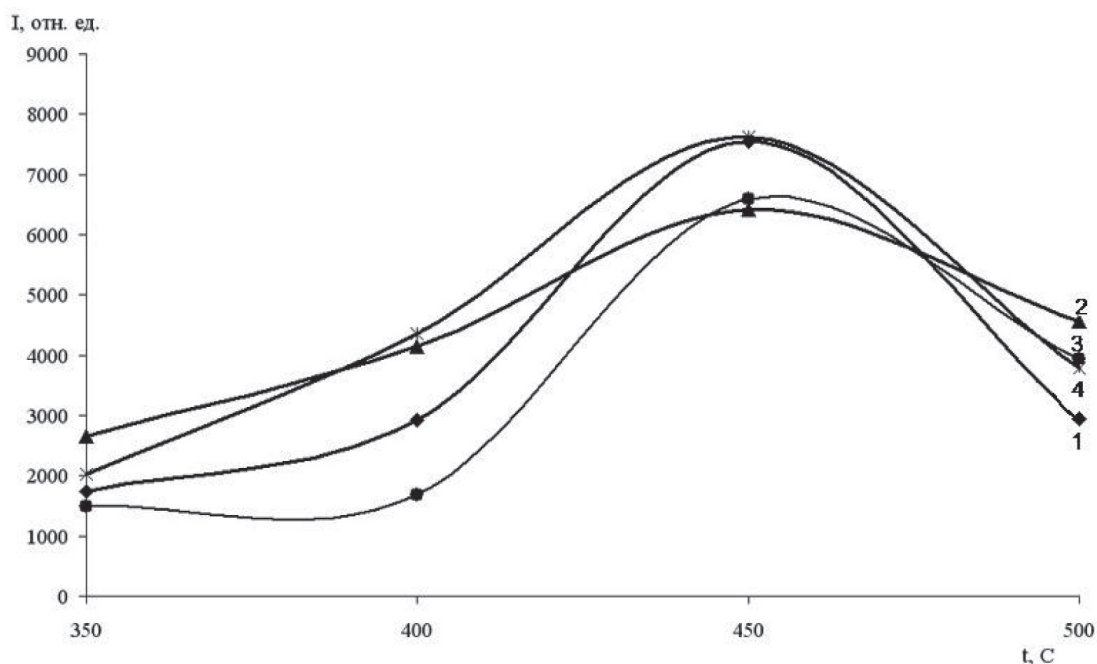
3. На интенсивность люминесценции наиболее заметное влияние оказывает температура напыления.

Интегральная интенсивность полосы ФЛ пленок увеличивается с ростом температуры напыления от 350° до 450°С. Дальнейшее увеличение



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции пленок CdS и CdS(Li, Cl), осажденных в одинаковых условиях (450 °C): 1 — CdS; 2 — CdS(Li, Cl).





**Рис. 4.** Зависимость интенсивности фотолуминесценции пленок CdS(Li, Cl) от температуры осаждения: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $1 \cdot 10^{-3}$ .

**Таблица**

*Характеристики «элементарных» составляющих полосы ФЛ пленок CdS(Li, Cl) (при двух температурах осаждения)*

N, ат. %	$R_1$		$R_2$		$IR_0$	
	$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A	$\lambda$ , нм	A
450°C						
$1 \cdot 10^{-5}$	727	0,33	783	0,65	841	0,91
$5 \cdot 10^{-5}$	740	0,30	794	0,51	847	0,87
$1 \cdot 10^{-4}$	739	0,44	791	0,69	843	0,97
$5 \cdot 10^{-4}$	749	0,40	780	0,59	848	0,94
$1 \cdot 10^{-3}$	740	0,29	797	0,57	850	0,91
500°C						
$1 \cdot 10^{-5}$	733	0,32	786	0,52	845	0,94
$5 \cdot 10^{-5}$	731	0,28	785	0,55	841	0,90
$1 \cdot 10^{-4}$	736	0,47	790	0,69	843	1,00
$5 \cdot 10^{-4}$	741	0,41	794	0,68	845	0,97
$1 \cdot 10^{-3}$	725	0,34	774	0,63	829	0,94

*Обозначения:* N — атомная доля (по катиону) Li; A — отношение интенсивности «элементарной» полосы к интенсивности максимума интегральной полосы данного спектра.

температуры напыления приводит к уменьшению интенсивности люминесценции (рис. 3). Максимальной интенсивностью ФЛ обладают пленки, полученные при 450 °С с минимальной концентрацией примеси 10<sup>-5</sup> ат. %.

В работе [1] показано, что три полосы, характерные для легированных пленок CdS, обусловлены наличием комплексом дефектов трех типов: [V<sub>S</sub>V<sub>Cd</sub>] (полоса R<sub>1</sub>), [V<sub>Cd</sub>Cl<sub>S</sub>]<sup>-</sup> (R<sub>2</sub>) и [V<sub>Cd</sub>O<sub>S</sub>]<sup>2-</sup> (IR<sub>0</sub>). Так как в случае пленок CdS, легированных Li, «элементарные» полосы ФЛ расположены в тех же диапазонах длин волн, можно считать, что они обусловлены теми же дефектами.

Известно, что увеличение температуры осаждения приводит к формированию более совершенных кристаллических пленок. Одновременно по мере увеличения температуры содержание галогена в осаждаемых слоях уменьшается. Это связано с удалением галогена в виде летучих продуктов пиролиза [Cd(thio)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. С уменьшением содержания галогена оптическая ширина запрещенной зоны приближается к значению 2,4 эВ, характерному для нелегированного вюрцитного CdS. При этом удаление хлора сопровождается увеличением количества вакансий серы [3], которые затем начинают заполняться кислородом воздуха с образованием комплексов [V<sub>Cd</sub>O<sub>S</sub>]<sup>2-</sup>, ответственных за IR<sub>0</sub>-полосу (830—850 нм).

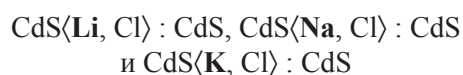
Поэтому смещение полос люминесценции и фотопроводимости в коротковолновую сторону по мере увеличения температуры напыления можно связать с усовершенствованием структуры слоя в целом и отдельных кристаллов, слагающих слой. Действительно, для высокотемпературных пленок R<sub>1</sub>-полоса имеет максимум интенсивности люминесценции для длины волны λ = 730 нм, так же как и для чистого CdS [4, 5].

Изменение концентрации LiCl в распыляемом растворе не оказывает заметного влияния на люминесцентные свойства низкотемпературных пленок. Пленки, полученные при низкой температуре (350—400 °С), отличаются неоднородностью, вследствие чего обладают малой интенсивностью ФЛ и являются более стабильными к изменениям препаративных условий. Пленки, полученные при 450 °С, имеют уже более совершенную структуру и заметно бóльшую интенсивность ФЛ. Однако увеличение концентрации примеси приводит к едва заметному в пределах погрешности эксперимента уменьшению интенсивности, что может быть обусловлено «гасящим» эффектом большого количества дефектов.

Следует отметить, что сам факт легирования литием исследуемых пленок приводит к увеличению интенсивности ФЛ в области спектра, начиная от 650 нм и далее — в ближнюю ИК область, по сравнению с «чистыми» пленками CdS в несколько раз (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдался при легировании пиролитических пленок на основе CdS натрием и калием совместно с хлором [1]. При этом чем меньше атомный номер щелочного металла, тем больше интенсивность ФЛ так, что интенсивность обнаруживает закономерное изменение по положению металла в Периодической системе:



При этом отношение интенсивностей



составляющих полос ФЛ меньше для длинноволновых пиков, то есть влияние примеси на более длинноволновые максимумы меньше, чем на коротковолновые. Вместе с тем все полосы смещаются в длинноволновую сторону для пленок, легированных более крупными атомами. По длинам волн пленки располагаются в следующий ряд:



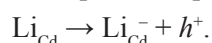
Так как три элементарные полосы фотолюминесценции обусловлены комплексами дефектов [V<sub>S</sub>V<sub>Cd</sub>], [V<sub>Cd</sub>Cl<sub>S</sub>]<sup>-</sup> и [V<sub>Cd</sub>O<sub>S</sub>]<sup>2-</sup>, влияние легирующих металлов на положение и интенсивность полос, по-видимому, косвенное и осуществляется через взаимодействие с центрами безызлучательной рекомбинации.

Мы предполагаем, что причиной увеличения интенсивности ФЛ легированных пленок по сравнению с «чистыми» является блокировка каналов конкурирующей рекомбинации [1]. Наиболее вероятно, что ионы M<sub>i</sub><sup>+</sup> щелочных металлов занимают междоузлия в решетке [6]. При этом возможна их ассоциация с акцепторами, снижающая количество центров конкурирующей рекомбинации. С другой стороны, этот эффект частично может быть связан с увеличением концентрации носителей заряда в зоне проводимости при легировании пленок щелочными металлами. Ионизация междоузельных донорных центров увеличивает концентрацию носителей заряда в зоне проводимости, вследствие чего увеличивается интенсивность ФЛ, поскольку известно, что интенсивность люминесценции

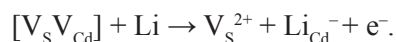
$$I = \beta n N r;$$

где  $\beta$  — вероятность рекомбинации;  $n$  — концентрация свободных носителей;  $Nr$  — концентрация рекомбинационных центров.

Исходя из размерного фактора, можно оценить возможность образования дефектов  $Li_i$ ,  $Na_i$  и  $K_i$ . Ранее [2] было показано, что радиусы атомов натрия (0,186 нм) и калия (0,231 нм) позволяют внедрение атомов в междоузлия (междоузельное расстояние 0,492 нм). Поскольку  $r_{Li} = 0,156 \text{ нм} < r_{Na} < r_K$ , междоузельное положение лития тем более не является затрудненным с пространственной точки зрения. Вместе с тем нельзя полностью исключать замещения атомом Li катионного узла с образованием акцепторного дефекта



В этом случае литий, а, возможно, и другие щелочные металлы, становится конкурентом образованию собственных дефектов  $V_{Cd}^{2-}$ , и частичная реализация такого механизма могла бы объяснить минимум на кривых электропроводности. Однако в спектрах люминесценции не появляется новых полос; качественно спектры не изменяются при введении элементов Ia группы. Поэтому альтернативным механизмом следует считать разрушение вакансионных комплексов с образованием неактивных дефектов или их ассоциатов, например,



Разрушение сложных центров свечения объясняет в то же время минимум интенсивности люми-

несценции, наблюдавшийся для пленок  $CdS\langle Na, Cl \rangle$ ,  $CdS\langle K, Cl \rangle$  и совпадающий с минимумом электропроводности [1].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В., Болгова Т.Г., Семенов В.Н., и др. Люминесценция и фотопроводимость пленок сульфида кадмия, легированных элементами I группы // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 523—529.
2. Клюев В.Г., Майорова Т.Л., Наумов А.В., и др. Люминесценция и электрические свойства пленок CdS, легированных калием и натрием // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
3. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 647—652.
4. Келле Х.Й., Кирс Я.Я., Тулва Л.Т. К вопросу о происхождении оранжевой и красной люминесценции сульфида кадмия // Материалы III Всесоюзного Совещания «Проблемы физики соединений  $A^{II}B^{VI}$ » (18—20 июля 1972). Т. 2. Вильнюс, 1972. С. 85—89.
5. Шейнкман М.К., Ермолович И.Б., Беленький Г.Л. Механизмы оранжевой, красной и инфракрасной фотолюминесценции в монокристаллах CdS и параметры соответствующих центров свечения // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 9. С. 2628—2638.
6. Шейнкман М.К., Корсунская Н.Е. Фотохимические реакции в полупроводниках типа АПВVI // Физика соединений АПВVI, под ред. А.Н. Грегобиани, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 1986. С. 109.



## РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ БЕТА-АКТИВНЫХ ЯДЕР ${}^8\text{Li}$ В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ ЯДЕР ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{LiF}$

© 2008 г. А. Д. Гулько, О. Н. Ермаков, С. В. Степанов, С. С. Тростин

*Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова, Москва*

Поступила в редакцию: 5.11.07

Приводятся экспериментальные результаты исследования кинетики делокализации поляризации бета-активных ядер  ${}^8\text{Li}$  в пространственно-неупорядоченной системе ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  в монокристаллах  $\text{LiF}$  методом бета-ЯМР. Изотопы  ${}^8\text{Li}$  и  ${}^6\text{Li}$  имеют очень близкие значения  $g$ -факторов. Поэтому доминирующим механизмом деполяризации ядер  ${}^8\text{Li}$  является кросс-релаксация с ядрами  ${}^6\text{Li}$ . Кинетика деполяризации ядер  ${}^8\text{Li}$  в кристаллах  $\text{LiF}$  измерена на временах до  $(8\text{—}10) \cdot T_{1/2}({}^8\text{Li})$  для значений изотопической концентрации  ${}^6\text{Li}$  0.15, 3.28, 5.30, 8.81 и 10.06%. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическим описанием процесса переноса поляризации (спинового возбуждения) в пространственно-неупорядоченной среде.

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное измерение кинетики переноса возбуждения (релаксационного процесса) в пространственно-неупорядоченной среде представляет интерес с точки зрения изучения проблемы случайных блужданий в неупорядоченных средах. Интерес к этим исследованиям связан с широкими приложениями в физике конденсированных сред, оптике, спектроскопии, биологии (фотосинтез), неравновесной статистической механики и квантовой теории. Поскольку точное аналитическое описание кинетики процесса переноса возбуждения в пространственно-неупорядоченных средах отсутствует, важное значение приобретает возможность постановки экспериментов по измерению этого процесса в подобного рода средах, а также объяснение полученных результатов теми или иными теоретическими описаниями и определение свободных параметров теории.

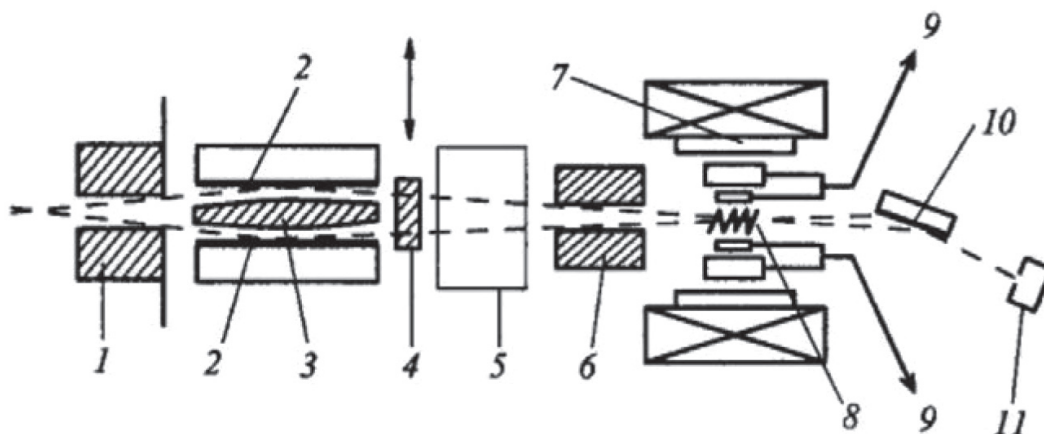
### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исследуемой пространственно-неупорядоченной системы используется система ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  в монокристаллах  $\text{LiF}$ . Метод, с помощью которого проведены исследования, принято называть «метод бета-ЯМР». Метод бета-ЯМР — это исследование релаксации (продольной относительно направления магнитного поля) и ядерного магнитного резонанса поляризованных коротко-живущих бета-активных ядер. Суть метода заключается в циклическом создании в исследуемом образце

ансамбля поляризованных бета-активных ядер-зондов посредством реакции захвата ядрами образца тепловых поляризованных нейтронов и измерения временной эволюции поляризации этих ядер путем измерения угловой  $(0\text{—}180)^\circ$  — асимметрии их бета-излучения.

Поляризованные бета-активные ядра  ${}^8\text{Li}$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 0.84$  с образуются в монокристалле  $\text{LiF}$  при радиационном захвате поляризованных тепловых нейтронов ядрами изотопа  ${}^7\text{Li}$ . Неполяризованные ядра изотопа  ${}^6\text{Li}$  присутствуют в образце в малой (до 10%) концентрации и распределены случайным образом. Важной особенностью ядер  ${}^8\text{Li}$  и  ${}^6\text{Li}$  является то, что эти ядра имеют очень близкие значения  $g$ -факторов (разница менее 0.6%). Поэтому в магнитных полях 150—2000 Гс доминирующим механизмом деполяризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  является кросс-релаксация с ядрами  ${}^6\text{Li}$ , инициируемая магнитными диполь-дипольными взаимодействиями. За счет кросс-релаксации первоначально поляризованное ядро  ${}^8\text{Li}$  передает поляризацию ближайшим ядрам  ${}^6\text{Li}$ , которые в свою очередь могут передать ее другим ядрам  ${}^6\text{Li}$  либо вернуть обратно  ${}^8\text{Li}$ . Кросс-релаксация  ${}^8\text{Li}$  с ядрами матрицы  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{19}\text{F}$  оказывается при этом подавлена. Поляризация ансамбля бета-активных ядер  ${}^8\text{Li}$  наблюдается по угловой асимметрии вылета электронов распада этих ядер.

Бета-ЯМР спектрометр на поляризованных нейтронах (рис. 1) включает в себя два основных



**Рис. 1.** Схема бета-ЯМР спектрометра на поляризованных нейтронах. Пучок неполяризованных нейтронов движется из ядерного реактора слева направо. Пояснение к обозначениям даны в тексте.

узла — устройство для получения и анализа поляризованного пучка тепловых нейтронов и устройство для измерения поляризации ансамбля бета-ядер (асимметрии вылета электронов распада). Узел для получения поляризованных нейтронов включает: 1, 3, 6 — коллиматоры нейтронов; 2 — зеркала-поляризаторы нейтронов; 10 — зеркало-анализатор; 4 — прерыватель пучка поляризованных нейтронов; 5 — спин-флиппер для переориентации направления поляризации пучка нейтронов, падающих на образец; 11 — детектор нейтронов. Узел для измерения асимметрии вылета электронов распада бета-ядер включает: 7 — электромагнит; 8 — исследуемый образец; 9 — сцинтилляционные счетчики-телескопы для регистрации электронов распада.

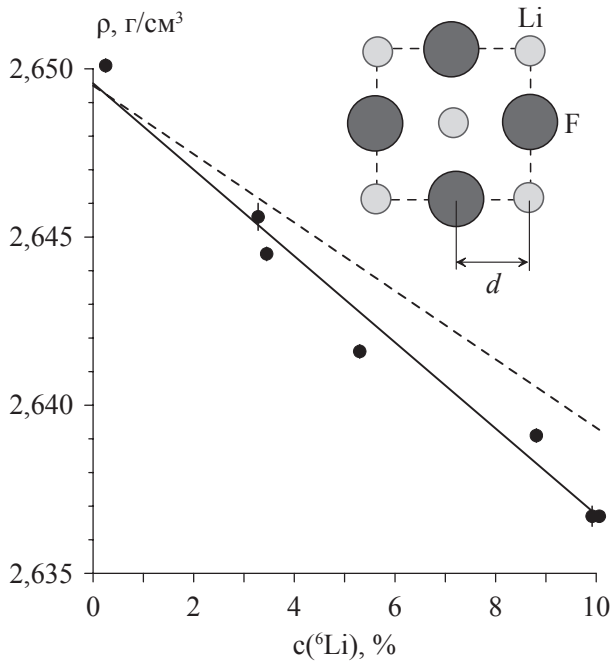
Асимметрия бета-излучения определяется как:

$$a = [N(0^\circ) - N(180^\circ)] / [N(0^\circ) + N(180^\circ)], \quad (1)$$

где  $N(0^\circ)$  и  $N(180^\circ)$  — числа отсчетов счетчика бета-электронов для двух направлений поляризации пучка нейтронов (по направлению магнитного поля на образце и против). Величина бета-асимметрии  $a$  пропорциональна поляризации  $P$  ансамбля бета-ядер в образце. В опыте измеряется временная зависимость величины бета-асимметрии. Из экспериментально наблюдаемых значений асимметрии для каждого канала временного анализатора и каждого счетчика с помощью соответствующих ЭВМ-программ вычислялась собственно асимметрия электронов распада ядер  $^8\text{Li}$  путем вычитания фоновых излучений — фона зала и вклада от бета-активного изотопа  $^{20}\text{F}$ .

Образцы представляют собой пластинки-монокристаллы LiF толщиной около 3 мм. Решетка LiF

простая кубическая. Для ускорения процесса кросс-релаксации с целью более быстрого приближения к диффузионной стадии процесса переноса, что существенно вследствие короткого времени жизни бета-ядер  $^8\text{Li}$ , использовались монокристаллы LiF с ориентацией плоскости (111) перпендикулярно магнитному полю на образце. Исследовались образцы со следующим изотопным содержанием ядер  $^6\text{Li}$   $c$  —  $(0.15 \pm 0.01)\%$ ,  $(3.28 \pm 0.02)\%$ ,  $(5.30 \pm 0.02)\%$ ,  $(8.81 \pm 0.04)\%$  и  $(10,06 \pm 0.04)\%$ . Изотопное содержание  $^6\text{Li}$  определено двумя методами — стандартным масс-спектроскопическим и по пропусканию тепловых нейтронов через образцы-пластинки LiF заданной толщины. Для контроля плотности образцов LiF были измерены плотности исследуемых монокристаллов фтористого лития с измеренным изотопическим составом по изотопам лития. Плотность определялась методом гидростатического взвешивания [1]. Данные представлены на рис. 2. Сплошная прямая проведена через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов. Для монокристалла  $^7\text{Li}^{19}\text{F}$  ( $c = 0$ ) получено значение плотности  $2.6495 \pm 0.0005$  г·см<sup>-3</sup>. Оно согласуется с табличными данными, хотя следует отметить, что эти данные не всегда сопровождаются указанием на изотопический состав лития. Пунктирная прямая рассчитана по формуле, связывающей плотность с массами ядер и параметром решетки, и нормирована на измеренное значение плотности при нулевой концентрации  $^6\text{Li}$ . При этом параметр  $d = 2.0125$  Å, где  $d$  — минимальное расстояние между ядрами Li и F. Тот факт, что сплошная прямая лежит ниже пунктирной, можно объяснить локальным увеличением параметра решетки LiF



**Рис. 2.** Зависимость плотности монокристаллов LiF  $\rho$  от изотопической концентрации  ${}^6\text{Li}$   $c$ . Сплошная линия проведена через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов. Пунктирная линия рассчитана по формуле, связывающей плотность кристалла с массами ядер и параметром решетки, и нормирована на значение плотности при нулевой концентрации  ${}^6\text{Li}$ . Параметр  $d$  — минимальное расстояние между ядрами лития и фтора в решетке кристалла фтористого лития.

при замене изотопа  ${}^7\text{Li}$  на более легкий  ${}^6\text{Li}$ . Так, при  $c = 10\%$  плотность  $\rho = 2.6367 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и параметр  $d = 2.0132 \text{ \AA}$ . При этой концентрации наблюдаемое относительное изменение плотности составляет  $\Delta\rho/\rho = 10^{-3}$ , что соответствует изменению параметра  $d$   $\Delta d/d = 3.5 \cdot 10^{-4}$ .

### ТЕОРИЯ

Существенной особенностью изучаемой системы ядер является случайное пространственное распределение в кристалле LiF как бета-активных ядер  ${}^8\text{Li}$ , так и стабильных ядер  ${}^6\text{Li}$ . Таким образом, задача о переносе поляризации в системе  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  относится к проблеме случайных блужданий в неупорядоченных средах (СБНС). Экспериментально наблюдаемая величина бета-асимметрии определяется поляризацией, усредненной по ансамблю бета-ядер, присутствующих в образце. Вычисление такого конфигурационного среднего является одной из главных задач теории СБНС. Уравнения, описывающие кинетику деполяризации ядер  ${}^8\text{Li}$  в системе  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  в кристалле LiF, отно-

сятся к числу простейших и в то же время наиболее фундаментальных в теории СБНС. Кинетика процесса носит специфический неэкспоненциальный характер. Система ядерных спинов  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  выгодно отличается от ее экситонных аналогов тем, что: 1) скорость переноса поляризации между двумя спинами определяется только диполь-дипольным взаимодействием и рассчитывается весьма надежно; 2) зависимость этой скорости от внешних магнитных полей позволяет регулировать скорость процесса; 3) эта скорость сильно анизотропна; 4) имеется асимметрия скоростей переноса поляризации от  ${}^8\text{Li}$  к  ${}^6\text{Li}$  и обратно, вследствие которой автокорреляционная функция при времени, стремящемся к бесконечности, втрое больше, чем в случае переноса по тождественным донорам; 5) поляризация (возбуждение) вносится в систему в предельно локализованной форме — первоначально поляризовано одно бета-ядро; 6) изучаемый процесс не зависит от температуры в широком диапазоне. Отметим исключительную важность первого из этих свойств, поскольку надежность микроскопических оценок скорости для переноса экситонов, по-видимому, значительно ниже. Второе свойство позволяет производить более разнобразное сравнение теории с экспериментом.

Актуальность эксперимента обусловлена именно наличием пространственного беспорядка в исследуемой системе. Так, если бы примесные ядра были расположены упорядоченно, образуя какую-либо правильную подрешетку, то задача переноса поляризации по ним решалась бы точно. При этом длинновременная асимптотика делокализации поляризации была бы диффузионной (пропорциональной  $t^{-3/2}$ ). Первые точные теоретические результаты по описанию изучаемой нами системы появились совсем недавно [2], где было доказано, что длинновременная асимптотика процесса миграции поляризации в такой неупорядоченной системе также диффузионна. Впервые гипотеза о существовании диффузионной асимптотики процесса была сформулирована в рамках полуфеноменологической теории [3, 4], которая предсказывает несколько стадий делокализации поляризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  во времени. В начале (при  $\beta t \leq 1$ ) это квази-ферстеровский процесс, когда поляризация бета-ядра пропорциональна  $\exp[-(\beta t/4)^{1/2}]$ , где  $\beta$  — ферстеровская константа, пропорциональная скорости переноса поляризации между ядрами лития на среднем расстоянии и квадратично зависящая от величины концентрации ядер  ${}^6\text{Li}$ ,  $t$  — время. На больших временах при  $\beta t > 20$ — $25$  насту-



пает диффузионная стадия, когда поляризация пропорциональна  $t^{-3/2}$ . На этой стадии можно определить коэффициент спиновой диффузии в неупорядоченной системе ядер. При концентрации  ${}^6\text{Li}$  порядка 10% выход на диффузионный режим происходит за 2—3 секунды. Хотя в образцах с меньшей концентрацией  ${}^6\text{Li}$  измерение коэффициента диффузии оказывается невозможным, так как время выхода на диффузионный режим существенно превышает время жизни бета-активного ядра  ${}^8\text{Li}$ , экспериментальные результаты для таких образцов позволяют, тем не менее, проследить процесс деполяризации возбуждения при промежуточных значениях  $\beta t$ , и проверить предсказания теории в этой области. Преимуществом изучаемой неупорядоченной системы по сравнению с другими, допускающими экспериментальное изучение проблемы СБНС, является возможность более адекватного сравнения теории и эксперимента, так как вероятность переноса поляризации между двумя спинами определяется только магнитным диполь-дипольным взаимодействием и рассчитывается весьма надежно. Тем самым могут быть проверены жесткие микроскопические теоретические предсказания кинетики этого процесса для изучаемой неупорядоченной системы ядер.

Теоретическое описание процесса переноса поляризации в пространственно неупорядоченной системе ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  в кристалле-матрице, где процесс инициируется диполь-дипольным взаимодействием, было развито в работах [2—4, 6—8]. Основные моменты развитой теории переноса таковы. Пусть  $p(t)$  — функция, описывающая кинетику деполяризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  при  $\delta$ -образном создании их в образце в момент  $t = 0$  и нормированная на 1 при  $t = 0$ . Аналитический вид этой функции носит приближенный характер и зависит от варианта теории и имеет то или иное число свободных параметров. Временной масштаб в рассматриваемой задаче задается ферстеровской константой  $\beta = (512/243)\pi^3 c^2 v$ , где  $v$  — скорость переноса поляризации между ядрами Li,  $c$  — изотопическая концентрация ядер  ${}^6\text{Li}$ .

