

**ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ  
ВЕСТНИК  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

**ФИЗИКА** сериясы  
**№ 1(61)/2011**  
Серия **ФИЗИКА**

Қаңтар–ақпан–наурыз  
1996 жылдан бастап шығады  
Жылына 4 рет шығады

Январь–февраль–март  
Издается с 1996 года  
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Карагандинский государственный университет  
имени Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

**Е.К.КУБЕЕВ,**

**академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор**

*Зам. главного редактора*

М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук

*Ответственный секретарь*

Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

*Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии*

Т.А.Кокетайтеги,

К.К.Кусайынов,

Н.Х.Ибраев,

К.М.Арынгазин,

И.В.Брейдо,

Л.М.Ким,

С.Д.Джуманов,

М.М.Кидибаев,

З.Ж.Жанабаев,

Г.В.Климушева,

С.А.Кумеков,

В.М.Лисицын,

И.А.Огородников,

Г.И.Пилипенко,

С.В.Плотников,

Л.А.Пунг,

А.Ж.Турмухамбетов,

К.Ш.Шункеев,

Л.В.Чиркова,

редактор д-р физ.-мат. наук;

д-р техн. наук;

д-р физ.-мат. наук;

д-р пед. наук;

д-р техн. наук;

д-р физ.-мат. наук

д-р физ.-мат. наук (Узбекистан);

д-р физ.-мат. наук (Кыргызстан);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Украина);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук (Россия);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук (Эстония);

д-р физ.-мат. наук;

д-р физ.-мат. наук;

ответственный секретарь

канд. техн. наук, доцент

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*

Редактор *И.Д.Рожнова*

Техн. редактор *В.В.Бутайкин*

Издательство Карагандинского  
государственного университета  
им. Е.А.Букетова

100012, г. Караганда,

ул. Гоголя, 38,

тел., факс: (7212) 51-38-20

e-mail: [izd\\_kargu@mail.ru](mailto:izd_kargu@mail.ru)

Басуға 15.03.2010 ж. қол қойылды.

Пішімі 60×84 1/8.

Офсеттік қағазы.

Көлемі 10,87 б.т.

Таралымы 300 дана.

Бағасы келісім бойынша.

Тапсырыс № 572.

Подписано в печать 15.03.2010 г.

Формат 60×84 1/8.

Бумага офсетная.

Объем 10,87 п.л. Тираж 300 экз.

Цена договорная. Заказ № 572.

Отпечатано в типографии  
издательства КарГУ  
им. Е.А.Букетова

*Адрес редакции:* 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: [vestnick\\_kargu@ksu.kz](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz). Сайт: <http://www.ksu.kz>

© Карагандинский государственный университет, 2011

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство № 1131–Ж от 10.03.2000 г.

## МАЗМҰНЫ

### КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ

<i>Әлжанова А.Е.</i> Хаос объектінің энтропиялық-метрикалық диаграммасы .....	3
<i>Архипов В.В., Гуляев В.С.</i> Келген толқындардың толқындық пакеті.....	8
<i>Балтабеков А.С., Көкетайтегі Т.Ә., Ким Л.М., Тагаева Б.С., Дустаева А.Е.</i> КДР кристалындағы радиациямен стимулденген процестерді кванттық-химиялық модельдеу.....	12
<i>Долгов С., Кернер Т., Луцик А., Шаблонин Е.</i> MgO:Be және MgO:Ca монокристалдарындағы өткізгіштік электрондардың жинақылған кемтіктермен рекомбинациясы .....	18
<i>Мурашова З.Ф.</i> Органикалық бояғыш қоспасы бар қатты калий сульфатының кристалы еретіндісінің спектралды-люминесценттік сипаттамасы.....	24
<i>Рахимова У.А.</i> Динамикалық жүктегендегі шыныққан 110Г13Л үлгілерінің қоспасындағы көлем ұлғаюы.....	32
<i>Русакова А.В., Алонцева Д.Л., Прохоренкова Н.В.</i> Бөлшектердің әр алуан түрлерімен сәулелендірілген тоттанбайтын болаттардың құрылымдарының эволюциясы мен қасиеттері .....	41
<i>Юров В.М., Гученко С.А.</i> Физиканың құрғақ үйкелісінің кейбір сұрақтары .....	50

### ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ

#### ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ

<i>Нүсіпбеков Б.Р., Шаймерденова К.М., Рахманина С.Г.</i> Волластонит кенінің ұсақталуы.....	58
--	----

### ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

<i>Таткеева Г.Г., Юров В.М.</i> Көмір қабаттарынан газдың бөлінуін күшейтудің кейбір модельдері .....	64
<i>Халенов О.С., Колесников В.А.</i> Дәннің ылғалдылығын анықтайтын қаттыэлектрліттік аспап.....	74

### АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ

<i>Сәулебеков А.О., Трубицын А.А., Камбарова Ж.Т.</i> Кесіктік электродтарға ие болатын гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасын модельдеу.....	80
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	86

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИКА

#### КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Альжанова А.Е.</i> Энтропийно-метрическая диаграмма хаотических объектов .....	3
<i>Архипов В.В., Гуляев В.С.</i> Волновой пакет идущих волн.....	8
<i>Балтабеков А.С., Көкетайтегі Т.А., Ким Л.М., Тагаева Б.С., Дустаева А.Е.</i> Квантово-химическое моделирование радиационно-стимулированных процессов в КДР .....	12
<i>Dolgov S., Kärner T., Lushchik A., Shablonin E.</i> Recombination of conduction electrons with trapped-hole centres in MgO:Be and MgO:Ca single crystals .....	18
<i>Мурашова З.Ф.</i> Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов сульфатов калия с органическими красителями .....	24
<i>Рахимова У.А.</i> Увеличение объема при динамическом нагружении закаленных образцов сплава 110Г13Л.....	32
<i>Русакова А.В., Алонцева Д.Л., Прохоренкова Н.В.</i> Эволюция структуры и свойств нержавеющей сталей, облученных различными видами частиц.....	41
<i>Юров В.М., Гученко С.А.</i> Некоторые вопросы физики сухого трения .....	50

### ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

<i>Нусупбеков Б.Р., Шаймерденова К.М., Рахманина С.Г.</i> Разрушение волластонитовой руды ..	58
--	----

### ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Таткеева Г.Г., Юров В.М.</i> Некоторые модели интенсификации газовой выделенности из угольных пластов .....	64
<i>Халенов О.С., Колесников В.А.</i> Твердоэлектронный датчик влажности зерна .....	74

### ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

<i>Сәулебеков А.О., Трубицын А.А., Камбарова Ж.Т.</i> Моделирование электронно-оптической схемы гексапольно-цилиндрического анализатора с торцевыми электродами .....	80
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	86

---

# КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 530.182

А.Е.Альжанова

*Костанайский государственный университет им. А.Байтурсынова (E-mail: aay-@mail.ru)*

## Энтропийно-метрическая диаграмма хаотических объектов

Предложен метод определения режимов самоорганизации — самоподобия и самоаффинности открытой системы. Распределение концентраций электронов, дырок, кластеров частиц описано системой дифференциальных уравнений. Показано, что показатели степени законов распределения концентраций могут быть выбраны как фрактальные размерности самоподобных и самоаффинных наноструктурированных множеств. Изучена морфология поверхностей наноструктурированных полупроводниковых тонких пленок. Построена энтропийно-метрическая диаграмма для рассматриваемой наноструктуры.

*Ключевые слова:* самоорганизация, самоподобие, открытые системы, хаос, энтропийно-метрическая диаграмма, наноструктуры.

Определение режимов самоорганизации — самоподобия и самоаффинности является одной из важных проблем физики открытых систем. Если число определяющих переменных больше единицы и коэффициенты подобия по этим переменным различные, то фрактальный объект называется самоаффинным. Если иерархические части фрактального объекта имеют одинаковые коэффициенты подобия по всем переменным, то объект называется самоподобным.

В работе [1] установлены информационно-энтропийные критерии самоаффинности ( $I_1$ ) и самоподобия ( $I_2$ ) в виде неподвижных точек плотности вероятности реализации информации и энтропии:

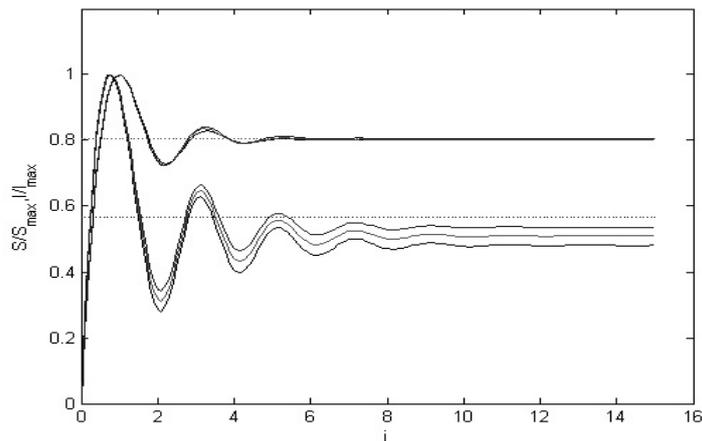
$$e^{-I_1} = I_1, \quad I_1 = 0,567 ; \\ (I_2 + 1)e^{-I_2} = I_2, \quad I_2 = 0,806 .$$