При значениях  $\beta t$  порядка 1 удовлетворительное решение задачи нахождения функции  $p(t)$  получается на основе концентрационного разложения [6]:

$$p(t) = \exp\{-[\beta_1 t / (\zeta + 1)]^{1/2} - \alpha \beta_1 t\}. \quad (2)$$

В результате сшивки первых двух членов асимптотик при малых и больших  $\beta t$  в [3] получена полуфеноменологическая формула для  $p(t)$ :

$$p(t) = F(t) = Q(t) + \zeta(1 - Q(t)) \times [1 + \varphi / (\mu \beta_0(t + \tau))^{1/2}] / (\mu \beta_0(t + \tau))^{3/2}, \quad (3)$$

дающая квази-ферстеровскую кинетику на малых временах и диффузионное убывание на больших. Для  $Q(t)$  в разных вариантах приближения в литературе приводятся такие выражения:

$$Q_1(t) = \exp[-(\beta_1 t)^{1/2}],$$

$$Q_2(t) = \exp[-(\beta_1 t)^{1/2} - 0.25\beta_1 t - 2\alpha\beta_1 t].$$

Значения других параметров в формулах (2) и (3) следующие:  $\beta_1 = \beta_0 v_1 / v_0$ , причем  $\beta_1$  и  $v_1$  относятся к связке ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$ , а  $\beta_0$  и  $v_0$  к связке  ${}^6\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$ ;  $\alpha$  — параметр, зависящий от магнитного поля на образце (в нашем случае при поле 200 Гс  $\alpha = 0.0147$ );  $\zeta$  — спиновый фактор, определяемый спинами ядер  ${}^8\text{Li}$  и  ${}^6\text{Li}$  и равный 3;  $\mu$ ,  $\tau$ ,  $\varphi$  — расчетные параметры теории,  $\mu \beta_0 \tau = 5.11$ ,  $\varphi = 2.09$ , значение  $\mu$  для разных вариантов  $Q(t)$  менялось в пределах от 0.9 до 0.45. Последние теоретические работы [7, 8] дают предсказания для тензора диффузии и других параметров в формуле (3). В частности, параметр  $\mu$  линейно возрастает от значения 0.711 для  $c = 0\%$  до 0.761 для  $c = 10\%$ . Отметим, что для  $c \approx 3\%$   $\beta \approx 1\text{с}^{-1}$ , для  $c \approx 10\%$   $\beta \approx 10\text{с}^{-1}$ . Диффузионная стадия процесса наступает при  $\beta t \geq 20$ —25. Измерение кинетики процесса в этой области дает возможность непосредственно измерить коэффициент диффузии. В этой стадии  $p(t) = 3 / (\mu \beta_0 t)^{3/2} = 1 / (4\pi D t)^{3/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии (на самом деле  $D$  — тензор диффузии). Отсюда  $D = \mu \beta_0 / 8.32\pi$ . Последние теоретические расчеты [9] предлагают следующие выражения для функции  $p(t)$ :

$$p(t) = F(t) \cdot D(t),$$

где  $F(t)$  берется из (3) с

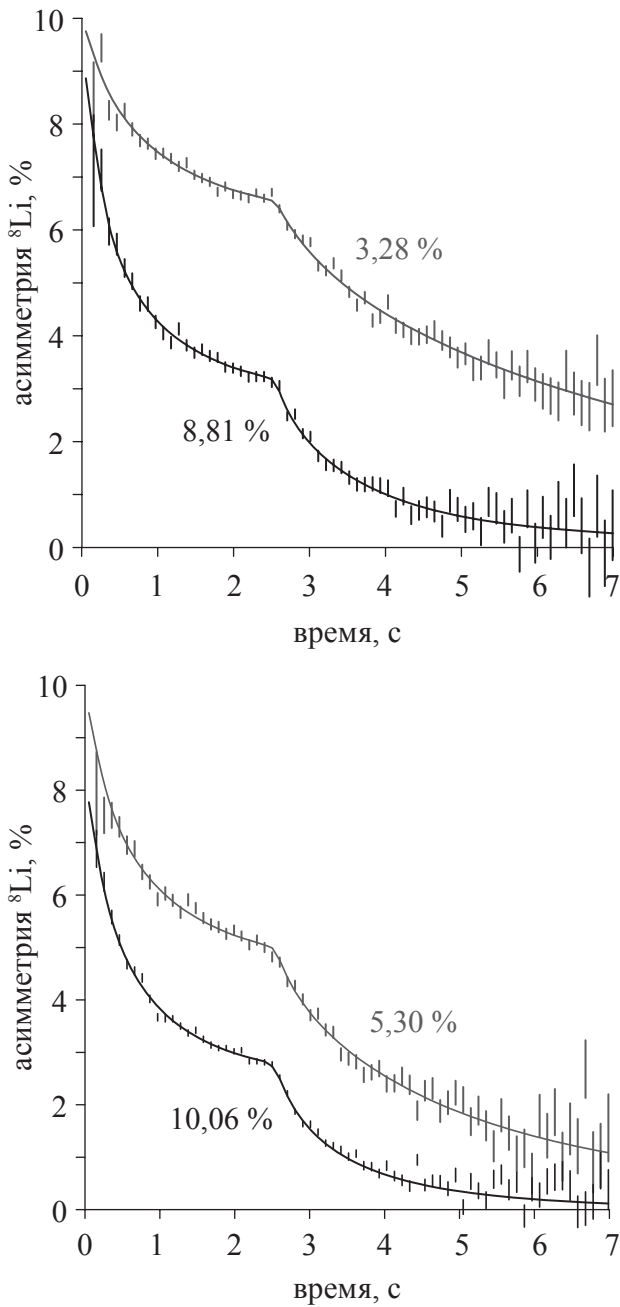
$$Q = Q_1(t) = \exp[-(\beta_1 t)^{1/2}], \quad (4)$$

$$\text{а } D(t) = 1 - [(0.125 + \alpha)\beta_1 t - b_1(\beta_1 t)^2] / (1 + b_2\beta_0 t)^3.$$

Здесь  $b_1$  и  $b_2$  — свободные подгоночные параметры, не изменяющие известных коэффициентов в двух главных членах разложений при малых и больших  $\beta t$ , т.е. в  $F(t)$ .

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [5] измерения кинетики деполяризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  в монокристаллах LiF были проведены для концентрации изотопа  ${}^6\text{Li}$  около 3%. В данной работе приводятся результаты аналогичных исследований для более широкого спектра концентраций изотопа  ${}^6\text{Li}$  в образцах LiF — для значений 3.28, 5.30, 8.81 и 10.06%. На рис. 3 представлены



**Рис. 3.** Кинетика деполяризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  в кристаллах LiF с различной изотопической концентрацией изотопа  ${}^6\text{Li}$ . Магнитное поле на образце 200 Гс, ось [111] кристалла параллельна направлению поля. Ошибки экспериментальных точек статистические. Сплошные кривые — теоретическое описание процесса деполяризации с использованием формул (4).

экспериментальные данные по измерению зависимости деполяризации бета-ядер  ${}^8\text{Li}$  от времени (точки с ошибками) и описание этих данных теоретическими зависимостями (сплошные линии). Ошибки точек — статистические. Содержание изотопа  ${}^6\text{Li}$  в образцах LiF указано около кривых.

Магнитное поле на образцах 200 Гс. Ось [111] кристаллов LiF параллельна магнитному полю. Облучение образца поляризованными нейтронами происходило в интервале времени 0—2.5 с, затем облучение прекращалось. Этим объясняется такая специфическая форма зависимости асимметрии от времени. Теоретические кривые проведены с использованием аналитического выражения для  $p(t)$ , даваемое формулами (4). Теоретические кривые зависимости асимметрии от времени, которые описывают экспериментальные данные, представляют собой произведение  $a_0 \cdot P(t)$ . Здесь параметр  $a_0$  — предельная величина асимметрии при отсутствии кросс-релаксации, а  $P(t)$  — усредненная по условиям эксперимента поляризация бета-ядер. Эта функция  $P(t)$  является результатом двух усреднений функции  $p(t)$ . Первое усреднение учитывает форму и длительность нейтронного импульса облучения при создании бета-ядер в образце и закон накопления и распада бета-ядер в процессе облучения, второе усреднение учитывает конечное время измерения активности электронов распада ядер  ${}^8\text{Li}$  при измерении асимметрии. Это произведение  $a_0 \cdot P(t)$  сравнивается с экспериментальными результатами по методу наименьших квадратов. Критерием выбора того или иного выражения для функции  $p(t)$  является минимум величины  $\chi^2/n$ . Отметим, что асимметрия  $a_0$  может быть как свободным параметром, так и фиксирована экспериментом.

В табл. 1, 2 и 3 приводятся результаты обработки экспериментальных данных с использованием аналитических выражений для  $p(t)$  из формул (2), (3) и (4). Параметр  $a_0$  может незначительно меняться от образца к образцу вследствие различия в телесных углах регистрации бета-электронов, однако для одного образца он одинаков для различных вариантов функции  $p(t)$ . Фиксированные из эксперимента его значения приведены в табл. 1, и использовались при обработке данных по формулам (2), (3) и (4). В таблицах указано, какие параметры при подгонке теории к эксперименту фиксировались, а какие являлись подгоночными.

Сравнение значений  $\chi^2/n$  для вариантов обработки данных по формулам (3) и (4) (табл. 1 и 2) показывает, что если использовать для параметра  $\mu$  теоретические значения, рассчитанные в работах [7, 8], введение функции  $D(t)$  вполне оправдано, так как улучшает согласие теории с экспериментом. Эксперимент позволяет определить значения свободных параметров  $b_1$  и  $b_2$ , входящих в функцию  $D(t)$ .

**Таблица 1**

Результаты описания экспериментальных данных по формулам (4), где  $p(t) = F(t) \cdot D(t)$

$c$ , % фикс. из эксп. $\rightarrow$	3.28 ↓	5.30 ↓	8.81 ↓	10.06 ↓
$\mu$ фикс. теор. [7, 8]	0.726	0.736	0.754	0.761
$\beta_0$ , $c^{-1}$ фикс. теор.	1.15	3.00	8.28	10.80
$\beta_1$ , $c^{-1}$ фикс. теор.	1.08	2.83	7.81	10.18
$b_1$ подгон. парам.	0.051(19)	0.075(6)	0.059(5)	0.054(3)
$b_2$ подгон. парам.	0,567(151)	0.234(27)	0.126(12)	0.111(6)
$a_0$ , % фикс. из эксп.	10.00(2)	9.81(3)	9.31(4)	9.43(3)
$\chi^2/n$	112/98	115/98	58/70	168/98

**Таблица 2**

Результаты описания экспериментальных данных по формуле (3), где  $p(t) = F(t)$ ,  $Q = Q_1(t) = \exp[-(\beta_1 t)^{1/2}]$ . Значения для  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $a_0$  в табл. 1

$c$ , % $\rightarrow$	3.28 ↓	5.30 ↓	8.81 ↓	10.06 ↓
$\mu$ фикс. теор. [7, 8]	0.726	0.736	0.754	0.761
$\chi^2/n$	167/98	172/98	294/70	915/98
$\mu$ подгон. парам.	0.796(17)	0.659(13)	0.569(11)	0.564(6)
$\chi^2/n$	149/98	140/98	83/70	222/98

**Таблица 3**

Результаты описания экспериментальных данных по формуле (2). Значения для  $\beta_1$  и  $a_0$  в табл. 1

$c$ , % $\rightarrow$	3.28 ↓	5.30 ↓	8.81 ↓	10.06 ↓
$\chi^2/n$	109/98	107/98	57/70	173/98

Табл. 3 показывает, что, по критерию  $\chi^2/n$ , можно удовлетворительно описывать экспериментальные данные теоретической формулой (2). Как следует из значений  $\chi^2/n$ , эта формула, в которой присутствуют только параметры  $\beta_1$  и  $a$ , вполне удовлетворительно описывает экспериментальные результаты при средних значениях  $\beta t$  (для концентраций  $c$  3.28 и 5.30%). Однако для концентрации  $c = 10.06\%$  при больших временах  $t$  теоретическая кривая делокализации поляризации проходит заметно ниже экспериментальных точек (с этим связано большое значение  $\chi^2/n$ ). Это свидетельствует о неправомерности применения формулы (2) в этой области значений  $\beta t$ .

Отметим, что в процессе обработки экспериментальных данных по бета-распаду ядер  ${}^8\text{Li}$  для

периода полураспада получено значение  $T_{1/2}({}^8\text{Li}) = 0.8395 \pm 0.0005$  с.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты по деполяризации поляризованных бета-активных ядер  ${}^8\text{Li}$  в пространственно-неупорядоченной системе ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  в кристалле LiF с таким широким спектром концентраций изотопа  ${}^6\text{Li}$  получены впервые. Наблюдена сильная зависимость кинетики процесса переноса спинового возбуждения от изотопической концентрации изотопа  ${}^6\text{Li}$ , предсказанная теорией. Теория переноса спинового возбуждения в изучаемой ядерной системе, развитая в последнее время, в целом удовлетворительно описывает экспериментальные результаты в исследованном временном

диапазоне. Тем самым подтверждена правильность жестких микроскопических теоретических предсказаний кинетики процесса переноса для изучаемой неупорядоченной системы. Определены свободные параметры при вариациях теоретического описания исследуемого процесса переноса. Однако выбор между различными вариантами аналитического вида функции  $p(t)$  при набранной статистической точности и отпущенном параметре  $a_0$  оказывается не вполне однозначным — значения  $\chi^2/n$  для различных вариантов  $p(t)$  отличаются не сильно. Правда, при этом значения параметра  $\mu$  заметно различаются. Таким образом, важное значение приобретает задача определения этого параметра. Экспериментальным путем это можно сделать, измерив с хорошей статистической точностью диффузионную стадию процесса деполяризации.

Следует подчеркнуть, что изучаемая пространственно-неупорядоченная система ядер  ${}^8\text{Li}$ — ${}^6\text{Li}$  является уникальной модельной системой для изучения процесса переноса спинового возбуждения и может быть исследована только методом бета-ЯМР.

*Работа поддержана в рамках программы «Ведущих научных школ» — грант НШ-1907.2003.2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иверонова В.И.* // Физический практикум, М.-Л. Г.И.Т.-Т.Л. 1951. С. 63.
2. *Джепаров Ф.С., Львов Д.В., Нечаев К.Н., Шестопал В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 8. С. 639.
3. *Джепаров Ф.С.* // Радиоспектроскопия, 1980. Т. 13. С. 135.
4. *Джепаров Ф.С.* // ЖЭТФ, 1991. Т. 99. № 3. С. 982.
5. *Абов Ю.Г., Булгаков М.И., Боровлев С.П., Гулько А.Д., Гарочкин В.М., Джепаров Ф.С., Степанов С.В., Тростин С.С., Шестопал В.Е.* // ЖЭТФ, 1991. Т. 99. № 3. С. 962.
6. *Джепаров Ф.С., Смелов В.С., Шестопал В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 1. С. 51.
7. *Джепаров Ф.С., Львов Д.В., Шестопал В.Е.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 6. С. 2166.
8. *Dzheparov F.S., L'vov D.V., Shestopal V.E.* // Preprint ITER, № 46—99, Moscow. 1999.
9. *Dzheparov F.S.* // Nanoscale Properties of Condensed Matter Probed by Resonance Phenomena. NanoRes-2004, Abstracts. Kazan. 2004. P. 94.



## РЕЛАКСАЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРИТОВЫХ ЧАСТИЦАХ И ПЛЕНКАХ С МАГНИТОУПРУГОЙ СВЯЗЬЮ

© 2008 г. Л. Н. Котов, В. С. Власов

Сыктывкарский государственный университет

Поступила в редакцию: 5.11.07

Исследована динамика намагниченности в ферритовой плоской частице и плёнке при условии нелинейного магнитоакустического резонанса для различных значений параметра магнитной диссипации. Выявлено возникновение неравномерного распределения энергии между магнитной и упругой подсистемами при условии магнитоакустического резонанса. Определён интервал значений параметра магнитной диссипации, в котором наблюдается нелинейная релаксация и сильное затухание намагниченности.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно исследуется динамика нелинейных систем. Это связано с важностью и фундаментальностью задачи, а также возможными практическими приложениями. Например, нелинейное взаимодействие переменных магнитных полей с ферритовыми частицами, может быть основой для создания накопителей информации и СВЧ магнитоакустических преобразователей [1, 2]. Наиболее подробно поведение магнитной подсистемы без учета магнитоупругой связи изучено в работах [1, 3—5]. Наличие магнитоупругой связи может существенно изменять динамические свойства частиц и времена релаксации магнитной и упругой подсистем. В работе приведены результаты исследований возбуждения, релаксации магнитоупругих колебаний в ферритовой плёнке и плоской частице при условии магнитоакустического резонанса с различной степенью потерь в магнитной подсистеме. При этом возбуждение осуществляется мощным радиочастотным магнитным полем.

### МОДЕЛЬ, ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим ферритовую частицу, имеющую форму тонкой плёнки. Внешнее постоянное поле  $\vec{H}_0$ , которое больше по величине поля насыщения  $H_s$ , направим перпендикулярно плоскости частицы и вдоль кристаллографического направления [001], совпадающего с осью  $OZ$ . Рассмотрим случай линейной поляризации переменного поля с его направлением вдоль оси  $OX$ . Как известно [2], для большинства ферритов наиболее связанными с магнитной подсистемой являются поперечные упругие колебания. Рассматривая только попереч-

ные упругие колебания, учтём только одну компоненту вектора механического смещения  $u_x$ . При достаточно больших мощностях импульсов переменного магнитного поля, амплитуда прецессии намагниченности будет ограничиваться процессами параметрического распада, которых можно избежать, возбуждая прецессию на частоте соответствующей дну спектра спиновых волн, то есть, при данной конфигурации полей на частоте ферромагнитного резонанса (ФМР)  $\omega_s = 2\pi/T_s$  [5]. Рассмотрим однородные колебания намагниченности, которые возбуждают упругие моды в частице и наоборот. Граничные условия на поверхности частицы учтем отсутствием механического напряжения при  $z = \pm L/2$ ,  $L$  — толщина частицы по оси  $OZ$ . Механическое смещение в этом случае можно представить в следующем виде:

$$u_x = -\frac{b_2}{c_2} m_x m_z z + \sum_{n=0}^{\infty} u_{2n+1} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi z}{L}\right), \quad (1)$$

где  $b_2, c_2$  — вторая константа магнитоупругости и постоянная упругости второго порядка,  $m_i$  — компоненты единичного вектора намагниченности ( $i = x, y, z$ ),  $u_{2n+1}$  — амплитуды упругих мод ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Для описания магнитоупругих колебаний частицы используем известную систему уравнений, состоящую из уравнения Гильберта [3], с учетом внутренних полей кроме обменного, и уравнения для  $u_x$  [2]. Усредняя уравнения по координате  $z$  внутри частицы, получим бесконечномерную систему нелинейных дифференциальных уравнений [6]:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma \left[ \vec{m} \times \vec{H}_{eff} \right] + \alpha \left[ \vec{m} \times \frac{d\vec{m}}{dt} \right], \quad (2)$$

$$\frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{du_{2n+1}}{dt} + (\Omega_{2n+1}^2 + \Gamma^2) u_{2n+1} = \frac{(-1)^n 4Lb_2}{(2n+1)^2 \pi^2 c_2} \left[ \frac{d^2}{dt^2} (m_x m_z) + 2\Gamma \frac{d}{dt} (m_x m_z) \right], \quad (3)$$

где  $\vec{m}$  — единичный вектор намагниченности,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, компоненты эффективного поля равны:

$$H_{\text{eff}x} = -2m_x \{ A_z m_y^2 + m_z^2 K_1^* + K_u^* \} - m_z B + h_x(t),$$

$$H_{\text{eff}y} = -2m_y \{ A_x m_z^2 + m_x^2 K_1^* + K_u^* \},$$

$A_i = K_1^* + K_2^* m_i^2$ ,  $i = x, y, z$ ,  $K_j^* = K_j / M_s$  ( $j = 1, 2, u$ ),  $\alpha$  — параметр диссипации колебаний намагниченности,  $K_1, K_2$  — первая и вторая константы анизотропии,  $K_u$  — константа наведенной одноос-

ной анизотропии,  $B = B_2 \left( \frac{2}{L} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n u_{2n+1} - \frac{b_2}{c_2} \times m_x m_z \right)$ ,  $B_2 = b_2 / M_s$ ,  $M_s$  — намагниченность насы-

щения ферритового материала,  $h_x(t) = h_0 \sin(\omega_0 t + \phi_0)$  — переменное поле,  $h_0, \omega_0, \phi_0$  — амплитуда, частота и начальная фаза поля,  $C = H_0 - \sigma m_z$ ,  $\sigma = 4\pi M_s$ ,  $\Omega_{2n+1} = \sqrt{\frac{c_2}{\rho} \frac{\pi(2n+1)}{L}}$ ,  $\rho$  — плотность материала частицы,  $\Gamma$  — константа затухания упругих колебаний.

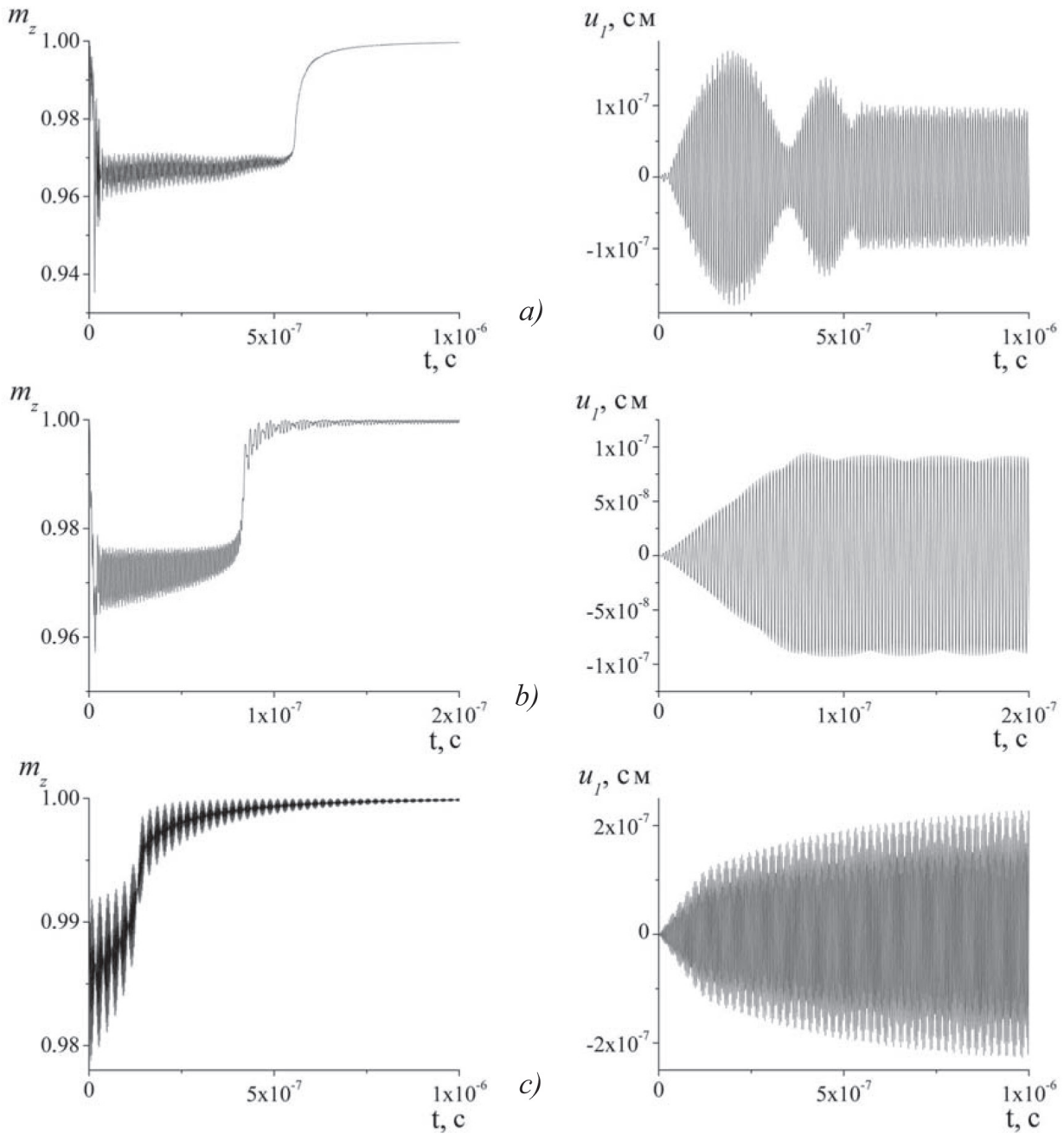
Численное решение системы (2—3) находилось при помощи метода Рунге-Кутты 4—5 порядка. При расчетах использовались параметры ферритового материала частиц типа марганец-цинковой шпинели состава  $\text{Mn}_{0.42}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_{2.145}\text{O}_4$  [2]:  $M_s = 600$  Гс,  $K_1 = 4000$  эрг/см<sup>3</sup>,  $K_2 = -1000$  эрг/см<sup>3</sup>,  $K_u = -1000$  эрг/см<sup>3</sup>,  $b_2 = 18.3 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>,  $\Gamma = 10^5$  с<sup>-1</sup>.

Результаты вычислений для колебаний намагниченности в частице без учета магнитоупругой связи ( $b_2 = 0$ ) аналогичны [5]. При возбуждении частицы переменным полем, вектор намагниченности выходит на стационарную орбиту, где совершает как прецессионное, так и нутационное движения. Параметры орбиты, амплитуда и частота нутации при этом, определяются величиной констант анизотропии и амплитудами внешних полей.

Рассмотрим особенности колебаний намагниченности при выполнении условий магнитоакустического резонанса (МАР) [7]. Пусть для частиц выполнено условие ФМР, а собственная акустическая частота колебаний  $\Omega_1$  находится вблизи  $\omega_s$ . Для упрощения задачи рассмотрим возбуждение толь-

ко 1-ой акустической моды. Тогда система (2—3) сведется к системе из четырех дифференциальных уравнений.

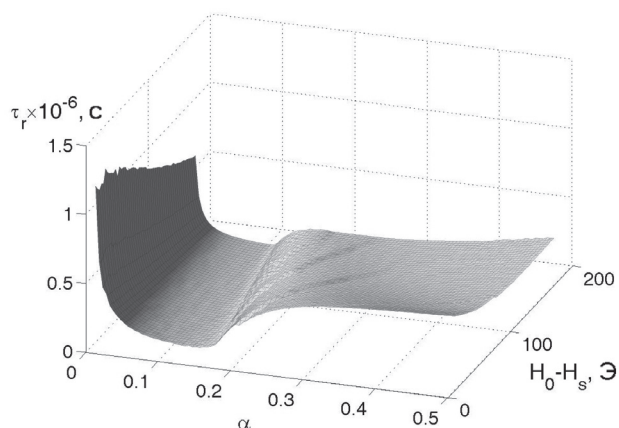
Анализ решений этих уравнений показывает, что вдали от акустического резонанса магнитоупругая связь является достаточно слабой и не оказывает влияния на колебания намагниченности. С приближением акустической частоты колебаний  $\Omega_1$  к значению  $0.9\omega_s$  начинается заметное влияние магнитоупругой связи на колебания намагниченности. Амплитуда упругих колебаний начинает расти при уменьшении амплитуды магнитных колебаний. На рис. 1 показаны зависимости компоненты единичного вектора намагниченности  $m_z$  и амплитуды первой акустической моды  $u_1$  от времени действия переменного поля при условии МАР для разных значений  $\alpha$ . Как видно из рис. 1, колебания намагниченности характеризуются нелинейной релаксацией при выполнении условий МАР. Затухание колебаний при определенных параметрах релаксации ( $\alpha = 0.05 \div 0.2$ ), при которых наблюдается наиболее эффективная магнитоупругая связь, характеризуется, по крайней мере, тремя временами релаксации (рис. 1 *a, b*). Первое время — время выхода на максимальное отклонение вектора намагниченности имеет порядок нескольких периодов колебаний. Второе время — время колебаний на промежуточной стационарной орбите имеет величину  $10^2 T_s$ . Третье время имеет величину порядка  $10 T_s$  и характеризует возвращение вектора намагниченности к положению, близкому к равновесному, около которого совершаются колебания небольшой амплитуды. При других значениях  $\alpha$  релаксация имеет почти линейный характер (рис. 1 *c*). Также из рис. 1 видно, что время установления стационарных упругих колебаний  $\tau_e \approx \tau_r$ , где  $\tau_r$  — суммарное время релаксации намагниченности. Поэтому времена  $\tau_r$  и  $\tau_e$  имеют смысл времени установления стационарного режима магнитоупругих колебаний. Время  $\tau_e$  определяется параметром магнитной диссипации  $\alpha$ . Анализ динамики магнитной и упругой подсистем, сделанный на основе рис. 1, показывает, что при условии МАР, в процессе установления стационарного режима колебаний, происходит нарушение равномерного распределения энергии между магнитной и упругой подсистемами. По прошествии некоторого времени действия переменного поля при условии МАР, большая часть энергии передается из магнитной подсистемы в упругую подсистему, амплитуда упругих колебаний при этом доходит до насыщения, а магнитные колебания сильно затухают.



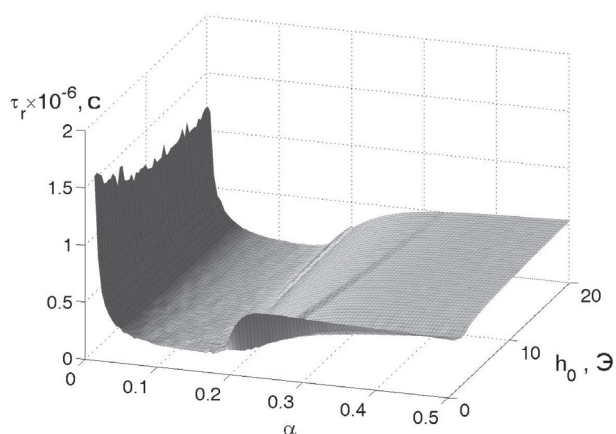
**Рис. 1.** Зависимость  $m_z$  и  $u_I$  от времени при действии переменного поля.  $H_0 = H_s + 10$  Э,  $h_0 = 20$  Э,  $\Gamma = 10^5$  с $^{-1}$ ,  $\alpha = 0.01$  (a),  $0.1$  (b),  $0.5$  (c).

На рис. 2 изображена зависимость времени релаксации намагниченности  $\tau_r$  от разности постоянного поля и поля насыщения, а также параметра диссипации намагниченности  $\alpha$ . Как видно из рис. 2—3, время  $\tau_r$  сильно зависит от параметра диссипации  $\alpha$ . Для очень малых  $\alpha$  время  $\tau_r$  стремится к бесконечно большому значению. Для больших значений  $\alpha \geq 0.25$  (значение  $\alpha \approx 0.25$  определяется размагничивающим полем, т.е. формой частицы и

величиной намагниченности) время  $\tau_r$  медленно возрастает. Область минимальных значений времени  $\tau_r$  наблюдается в интервале  $\alpha = 0.05 \div 0.15$ , ширина которого уменьшается при увеличении постоянного поля. В этом интервале значений  $\alpha$  наблюдается наиболее резкое затухание намагниченности. Это объясняется сильной нелинейностью магнитоупругой связи в этом интервале значений  $\alpha$ . Характер зависимостей времени релаксации



**Рис. 2.** Зависимость времени релаксации  $\tau_r$  от разности  $H_0 - H_s$  и параметра диссипации намагниченности  $\alpha$ .  $h_0 = 20$  Э,  $\Gamma = 10^5$  с $^{-1}$ .



**Рис. 3.** Зависимость времени релаксации  $\tau_r$  от амплитуды переменного поля и параметра диссипации намагниченности  $\alpha$ .  $H_0 = H_s + 10$  Э,  $\Gamma = 10^5$  с $^{-1}$ .

$\tau_r$  от амплитуд переменного и постоянного полей почти аналогичны. Отличительная особенность поведения  $\tau_r(\alpha)$  наблюдается при малых амплитудах переменного поля. При таких амплитудах поля поведение  $\tau_r(\alpha)$  характеризуется резким увеличением времени релаксации на границе области минимальных значений  $\tau_r$  (рис. 3). Это может быть связано с возрастанием нелинейности системы и при очень малых амплитудах поля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе выявлены особенности поведения магнитных и упругих колебаний в ферритовых плоских частицах и пленках в режиме нелинейного ФМР при различной эффективности магнитоупругой связи для широкого интервала значений параметра магнитной диссипации. Обнаружено наличие трех областей релаксации колебаний намагниченности при точном выполнении условий МАР, во время действия переменного поля, при определенных значениях параметра магнитной диссипации. Причем релаксация намагниченности является нелинейной: она становится существенной лишь в конце интервала времени релаксации. Можно сделать вывод, что наблюдаемая релаксация должна быть характерна и для других нелинейных связанных систем с близкими собственными частотами, но разными частотами релаксации. Выявлены механизмы диссипации и преобразования энергии переменного поля в магнитоупругую энергию в малых частицах и пленках, для которых выполняется условие магнитоакустического резонанса. При разработке СВЧ устройств с учетом магнитоупругой связи необходимо учитывать наличие предсказанных релаксационных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котов Л.Н., Носов Л.С. // ПЖТФ. 2003. Т. 29. № 20. С. 38.
2. Голдин Б.А., Котов Л.Н., Зарембо Л.К., Карпачев С.Н. Спин-фононные взаимодействия в кристаллах (ферритах). Л.: Наука, 1991. С.40.
3. Гуревич А.Г., Мелков Г.А. Магнитные колебания и волны. М.: Наука, 1994. С. 26.
4. Шутый А.М., Семенов Д.И. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 8. С. 1439.
5. Шутый А.М., Семенов Д.И. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 734.
6. Власов В.С., Котов Л.Н., Асадуллин Ф.Ф. Сб. тр. междунар. семинара: «Выездная секция по проблемам магнетизма в магнитных пленках, малых частицах и наноструктурных объектах». Астрахань. С. 37.
7. Смоленский Г.А., Леманов В.В., Недлин Г.М., Петров М.П., Писарев Р.В. Физика магнитных диэлектриков. Л.: Наука, 1974. С. 315.



## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2008 г. С. И. Лазарев, А. С. Горбачев, Г. С. Кормильцин, О. А. Абоносимов

Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию: 3.12.07

Установлены закономерности кинетики массопереноса в процессе очистки и концентрирования промышленных сульфатсодержащих растворов электробаромембранными методами с использованием обратноосмотических мембран, их математическое описание и аппаратурное оформление.

### ВВЕДЕНИЕ

Основой разработки новых методов мембранного разделения растворов является исследование влияния различных физических полей на кинетику процесса. Одним из таких полей является электрическое. В предлагаемой работе экспериментально исследовались кинетические характеристики электробаромембранного разделения как модельных, так и промышленных растворов производства оптических отбеливателей. Для исследований были использованы рабочие ячейки с плоскими мембранами и электробаромембранный аппарат рулонного типа [1]. По результатам исследований разработана математическая модель и инженерная методика расчета процесса, которые учитывают влияние важнейших параметров на

коэффициент задерживания и проницаемость промышленных мембран.

### МЕТОДИКА

В качестве объектов исследования использовались модельные растворы, а также промышленные стоки, получаемые в процессах синтеза полупродуктов оптических отбеливателей на ОАО «Пигмент» (г. Тамбов). Данные стоки характеризуются тем, что содержат органические и неорганические вещества. В качестве модельных растворов использовались растворы веществ, входящие в состав промышленных стоков. Исследования водопроницаемости и коэффициента задерживания мембран проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 1. Основным

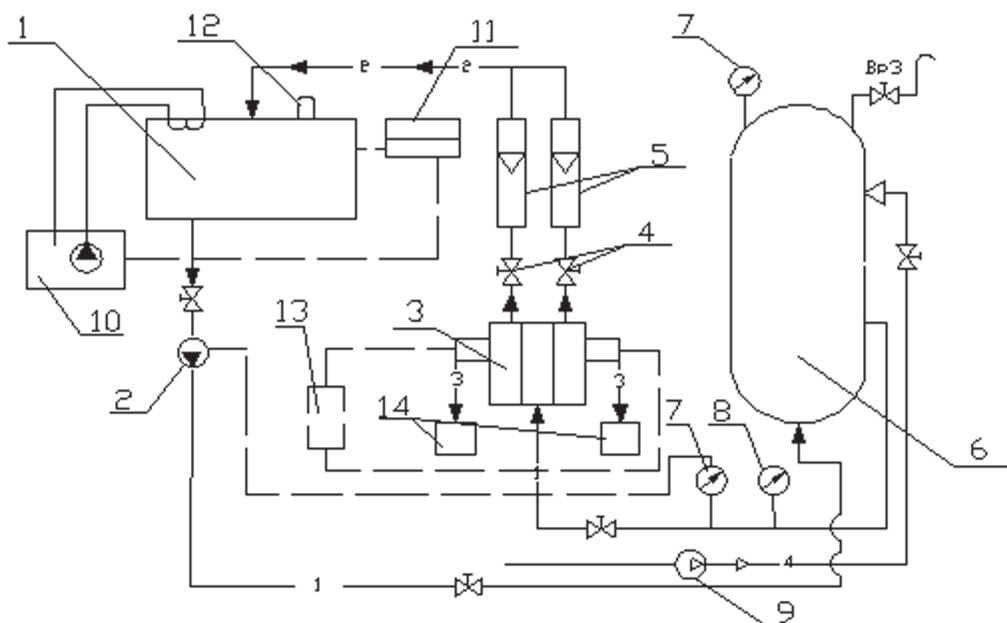


Рис. 1. Схема электробаромембранной установки.

разделительным элементом установки является рабочая ячейка (3), в которой непосредственно происходит процесс электробаромембранного разделения. Из расходной емкости (1) через систему вентилях раствор нагнетался в камеру разделения плунжерным насосом НД 100/63 (2). Пройдя рабочую ячейку (3), дроссель (4) и ротаметры (5), частично разделенный раствор возвращался обратно в расходную емкость (1). Для сглаживания пульсаций давления и расхода раствора в системе установлен ресивер (6), который представляет собой цилиндрический сосуд ( $V = 3,5$  л), предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30—40 % от рабочего.

Давление в установке контролируется образцовым манометром (8). В качестве измерительного манометра в установке использовался электроконтактный манометр (7), который выключает плунжерный насос с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса (2). Температура раствора в системе поддерживалась водяным термостатом (10) и измерялась потенциометром (11) и термометром (12). Регулирование напряжения и, как следствие, плотности тока в процессе электробаромембранного разделения производилось блоком питания (13). Жидкость, прошедшая в процессе разделения через мембраны, собиралась в емкости (14). Регулировка давления в системе осуществлялась игольчатым вентилем (4). Значение коэффициента задерживания  $K$  определяли по формуле:

$$K = 1 - \frac{C_{nep}}{C_{исх}},$$

где  $C_{nep}$  и  $C_{исх}$  — концентрация растворенного вещества в пермеате и в исходном растворе соответственно. Значение водопроницаемости  $G$  рассчитывали по зависимости:

$$G = \frac{V}{F \cdot \tau},$$

где  $V$  — объем пермеата,  $F$  — рабочая площадь мембраны,  $\tau$  — время процесса.

Исследования диффузионной, осмотической и электроосмотической проницаемости мембран проводились на установке, изображенной на рис. 2. Установка состоит из двух камер (I, II), выполненных из оргстекла, между которыми герметично закреплен образец мембраны (1) и между двумя перфорированными пластинами (13) из диэлектрического

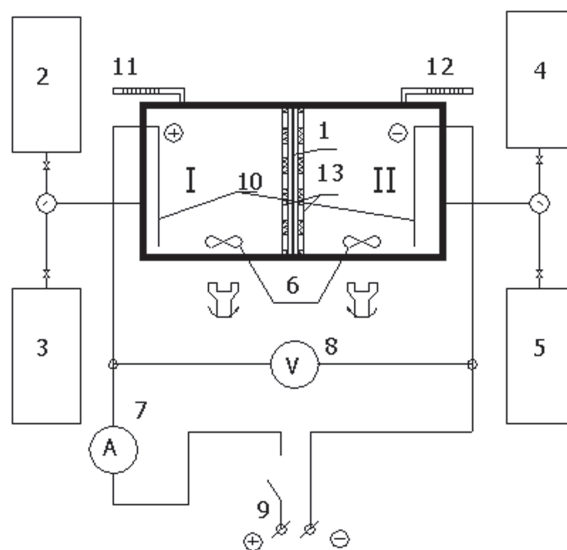


Рис. 2. Установка для изучения диффузионного, осмотического и электроосмотического потока.

материала для обеспечения жесткого положения мембраны. Для исходного и отработанного раствора имеются емкости (2—5). Ячейка снабжена электродами (10), и электромагнитными мешалками. Для создания электрического потенциала служит источник постоянного тока (9), а для измерения и контроля напряжения и значения электрического тока в цепь включены вольтметр (7) и амперметр (8). Уровни жидкости определяли капиллярами (11, 12).

Коэффициент диффузионной проницаемости рассчитывали по формуле:

$$P_d = \frac{C_2 \cdot V_2 \cdot \delta}{(C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau}.$$

Коэффициент осмотической проницаемости рассчитывается по объему перенесенного растворителя и рабочим параметрам:

$$P_{осм} = \frac{V \cdot \delta}{(C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau},$$

$V$  — объем перенесенного растворителя,  $\delta$  — толщина набухшей мембраны,  $S$  — рабочая площадь набухшей мембраны,  $C_{1,2}$  — концентрации растворенного вещества в камерах I и II,  $\tau$  — время процесса. Коэффициент электроосмотической проницаемости рассчитывали как:

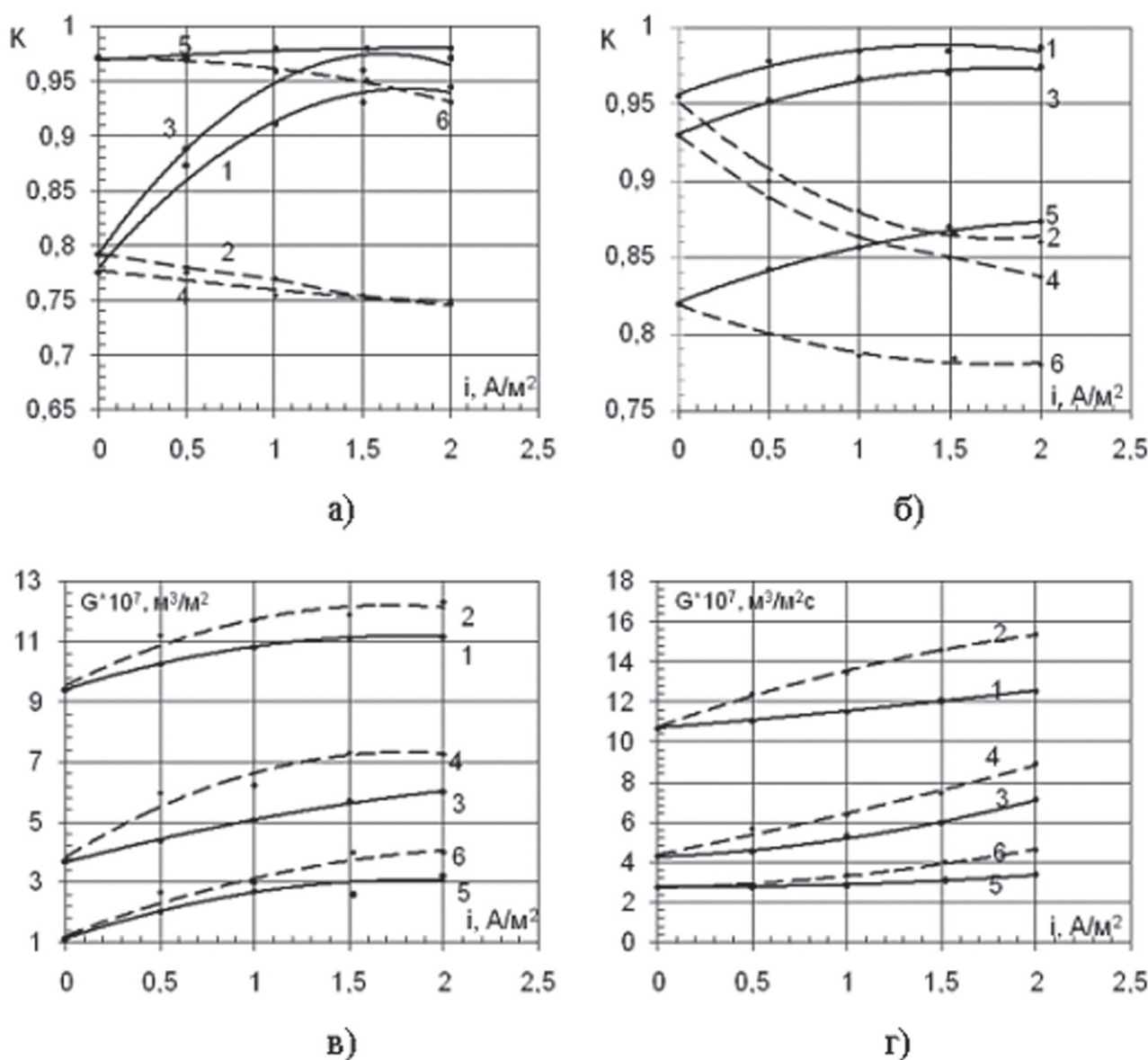
$$P_{эо} = \frac{V}{F \cdot i \cdot \tau};$$

где  $V$  — объем воды, прошедшей через мембрану;  $F$  — рабочая площадь мембраны;  $i$  — плотность тока.

Важными характеристиками процесса обратного осмоса являются коэффициент задерживания и водопроницаемость. Они исследовались как при наложении электрического поля, так и без него. Влияние электрического поля изучали на мембранах МГА-90Т и ESPA и на растворах сульфанилата натрия концентрации 10; 50; 100 кг/м<sup>3</sup> при изменении плотности тока от 0 до 2 А/м<sup>2</sup>. Значение коэффициента задерживания для сульфанилата натрия определяли по содержанию анионов п-аминобензойной кислоты в растворе, которые получают при диссоциации сульфанилата натрия в растворе. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведенные эксперименты выявили следующие закономерности. На прианодной мембране с увеличением плотности тока наблюдается увеличение коэффициента задерживания. В то же время наблюдается незначительное уменьшение коэффициента задерживания для прикатодной мембраны. Это связано с отрицательным зарядом анионов п-аминобензойной кислоты. При увеличении концентрации коэффициент задерживания на прианодной мембране МГА-90Т возрастает незначительно. Это связано с увеличением сорбции анионов п-аминобензойной кислоты активным слоем мемб-



**Рис. 3.** Зависимость значений коэффициента задерживания и водопроницаемости от плотности тока. а, в — МГА-90Т; б, г — ESPA: 1, 2 —  $C_{исх} = 10$  кг/м<sup>3</sup>; 3, 4 —  $C_{исх} = 50$  кг/м<sup>3</sup>; 5, 6 —  $C_{исх} = 100$  кг/м<sup>3</sup>, — — — прианодная мембрана, - - - - - прикатодная мембрана

раны, что ведет к закупорке пор. На прикатодной мембране с увеличением плотности тока наблюдается противоположная картина. Для мембраны ESPA с увеличением концентрации раствора происходит уменьшение значения коэффициента задерживания.

Анализ этих зависимостей показывает, что с увеличением плотности тока повышается водопроницаемость. Это связано с увеличением составляющей электроосмотического потока и изменением структуры пограничного слоя. Однако при этом обнаружено различное влияние электрического поля на производительность прикатодной и прианодной мембран. На прикатодной мембране наблюдалось несколько большее увеличение водопроницаемости по сравнению с прианодной. Это, вероятно, связано с более высокой степенью гидротации ионов натрия по сравнению с анионами *n*-аминобензойной кислоты и «блокировкой» пор на прианодной мембране за счет переноса последних. С увеличением концентрации происходит уменьшение водопроницаемости мембраны, что говорит о влиянии осмотического давления на процесс. При увеличении концентрации разница между водопроницаемостью на прикатодной и прианодной мембранах уменьшается, что опять же объясняется увеличением сорбции анионов *n*-аминобензойной кислоты активным слоем мембраны и частичкой «закупоркой» пор. Для расчета значений водопроницаемости от давления раствора над мембранной, концентрации и температуры получено следующее выражение:

$$G = k \cdot (P - \Delta\pi) \cdot C^n \left( \frac{T}{T_0} \right)^m,$$

где *k*, *a*, *n*, *m* эмпирические коэффициенты,  $T_0$ , *T* — реперная (принятая нами 293 К) и рабочая температура разделяемого раствора.

Для расчета коэффициента диффузионной проницаемости была использована следующая аппроксимационная зависимость:

$$P_d = a \cdot \exp(b \cdot C) \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^m,$$

где *a*, *b*, *m* — коэффициенты, которые находятся по экспериментальным данным для исследуемых мембран.

Для расчета коэффициента осмотической проницаемости было получено уравнение следующего вида:

$$P_{осм} = K_1 \cdot C^n \cdot \exp(C \cdot g) \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right),$$

где: *n*,  $K_p$ , *g*, *A* — коэффициенты, зависящие от вида мембраны и растворенного вещества.

При обработке экспериментальных данных по коэффициентам электроосмотической проницаемости была получена следующая эмпирическая формула:

$$P_{осм} = B \cdot \exp(nC) \exp\left(\frac{A}{T}\right),$$

где: *C* — концентрация раствора; *T* — температура; *A*, *B*, *n* — эмпирические коэффициенты.

При обработке полученных экспериментальных данных для мембран МГА-90Т, ESPA и ОПМ-К выяснилось, что изотермы сорбции для этих мембран и исследуемых растворов достаточно хорошо описываются уравнением:

$$\bar{C} = bC^n \left( \frac{T_0}{T} \right)^m,$$

где:  $\bar{C}$ , *C* — концентрации растворенного вещества в мембране и в растворе; *b*, *n*, *m* — экспериментальные коэффициенты;  $T_0$ , *T* — рабочая и реперная (принятая как 293 К) температуры.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Разработанная на основе проведенных экспериментов математическая модель процесса и проверка ее адекватности приведены в работах [2—4].

Предлагаемая методика расчета электробаромембранного рулонного аппарата имеет своей целью определение общей рабочей площади мембран. Для определения площади используем основное уравнение массопередачи.

$$F_M = M / \Delta P \cdot K,$$

где *M* — масса вещества,  $\Delta P$  — движущая сила обратногоосмотического процесса, *K* — коэффициент массопереноса.

Массу вещества определяем из уравнения материального баланса:

$$M = G_{II} \cdot C_{II} = G \cdot C - G_p C_p$$

Коэффициент массопереноса находим по следующему выражению:

$$K = \frac{1}{1/\beta + \delta/P_d},$$

где  $\beta$  — коэффициент массопереноса от раствора к поверхности мембраны,  $\delta$  — толщина мембраны,  $P_d$  — коэффициент диффузионной проницаемости мембраны.



Значение массотдачи рассчитываем по критериальному уравнению:

$$\beta = \frac{Nu \cdot D}{d_M},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии в свободном объеме,  $d_M$  — эквивалентный диаметр межмембранной щели.

Обработка расчетно-аналитических данных позволила получить приближенные аппроксимационные соотношения для усредненных коэффициентов массотдачи по длине канала. После их корректировки по результатам экспериментов получено следующее критериальное уравнение (погрешность  $\pm 15\%$ ):

$$Nu_m = 1,84 \cdot 10^{-3} \cdot Re^{0,33} \cdot K_{\Delta P}^{0,18}.$$

где  $K_d = \frac{P_{раб}}{P_H}$ , — симплекс учета рабочего давления.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Для реализации электробаромембранного разделения растворов предлагается [1] новая конструкция аппарата, представленная на рис. 4. Электробаромембранный аппарат рулонного типа состоит из корпуса 1, выполненного из диэлектрического материала; секционированной перфорированной трубки 2, служащей для отвода прианодного и прикатодного пермеата; обратноосмотической прианодной мембраны 3 и обратноосмотической прикатодной мембраны 4; монополярных электродов анода 5 и катода 6, выполненных из

графитовой ткани, которая также является подложкой для мембран и дренажом для отвода прианодного и прианодного пермеата; 7 — сетки турбулизатора; 8 — устройство для подвода электрического тока.

### ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований, разработанной математической модели массопереноса и инженерной методики расчета был предложен электробаромембранный способ концентрирования сульфанилата натрия проточным способом с использованием каскадной схемой. На рис. 5 показаны схемы концентрирования сульфанилата натрия на мембране МГА-90Т. Начальное давления для каждого аппарата  $P_H = 5$  МПа и конечное  $P_K = 4,5$  МПа. Таким образом, все аппараты находились в одинаковых условиях.

Результаты предлагаемой работы были использованы ОАО «Тамбовская генерирующая компания» для разработки промышленных технологических схем очистки растворов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.И. Лазарев, А.С. Горбачев, О.А. Абоносимов. Пат. 2268085 Российская Федерация « Электробаромембранный аппарат рулонного типа / опубликовано 20.01.2006 Бюл. № 02.
2. С.И. Лазарев, А.С. Горбачев, О.А. Абоносимов Математическое описание массопереноса в электробаромембранных аппаратах рулонного типа // Математические методы в технике и технологии — ММТТ-19: сб. тр. XIX Международ. науч. конф.: в 10 т. Воронеж: Воронеж. гос. технолог. акад., 2006. Т. 9. С. 68—70.

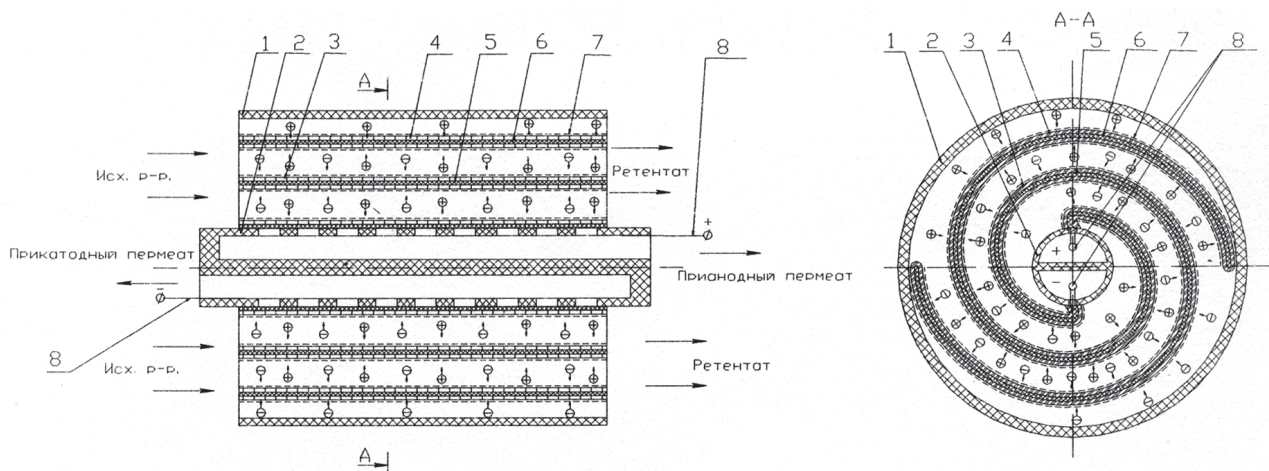
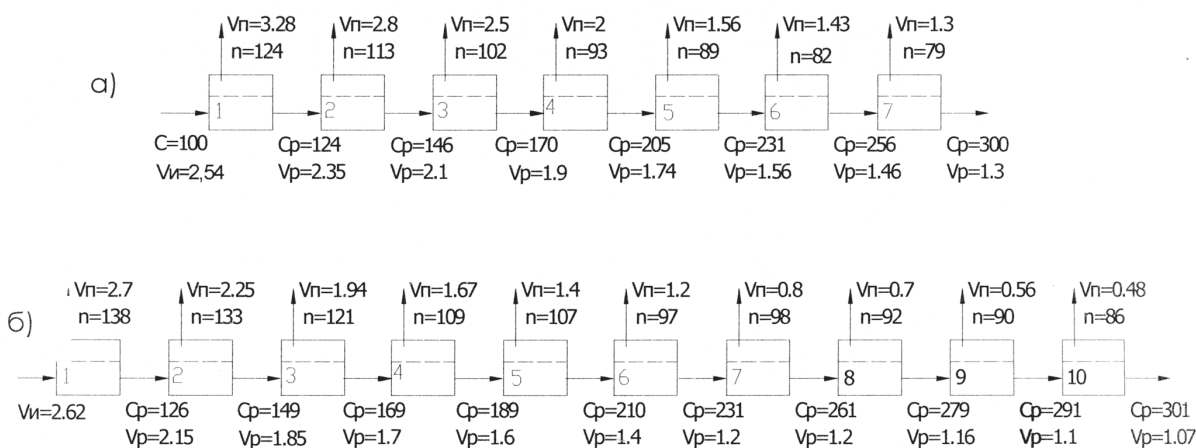


Рис. 4. Электробаромембранный аппарат рулонного типа.



**Рис. 5.** Каскадная схема концентрирования сульфанилата натрия. *а* — с наложением электрического тока, *б* — без наложения электрического тока.  $V_i$  — скорость подачи раствора в первые ступени раствора  $10^{-2}$  м/с,  $V_p$  — удельная производительность по ретентату  $10^{-2}$  м/с,  $V_n$  — удельная производительность по премаату  $10^{-6}$  м/с,  $C$  — концентрация на входе  $кг/м^3$ ,  $C_p$  — концентрация в пермеате на каждой ступени входе  $кг/м^3$ ,  $n$  — число сдвоенных элементов ЭРО900/6,5 в ступени.

3. С.И. Лазарев, А.С. Горбачев. К вопросу математического описания массопереноса в электробаромембранных аппаратах рулонного типа // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: тез. докл. Российской конф. с междунар. участием. Тамбов, 29 мая — 3 июня 2006 г. Тамбов, 2006. С. 46—48

4. Горбачев А.С., Лазарев С.И., Кормильцин Г.С. К вопросу математического описания массопереноса в электробаромембранных аппаратах рулонного типа // Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. 2006. Вып.12. С. 72—79.