По установленным критериям самоаффинности и самоподобия приведена классификация хаотических систем.

Эти закономерности подтверждаются реализациями, полученными и опубликованными в работах [2, 3]. В работе [2] была изучена эволюция энтропии по времени, при наложении случайного шума и без шума. В работе [3] получена удельная энтропия фракталов (кривая Коха, треугольная салфетка Серпинского, квадратный ковер Серпинского, губка Менгера, анизотропная деформация Жанабаева), которая и определяет энтропию Колмогорова–Синяя.

На рисунке 1 представлена теоретическая картина [4] эволюции информации ( $I$ ) и информационной энтропии ( $S$ ) к их самоподобным значениям.

Полупроводниковые пленки имеют нанокластерную структуру, которая является иерархически самоподобной и самоаффинной на разных пространственных масштабах, т.е. фрактальной и мультифрактальной. Для описания физических явлений в тонких полупроводниковых пленках необходимо знать распределение носителей тока, зависящее от фрактальной размерности их множества. Определение фрактальных размерностей неоднородных, анизотропных (аффинных) объектов само по себе является отдельной научной проблемой. Однако можно использовать значения размерностей модельных фракталов, также известные значения показателей скейлинга [5].



1 —  $q = 0,567$ ; 2 —  $q = 0,806$ ; 3 —  $q = 0,999$

Рисунок 1. Эволюция информации и энтропии по номеру итерации  $i$  в зависимости от параметра неоднородности  $q$

Целью настоящей работы является построение диаграммы  $\Delta K(\Delta S)$  из анализа фрактальной поверхности наноструктурированных полупроводниковых тонких пленок, где  $\Delta K = 1 - K / K_{\max}$ ;  $\Delta S = 1 - S / S_{\max}$ ;  $K = K_{x_i, x_j}^{p, q}$  — коэффициент аффинности сигналов;  $S$  — информационная энтропия.

Информационная энтропия является метрической и топологической характеристикой. Чтобы количественно описать ее закономерности, необходимо пользоваться еще другой, например, чисто метрической характеристикой. Обобщенная метрическая характеристика [6] следует из интегрального неравенства Гельдера для двух произвольных функций  $x_i(t)$ ,  $x_j(t)$ , которое может быть записано в виде равенства через некоторый коэффициент. Обобщенная метрическая характеристика имеет вид:

$$K_{x_i, x_j}^{p, q} = \frac{\left(\langle |x_i|^p \rangle\right)^{1/p} \left(\langle |x_j|^q \rangle\right)^{1/q}}{|x_i x_j|},$$

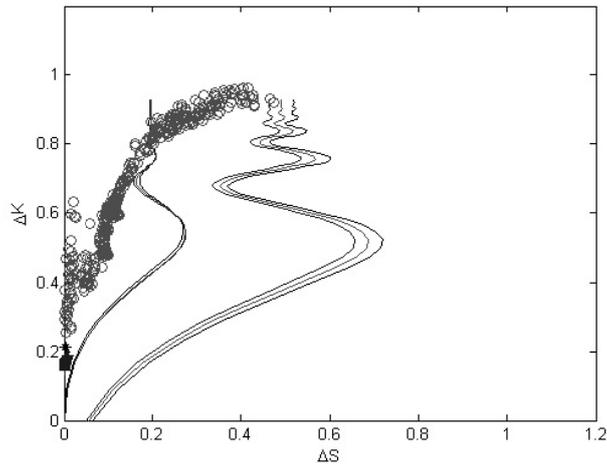
$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1.$$

Случай  $p = q = 2$  соответствует евклидовой метрике, при необходимости можно выбрать  $p = D$ ,  $q = D / (D - 1)$ , где  $D$  — фрактальная размерность множества  $x_i(t)$ .