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2008 г. И. К. Маршаков, Н. М. Тутукина, Л. Е. Волкова

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию: 20.11.07

Показано, что скорости растворения меди при катодной поляризации в кислых средах, содержащих окислители, на несколько порядков превышает скорость, полученную экстраполяцией анодных кривых до катодных потенциалов. Высказано предположение о сопряженности катодного и анодного процессов, в результате которого проявляется возможность протекания последнего с достаточно высокой скоростью за счет повышения свободной энергии поверхностных атомов катода, а в случае кислородсодержащих окислителей — в результате увеличения концентрации адсорбированных ионов гидроксидов.

### ВВЕДЕНИЕ

По законам электрохимической кинетики при катодной поляризации металлического электрода его растворение должно быть крайне малым, а по представлениям равновесной термодинамики — вовсе отсутствовать. Однако экспериментальные работы [1—3] показывают, что такое растворение бесспорно существует. Значительную скорость окисления меди при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных средах в [4] связывается с реакцией восстановления кислорода. Образовавшиеся при этом ионы гидроксида адсорбируются на катоде и их концентрация достигает таких величин, при которых реакция окисления катода становится возможной. При таком допущении растворение катода в деаэрированном растворе должно отсутствовать, а в присутствии кислородсодержащих окислителей — возрастать, так как их восстановление также идет до гидроксид ионов. В то же время в присутствии окислителей, не содержащих кислорода, такое растворение должно быть минимальным или вовсе отсутствовать. Задача настоящего исследования состоит в изучении растворения меди при катодной поляризации в 1М HCl и 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих окислители различной природы.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали электроды, содержащие примеси не более 0,01%. Рабочую поверхность зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, обезжиривали спиртом, промывали дистиллиро-

ванной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистилляте. Растворы были деаэрированные, естественно-аэрированные и насыщенные кислородом. Поляризационные измерения осуществляли в термостатированной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами на потенциостате П5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

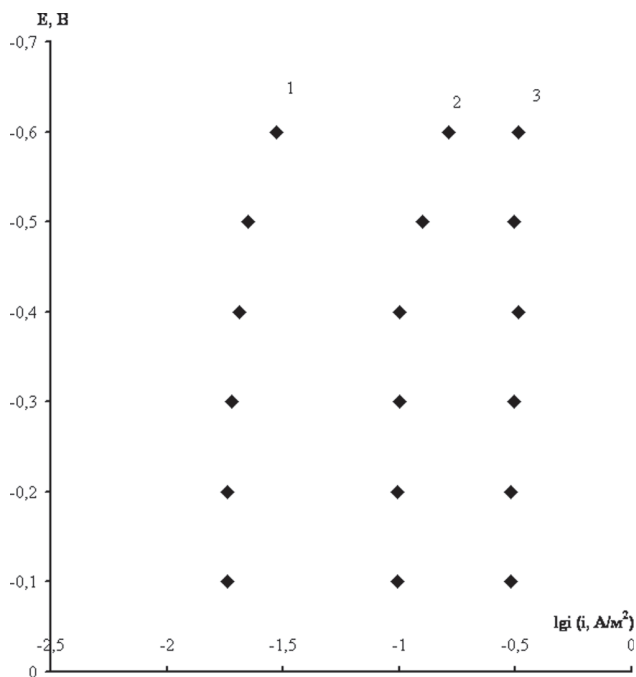
Равновесные потенциалы медного электрода в исследуемой среде гораздо положительнее, чем использованные катодные потенциалы [3, 5], а перенапряжение восстановления продуктов окисленной меди невелико. Поэтому при катодной поляризации возможные продукты окисления меди должны легко восстанавливаться. В связи с этим определение скорости растворения меди при катодной поляризации осложнено необходимостью использования минимального времени испытаний, чтобы не произошло значительного осаждения на катоде продуктов окисления. Требуется также выдерживать постоянное соотношение объема рабочего раствора в ячейке и площади катода, так как от этого зависит время начала интенсивного осаждения продуктов окисления катода. Учитывая эти обстоятельства, время испытаний было ограничено 0,5 часа, а отношение объема раствора в ячейке к площади электрода равно 1 : 100. Более подробные сведения в [5].

Анализ раствора на медь проводили с диэтилдитиокарбаматом натрия на фотоколориметре КФ-77 и на спектрометре КВАНТ-ZETA.

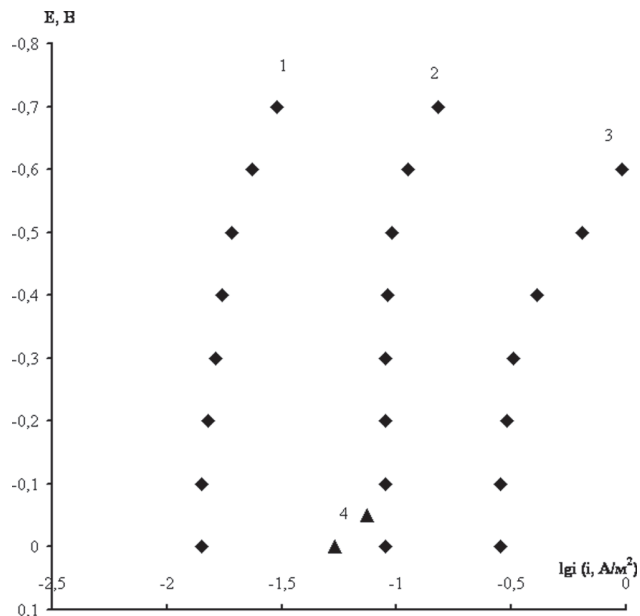
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Токи растворения меди, определенные по анализу рабочего раствора на продукты ее окисления, для естественно-аэрированных растворов значительно выше токов, полученных при экстраполяции анодных кривых до значений катодных потенциалов. В 1 М HCl и 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для меди они больше на 4 порядка. Характерной особенностью токов растворения катодов от потенциала является их независимость при потенциалах предельного диффузионного тока по кислороду (рис. 1, 2). Скорость растворения меди при этих потенциалах для аэрированного 1 М HCl равна 0,088, а для 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0,092 А/см<sup>2</sup>.

Деаэрация рабочего раствора приводит к значительному снижению скорости растворения катода при потенциалах предельного диффузионного тока по кислороду. Она уменьшается в 2,5—3,0 раза. Обращает на себя внимание то, что при потенциалах выделения водорода скорость растворения увеличивается как в деаэрированных, так и в аэрированных растворах в 1,8—2,0 раза. В [4] для аэрированных растворов этот эффект связывали с разрушением пузырьками водорода приэлектродного диффузионного слоя, что вызывает увеличение массопереноса кислорода. Для деаэрированных растворов такое объяснение не пра-



**Рис. 1.** Растворение медного катода в деаэрированном (1), естественно-аэрированном (2) 1М HCl и деаэрированном 1М HCl+0,01М FeCl<sub>3</sub> (3).



**Рис. 2.** Растворение медного катода в деаэрированном (1), естественно-аэрированном (2) 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, деаэрированном 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0,01М Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3) и 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,015М Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4).

временно. Примерно одинаковое увеличение растворения катода в аэрированных и деаэрированных растворах говорит о том, что этот эффект обусловлен явлением, одинаково проявляющем себя в том и другом случаях.

Скорость растворения меди при катодной поляризации в аэрированных растворах возрастает при вращении электрода, а также при насыщении рабочего раствора чистым кислородом. Это побудило авторов [4] предположить, что ускорение растворения катода вызывается либо ионами гидроксида, которые являются конечными продуктами восстановления кислорода, либо какими-то иными промежуточными продуктами реакции восстановления того же кислорода. Перекись водорода является одним из таких продуктов, поэтому было изучено влияние перекиси на скорость растворения медного катода. Она возрастает с увеличением концентрации перекиси водорода как в хлоридных, так и в сульфатных средах (табл. 1).

Но наиболее интересно сравнить скорости растворения катода при равных количествах ионов гидроксида, образующихся при восстановлении кислорода и перекиси водорода. В 1 М HCl, насыщенном кислородом, и в той же кислоте, содержащей 1·10<sup>-3</sup> моль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, такое условие соблюдается. Скорости растворения меди в этих растворах совпали в пределах погрешности эксперимента. Такое



Таблица 1

Скорость растворения медного катода ( $-0,30\text{В}$ ) в кислых средах с добавкой перекиси водорода

$\text{CH}_2\text{O}_2$ , М	$I$ , А/см $_2$	
	1М НСl	0,5М $\text{H}_2\text{SO}_4$
0	$0,088 \pm 0,005$	$0,092 \pm 0,004$
$10^{-3}$	$0,33 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,075$
$10^{-2}$	$1,02 \pm 0,10$	$1,26 \pm 0,12$

совпадение говорит о том, что промежуточные продукты восстановления кислорода, возникающие до образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ , не участвуют в окислении катода. Растворение катода, скорее всего вызывают ионы гидроксида, которые являются конечным продуктом восстановления  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Подщелачивание приповерхностных слоев раствора и адсорбции  $\text{OH}^-$  при катодной поляризации меди неоднократно экспериментально подтверждено в [6, 7]. В этой связи, естественно, предположить, что образующиеся ионы гидроксида при катодной поляризации адсорбируются на катоде и их концентрация достигает таких значений, при которой становится возможно и взаимодействие с металлом, образование адсорбционного комплекса и отрыв электрона или его части [8].



В дальнейшем происходит гидратация этих комплексов и их растворение с образованием объ-

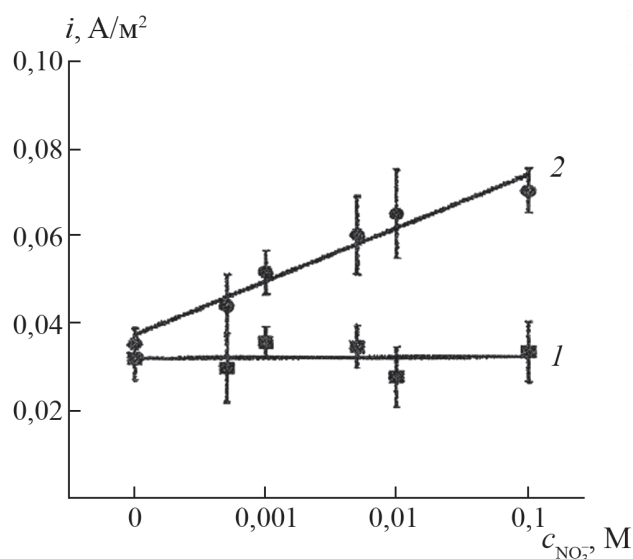


Рис. 3. Зависимость скорости растворения медного катода в деаэрированном 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  при потенциалах 0,05В (1) и  $-0,35\text{В}$  (2).

емного комплекса  $\text{CuCl}_2^-$ . Это предположение было подтверждено использованием других кислородсодержащих окислителей, восстановление которых заканчивается образованием гидроксид-ионов. Так, введение в деаэрированный раствор 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , окислителей  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  значительно увеличивает скорость растворения медного катода. В присутствии  $\text{NO}_3^-$  имеется возможность наблюдать поведение медного катода, когда при одних потенциалах не происходит восстановления  $\text{NO}_3^-$ , а при более отрицательных — происходит восстановление  $\text{NO}_3^-$  с образованием ионов гидроксида (рис. 3). В первом случае скорость растворения меди минимальна и постоянна (кривая 1), а во втором — она возрастает с увеличением концентрации окислителя (кривая 2). Следовательно, прирост скорости растворения представляет собой эффект, связанный с появлением ионов гидроксида за счет восстановления  $\text{NO}_3^-$ .

Логично было изучить действие окислителей, не содержащих кислород. В этом случае скорость растворения катода должна быть такой же, как и в обескислороженных растворах. Результат исследований с добавками в рабочий раствор  $\text{FeCl}_3$  в 1 М НСl,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (рис. 1, 2, кривая 3) и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2, кривая 4) оказался неожиданным. Скорости растворения медного катода при этих добавках оказались заметно выше, не только чем в деаэрированных растворах, но и больше, чем в аэрированных. Также, как и в аэрированных растворах, скорость растворения катода остается постоянной при потенциалах предельного диффузионного тока окислителя, а при потенциалах выделения водорода наблюдается увеличение скорости растворения катода. Следует отметить, что восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  одинаково влияет на скорость растворения катода как в хлоридных, так и сульфатных растворах.

Полученные результаты дают основание полагать, что растворение меди при катодной поляризации в средах, содержащих кислород, является не только результатом образования ионов гидроксида, но и самой электрохимической реакции. Для разделения этих эффектов определены скорости растворения меди при катодной поляризации в средах, в которых предельные диффузионные токи по кислороду и  $\text{Fe}^{3+}$  одинаковы. Или иначе говоря, концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  была в 4 раза выше концентрации кислорода. Из табл. 2 видно, что при эквивалентных концентрациях окислителей скорости растворения катода в присутствии кислорода в 1,3—2,0 раза выше, чем в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ . Если

Таблица 2

Скорость растворения медного катода ( $-0,30В$ ) в  $1М HCl$  и  $0,5 М H_2SO_4$  в присутствии кислорода ( $i_{O_2}$ ,  $A/cm_2$ ) и эквивалентных концентраций  $Fe_{3+}$  ( $i_{Fe}$ ,  $A/cm_2$ )

$c_{O_2}$ , моль/л	1М HCl			0,5М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	$i_{O_2}$	$i_{Fe}$	$i_{O_2}/i_{Fe}$	$i_{O_2}$	$i_{Fe}$	$i_{O_2}/i_{Fe}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,018	0,014	1,29	0,015	0,007	2,14
$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,095	0,076	1,25	0,088	0,050	1,76
$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,300	0,210	1,42	0,260	0,130	2,00

допустить, что от самих электрохимических реакций восстановления кислорода и  $Fe^{3+}$  эффекты одинаковы, то 30% и более от величины скорости окисления меди при катодной поляризации в аэрированном растворе обусловлено адсорбированными гидроксид-ионами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости растворения меди при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных средах зависят от природы протекающих при этом катодных процессов. Так, скорость окисления меди в естественно-аэрированных растворах возрастает примерно в 2,5—3 раза по сравнению с деаэрированными. Еще выше она в растворах, насыщенных чистым кислородом и в случае вращения электрода. В деаэрированных средах скорость растворения катода увеличивается также в присутствии  $H_2O_2$ ,  $KNO_3$ ,  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$ , восстановление которых идет до гидроксид-ионов. Возрастает скорость растворения катодов как в деаэрированных, так и аэрированных растворах при потенциалах выделения водорода, где при восстановлении также образуются гидроксиды. Однако оказалось, что увеличение скорости растворения катода наблюдается также в присутствии окислителей  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ , при восстановлении которых не образуются гидроксид-ионы.

Таким образом, растворение меди при катодной поляризации обусловлено как самой электрохимической реакцией восстановления присутствующего в растворе окислителя, так и ионами гидроксида, когда они являются продуктами восстановления этих окислителей. На возможное влияние электрохимической реакции на энергетическое состояние поверхностных атомов катода указывал еще академик А. Н. Фрумкин [9]. Видимо свободная энергия атомов катода, на которых или вблизи которых происходит катодное восстановление

окислителя, настолько возрастает, что становится возможной реакция анодного окисления этих атомов в присутствии адсорбированных ионов гидроксида в концентрациях, которые характерны для данных растворов. При восстановлении кислородсодержащих окислителей на поверхности катода возрастает концентрация адсорбированных ионов гидроксида, что еще больше увеличивает термодинамическую возможность их взаимодействия с металлом по реакции (1), а также приводит к увеличению скорости анодного окисления катода. Следовательно, можно говорить о сопряжении двух электрохимических процессов, протекающих на катоде: о катодном восстановлении окислителя и анодном окислении металла [10].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. // Итоги науки и техники Винити. Сер. Электрохимия. Т. 5. С. 5—64
2. Флорианович Г. М. // Электрохимия // 2000. Т. 36. № 10. С. 1175—1181
3. Кудрявцев Н. Т., Нечаев Ч. А., Семенов В. А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 4. С. 469—473
4. Крейзер И. В., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №1. С. 35—39.
5. Волкова Л. Е., Тутукина Н. М., Крейзер И. В., Маршаков И. К. // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2005. № 2. С. 43—53.
6. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5, С. 460—464.
7. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №2. С. 125—132.
8. Колотыркин Я. М., Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова А.А. Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 610—614
9. Фрумкин А. Н. Труды второй конференции по коррозии металлов, М-Л. 1940. Т. 1. С. 5—24.
10. Зарцын И. Д., Маршаков А. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. №4. С. 422—427.

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© 2008 г. В. Е. Милошенко, К. А. Литвинов, П. Г. Дорофеев

Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию: 5.11.07

Представлены результаты экспериментального исследования влияния пористости и межгранульных границ на упругие и неупругие свойства ВТСП керамических материалов на основе соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Исследования проводились методом внутреннего трения в звуковом диапазоне частот в области температур 80—200 К. Показано, что с ростом площади межгранульных границ, уровня внутренних напряжений в структуре, диффузии кислорода в межгранульных прослойках, увеличивается поглощение энергии механических колебаний сверхпроводника.

Известно значительное число работ, посвященных исследованию упругих и неупругих свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (см., например, обзоры [1, 3—4]). Несмотря на то, что основные результаты получены на керамических материалах, подробных исследований таких факторов как влияние технологии получения, микроструктуры металлокерамики, за исключением исследований влияния размера гранул и содержания кислорода, на упругие и неупругие свойства не проводилось.

В данной работе представлены результаты исследований влияния размера гранул и плотности их упаковки, а также легирования металлооксида  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на величину низкочастотного внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) и относительное изменение динамического модуля Юнга ( $E/E_0$ ).

Образцы были получены по трем технологиям: двухстадийной керамической с давлением прессования 10 и 25 МПа (партии 1, 2, 5), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (партия 3) и текстурирования в расплаве (Melt-Textured Growth, общепринятое сокращение MTG) (партия 4). Для изучения влияния легирования были получены образцы по керамической технологии с давлением прессования 10 Мпа с добавкой азотнокислого серебра на этапе зашиповки (партия 6).

Состояние поверхности полученных материалов изучалось на металлографическом микроскопе. Средний размер гранул исследуемой керамики (партии 1—3, 5), определенный по методу средней длины отрезка пересекающего гранулы, составлял

25—30 мкм. Поверхность керамики, полученной при давлении прессования 10 МПа (партия 1, 5), представляет собой сетку рыхлых образований, состоящую из отдельных гранул и пор в межгранулярной среде. Увеличение давления прессования до 25 МПа позволило получить более плотные материалы (партия 2) и их поверхность представляет собой довольно плотный конгломерат соседних гранул с отдельными участками гладкой поверхности. Дальнейшего существенного увеличения плотности керамики того же состава удалось добиться только с использованием технологии СВС.

Результаты исследования металлооксидов партий 1—6 (плотность ( $d$ ), удельное сопротивление в нормальном состоянии ( $\rho_{300}$ ), температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ), его ширина ( $\Delta T_c$ ) и динамический модуль Юнга ( $E$ ) при 80 К представлены в таблице 1. Значения динамического модуля Юнга получены по формуле:

$$E = 48 \cdot \frac{\pi^2 l^4 d}{m^4 h^2} f^2$$

где  $d$  — плотность материала,  $f$  — резонансная частота,  $m$  — масса,  $h$  — толщина,  $l$  — длина образца.

Резистивные измерения проводились на постоянном токе четырехточечным методом с использование индиевых контактов при плотности рабочего тока 0,17 А/см<sup>2</sup>. Мощность, рассеиваемая в образце в процессе измерений, не превышала 10 мВт. Внутреннее трение и дефект модуля упругости  $\Delta E/E$  измеряли методом четвертьволнового вибра-

Таблица 1

Параметры сверхпроводящих материалов

№ партии	Содержание кислорода (7-δ)	Содержание примесной фазы 211, %	Содержание серебра, %	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{300^\circ}$ , 10 <sup>-5</sup> , Ом·м	$T_c$ , К	$\Delta T_c$ , К	$E$ , ГПа
1	6,86	нет	0	3,8	8,20	84,5	17,5	41,0
2	6,86	нет	0	4,8	1,40	89,6	5,0	73,2
3	6,9	нет	0	5,2	0,99	89,8	5,4	76,0
4	6,84	9	0	4,6	6,4	89,6	1,9	91,6
5	6,82	нет	0	3,8	4,07	85,7	6,0	21,1
6	6,82	нет	20	3,8	2,76	81,3	11,0	46,8

тора, реализованным на базе установки [7]. Образцы для исследований изготавливали в форме параллелепипеда с размерами  $10 \times 3 \times (0,3 \div 0,57)$  мм<sup>3</sup>. Исследования проводились в диапазоне температур  $77 \div 200$  К при отогреве образцов со скоростью  $0,2 \div 0,5$  К/мин.

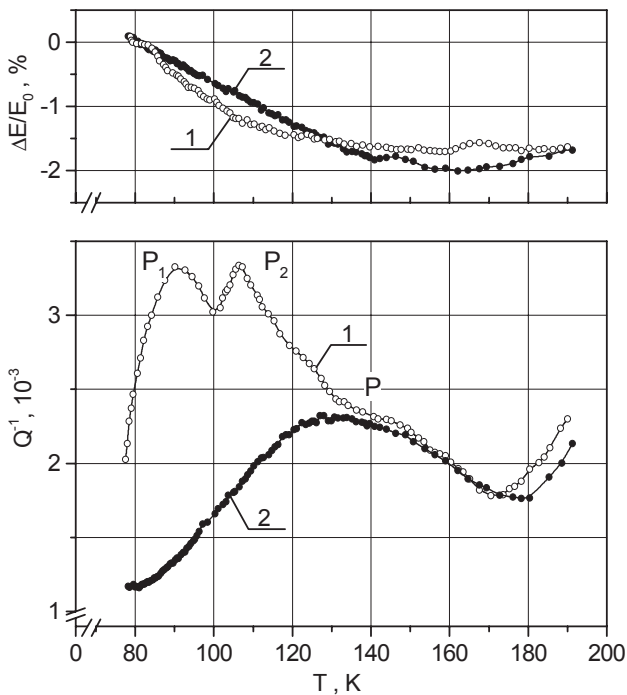


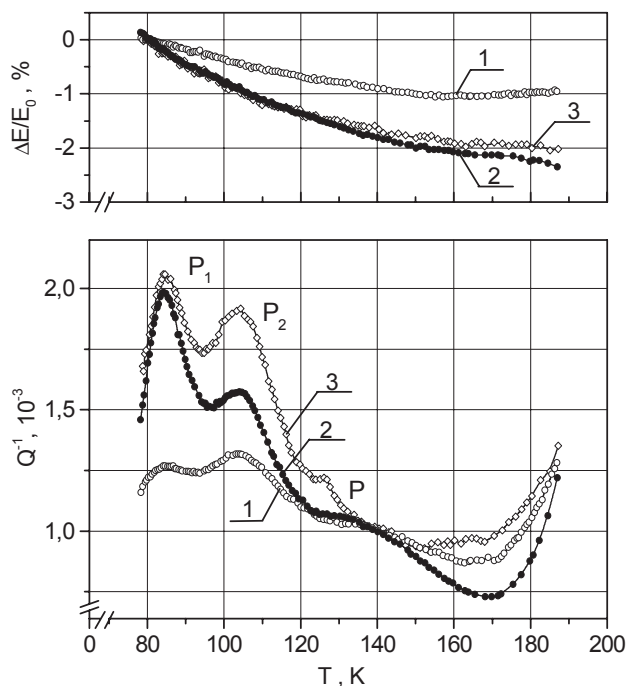
Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) и относительного изменения динамического модуля Юнга ( $\Delta E/E_0$ ) керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  партий № 2 (кривая — 1) и № 4 (кривая — 2). Измерено на частоте 2 кГц.

Исследования неупругих свойств материалов партий 2 и 4 (рис. 1) показали, что наблюдаемые релаксационные пики внутреннего трения с энергиями активации  $E_1 = 0,125$  эВ и  $E_2 = 0,160$  эВ, и постоянными времени релаксации  $\tau_1 = 3,3 \times 10^{-12}$  с и  $\tau_2 = 4,3 \times 10^{-12}$  с [2, 5—6], обозначенные в данном случае как  $P_1$  и  $P_2$ , отсутствуют в крупнозернистых материалах с выраженной текстурой (партия 4). Причиной такого поведения аномалий внутреннего трения, как и в поликристаллических металлах, могут быть изменения суммарного объема межгранульных границ в данных материалах.

Объем межгранульных прослоек металлооксида зависит не только от размера гранул, но и величины его пористости, которая связана с плотностью межгранульных прослоек. Исследования влияния пористости на упругие и неупругие свойства были выполнены на керамических материалах, имеющих одинаковый средний размер гранул, но различную плотность их упаковки. Для получения этих металлооксидов (партии 1 и 2), которые отличаются плотностью, изменялось только давление компактирования синтезированного порошка перед заключительным отжигом, остальные технологические режимы оставались неизменными. В материалах партии 3, где использовалась технология СВС, плотность материала была существенно более высокой, как видно из таблицы.

В результате исследований было обнаружено, что увеличение плотности упаковки гранул приводит к увеличению пиков внутреннего трения  $P_1$  и





**Рис. 2.** Влияние плотности металлооксида иттрия на температурную зависимость пиков внутреннего трения. Цифры соответствуют номерам партий в таблице. Частота 800 Гц.

$P_2$  (рис. 2). В виду того, что уплотнение порошковой массы при прессовании происходит в основном путем взаимного перемещения прессуемых частиц, т.к. заметная пластическая деформация отдельных гранул отсутствует, то в результате трения и сколов при их перемещении изменяется состояние их контактной поверхности, а уплотнение сопровождается ростом координационного числа и увеличением суммарной площади контактов между ними, т.е. увеличением площади межгранульных границ. Таким образом, возрастание пиков  $Q^{-1}$  связано с ростом плотности металлооксида и свидетельствует о их зависимости от величины площади межгранульных границ в материале.

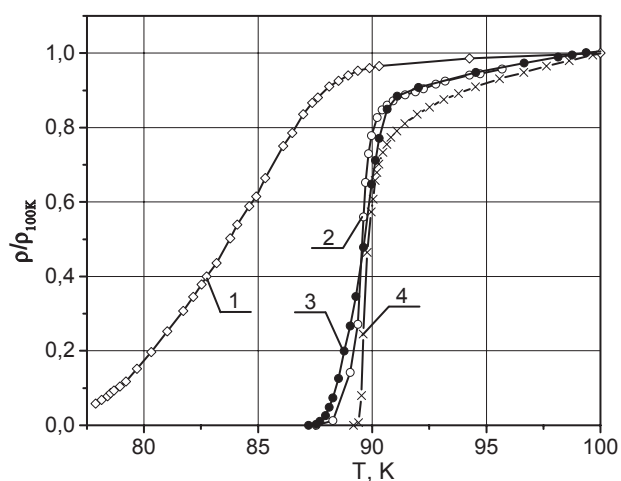
Различие транспортных (удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре  $\rho_{300}$  для материала партии 1 почти в 6 раз больше, чем для материала партии 2 (см. табл.) и сверхпроводящих свойств (ширина сверхпроводящего перехода у материала партии 2 существенно уже, чем партии 1 (рис. 3)) материалов партий 1 и 2 можно связать с давлением компактирования чем выше давление, тем больше число и суммарная площадь контактов гранул, в том числе, образованных в результате сколов, в материалах партии 2 увеличивается по сравнению с партией 1.

Таким образом, результаты исследований показали, что с ростом площади контактов между гранулами амплитуда пиков  $P_1$  и  $P_2$  увеличивается, другой возможной причиной увеличения пиков  $Q^{-1}$  может быть возрастание уровня внутренних напряжений, возникающих вследствие несоответствия анизотропии теплового расширения соседних гранул структуры металлооксида.

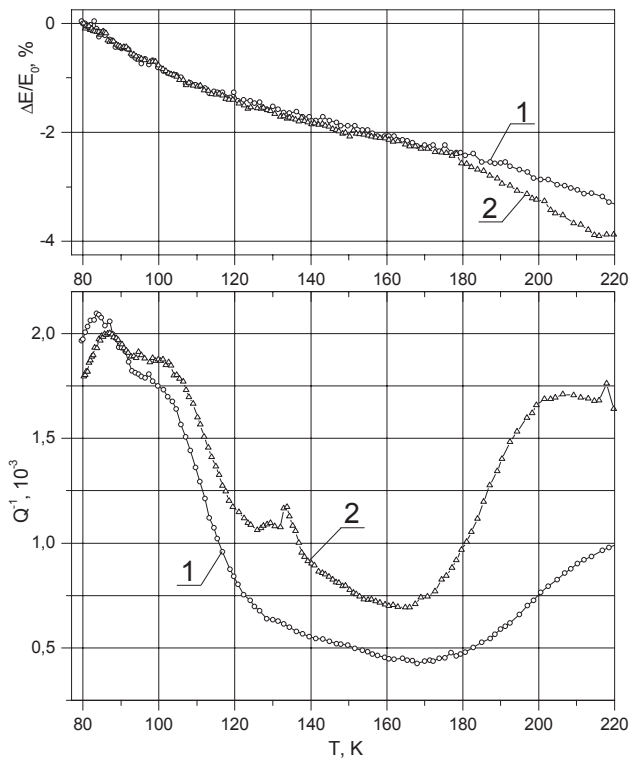
Присутствие пика  $P$  на зависимости  $Q^{-1}(T)$  для керамик и материалов, полученных по MTG технологии, а также независимость величины его амплитуды от давления прессования, т.е. нечувствительность его к технологии получения сверхпроводника, можно объяснить связью пика  $P$  с процессом, протекающим в объеме кристаллической решетки гранул.

Наблюдаемое уменьшение энергии активации и увеличение амплитуды пика  $P_1$  при потере металлокерамикой кислорода [5, 8] объясняется его связью с диффузией атомов кислорода в объеме кристаллической решетки [5]. Однако, обнаруженная в данной работе прямая зависимость амплитуды пика от площади межгранульных границ подтверждает ранее высказанное нами предположение о том, что диффузия кислорода происходит в межгранульных прослойках [8].

Подавление пика  $Q^{-1}$  [2], обозначенного как пик  $P_2$ , за счет приложения к образцу сдвигового механического напряжения, связывается с уменьшением в образце количества двойниковых границ. Обнаруженную нами связь амплитуды пика  $Q^{-1}$  с плотностью упаковки гранул связываем с возник-



**Рис. 3.** Влияние технологии приготовления  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  на характер резистивного перехода в сверхпроводящее состояние. Цифры соответствуют номерам партий в таблице.



**Рис. 4.** Влияние легирования металлокерамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  на температурную зависимость внутреннего трения и относительного изменения модуля Юнга: 1 — не легированный (партия № 5); 2 — легированный (партия № 6). Измерено на частоте 1кГц.

новением в металлооксиде внутренних напряжений. Возможность этого процесса подтверждается совпадением по порядку величины, численной оценки уровня внутренних термоупругих напряжений  $\sim 10$  МПа, приведенной в [3], с коэцизивным напряжением для  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [2].

Исследование влияния легирования иттриевой керамики на внутреннее трение и динамический модуль Юнга проводилось на образцах серий №5 и №6. Образцы из этих серий обладают одинаковой плотностью, но образцы из серии № 6 были получены с добавлением 20 % серебра (см. табл. 1).

При легировании металлооксидов нормальными металлами, в частности серебром [9], они располагаются прежде всего по границам гранул керамики, что должно обеспечивать улучшение электрического и механического контакта между отдельными гранулами материала. Из-за пластичности серебра также уменьшаются термоупругие напряжения в керамике, возникающие вследствие анизотропии коэффициентов теплового расширения отдельных гранул.

Указанная выше возможность повышения качества контактов между гранулами подтверждается уменьшением удельного электрического сопротивления и увеличением модуля Юнга в легированных образцах (см. табл. 1).

Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  и относительного изменения динамического модуля Юнга легированных и не легированных сверхпроводников показаны на рис. 4. Из графика видно, что фон внутреннего трения легированного образца выше, это скорее всего обусловлено дополнительной диссипацией энергии упругих колебаний, вызванной легирующей добавкой серебра между гранулами керамики. В легированном образце пики  $P_1$  и  $P_2$  незначительно возросли.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение, что релаксационные процессы, приводящие к появлению пиков  $Q^{-1}$  в области температур 80—120 К, характерны только для металлооксидов на основе иттрия. Показано, что величина пиков  $Q^{-1}$  увеличивается с ростом площади межгранульных границ и уровнем термоупругих напряжений, возникающих между отдельными гранулами в такой поликристаллической структуре, которую они демонстрируют.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беломестных В.Н., Хасанов О.Л., Кон-Сю Ю. Анализ акустических свойств системы Y-Ba-Cu-O // СФХТ. 1989. Т. 2. № 9. С. 119—127.
2. Гриднев С.А., Иванов О.Н. Влияние сегнетоэластической двойниковой структуры на физические свойства  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // СФХТ. 1992. Т. 5. № 7. С. 1143—1172.
3. Лубенец С.В., Нацик В.Д., Фоменко Л.С. Модули упругости и аномалии акустических свойств ВТСП // ФНТ. 1995. Т. 21. № 5. С. 475—497.
4. Бутенко Т.Ф., Волкова Л.П., Дорошенко Н.А., Иванов А.Г., Изотов А.И., Кудряшова С.Н., Мишин В.А., Панченко О.Ф., Цымбал Л.Т., Черкасов А.Н. Упругие свойства ВТСП-материалов, их зависимость от структуры керамики и дефицита кислорода для  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  (R = Ho, Y, Gd, Sm) // Препр. / АН УССР. Донец. физ.-техн. ин-т. 1990. № 3. С. 1—42.
5. Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Энгерт Й., Кауфманн Х.-Й, Рудольф К., Матц В. Зависимость низкотемпературного акустического спектра керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  от величины кислородного индекса. // ФНТ. 1990. Т. 16, № 3. С. 293—299.
6. Паль-Валь П.П., Паль-Валь Л.Н., Демирский В.В., Нацик В.Д., Прыткин В.В. Изменение низкотемпературного релаксационного спектра керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  при уменьшении кислородного индекса ( $6,95 > x > 6,3$ ) // СФХТ. 1991. Т. 4, № 8. С. 1542—1551.

7. Голев И.М., Милошенко В.Е. Установка для измерения внутреннего трения металлов в токовом состоянии при температурах 4,2—300К // ПТЭ. 1988. № 5. С. 215—217.

8. Дорофеев П.Г., Милошенко В.Е., Голев И.М., Андреева Н.А. Влияние кислорода на низкочастотное

внутреннее трение металлооксида иттрия в области азотных температур // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2000. Вып. 1.7. С. 45—47.

9. Shamray V. F., Efimov Yu. V. Interaction of Ag with  $YBa_2Cu_3O_7$  // Practical Metallography. 1992. V. 29. № 2. P. 58—100.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НАНОЧАСТИЦ ZnS В НАНОКОМПОЗИТЕ ЦЕОЛИТ-ПОЛУПРОВОДНИК Hbeta:ZnS

© 2008 г. Д. Н. Войлов<sup>1</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1,2</sup>, Ю. В. Метелева-Фишер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 18.12.2007

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости для цеолита Hbeta и композита Hbeta:ZnS в диапазон частот  $10^{-1}$ — $10^5$  Гц и температур  $-160 \div +300$  °С. Образцы нанокompозита получали при помощи твердофазного ионного обмена цеолита Hbeta ( $Si/Al = 45$ ) с хлоридом цинка с последующей обработкой сероводородом. Обнаружено различие в дисперсии действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости нанокompозита Hbeta:ZnS по сравнению с исходным цеолитом. Аппроксимация диэлектрического спектра функциями Гаврильяка-Негами позволила получить распределение времен диэлектрической релаксации, в котором наблюдалось несколько максимумов, соответствующих релаксационным переходам, как в нанокompозите, так и в исходном цеолите. В нанокompозите, в температурном диапазоне  $170$ — $230$  °С наблюдался новый релаксационный переход. Температурная зависимость времени релаксации этого перехода спрямлялась в аррениусовских координатах с энергией активации  $\sim 2.0$  эВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Чрезвычайно развитая поверхность цеолитов уже многие десятилетия определяет интерес исследователей к ним как к адсорбентам и катализаторам [1—4]. В последнее десятилетие обозначилось еще одно применение цеолитов — в качестве матриц для получения наночастиц [5]. Поскольку рост наночастиц ограничивается жестким каркасом цеолита, в принципе, таким способом можно получать частицы заданного размера. Однако, поскольку цеолиты сильно рассеивают свет, изучение свойств получаемых наночастиц оптическими методами связано с определенными трудностями. В связи с этим некоторыми исследователями предпринимались попытки применить электрические методы для изучения свойств таких систем, но публикаций, посвященных этому вопросу крайне мало [6]. В данной работе представлены результаты исследования свойств нанокompозитов Hbeta:ZnS методом широкополосной диэлектрической спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозит Hbeta:ZnS получали, проводя твердофазный ионный обмен Hbeta ( $Si/Al = 45$ , Südchemie) с 2 мас. % хлорида цинка при  $500$  °С в течение суток. Затем обмененные образцы обра-

батывали сероводородом при  $140$  °С. При такой температуре протоны мостиковых Si-OH-Al и скелетных алюминиевых Al-OH гидроксогрупп частично замещаются на ионы цинка и частично реагируют с соседними гидроксогруппами с протеканием реакции дегидратации. Этот метод полностью аналогичен методу [7], использовавшемуся для получения наночастиц CdS с размерами  $2$ — $5$  нм.

Чтобы учесть влияние дегидратации на свойства самого цеолита, исследуемая матрица Hbeta была подвергнута термической обработке при  $500$  °С в течение 3 час, что позволило исключить влияние разности концентраций полярных гидроксильных групп на спектры диэлектрических потерь.

В исходном виде исследуемые вещества представляли собой мелкодисперсные порошки. Образцы для измерений готовили прессованием порошков при давлении  $30000$  кгс/см<sup>2</sup>.

Импеданс измеряли спектрометром «Broadband dielectric spectrometer — concept eight» фирмы Novoscontrol, с криостатной системой «Quatro». Измерительная ячейка была типа «сэндвич» с электродами из нержавеющей стали. Диаметр электродов  $1$  см. Расстояние между электродами (толщина образца) было  $10^{-1}$  см. Измерения начинали сразу после приготовления образцов. Темпе-



ратуру при измерениях стабилизировали с точностью до 0.25 °С.

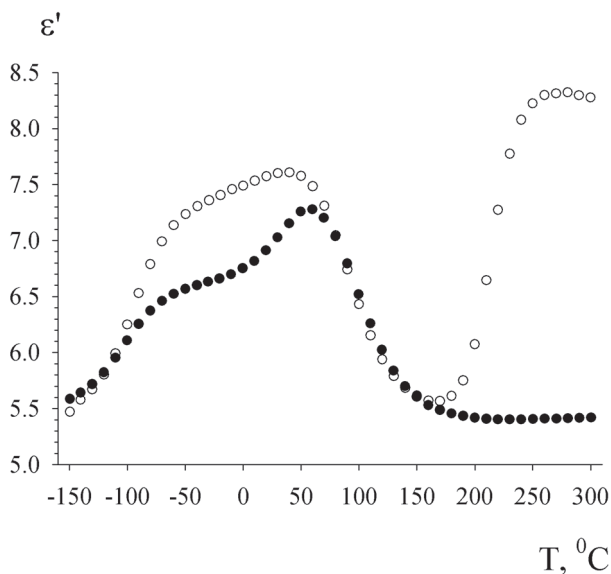
Спектры времен диэлектрической релаксации получали приближением экспериментальных данных суммой проводимости и двух функций Гавриляка-Негами (ГН).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (1)$$

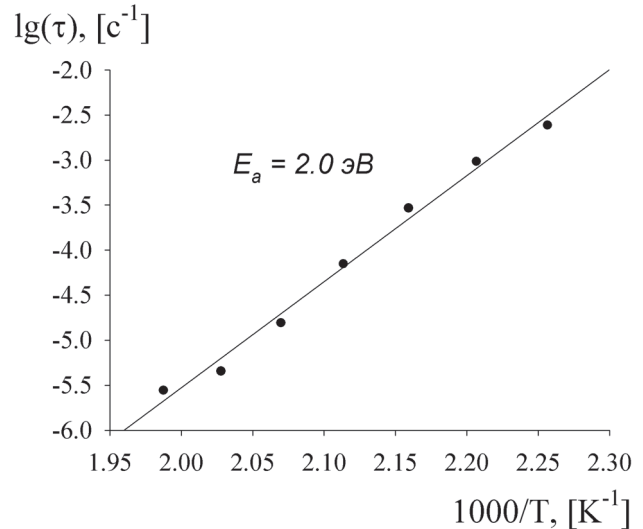
Здесь  $\varepsilon^*(\omega)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотное значение диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_c$  — низкочастотное значение диэлектрической проницаемости,  $\omega = 2\pi f$  — циклическая частота,  $\tau$  — время в максимуме распределения времен диэлектрической релаксации,  $\alpha, \beta$  — параметры, отвечающие за распределение времен диэлектрической релаксации, определяемые экспериментальным путем и пробегающие значения  $0 < \alpha, \beta < 1$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение температурных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости нанокompозита и матрицы, при частоте поля  $f = 10^5$  Гц, показано на рис. 1. Наблюдаемые в низкотемпературной области максимумы для  $\varepsilon'$  связаны с водой, в прогретых образцах максимумы не наблюдаются. Такая зависимость дисперсии диэлектрической проницаемости от температуры схожа с



**Рис. 1.** Показаны зависимости диэлектрической проницаемости от температуры при частоте поля  $f = 10^5$  Гц образцов первый проход: ● — H-Beta, ○ — H-Beta:ZnS.



**Рис. 2.** Зависимости времен релаксации от обратной температуры для высокотемпературного максимума  $\varepsilon'(T)$  в композите H-Beta:ZnS.

тем, что наблюдали в пористом кремнии [6]. В низкотемпературной области ( $-160$ — $+50$  °С) проявлялись максимумы, относящиеся к физически адсорбированной ледоподобной воде, как в полимерах [8]. В интервале температур от 0 до 50 °С вода обуславливала эффект перколяции, проявлявшийся в увеличении проводимости более чем на пять порядков [6].

Наблюдаемые различия в максимумах в композите и исходном цеолите в низкотемпературной области (рис. 1), вероятно, обусловлены взаимодействием воды и полупроводника. Возможно, что полупроводниковые внедрения в композите способствуют лучшей адсорбции воды, за счет водородных связей, что проявляется в небольшом увеличении диэлектрической проницаемости.

В диапазоне 170—230 °С в спектре диэлектрической проницаемости нанокompозита (рис. 1) наблюдается максимум, отсутствующий у Hbeta, не исчезающий при прогреве образца и, таким образом, не связанный с водой. Частотная зависимость данного максимума хорошо описывалась функцией Коула — Дэвидсона (КД) (формулой при  $\beta = 1$ ) в температурном диапазоне, в котором он проявлялся. Температурная зависимость найденного времени релаксации в аррениусовских координатах представлена на рис. 2. Формально вычисленная энергия активации этого процесса  $E_a \approx 2.0$  эВ.

Наличие высокотемпературного максимума у  $\varepsilon'$  для полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$ , вообще говоря, не является неожиданным, если иметь ввиду

полупроводниковые частицы макроразмеров. Такой максимум обычно связывают с зависимостью от температуры времени релаксации диполей, сформированных из комплексов дефектов разного типа. Для наночастиц таких данных нет. В контрольных измерениях температурной зависимости  $\epsilon'$  на пленках микронного размера, полученных методом пиролиза тиомочевинных комплексов на ситалловой подложке [1], мы, действительно, обнаружили слабовыраженный температурный максимум, сдвинутый примерно на 40 °С в сторону низких температур. Поэтому, принимая во внимание практически полную аналогию в синтезе пленок ZnS и наночастиц и, следовательно, схожесть формирующихся дефектов, представляется естественным сделать вывод, что в наночастицах формирующиеся диполи релаксируют медленнее, чем в больших кристаллах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 05-03-33016а, программа РАН «Органические и гибридные наноструктурные материалы для фотоники».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canham L.T.*, Appl. Phys. Lett. 1990. 57. 1046
2. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcolt P.D.J.*, J. Appl. Phys. 1997. 82. 909.
3. *Canham L.* (Ed.), Properties of Porous Silicon, Emisdata reviews series, V. 18. Inspec Publication, London, 1997.
4. *Bisi O., Ossicini S., Pavesi L.*, Surf. Sci. Rep. 2000. V. 38. 1.
5. *Herron N., Wang Y., Eddy M., Stucky G., Cox D., Moller K., Bein T.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. 111. 530
6. *Feldman Y., Puzenko A., Ryabov Y.* // Chemical Physics. 2002. 284. 139.
7. *Метелева Ю.В., Ресснер Ф., Новиков Г.Ф.* Получение композитов CdS:H-beta из тиомочевинных комплексов и их исследования методом ИК-спектроскопии // Ж. общей химии, 2007. Т. 77. № 4. С. 572
8. *Чернов И.А.* Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. Черноголовка, 2004. С. 117
9. *Самофалова Т.В., Метелева Ю.В., Наумов А.В., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф.* Свойства пленок системы CdS — ZnS, осажденных из смешанных тиомочевинных координационных соединений // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2, С. 152—155.

## ОСЦИЛЛИРУЮЩИЙ ХАРАКТЕР ВРЕМЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

© 2008 г. А. В. Олейнич-Лысюк, Б. И. Гуцуляк

*Черновицкий национальный университет, г. Черновцы, Украина*

Поступила в редакцию: 5.11.07

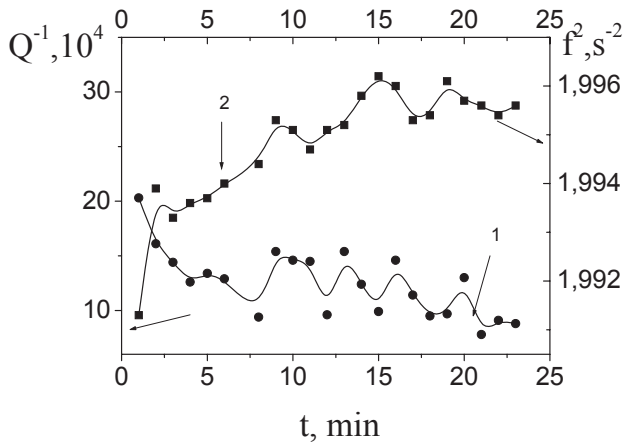
Исследованы временные зависимости внутреннего трения (ВТ) и поведение модуля сдвига ( $G_{ef}$ ) в бериллиевом конденсате и сплаве алюминия после дестабилизации их дефектной структуры термоциклированием и естественного старения. Показано, что осцилляции на временных зависимостях ВТ и  $G_{ef}$  появляются в этих материалах только в нестабильном состоянии при наличии определенной концентрации примеси в области залегания дислокации.

Первое сообщение об экспериментальном обнаружении осцилляций на временных зависимостях внутреннего трения появилось еще в 1982 году [1]. Стронгин Б.Г. и Яковишин П.А. сообщали, что в закаленных на вакансии сплавах алюминия с серебром после «накачки» на временных зависимостях ВТ наблюдались осцилляции поглощения упругой энергии. Под «накачкой» подразумевали циклическую деформацию образцов при определенных значениях деформации сдвигом  $\gamma_0$  в течение времени  $t_0$ . В отожженных образцах возбудить осцилляции не удавалось ни при каких значениях  $\gamma_0$ . Этот экспериментальный факт, как нам показалось, свидетельствовал о важной роли нестабильности дефектной структуры материала в образовании периодического изменения ВТ со временем. И действительно, в облученном высокоэнергетическими электронами бериллиевом конденсате нам удалось зафиксировать интенсивные осцилляции ВТ [2]. Их амплитуда уменьшалась по мере старения образцов при комнатных температурах, и после естественного старения в течение 18 месяцев нам не удалось возбудить их ни при каких значениях  $\gamma_0$  [3]. При этом было обнаружено также, что в процессе старения образцов значения  $\gamma_0$ , при которых наблюдалось осциллирующее изменение ВТ со временем, были разными. Каждый «уровень структурной стабильности» образца характеризовался своим оптимальным значением  $\gamma_0$ . Отклонение амплитуды «накачки» от оптимального приводило сначала к появлению асимметричных всплесков поглощения, а затем, по мере увеличения отклонения, к полному исчезновению осцилляций [2]. Все это позволило нам предположить, что кроме нестабильности дефектной структуры в целом

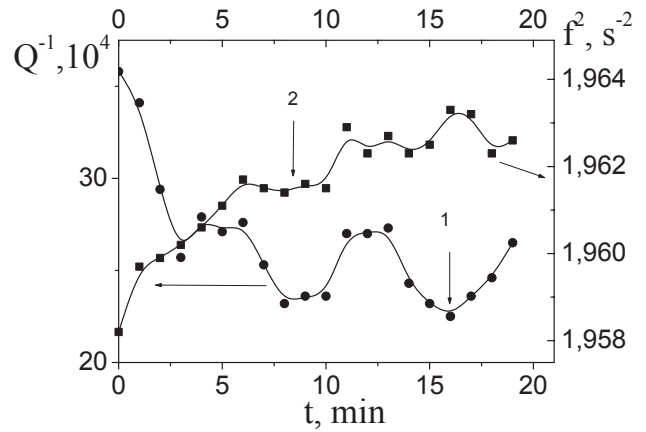
для появления осцилляций необходимы, по-видимому, и некоторые другие условия, в частности, оптимальная концентрация точечных дефектов в окрестности дислокации. Для проверки этого предположения мы и провели дополнительные исследования, результаты которых представлены в этой работе.

Исследовали образцы из магнитермического бериллиевое конденсата, полученного конденсацией из паровой фазы на подогреваемую подложку (подробнее смотрите [2, 4]), а также из сплава Al — 0,001 % Cu. Измерения внутреннего трения и модуля упругости, пропорционального, как известно, квадрату частоты собственных крутильных колебаний образца ( $f^2$ ), проводили в синхронном режиме на полуавтоматическом релаксметре типа обратный крутильный маятник, в вакууме  $10^{-3}$  Па. Для дестабилизации дефектной структуры образцы термоциклировали с различными скоростями «нагрева-охлаждения» в определенном интервале температур, а затем исследовали амплитудные и временные зависимости ВТ и  $f^2$  при различных температурах. Температуры при этом поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$  в течение всего времени измерения. Абсолютные погрешности при измерении ВТ и  $f^2$  не превышали 1 и 0,1%, соответственно.

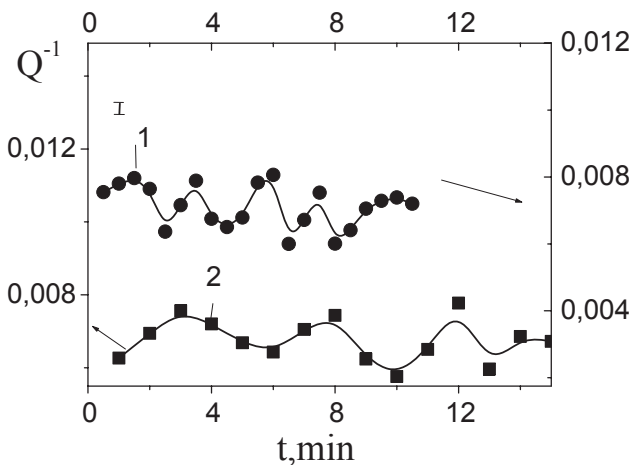
Анализ полученных результатов показал, что термоциклирование бериллиевое конденсата в интервале 20—400 °С действительно приводит к дестабилизации дислокационно-примесной структуры, по-видимому, за счет возникновения существенных термических напряжений [4]. Однако осцилляции мы наблюдали только после «накачек» при определенных, лежащих в довольно узком интервале амплитудах деформации  $\gamma_0$  (рис. 1, 2). При этом



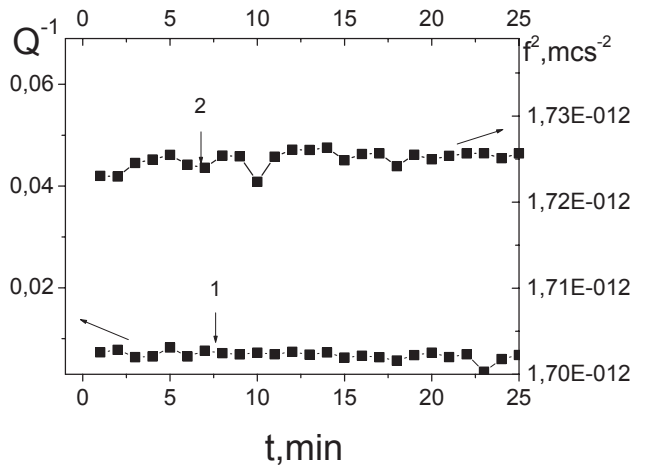
**Рис. 1.** Временные зависимости внутреннего трения (1) и квадрата частоты (2) в МТБК Ве при 260 °С после «накачки» при  $\gamma_0 = 12 \cdot 10^{-5}$  в течение 5 минут.



**Рис. 2.** Временные зависимости внутреннего трения (1) и квадрата частоты (2) МТБК Ве при 260 °С после «накачки» при  $\gamma_0 = 10 \cdot 10^{-5}$  в течение 5 минут.



**Рис. 3.** Временные зависимости внутреннего трения в сплаве Al — 0,001 % Cu: 1 — после «накачки» при  $\gamma_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$  в течение 3 минут; 2 — после естественного старения в течение 2 месяцев ( $\gamma_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ ;  $t_0 = 3$  минуты).



**Рис. 4.** Временная зависимость внутреннего трения (1) и квадрата частоты (2) в сплаве Al — 0,001 % Cu после дополнительного старения при 20 °С в течение 3 месяцев.

осцилляции появлялись как на кривых ВЗВТ, так и на временных зависимостях модуля упругости, в отличие от облученного электронами материала. Периодическое изменение модуля упругости со временем при постоянных температуре и амплитуде деформации может происходить, как нам кажется, только за счет изменений в дислокационной податливости. Это еще раз подтверждает важную роль состояния дислокационно-примесной структуры в образовании осцилляций. Однако в бериллии этой марки, несмотря на довольно высокую чистоту (99,93 % Ве) имеется не менее шести различных примесей с содержанием ~ 0,001 атомных процента, что значительно затрудняет проведение даже качес-

твенных оценок. Поэтому дальнейшие исследования мы проводили на материале с контролируемым количеством примесных атомов.

В качестве объекта исследований был выбран сплав Al — 0,001 % Cu, приготовленный из высокочистого алюминия марки АВ000 (99,999 % Al) и высокочистой безкислородной меди (99,99 % Cu). Дестабилизацию дислокационно-примесной структуры в сплаве Al проводили также путем термоциклирования в окрестности температуры образования насыщенной дислокационной атмосферы  $T_k$ .

На рис. 3, 4 представлены временные зависимости ВТ и  $f^2$ , полученные на алюминиевом спла-



ве при температуре 20 °С после 7 циклов в интервале 20—150 °С. Термоциклирование в окрестности  $T_k$  вывело дефектную структуру образца из состояния равновесия: на температурных зависимостях ВТ и  $f^2$  появился существенный температурный гистерезис, а на временных зависимостях ВТ-осцилляции (после «накачки» при  $\gamma_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $t_0 = 3$  минуты). После стабилизации дислокационно-примесной структуры в течение двух месяцев при комнатных температурах  $\gamma_0$  понизилось до  $3 \cdot 10^{-5}$  и увеличился период осцилляций. Дополнительное старение сплава при  $T_{ком.}$  в течение еще трех месяцев привело к полному исчезновению осцилляций.

Расчет параметров дислокационной структуры, проведенный по амплитудным зависимостям внутреннего трения в рамках модели Келлера-Гранато-Люкке показал, что в процессе термоциклирования нам удалось сорвать дислокационную атмосферу так, что даже при понижении температуры ниже температуры образования насыщенной дислокационной атмосферы Коттрелла примесные атомы не полностью возвращались на дислокации ( $L_c$  составили  $9,92 \cdot 10^{-7}$  м). Старение при  $T_{ком.}$  постепенно возвратило часть атомов к дислокациям, ( $L_c$  умень-

шились до  $1,4 \cdot 10^{-7}$  м). При этом осцилляции стали более четкими, их период увеличился практически вдвое (рис. 3, кр. 2). Дальнейшее старение привело к образованию насыщенной дислокационной атмосферы ( $L_c$  уменьшились до  $0,35 \cdot 10^{-7}$  м) и осцилляции в таком состоянии не возбуждались ни при каких значениях  $\gamma_0$  (рис. 4).

Следовательно, осцилляции проявляются в нестабильных, выведенных из состояния равновесия, системах только при достижении оптимальной концентрации примеси в области залегания дислокаций. Все это указывает на возможный синергетический характер наблюдаемых явлений [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковичин П.А., Стронгин Б.Г. // ФХОМ. 1982. № 4. С. 123.
2. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г., Раранский Н.Д., Лисюк В.В., Маслюк В.Т. // Металлофизика и новейшие технологии. 1997. Т. 19. № 1. С. 62.
3. Олейнич-Лысюк А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 6. С. 1053.
4. Олейнич А.В., Стронгин Б.Г., Ткаченко В.Г. // Изв. РАН. 1993. Т. 57. № 11. С. 74.
5. Г.А. Малыгин // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 9. С. 979.

## ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Sn — 38 вес. % Pb

© 2008 г. Л. Н. Паль-Валь<sup>1</sup>, П. П. Паль-Валь<sup>1</sup>, В. Ф. Коршак<sup>2</sup>, П. В. Матейченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина, Харьков, Украина,

<sup>2</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина,

<sup>3</sup> НТК «Институт монокристаллов», Харьков, Украина

Поступила в редакцию: 5.11.07

Проведены исследования изменений динамического модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$ , обусловленных обжатием и естественным старением эвтектического сплава Sn — 38 вес.% Pb, проявляющего сверхпластические свойства уже при комнатной температуре. Обнаруженные особенности упругого и неупругого поведения сплава связываются с его фазовой неравновесностью, возникающей в условиях кристаллизации и в результате действия внешних механических напряжений.

### ВВЕДЕНИЕ

Литые эвтектические сплавы становятся сверхпластичными (СП) в результате интенсивной деформации при высоких температурах. Принято считать, что влияние предварительной деформации заключается в измельчении зерен. В то же время другие аспекты этого влияния остаются практически неизученными. Важными для понимания природы структурного состояния и механизмов деформации, которые реализуются в условиях сверхпластичности, являются данные об упругом и неупругом поведении СП материалов, в том числе, касающиеся влияния на эти свойства предварительной пластической деформации. Такие данные в литературе практически отсутствуют. В настоящей работе изучено влияние обжатия и последующего старения образцов на акустические свойства эвтектического сплава Sn — 38 вес.% Pb в интервале температур 51—300 К. Параллельно с этим, с помощью рентгеновского микроанализа осуществлялся контроль фазового состава образцов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

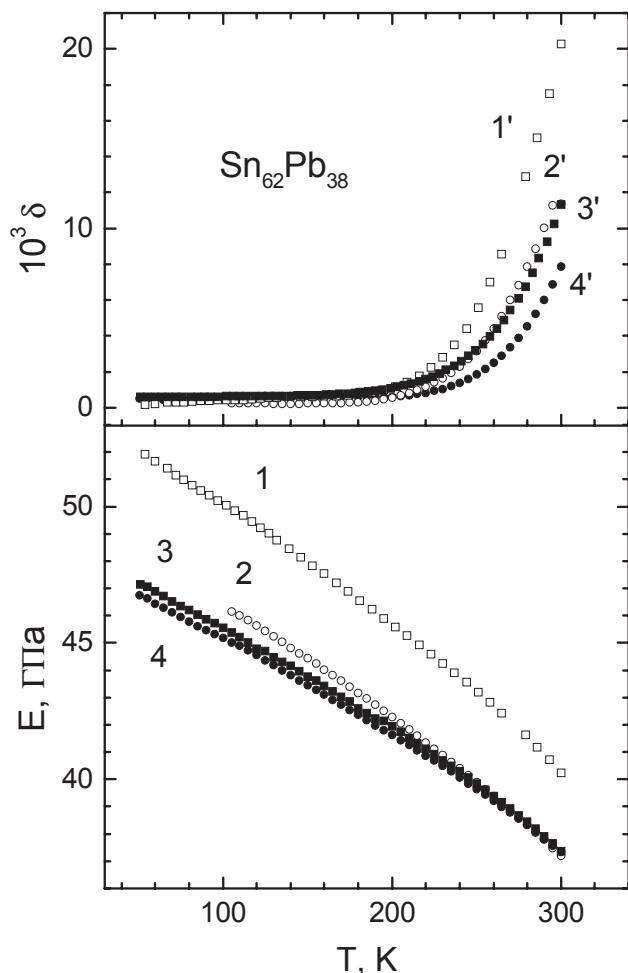
Изученный сплав Sn — 38 вес.% Pb был получен сплавлением чистых компонентов с последующим литьем на массивную медную подложку. После шлифования нижнего и верхнего слоев толщиной около 0,2 мм слитки были обжаты на гидравлическом прессе на 70%. Структурное и фазовое состояние исходных и обжатых образцов определялось на электронном микроскопе JSM-820 с системой рентгеновского микроанализа LINK

AN10/85S. О фазовом состоянии исследуемых образцов судили по данным об относительном количестве фаз, обнаруживаемых на нижней и верхней поверхностях получаемых слитков, т.е., поверхностях, граничащих с подложкой и атмосферой. Объемное соотношение фаз оценивали на основании данных о площади, занимаемой каждой из фаз на анализируемых поверхностях. Оценка площадей фаз производилась с использованием теории распознавания образов. Классификация снимков производилась программно с помощью решающего правила минимального расстояния.

Низкотемпературные акустические измерения были выполнены на литых и обжатых образцах методом двойного составного вибратора [1]. В интервале температур 51—300 К на частоте продольных колебаний  $\sim 75$  кГц измерялись температурные зависимости декремента  $\delta(T)$  и динамического модуля Юнга  $E(T)$ . Измерения производились в амплитудно-независимой области при амплитуде ультразвуковой деформации  $\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$ . С целью изучения эволюции структуры образцов, измерения проводились как сразу после приготовления образцов, так и после выдержки их при комнатной температуре в течение года.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

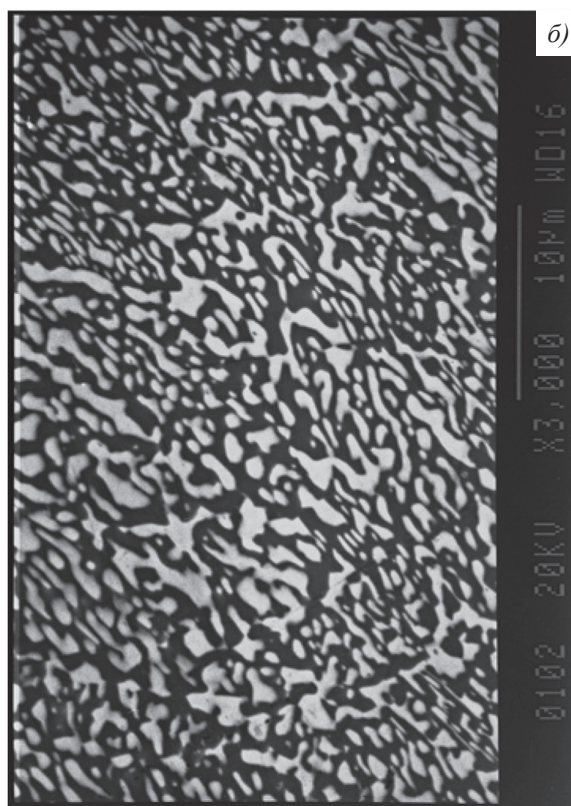
На рис. 1 приведены результаты акустических измерений. В свежеприготовленных обжатых образцах значения динамического модуля Юнга  $E$  на 5—10% превосходят значения  $E$  в литых образцах



**Рис. 1.** Температурные зависимости декремента  $\delta$  и динамического модуля Юнга  $E$  сплава Sn — 38% Pb в различных его состояниях (см. текст).

(кривые 1 и 2, соответственно). Старение неожиданно приводит к уменьшению модуля Юнга в обжатых образцах до значений  $E$  в литых образцах, в которых величина  $E$  при старении изменяется незначительно (кривые 3 и 4). Величина  $\delta$  в результате старения уменьшается как в литых, так и в обжатых образцах (кривые 1' → 3' и 2' → 4', соответственно).

Для установления механизмов, ответственных за изменение зависимостей  $\delta(T)$  и  $E(T)$  в результате обжатия образцов, была исследована микроструктура поверхностей исходного слитка и после его обжатия на  $\sim 70\%$ . На рис. 2 *a, б* показаны изображения поверхностей исходного образца, граничащих с подложкой и с атмосферой соответственно. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-820 в режиме отраженных электронов (композиционный контраст: темные области — фаза на основе Sn, светлые —



**Рис. 2.** РЭМ изображение (в отраженных электронах) поверхностей литого слитка сплава Sn — 38%Pb, граничащих с подложкой (*a*) и с атмосферой (*б*).



фаза на основе Pb). Как показывает анализ, объемное соотношение фаз на основе олова и на основе свинца в приповерхностных слоях литого слитка, граничащих с подложкой,  $\sim 1,46 : 1$ . В верхних, граничащих с атмосферой слоях это соотношение составляет  $\sim 1,08 : 1$ . Ранее было показано [2], что в данном сплаве при комнатной температуре равновесным является объемное соотношение фаз, равное  $\sim 2,5 : 1$  (в соответствии с [2] растворимость Sn в Pb-фазе при  $T \sim 293$  K составляет около 1,9 вес.%; растворимость Pb в Sn-фазе — около 0,4 вес.%; рентгеновские плотности фазовых составляющих сплава, согласно выполненным расчетам, равны  $7,286 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $11,219 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, соответственно, для фаз на основе Sn и Pb). Следовательно, вышеприведенные данные позволяют сделать заключение о том, что фазовое состояние исходного литого сплава не является равновесным. Об этом свидетельствуют как несоответствующее диаграмме состояния, так и изменяющееся по толщине слитка объемное соотношение фаз, которое формируется в процессе кристаллизации сплава.

С другой стороны, известно, что литые эвтектические сплавы становятся сверхпластичными (СП) в результате интенсивной деформации при высоких температурах. Считается, что влияние предварительной деформации заключается в измельчении зерен. В то же время другие особенности такого влияния остаются практически неизученными. В частности, насколько известно, практически отсутствуют работы, в которых исследовалось бы влияние предварительной деформации на фазовое состояние сплавов, обнаруживающих эффект сверхпластичности. Исходя из этого, были проведены электронно-микроскопические исследования плоскостей слитка после его обжатия на  $\sim 70$  %. Направление действия внешних сжимающих напряжений совпадало с нормалью к нижней плоскости слитка.

Растровые изображения исследуемых поверхностей после обжатия слитка показаны на рис. 3. Уже качественное сравнение структур, представленных на рис. 2 и 3, позволяет обнаружить их существенное различие. С одной стороны, обжатие приводит к дроблению структуры сплава. Однако, кроме этого, видно, что в результате обжатия происходит изменение соотношения фаз на поверхностях слитка. Количественный анализ показывает, что объемное соотношение “оловянной” и “свинцовой” фаз и в нижней, и в верхней части слитка после обжатия составляет  $\sim 1,35 : 1$ . Таким образом, обжатие сопровождается перераспределением

компонентов в направлении действия внешних сжимающих напряжений и гомогенизацией соотношения фаз по объему образца. При этом парциальный вклад “оловянной” фазы со стороны подложки уменьшается, с противоположной стороны — увеличивается, но, в среднем, остается меньшим, чем равновесный. Эти наблюдения согласуются с результатами исследований, выполненных ранее [4]. В работе [4] обнаружено изменение относительной интенсивности рентгеновских линий фаз на основе олова и на основе свинца в исследуемом сплаве после обжатия, свидетельствующее об увеличении относительной доли “оловянной” фазы на поверхности образца в результате обжатия.

Возникает естественный вопрос о механизмах и путях транспорта вещества, приводящих к наблюдаемым изменениям структуры сплава после механического обжатия. С одной стороны, речь может идти о выдавливании материала через поры и трещины, которые обнаруживаются в структуре образцов и в литом, и в обжатом состояниях. С другой стороны, согласно [4] в процессе механического нагружения чистых металлов и сплавов

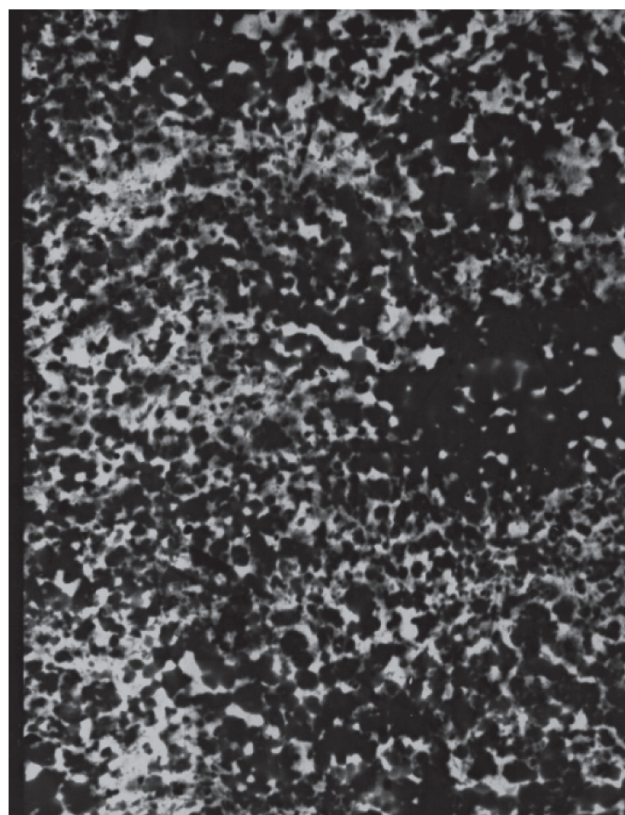


Рис. 3. РЭМ изображение (в отраженных электронах) поверхности литого слитка сплава Sn — 38 % Pb после обжатия на 70 % (увеличение то же, что и на рис. 2).



оказывается возможным образование треков гидродинамического течения кристаллического вещества при торможении дислокационного скольжения. В частности, в [4] при исследовании поверхностного рельефа деформированного сжатием железа на поверхности наблюдения обнаружена экструзия дисперсных частиц, обогащенных кремнием. Авторы связывают это именно с гидродинамическим течением материала в процессе деформации. Можно предполагать, что в исследуемом сплаве в условиях обжата также реализуются подобные механизмы пластического перераспределения структурных составляющих сплава. Однако эти вопросы требуют отдельного исследования.

В условиях старения (как, впрочем, и в условиях сверхпластического деформирования) в сплаве протекают процессы, обеспечивающие переход системы в равновесное состояние. Наблюдаемые в работе особенности упругого и неупругого поведения исследуемых образцов сплава и указывают на реализацию таких процессов. Уменьшение декремента колебаний в результате годичной выдержки при комнатной температуре исходных и обжатых образцов указывает, скорее всего, на уменьшение дислокационного вклада в измеряемую величину поглощения ультразвука. Это может быть обусловлено уменьшением средней длины дислокационных сегментов за счет образования вокруг них примесных атмосфер, а также частичного уменьшения плотности (аннигиляции) дислокаций при переходе образцов в равновесное состояние.

Поведение температурных зависимостей динамического модуля Юнга, на первый взгляд, выглядит необычным. Увеличение  $E$  в обжатых образцах может быть обусловлено процессами,

которые инициируются значительными напряжениями при обжате. Судя по рис. 2 и 3, одним из таких процессов может являться увеличение степени фрагментированности фазового состава образцов, что должно привести к увеличению эффективного модуля Юнга. При установлении в образцах равновесного состояния, действие этого механизма может быть ослаблено, если занимаемые различными фазами области вновь вернуться к своим прежним характерным размерам. Этим можно было бы объяснить снижение  $E$  до исходных значений в результате длительной выдержки при комнатной температуре.

### ВЫВОДЫ

Обнаруженные особенности поведения акустических свойств сплава Sn — 38 вес.% Pb связываются с неравновесностью его фазового состава, возникающей как в процессе кристаллизации, так и в процессе предварительного обжата слитков. Неравновесность фазового состава обуславливает возможность протекания фазово-кинетических превращений в сплаве в условиях последующего старения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нацик В.Д., Паль-Валь П.П., Смирнов С.Н. // Акуст. Ж., 1998. Т.44. № 5. С.640. (Acoustical Physics, 553—560.)
2. Коршак В.Ф., Аржавітін В.М., Розумний О.С. // Вісник ХДУ. 1999. Серія “Фізика”. № 440. Вип. 3. С. 76.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургиздат, 1962. 880 с.
4. Коршак В.Ф., Самсоник А.Л. // Вісник ХНУ. 2003. Серія “Фізика”. № 600. Вип. 7. С. 98.
5. Засимчук Е.Э., Гордиенко Ю.Г., Засимчук В.И. // Металлофиз. новейшие технол., 2002. Т. 24. № 9. С. 1161.

## РОСТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТС В ПРОЦЕССЕ СВЕРХБЫСТРОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

© 2008 г. С. А. Садыков<sup>1</sup>, Г. К. Сафаралиев<sup>1</sup>, А. Ш. Агаларов<sup>1</sup>, С. Н. Каллаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала,

<sup>2</sup> Институт физики Дагестанского Научного Центра РАН, Махачкала

Поступила в редакцию: 5.11.07

Представлены результаты измерений реверсивной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$  и интегральных характеристик переключения поляризации сегнетокерамики ПКР-1 в сильном быстронарастающем электрическом поле. Обсуждаются возможные механизмы доменного вклада в переполяризацию сегнетокерамики, определяющие найденные временные зависимости  $\varepsilon^*$ .

При изучении механизмов эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях часто используется релаксационный метод, основанный на исследовании временных зависимостей действительной  $\varepsilon'(t)$  и мнимой  $\varepsilon''(t)$  составляющих реверсивной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$ . Реверсивные характеристики сегнетоэлектрика позволяют выявить подвижность тех или иных элементов доменной структуры и получить информацию о динамике ее изменения во внешних электрических полях.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость, т.е. диэлектрическая проницаемость, измеренная в слабом переменном поле при наличии сильного смещающего поля, интенсивно исследовалась различными авторами [1]. Установлено, что одним из следствий смещения доменных стенок сегнетоэлектрика является значительный рост  $\varepsilon^*$  во время переполяризации. В частности, в [2] показано, что в процессе переключения поляризации кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  и ТГС в импульсном электрическом поле прямоугольной формы в течение переключающего импульса оба компонента  $\varepsilon^*$  достигают аномально высоких значений. Однако было обнаружено и определенные различия в их временных зависимостях. Было установлено, что  $\Delta\varepsilon^*$  не является однозначной функцией плотности тока переключения  $j_p$ , причем если мнимая часть  $\varepsilon''$  диэлектрической проницаемости изменяется с током переключения синхронно, то реальная часть  $\varepsilon'$  значительно отстает во времени от  $j_p$  и достигает своего максимального значения значительно позже.

Исследования реверсивных характеристик сегнетокерамики (СК) системы ЦТС в быстронарастающем электрическом поле показали, что в процессе переполяризации зависимость  $\varepsilon'(t)$  испытывает три максимума, а  $\varepsilon''(t)$  два [3, 4]. Результаты этих исследований свидетельствуют, что перестройка доменной структуры в поликристаллических сегнетоэлектриках связана с более сложными микроскопическими процессами, чем в кристаллических сегнетоэлектриках.

Нами продолжены исследования реверсивных характеристик переключения поляризации СК ПКР-1 в быстронарастающих сильных электрических полях. Состав ПКР-1 с относительно низкими значениями коэрцитивного поля  $E_c$  ( $1.0 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_{33}^T = 700$ ) принадлежит к твердым трехкомпонентным растворам сложных окислов типа  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbV}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ , расположенным в ромбоэдрической фазе вблизи морфотропной области.

Измерения диэлектрических характеристик проведены осциллографическим методом на частотах низковольтного измерительного напряжения (0,3—1,5) МГц. По измерениям мгновенных значений амплитуд входного сигнала  $U_0$  (5 В) и сигнала на образце в момент переключения  $U$ , а также разности фаз между ними  $\varphi$ , соответствующей диэлектрическим потерям, были рассчитаны эффективные кинетические параметры поляризационного процесса — действительная  $\varepsilon'$  и мнимая  $\varepsilon''$  части реверсивной диэлектрической проницаемости. С этой целью сегнетокерамический образец был представлен как емкость  $C$  и сопротивление  $R$  в

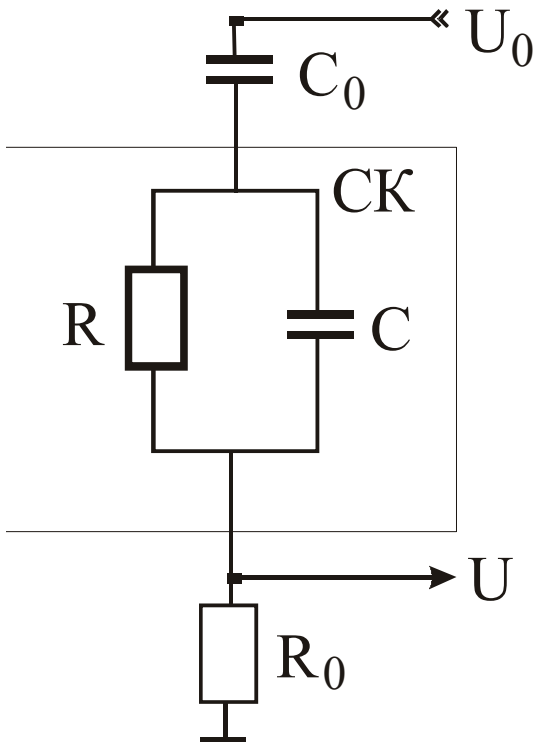


Рис. 1. Схема замещения образца СК.

параллельной схеме замещения (рис. 1). Анализ измерительной цепи методом проводимостей дал следующие расчетные формулы:

$$C = \left( \frac{R}{A} - 1 \right)^{1/2} (\omega R)^{-1}, \quad (1)$$

$$R = \left( A \operatorname{tg} \phi - \frac{1}{\omega C_0} \right)^2 A^{-1} + A, \quad (2)$$

где  $A = (U_0 R_0 U^{-1}) (1 + \operatorname{tg}^2 \phi)^{-1/2}$ ;  $C_0$  — разделительная емкость (1 нФ);  $R_0$  — нагрузочное сопротивление (6,3 Ω),  $\omega$  — круговая частота измерительного напряжения. Из выражения (1) для емкости  $C$  вычислялась  $\epsilon'$ , а из выражения (2) для сопротивления  $R$  — эквивалентная параллельная проводимость  $\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega$ . Точность расчетов  $C$  и  $R$  контролировалась путем замены образца СК дискретными емкостью и сопротивлением с известными параметрами.

На рис. 2 представлены осциллограммы напряжения  $V(t)$  и тока  $j_n(t)$  переключения, соответствующие скорости нарастания поля  $\dot{E} = 7 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1} \cdot \text{мкс}^{-1}$ , а также осциллограмма выходного измерительного напряжения  $U(t)$ . Изменение амплитуды выходного сигнала является прямым следствием изменения

импеданса образца в процессе переполяризации. В момент завершения переключений доменных стенок и установления нового полярного состояния прекращается рост измерительного сигнала, несмотря на то, что поле в образце продолжает расти. По этому признаку время переключения поляризации  $t_n$  образца определялось как интервал времени с начала подачи высоковольтного импульса до момента прекращения изменения выходного низковольтного сигнала. На рис. 3 представлены временные зависимости действительной составляющей  $\epsilon'$  диэлектрической проницаемости и эквивалентной параллельной проводимости  $\sigma$  СК, полученные для различных значений полного времени переключения  $t_n$ .

За время переключения  $\epsilon'$  проходит через три максимума различной амплитуды, тогда как  $\sigma$  испытывает два размытых максимума. Первый, самый значительный по величине, максимум  $\epsilon'$  приходится на передний фронт импульса напряжения и соответствует малым значениям диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Полученные экспериментальные зависимости  $\epsilon'(t)$ ,  $\sigma(t)$  и  $\operatorname{tg} \delta$  отражают динамику доменной структуры в сильных импульсных электрических полях и свидетельствуют о сложном

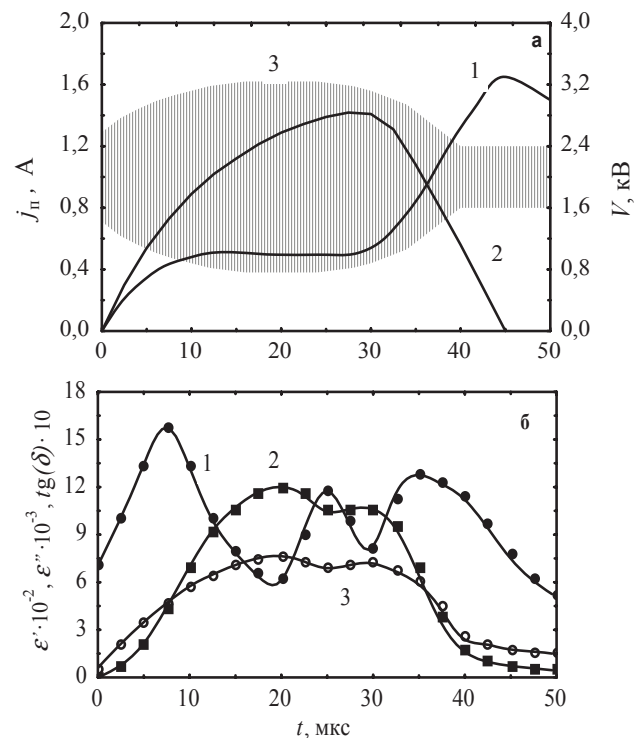


Рис. 2. а — осциллограммы напряжения  $V(t)$  (1), тока переключения  $j_n(t)$  (2) и высокочастотного (1 МГц) измерительного напряжения  $U(t)$  (3) для СК ПКР-1; б — Временные зависимости роста  $\epsilon'(t)$ ,  $\epsilon''(t)$  и  $\operatorname{tg} \delta(t)$  в процессе переключения поляризации СК ПКР-1.  $t_n = 40 \text{ мкс}$ .

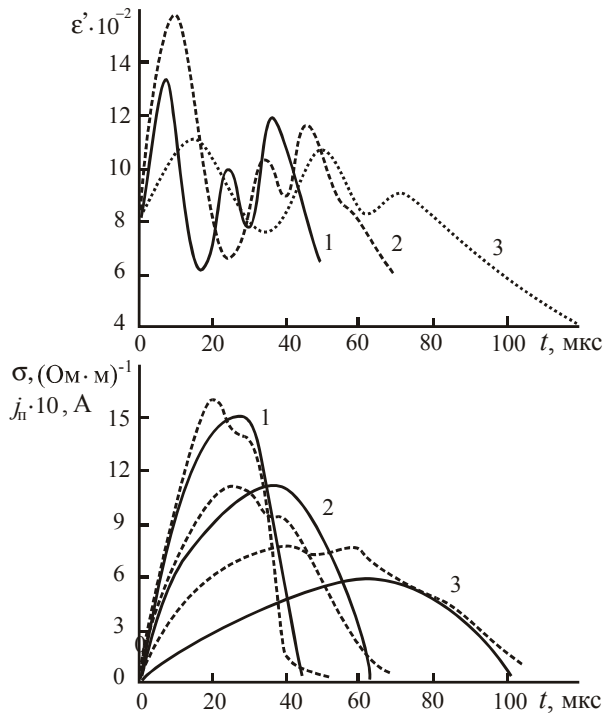


Рис. 3. Зависимости  $\varepsilon'(t)$ ,  $\sigma(t)$  (пунктирные кривые) и  $j_n(t)$  для СК ПКР-1 в процессе переполаризации.  $t_n$ , мкс: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 100.

характере релаксационных процессов в поликристаллических сегнетоэлектриках.

В [4] предполагается, что на фронте импульса напряжения до появления тока переключения имеет место дестабилизация  $180^\circ$ -ных доменных стенок и рост их подвижности без изменения исходной структуры. Зарождение и прямое прорастание  $180^\circ$ -ных игловидных доменов, ориентированных по полю, и увеличение подвижности доменных границ, участвующих в переключении, приводит к росту  $\varepsilon'$ . Одновременно появляются условия взаимного пьезоэлектрического зажатия доменов, приводящее к снижению  $\varepsilon'$ . При компенсации указанных процессов  $\varepsilon'$  достигает максимума. Максимальное значение  $\varepsilon'$  наблюдается в полях  $E \approx E'_c$ , где  $E'_c$  — динамическое коэрцитивное поле. С увеличением скорости нарастания поля в образце, т.е. с усилением интенсивности процесса переключения, наблюдается рост как абсолютной величины  $\varepsilon'$ , так и скорости ее изменения.

В зернах СК перестройка доменной структуры протекает параллельно и независимо. Различные этапы переключения перекрываются и дают суммарный вклад в динамические диэлектрические характеристики. Поэтому невозможно однозначно сопоставить наблюдаемые пики  $\varepsilon^*$  с конкретными

этапами известных механизмов переключения. Тем не менее, появление второго максимума  $\varepsilon'$  может быть связано с боковым движением расширяющихся  $180^\circ$ -ных доменов. Последующее монотонное убывание  $\varepsilon'$  может быть результатом одновременного проявления нескольких факторов. К числу наиболее вероятных причин снижения  $\varepsilon'$  следует отнести частичное уменьшение доли  $180^\circ$ -ных переключений и усиление эффекта доменного зажатия. Немаловажным является и влияние полей объемных и поверхностных зарядов экранирования на динамику доменной структуры.

Участие  $90^\circ$ -ной доменной структуры на завершающей стадии переключения приводит к появлению третьего максимума  $\varepsilon'$ . С уменьшением времени переключения  $t_n$  этот максимум  $\varepsilon'$  возрастает, и имеет тенденцию к насыщению. Таким образом, каждый максимум  $\varepsilon'$  ведет себя индивидуально.

Так как диэлектрические потери определяются главным образом движением доменных стенок, то изменение их подвижности в процессе переполаризации существенно сказывается на зависимости  $\varepsilon''(t)$ . Диэлектрическая вязкость возрастает при переходе от прямого прорастания к боковому движению  $180^\circ$ -ных и  $90^\circ$ -ных доменных стенок. Увеличение подвижности доменных стенок при освобождении от стопоров, обусловленных дефектностью структуры, сопровождается уменьшением потерь.

Таким образом, обнаруженные зависимости реверсивных характеристик  $\varepsilon^*(t)$  свидетельствуют в пользу вклада  $180^\circ$ -ных и  $90^\circ$ -ных доменных стенок в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрической керамики, роль которых различна в различных фазах процесса переключения. Оценка времени релаксации доменных стенок  $\tau = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega^2 \varepsilon'}$  для СК ПКР-1 дает значение 0,3—0,45 мкс, что на порядок меньше, чем для кристаллов [5].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-02-17762

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, и др. Под ред. Г. А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. С. 228.
2. Fouscova A., Janousek V. // J. Phys. Soc. Japan. 1965. V. 20. № 9. P. 1619.
3. Sadicov S.A., Agalarov A.Sh., Borodin V.Z. // Ferroelectrics. 1996. V. 86. P. 127.
4. Садыков С.А., Бородин В.З., Агаларов А.Ш. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 108.
5. Fatuzzo E. // J. Appl. Phys., 1962. V. 33. № 8. P. 2588.



## СООТНОШЕНИЕ МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОГО ЗАТУХАНИЯ И ДЕФЕКТА МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С СИЛЬНЫМ ЗАТУХАНИЕМ

© 2008 г. А. И. Скворцов

Вятский государственный университет, Киров

Поступила в редакцию: 5.11.07

В демпфирующих сплавах железа с магнитомеханической природой внутреннего трения наилучшее соответствие максимума логарифмического декремента на его амплитудной зависимости имеет место с релаксированным по сравнению с нерелаксированным и среднегеометрическим дефектами модуля упругости. Сравниваются температурные зависимости максимума логарифмического декремента на его амплитудной зависимости и динамического модуля упругости.

### ВВЕДЕНИЕ

Существуют различные приоритеты при использовании таких характеристик релаксации, как нерелаксированного релаксированного, среднегеометрического дефектов модуля упругости:  $\Delta_n = (M_n - M_p)/M_n$ ,  $\Delta_p = (M_n - M_p)/M_p$ ,  $\Delta_{cr} = (M_n - M_p)/M_{cr}$ . Представляет интерес установить для сплавов с различным значением магнитомеханического затухания, какая из указанных характеристик релаксации лучше коррелирует с таким параметром амплитудной зависимости внутреннего трения, как максимум магнитомеханического затухания  $\delta_m$ .

Известно, что для демпфирующих сплавов на основе Fe между магнитомеханическим затуханием и динамическим модулем упругости на их амплитудной зависимости существует обратная связь [1—3]. Представляет интерес выявить изменение магнитомеханического затухания и динамического модуля упругости в зависимости от температуры испытаний. Таких работ для сплавов на основе Fe с сильным магнитомеханическим затуханием (Fe — Cr — V, Fe — Co — Si) автору не известны.

### МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали Fe и его сплавы с Cr, Co, Al, Mo, Si, V с ферритной структурой. Различный уровень магнитомеханического затухания и дефекта модуля упругости наряду с варьированием состава сплава достигали 1) отжигом при различных температурах в интервале 600—1150 °С, 2) измерением без магнитного поля и в переменном магнитном поле частотой 50 Гц и напряженностью 6 А/см.

Амплитудную зависимость логарифмического декремента  $\delta$  и частоты колебаний  $f$  определяли методом крутильных колебаний на образцах с размерами рабочей части: диаметром 5 и длиной 30 мм. Дефект динамического модуля упругости определяли как функцию частот колебаний:  $\Delta_n = (f_0^2 - f_{min}^2)/f_0^2$ ,  $\Delta_p = (f_0^2 - f_{min}^2)/f_{min}^2$ ,  $\Delta_{cr} = (f_0^2 - f_{min}^2)/f_{min}f_0$ . Определение частот  $f_0$  и  $f_{min}$  показано на рис. 1, б. При температурных испытаниях средняя скорость нагрева составляла 150 К/ч. Доменную структуру выявляли методом порошковых фигур.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена амплитудная зависимость логарифмического декремента и квадрата частоты колебаний для сплава Fe с сильным магнитомеханическим затуханием, характерная для исследованных сплавов.

На рис. 2, а, б, в представлены результаты соответствия максимума логарифмического декремента на его амплитудной зависимости и различных видов дефекта модуля упругости в большом интервале их значений, а на рис. 2, г — обобщающий график. Видно, что наилучшее соответствие характеристика  $\delta_m$  имеет с  $\Delta_p$ . Это соответствие представлено квадратичным уравнением (1):

$$\Delta_p = -0,0614\delta_m^2 + 0,839\delta_m + 0,0276 \quad (1)$$

Рассмотренную ситуацию полезно сравнить с зависимостью логарифмического декремента и удельной демпфирующей способности  $\psi$  от отношения соседних амплитуд колебаний  $A_i/A_{i+1}$ . При

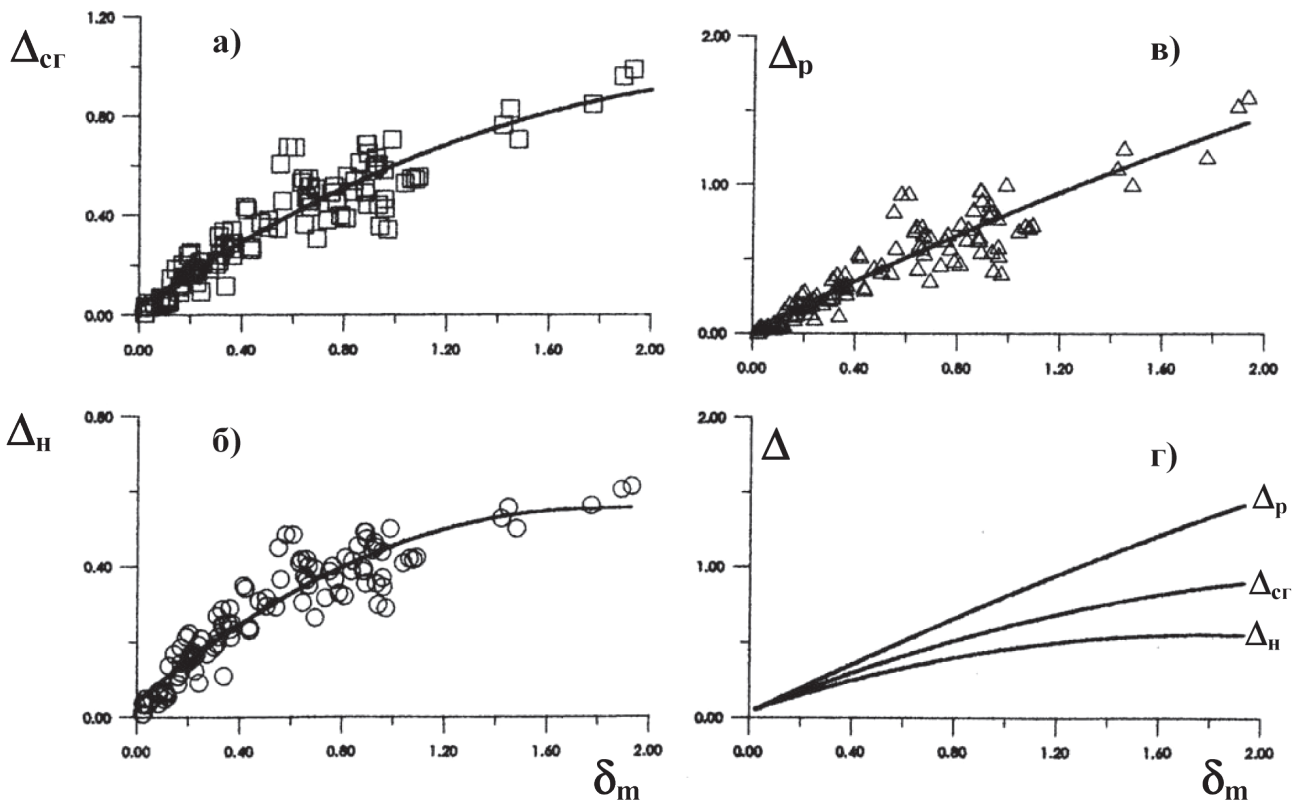


Рис. 1. Зависимость логарифмического декремента (а) и квадрата частоты колебаний (б) от амплитуды крутильных колебаний для сплава Fe — 8% Cr — V при измерении без магнитного поля (1, 3) и в постоянном магнитном поле насыщения — напряженностью 30 кА/м (2, 4).

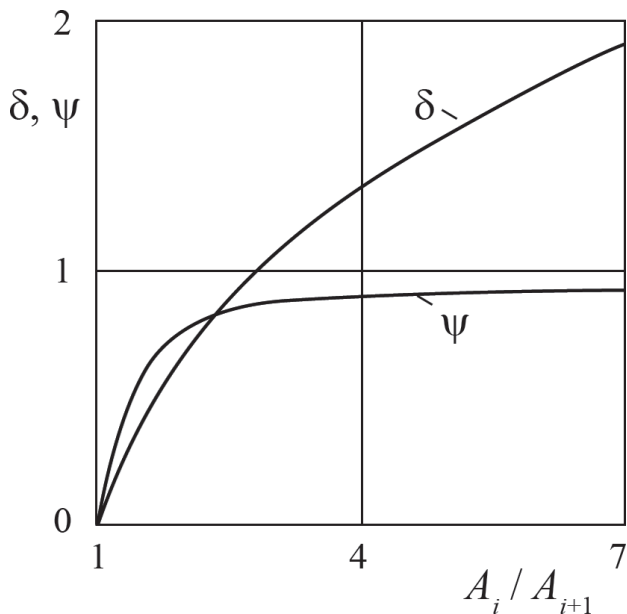


Рис. 2. Соотношение между среднегеометрическим (а), нерелаксированным (б), релаксированным (в) дефектами динамического модуля упругости и максимумом логарифмического декремента на его амплитудной зависимости  $\delta_m$  и обобщающий график (з).

этом характеристики внутреннего трения определены уравнениями (2) и (3):

$$\delta = \ln(A_i / A_{i+1}) \quad (2)$$

$$\psi = (A_i^2 - A_{i+1}^2) / A_i^2 = 1 - (A_{i+1} / A_i)^2 \quad (3)$$

Из рис. 3 видно, что логарифмический декремент более адекватно отражает темп снижения амплитуды колебаний по сравнению с характеристикой  $\psi$ , особенно, при больших значениях величины  $A_i / A_{i+1}$ . Поэтому для высокодемпфирующих сплавов использование характеристики  $\delta$  более предпочтительно по сравнению с характеристикой  $\psi$ .

Типичная доменно-зеренная структура после высокотемпературного отжига рассматриваемых сплавов Fe представлена на рис. 4.

На рис. 5 дана температурная зависимость характеристик  $\delta_m$  и  $f_{min}^2$  в интервале температур, меньших точки Кюри. Видно, что если характеристика  $\delta_m$  с повышением температуры может увеличиваться (все сплавы), уменьшаться (сплав на основе Fe — Cr — Al), то характеристика динамического модуля упругости  $f_{min}^2$  с повышением температуры

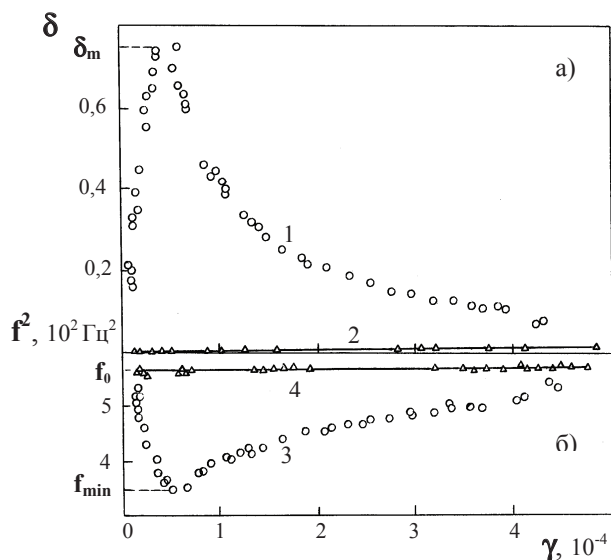


Рис. 3. Зависимость логарифмического декремента  $\delta$  и удельной демпфирующей способности  $\psi$  от отношения соседних амплитуд колебаний  $A_i/A_{i+1}$ .

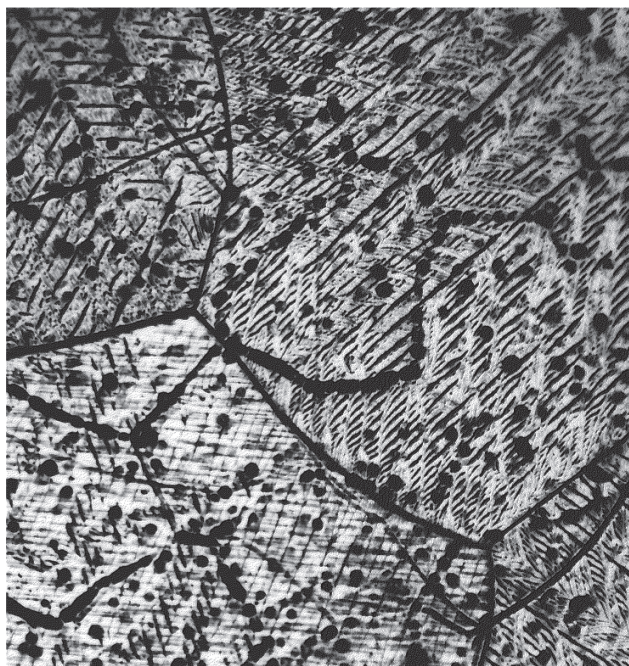


Рис. 4. Доменно-зеренная структура сплава Fe — 7% Cr — V после отжига 1150 °С.  $\times 63$ .

монотонно уменьшаться для всех типов представленных высокодемпфирующих сплавов.

Следует отметить, что анализ причин температурного хода указанных и подобных им характеристик с точки зрения структуры практически не проводился. Изменение этих характеристик в зависимости от температуры сопоставлялось, в ос-

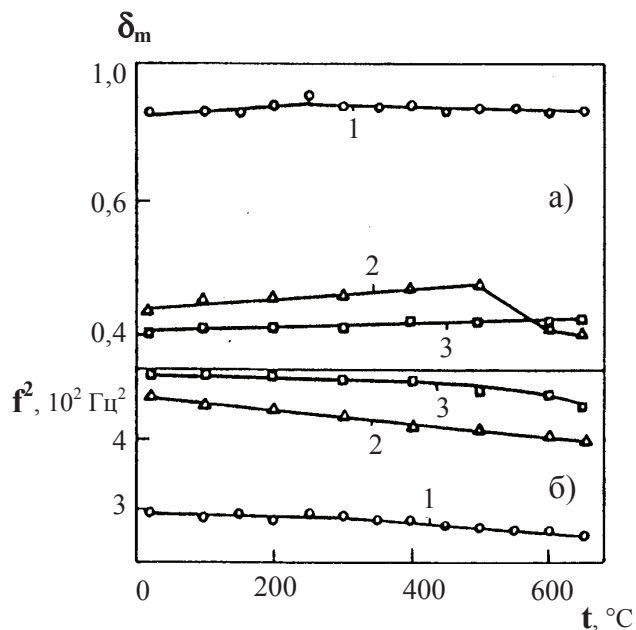


Рис. 5. Зависимость максимума логарифмического декремента (а) и минимума квадрата частоты колебаний (б) на их амплитудной зависимости от температуры испытаний для отожженных сплавов на основе: Fe — 10% Cr — V (1), Fe — 6% Cr — Al (2), Fe — 6% Co — Si (3), — при измерении без магнитного поля.

новном, с изменением характеристик других физических свойств, например, с константой анизотропии, характеристиками магнитострикции [4]. Поэтому несомненно, что перспективным для выявления природы температурной зависимости характеристик магнитомеханического затухания является изучение эволюции доменной структуры. Об этом свидетельствуют данные, например, работ [5, 6] о связи магнитомеханического затухания с перестройкой доменной структуры.

### ВЫВОДЫ

1. Между характеристикой  $\delta_m$  и различными видами дефектов динамического модуля упругости для сплавов Fe в большом диапазоне величин затухания ( $\delta_m = 0,02—2$ ) имеется пропорциональная зависимость. Наилучшее соответствие имеет место между характеристиками  $\delta_m$  и  $\Delta_p$ .

2. Соотношение зависимостей характеристик  $\delta_m$  и  $f_{min}^2$  от температуры испытаний отличается от соотношения их зависимостей от амплитуды механических колебаний. В зависимости от температуры испытаний эти характеристики могут меняться как пропорционально, так и обратнопропорционально. Представляется перспективным изучение

эволюции доменной структуры для выявления природы температурной зависимости характеристик магнитомеханического затухания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин Ю. Е. Автореф. дис. док. физ.-мат. наук. Воронеж: ВПИ, 1991.

2. Головин И. С., Варвус И. А. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1994. № 1. С. 26.

3. Скворцов А. И. Автореферат дис. док. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1995.

4. Кекало И. Б. // *Металловедение и термическая обработка*. Т. 7: Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1973. С. 5.

5. Скворцов А. И. // *Известия АН. Сер. физ.* 1993. Т. 57. № 11. С. 159.

6. Скворцов А. И. // *Физика металлов и металловедение*. 1993. Т. 75. № 6. С. 118.



## РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕРНОЙ ПОПЕРЕЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ЭФФЕКТЫ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2008 г. В. М. Чернов, М. И. Мердеев

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию: 5.11.07

Импульсным методом ЯМР на резонансе ядер  $^{19}\text{F}$  исследованы водные растворы перфторнонаноата и перфтороктаноата цезия в ламеллярной фазе. Измерено время поперечной релаксации  $T_2$  в зависимости от температуры и ориентации жидкого кристалла в магнитном поле. Обнаружены эффекты необратимого (при охлаждении) и обратимого (при нагревании) микроскопического разупорядочения. Проведены модельные расчеты.

Большинство экспериментов по исследованию жидких кристаллов проводится на ориентированных (упорядоченных) образцах [1]. Так, в ЯМР-экспериментах ориентированная ламеллярная фаза получается из предварительно прошедшей процесс упорядочения нематической фазы [2, 3]. Однако в работе Бодена с соавторами [2] при анализе спектров ЯМР дейтерия было обнаружено, что ламеллярная фаза лиотропного жидкого кристалла системы перфтороктаноат цезия — тяжелая вода при понижении температуры значительно теряет свое упорядочение. Целью данной работы является детальное изучение ориентационной упорядоченности ламеллярной фазы лиотропных жидких кристаллов импульсным методом ЯМР.

Эксперименты проведены на спектрометре ЯМР, работающем на частоте 25 МГц на резонансе ядер  $^{19}\text{F}$ . Объектами исследования являлись системы перфторнонаноат цезия ( $\text{CsPFN}$ :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOCs}$ ) (30%) — вода и перфтороктаноат цезия ( $\text{CsPFO}$ :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOCs}$ ) (40%) — вода.

Сняты ориентационные зависимости формы и времени спада поперечной намагниченности (СПН)  $T_2$  при различных температурах. Ламеллярную фазу получали из упорядоченной нематической фазы понижением температуры. Упорядочение (ориентирование) нематической фазы производили продолжительной выдержкой пробирки с образцом в датчике спектрометра при включенном магнитном поле (0,62 Тл). В результате исследуемый кристалл принимал монодоменную структуру, директор которой направлен по линиям магнитной индукции. Варьирование угла между директором

системы и магнитным полем  $\alpha$  осуществляли с помощью поворота пробирки с образцом вокруг своей оси, составляющей с направлением магнитного поля угол  $90^\circ$ .

СПН представлял собой либо сигнал свободной индукции после одиночного  $90^\circ$ -импульса (при малых значениях  $T_2$ ), либо огибающую спин-эхо в последовательности КПМГ при раздвижке между импульсами, равной 600 мкс. Время  $T_2$  определялось по уменьшению СПН в  $e$  раз от начального значения.

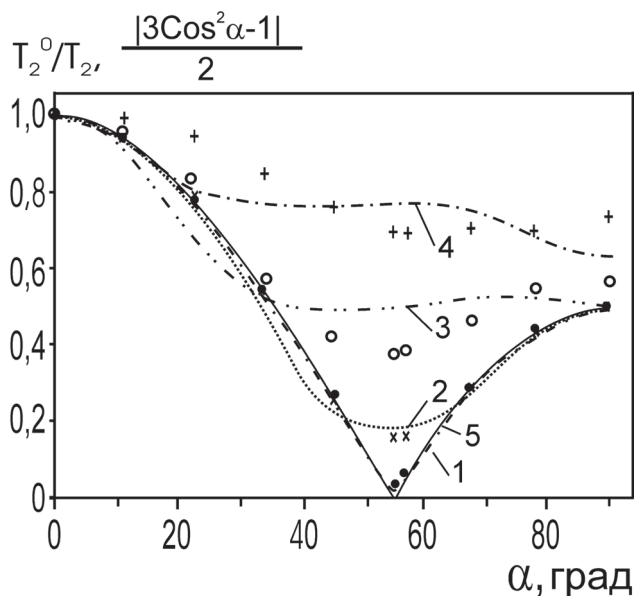
Описываемые здесь эффекты оказались полностью повторяющимися друг друга в обеих исследуемых системах. Поэтому мы их рассмотрим далее на примере одного образца — 30%-ного раствора  $\text{CsPFN}$ .

В нематической фазе обратное (нормированное) значение времени  $T_2$  очень хорошо описывается приведенной на рис. 1 функцией

$$\frac{1}{T_2} / \frac{1}{T_2^0} = \frac{|3\cos^2 \alpha - 1|}{2}, \quad (1)$$

где  $T_2^0$  — время  $T_2$  при  $\alpha = 0$ .

При  $\alpha = 0$  и  $90^\circ$  СПН имеет форму, типичную для упорядоченных твердых тел с диполь-дипольным взаимодействием между ядерными спинами: гауссову на начальном участке и с осцилляциями на конечном. При ориентации образца под магическим углом  $\alpha_m \approx 54,7^\circ$  СПН, имея гауссовоподобную форму в начале спада, содержит медленнозатухающий неэкспоненциальный участок на больших временах. Это свидетельствует о том, что даже нематическая фаза не является идеально упорядо-



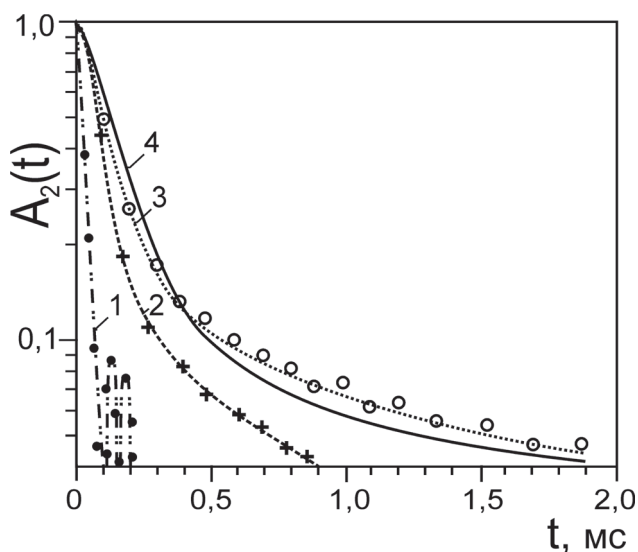
**Рис. 1.** Ориентационная зависимость нормированного обратного времени  $T_2$  при охлаждении образца от 46,3 °C (1) до 35,4 °C (2) и последующем нагреве сначала до 41,3 °C (3), а затем до 46,3 °C (4). 5 — функция  $|3\cos^2 \alpha - 1|/2$ .  $\beta_m = 2,2^\circ$  (1),  $18^\circ$  (2),  $43^\circ$  (3),  $52^\circ$  (4).

ченной и что имеет место распределение в ориентации директора по объему образца. Для последующего количественного описания степени разупорядочения введем в рассмотрение параметр упорядочения  $\eta = T_{2m}^0/T_{2m}$ , где  $T_{2m}$  — время  $T_2$  при  $\alpha = \alpha_m$ .

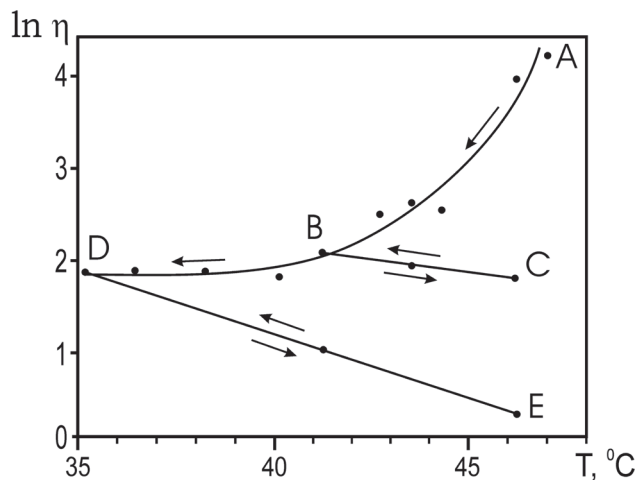
После перевода жидкого кристалла в ламеллярную фазу при температурах непосредственно примыкающих к температуре перехода из нематической фазы в ламеллярную (47,0 °C) существенных изменений как в СПН, так и в ориентационной зависимости  $T_2^{-1}$  не происходит. На рис. 1, 2 и 3 приведены полученные при температуре 46,3 °C ориентационная зависимость  $T_2^{-1}$ , СПН и параметр упорядочения соответственно. Близость величины  $T_2^0/T_2$  к  $|3\cos^2 \alpha - 1|/2$ , сохранение осцилляционной структуры СПН и большое значение параметра  $\eta$  свидетельствуют о высокой степени упорядочения в рассматриваемой системе.

При понижении температуры в системе происходит монотонное и необратимое разупорядочение: падение параметра  $\eta$  (движение вниз от т. А на рис. 3) и подъем минимума в зависимости  $T_2^{-1}(\alpha)$ . При этом осцилляции в СПН сохраняются, что указывает на еще достаточно высокую степень упорядочения. Если в какой-либо момент охлаждения остановить (т. В на рис. 3) и начать подъем температуры, то упорядочение будет резко и моно-

тонно падать, как это видно из рис. 1 и 3. Теперь СПН (рис. 2) уже не будет содержать осцилляций в конце спада. Характерно, что степень разупорядочения тем больше, чем больше глубина охлаждения и чем выше после этого была поднята температура. Процесс потери упорядочения при нагревании полностью обратим. То есть, если при повышении температуры система перешла из т. В в т. С на диаграмме  $\eta-T$  (рис. 3), то при последующем понижении температуры она снова пройдет через т. В. Таким образом, движение по линии,



**Рис. 2.** Спад поперечной намагниченности: 1 — при 46,3 °C в упорядоченном образце; 2 — при 46,3 °C после охлаждения до 35,4 °C и нагреве до 46,3 °C. 3 — экспериментальный СПН в перемешанном образце при 46,3 °C; 4 — теоретический расчет СПН для перемешанного образца при 46,3 °C.



**Рис. 3.** Зависимость параметра упорядочения от температуры в системе CsPFN(30%) — H<sub>2</sub>O.

соединяющей точки  $A$  и  $D$ , происходит только в одном направлении (вниз), а по линиям, соединяющим т.т.  $B$  и  $C$  или т.т.  $D$  и  $E$  в обоих.

Для количественного описания явления разупорядочения предположим, что оно приводит к равновероятному распределению директоров внутри конуса с углом при вершине  $\beta_m$ . Кроме того, примем, что для каждой ориентации директора форма СПН гауссова:

$$A_2(\theta, t) = A_0 \exp\left(-\frac{t^2}{T_2^2(\theta)}\right) = A_0 F, \quad (2)$$

где  $\theta$  — угол между направлением внешнего магнитного поля и директором в распределении, а  $T_2(\theta)$  определяется зависимостью (1) после замены  $\alpha \rightarrow \theta$ . В этом случае результирующий СПН будет рассчитываться следующим образом.

Если  $\beta_m < \alpha$ , то

$$A_2(t) = \int_{\alpha-\beta_m}^{\alpha+\beta_m} iF d\theta / \int_{\alpha-\beta_m}^{\alpha+\beta_m} id\theta, \quad (3)$$

где  $i = j \cdot k$ ,  $i = \sin \theta$ ,  $k = \arccos \frac{|\cos \beta_m - \cos \theta|}{\tan \gamma \cdot \sin \theta}$ .

Если  $\beta_m > \alpha$ , то

$$A_2(t) = \frac{a + b + c}{D}, \quad (4)$$

где

$$a = \int_q^{\beta_m + \alpha} iF d\theta, \quad b = \int_{\beta_m - \alpha}^q SF d\theta, \quad c = \pi \int_{\beta_m + \alpha}^{\beta_m - \alpha} jF d\theta,$$

$$S = j(\pi - k), \quad q = \arcsin(\sin^2 \beta_m - \cos^2 \beta_m \tan^2 \alpha)^{1/2},$$

$$D = \int_q^{\beta_m + \alpha} id\theta + \int_{\beta_m - \alpha}^q Sd\theta + \pi \int_{\beta_m + \alpha}^{\beta_m - \alpha} jd\theta.$$

Согласно (3) и (4) нами рассчитывались СПН по задаваемым  $\beta_m$  и  $\alpha$ . По ним по уменьшению в  $e$  раз определялись  $T_2$  и рассчитывались отношения  $T_2^0/T_2$ . На рис. 2 приведены подгоночные теоретические кривые. Подгонка показала, что при охлаждении от 46,3 до 35,4 °С,  $\beta_m$  изменяется от 2,2° до 18°, а при возвращении к  $T = 46,3$  °С увеличивается до 52°. Расчеты показывают, что при  $\beta_m$  больше 22° в СПН появляется неэкспоненциальный хвост. Неполное совпадение экспериментальных и тео-

ретических ориентационных зависимостей  $T_2^0/T_2$  обусловлено тем, что исходный СПН не гауссов, а распределение директоров не является равновероятным, как предполагалось в расчетах.

При  $\beta_m = 90^\circ$ , как и ожидалось, ориентационная зависимость времени  $T_2$  пропадает (образец становится изотропным), а СПН становится гауссовоподобным в начале спада и неэкспоненциальным в конце. На рис. 2 приведен рассчитанный СПН для случая  $\beta_m = 90^\circ$  при  $T_2^0 = 53$  мкс. При температуре 46,3 °С, дающей в хорошо упорядоченном состоянии  $T_2^0 = 53$  мкс, мы сняли СПН полностью перемешанного образца и также привели его на рис. 2. Видно, что качественно эти спады совпадают. Отметим, что время затухания СПН в полностью перемешанном образце  $T_2^*$  и время  $T_2^0$  в хорошо упорядоченном образце отличаются в 3,07 и 2,64 раза в теории и в эксперименте соответственно.

Время  $T_2^0$  в разупорядоченном образце больше, чем в упорядоченном. Так, согласно расчетам, в образце при 35,4 °С это превышение составляет 7%. В соответствии с этим и параметр порядка, рассчитанный из такого  $T_2^0$ , будет занижен на столько же процентов. Чтобы избежать ошибок при определении параметра порядка мы предлагаем находить необходимое для этого время  $T_2^0$  из значения  $T_2^*$ , измеренного в полностью перемешанном образце, используя указанную выше связь между  $T_2^*$  и  $T_2^0$  в хорошо упорядоченном образце.

Следуя работе [2], описанные здесь эффекты разупорядочения мы относим к возникновению параболически-фокально-конических доменов, предсказанных в [4]. Отметим, что в [2] не было обнаружено того необратимого уменьшения упорядочения при охлаждении образца, которое было обнаружено нами и описано в данной работе. Мы полагаем, что это связано с большой чувствительностью параметра  $\eta$  к разупорядочению.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука. 1978. 368 с.
2. Boden N., Hedwig G.R., Holmes M.C., Jolley K.W., Parker D. // Liq. Crystals. 1992. V. 11. № 3. P. 311.
3. Чернов В.М., Валеев Р.И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. Вып. 1. С. 100.
4. Rosenblatt C.S., Pindak R., Clark N.A., Meyer R.B. // J. Phys., Paris. 1977. V. 38. P. 1105.

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

© 2008 г. В. М. Юрченко<sup>1</sup>, Э. П. Фельдман<sup>1,2</sup>, Л. И. Стефанович<sup>1</sup>, Т. Н. Мельник<sup>1</sup>,  
А. В. Крайников<sup>3</sup>, Д. Б. Вильямс<sup>4</sup>, А. Е. Зюбанов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина,

<sup>2</sup> Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla, Mexico,

<sup>3</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина,

<sup>4</sup> Lehigh University, Betlehem, USA,

<sup>5</sup> Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

Поступила в редакцию: 5.11.07

Теоретически исследовано влияния внутриграничного взаимодействия между примесями и ограниченности числа посадочных мест на интерфейсе на степень обогащения и темп выхода примесей на межфазные и межкристаллитные границы. Установлена возможность появления промежуточных долгоживущих этапов сегрегации с формированием «виртуальных» зернограничных фаз. Изучено влияние внешних управляющих параметров (толщина пленки, начальная концентрация и температура) на кинетику протекания сегрегационных процессов. Сформулированы критерии классификации пленок на «толстые» и «тонкие». Показано, что «утонение» пленки приводит к процессам, аналогичным повышению температуры.

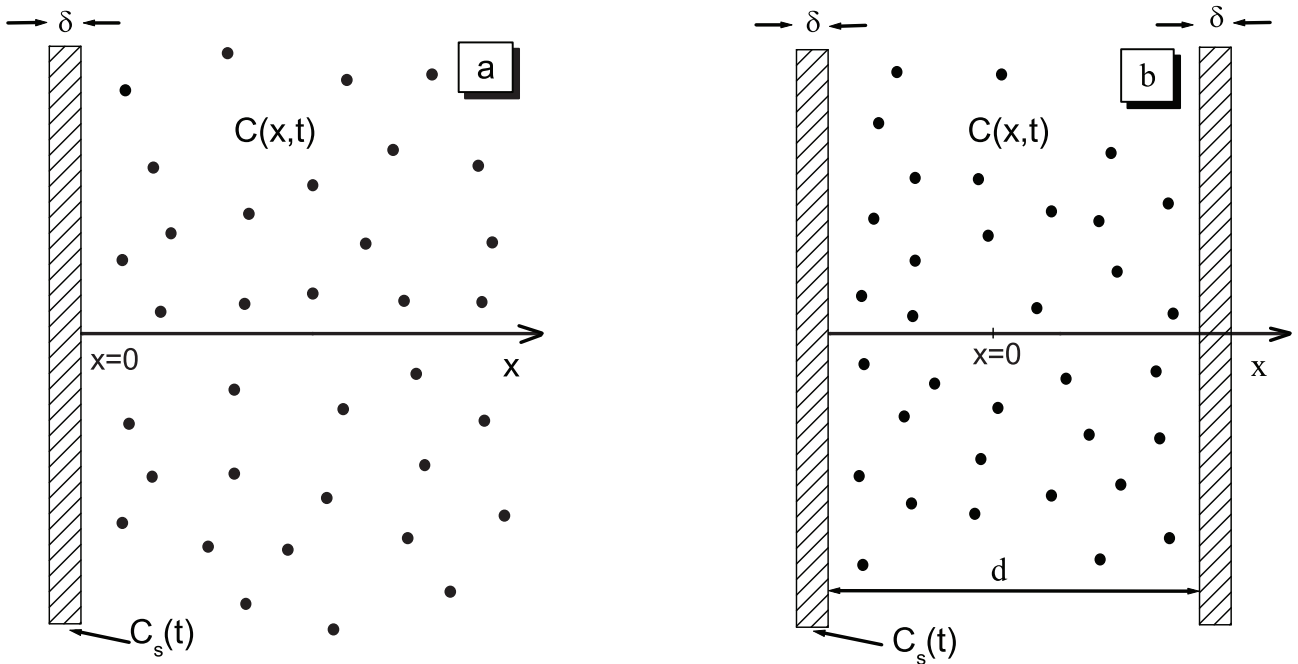
Локальное изменение концентрации примесей (сегрегация примесей) на поверхностях твердых тел, как внешних, так и интерфейсах, обычно исследуется при условии, что объем, из которого примеси выходят на поверхность является неограниченным. Иными словами, считается, что примесных атомов в объеме несравненно больше, чем на поверхности, даже при максимальной сегрегации, когда коэффициент обогащения  $K$  примесями поверхности достигает величин  $\sim 10^3$ — $10^4$ . При проведении расчетов, соответственно, пренебрегают обеднением примесями толщи материала. Между тем, эксперимент, с одной стороны, и простые оценки, с другой показывают, что для тонких пленок (103 нм и менее) кинетика выхода примесей на поверхность и результат этого процесса (равновесная сегрегация) существенным образом зависят от толщины пленки. Это утверждение становится очевидным для предельно тонкой пленки: содержащиеся в ней примеси практически полностью выйдут на ее поверхность и истощение пленки произойдет задолго до достижения максимального коэффициента обогащения поверхности. Эти замечания справедливы и при рассмотрении зернограничной сегрегации в мелкозернистом материале, когда в границах может содержаться такое количество примесей, которое

сопоставимо или даже превосходит их содержание в объеме зерен.

Динамика и процессы сегрегации примесей на интерфейсах, кроме начальной концентрации, температуры и толщины пленки, определяются также взаимодействием между примесями, вышедшими на поверхность (латеральное взаимодействие), и конкуренцией примесей в борьбе за свободные места на поверхности. Все эти указанные факторы порознь учитывались в теоретических расчетах [1—12] и было достигнуто качественное согласие с экспериментальными данными. В настоящей работе проведено исследование сегрегационных процессов с учетом воздействия на сегрегацию малого размера пленки (или зерна), латерального взаимодействия и борьбы за места. Учет этих факторов приводит к существенному изменению временных и равновесных характеристик сегрегационных явлений.

На рис.1 схематически представлено протекание процесса сегрегации примесей на межфазных и межзеренных границах. В частности, примеси, находящиеся в пленке толщиной  $d$ , устремляются к ее поверхностям и формируют на них тонкие, порядка нескольких ангстрем, адсорбционные слои. Движущей силой процесса сегрегации является превышение энергии атомов примеси  $u_A^0$ ,





**Рис. 1.** Схематическое изображение адсорбционного слоя на поверхности: *a* — полубесконечного твердого тела, *b* — пленки толщиной *d*.

находящихся в объеме материала, над его энергией на поверхности. Ключевой формулой для расчета характеристик процесса сегрегации является приближенная формула для плотности потока примесей, выходящих из пленки и заполняющих адсорбционный слой толщиной  $\delta$ :

$$j\left(\frac{d}{2}, t\right) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{c_m(r) - c\left(\frac{d}{2}, \tau\right)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (1)$$

Здесь  $t$  — время,  $D$  — коэффициент диффузии рассматриваемой примеси;  $c(x, t)$  концентрация примеси в точке с координатой  $x$ ;  $c\left(\frac{d}{2}, t\right)$  — объемная концентрация примеси в участке, примыкающем к адсорбционному слою,  $c_m$  — средняя концентрация примесей в пленке. Из теории уравнений параболического типа известно [13], что эта формула точна для  $d \rightarrow \infty$ . Оказывается, и это верифицируется, она хорошо «работает» и при конечных толщинах  $d$  пленки. Для пленки бесконечной толщины средняя концентрация неизменна ввиду неисчерпаемости резервуара. Для пленки конечной толщины средняя по толщине концентрация изменяется со временем ввиду сегрегации части примесей на поверхности.

Решение одномерного уравнения диффузии с учетом симметрии задачи при стандартных началь-

ных условиях (однородное начальное распределение примесей по образцу с концентрацией  $c_0$ ) было получено при определенных граничных условиях, а именно: средняя концентрация  $c_m$  примесей определялась с учетом закона сохранения числа атомов в системе пленка — адсорбционный слой:

$$c_m(t) = c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(t) \quad (2)$$

где  $c_s$  концентрация примесей в адсорбционном слое, т.е. на поверхности пленки или интерфейса. Второе граничное условие, дающее связь между  $c\left(\frac{d}{2}, t\right)$  и  $c_s(t)$ , является следствием граничного условия Мак Лина о мгновенном выравнивании химических потенциалов примеси на границе пленка — адслой [1] и представляет собой изотерму адсорбции. В качестве таковой была выбрана изотерма Фаулера, учитывающая латеральное взаимодействие и ограниченность числа посадочных мест на интерфейсе, при этом расчет химпотенциала был проведен в модели среднего поля (модель Горского — Брэгга — Вильямса [5] с притягивающим латеральным взаимодействием (т.е. потенциал притяжения между примесными атомами  $u_{AA} < 0$ ):

$$c\left(\frac{d}{2}, t\right) = \frac{c_s(t)}{K[1 - c_s(t)]} \exp\left\{\frac{z \cdot u_{AA} \cdot c_s(t)}{T}\right\} \quad (3)$$

Здесь:  $K$  — коэффициент обогащения (коэффициент перераспределения), зависящий от темпера-

туры и, как правило,  $K \sim 10^2 \div 10^3$ ,  $z$  — координационное число на поверхности пленки,  $T$  — абсолютная температура. Комбинируя упомянутые выражения легко получить расчетную формулу для поверхностной концентрации примесей в адслое:

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \int_0^t \frac{c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(\tau) - K^{-1} [1 - c_s(\tau)]^{-1} c_s(\tau) \exp\left[-\frac{z|u_{AA}|c_s(\tau)}{T}\right]}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau + c_s(0) \quad (4)$$

Соотношение (4) представляет собой интегральное уравнение относительно искомой концентрации примесей в адсорбционном слое. Полученное выражение описывает как кинетику, так и результат процесса сегрегации, т.е. равновесную сегрегацию  $c_s^e$ , определяемую из (4) при условии прекращения диффузионных потоков.

$$f(c_s^e) \equiv \frac{2\delta}{d} c_s^e + \frac{c_s^e}{K(1-c_s^e)} \exp\left(-\frac{z|u_{AA}|c_s^e}{T}\right) = c_0 \quad (5)$$

Отметим, что при слабой сегрегации (т.е. при  $c_s(t) \ll 1$ ) изотерма Фаулера трансформируется в изотерму Ленгмюра, не учитывающую ограничен-

ность посадочных мест на интерфейсе, а уравнение (4) линейризуется и решается в квадратурах. В другом предельном случае, когда  $d \rightarrow \infty$ , т.е.  $\delta/d \rightarrow 0$ , мы имеем задачу о сегрегации в полубесконечном образце.

В нашем приближении переход от полубесконечного образца к тонкой пленке описывается как переход от исходной изотермы к обобщенной изотерме, учитывающей ограниченность толщины пленки. На рис. 2а представлены изотермы Фаулера для разных температур, а на рис. 2б — обобщенные изотермы: для тех же температур  $T$ , но при конечной толщине пленки (здесь —  $T_k \equiv z|u_{AA}|/4$ , а отношение  $\gamma \equiv 4|u_A^0|/z|u_{AA}|$ , обычно  $1 < \gamma < 6$ ).

Из рис. 2 следует, что уменьшение толщины пленки воздействует на процесс сегрегации в том же направлении, что и повышение температуры — сокращает длительность процесса и снижает уровень равновесной сегрегации.

На рис. 3 представлены изотермы сегрегации для пленок разной толщины и двух температур: ниже (а) и выше (б) критической. Простое сопоставление этих рисунков показывает, что пленка толщиной в 1000 межатомных расстояний при

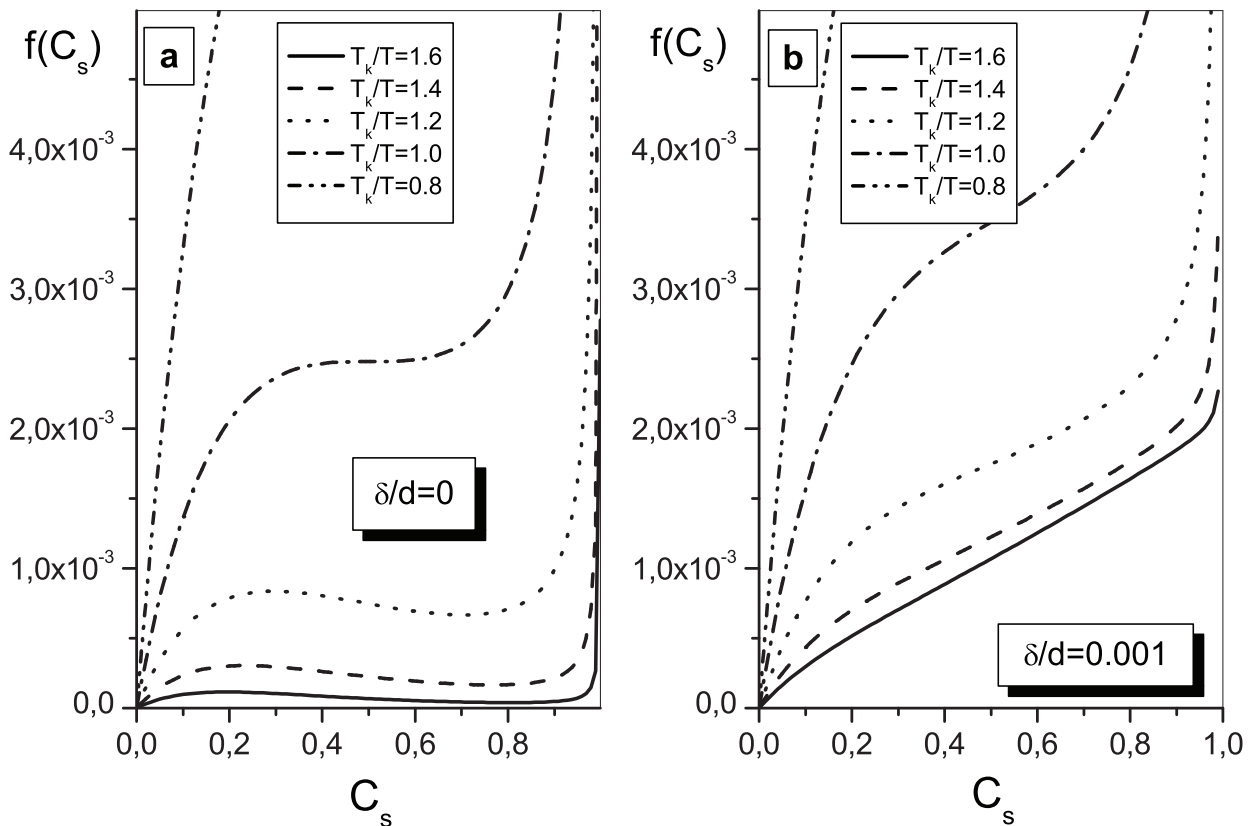
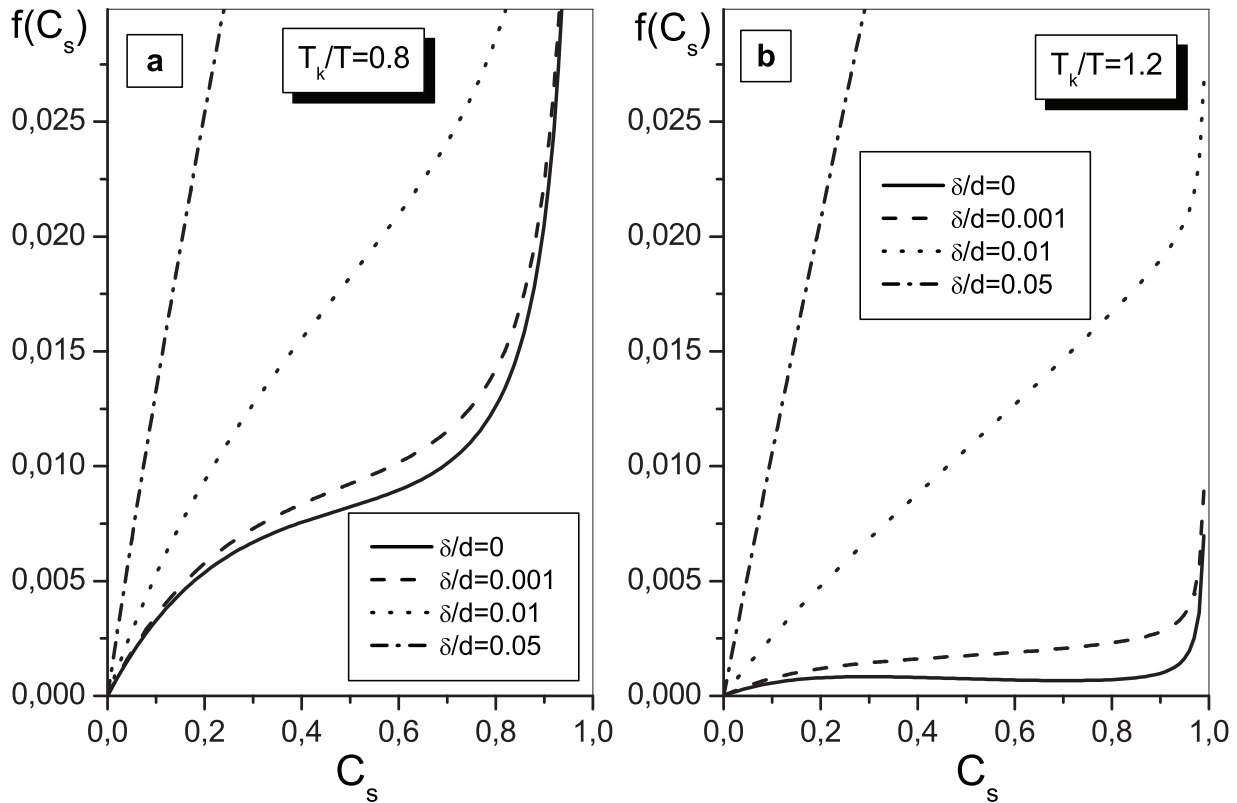


Рис. 2. Изотермы Фаулера в полубесконечной среде (а) и обобщенные изотермы (уравнение (5)) в пленке конечной толщины  $\delta/d = 0.001$  (б) для разных температур при  $\gamma = 4$ .



**Рис. 3.** Обобщенные изотермы (уравнение (5)) для пленок различной толщины, построенные для температур выше (a) и ниже критической (b) при  $\gamma = 4$ .

рассматриваемых условиях показывает уровень равновесной сегрегации очень близкий к таковому для полубесконечного тела. Уровень сегрегации в пленках толщиной  $100\delta$  уже заметно отличается от уровня исходной изотермы Фаулера в меньшую сторону.

При сравнительно низких температурах и определенных уровнях объемной концентрации  $c_0$ , уменьшением толщины пленки (размера зерна) можно добиться значительного, на порядок, уменьшения равновесной сегрегации. При этом динамика сегрегации, из, фактически, одноэтапной корневой, превращается в двух или трехэтапную, как видно из рис. 4, представляющего численное решение уравнения (4). Наличие плато на сегрегационной кривой означает возможность длительного существования сегрегации с концентрацией значительно отличающейся от равновесной  $c_A^e$ , т.е. мы имеем дело со своеобразной “виртуальной” сегрегацией.

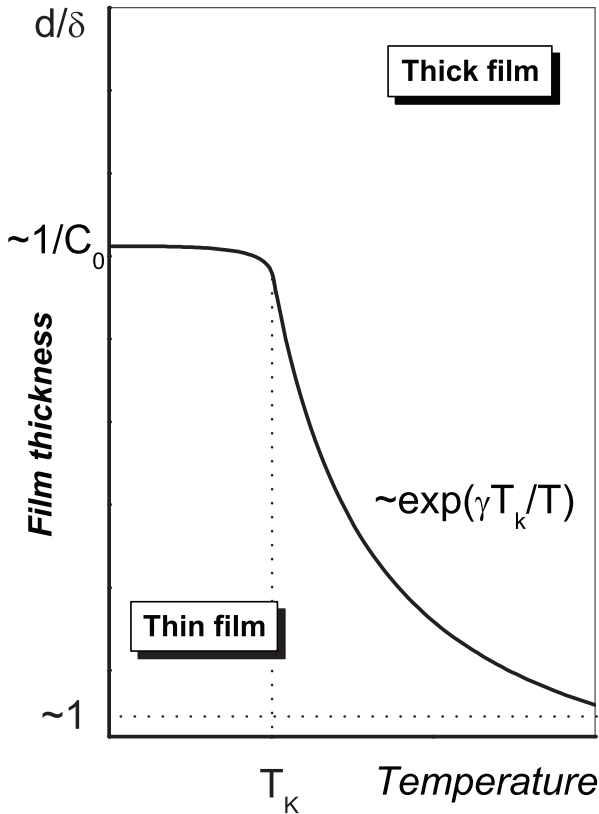
В линейной теории, когда  $c_s \ll 1$ , критерий “тонкости” пленки очевиден, а именно,

$$\frac{2\delta}{d} \gg \frac{1}{K} \quad (6)$$

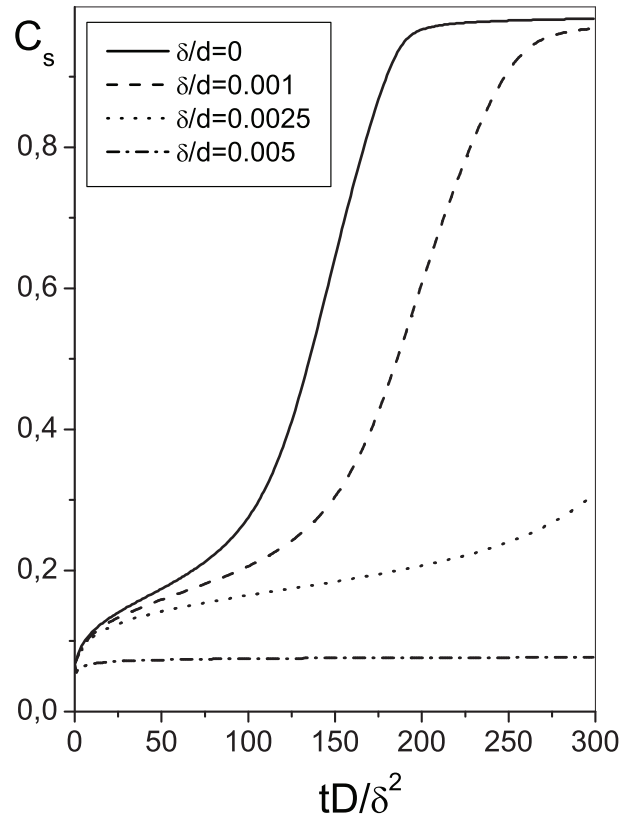
и для стандартных значений коэффициента обогащения  $\sim 10^4$   $d \ll K\delta$ , т.е.  $d \leq 10^3$  нм. Если же, например,  $c_s^e \approx 1$  при той же объемной концентрации, то критерий тонкости значительно усложняется:

$$d \leq \delta K(1 - c_s^e) \exp\left\{\frac{z|u_{AA}|}{T}\right\} \quad (7)$$

Из последнего выражения следует, что при низких температурах, когда коэффициент обогащения становится большим и, кроме того, важную роль начинает играть латеральное взаимодействие, то пленку всегда можно считать тонкой. Если же основную роль играет борьба за места, то пленку можно считать толстой. Полученный в работе критерий позволяет классифицировать пленки на толстые и тонкие с точки зрения их сегрегационного поведения. Для сегрегационно активных примесей или для низких температур, где коэффициент обогащения велик, данный критерий «смягчается», т.е. пленки практически во всех случаях могут считаться тонкими. С повышением температуры или в случае менее активных примесей сегрегационное поведение примесных атомов в пленках становится более похожим на их поведение в полубесконечном теле, что соответствует



**Рис. 4.** Кинетика сегрегации примеси (поверхностная концентрация  $c_s$  в функции времени, выраженного в относительных единицах  $\delta^2/D$ ) при постоянной температуре  $T_k/T = 1.6$ ,  $\gamma = 4$  и объемной концентрации  $c_0 = 0,00012$  в пленках различной толщины  $\delta/d$ , рассчитанная путем численного решения уравнения (4).



**Рис. 5.** «Фазовая» диаграмма, классифицирующая пленки на «толстые» и «тонкие».

толстым пленкам. На рис. 5 представлена качественная картина, показывающая условную классификацию пленок на тонкие и толстые (фазовая диаграмма в координатах толщина пленки — температура).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. 1960. — 324 с.
2. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука. 1979. — 344 с.
3. Фельдман Э.П., Юрченко В.М. Кинетика сегрегации примесей на поверхностях в твердых телах // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. №12. С. 138.
4. Фельдман Э.П., Фурсова Т.Н., Юрченко В.М. Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора // Металлофизика. 1992. Т. 14. №4. С. 28.
5. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981. С. 117—132.
6. Lea C., Seah M.P. Kinetics of surface segregation. // Phil. Mag. 1977. V. 35. №. 1. P. 213.
7. Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: a model for temper embrittlement // Surf. Sci. 1975. V. 53. P. 213.
8. Rowlands G., Woodruff D.P. The kinetics of surface and grain boundary segregation in binary and ternary systems // Phil. Mag. 1979. V. 40. №. 4. P. 459.
9. Miltzer M., Wieting J. Theory of segregation kinetics in ternary systems. // Acta Met. 1986. V. 34. № 7. P. 1229.
10. Слезов В.В., Давыдов Л.Н., Рогожкин В.В. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор // ФТТ. 1995. Т. 23. № 12. С. 3565.
11. Jäger I. The segregation of mutually attracting atoms: numerical simulations using the quasi-chemical approximation // Surf. Sci. 1998. P. 354.
12. Swaminarayan S., Srolowitz D.J. Surface segregation in thin films // Acta mater. 1996. V. 44. № 5. P. 2067.
13. Араманович И.Г., Левин В.И. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1969. 286 с.