Энтропийно-метрическая диаграмма, построенная для различных форм автоколебаний [7] (от квазипериодических до хаотических колебаний), показала, что не все уравнения, описывающие рассматриваемые системы, позволяют получить хаотические колебания с регулируемой неоднородностью, т.е. с широким интервалом изменения обобщенной метрической характеристики. Генератор динамического хаоса с регулируемой структурой, динамика которого описывается системой уравнений [8]

$$\begin{cases} \dot{x} = (m - z)(x + \mu z) + \frac{y}{1 + D \cos \varphi(\tau)}, \\ \dot{y} = -x, \\ \dot{z} = g(x^2 \theta(x) - z), \\ \dot{\varphi} = g \operatorname{sign}(x), \quad \theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0, \end{cases} \end{cases}$$

позволяет получить широкие интервалы изменения величин  $\Delta S$ ,  $\Delta K$ . А вот осциллятор Ван-дер-Поля и система Лоренца этого получить не позволяют. Это видно на рисунке 2, предложенном ниже.



o — генератор динамического хаоса; \* — осциллятор Ван-дер-Поля, + — система Лоренца

Рисунок 2. Энтропийно-метрическая диаграмма

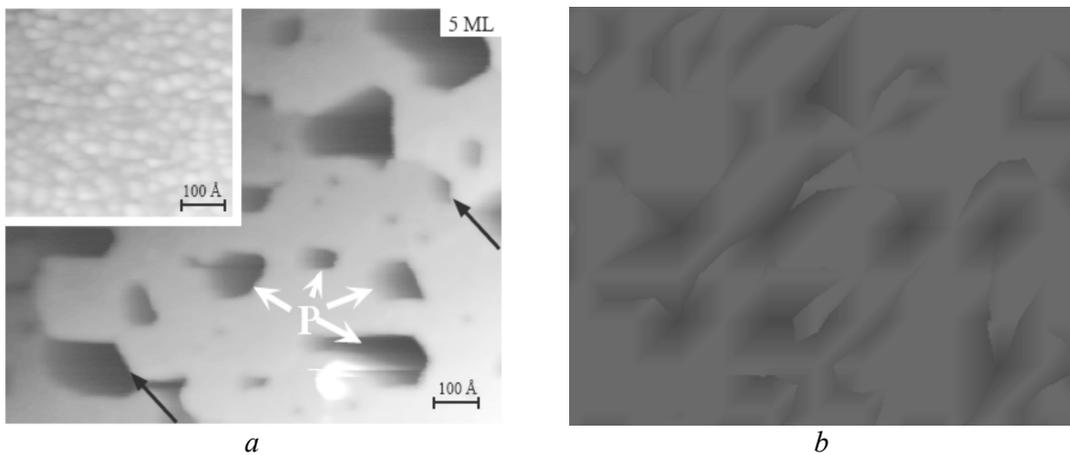
Если изучить морфологию поверхности наноструктурированных полупроводниковых тонких пленок, будет видно, что она имеет фрактальную структуру.

Используя уравнения

$$n_{i+1} = \left\{ n_i + \text{sign}(\xi_i) |\psi_n(a, p_i, i)|^2 \right\} \left| \frac{n_i}{n_0} \right|^{\frac{1}{\gamma_n}},$$

$$p_{i+1} = \left\{ p_i + \text{sign}(\xi_i) |\psi_p(a, n_i, i)|^2 \right\} \left| \frac{p_i}{p_0} \right|^{\frac{1}{\gamma_p}},$$

можно получать модельные поверхности [9], показанные на рисунке 3.



a — эксп. [5]; b — теор.:  $\gamma = 0,618; n_0 = 100$

Рисунок 3. Электронная микроскопия поверхности Ag, адсорбированного на подложке Si

Принимая во внимание всю указанную выше теорию, была получена энтропийно-метрическая диаграмма для фрактальной поверхности наноструктурированной полупроводниковой тонкой пленки. Результат приведен на рисунке 4. Из рисунка видно, что исследуемая наноструктура входит в интервал  $\Delta S, \Delta K$ , а значит, полностью удовлетворяет критериям самоподобия и самоаффинности. При самоорганизации нарушается симметрия, следовательно, искомым интервалом самоорганизации  $\Delta S \in [1 - I_2, 1 - I_1]$  лежит в области  $\Delta K \rightarrow 1$ . Универсальность этих закономерностей подтверждает

численный анализ системы уравнений автоколебательных систем, экспериментальных временных рядов хаотических систем.

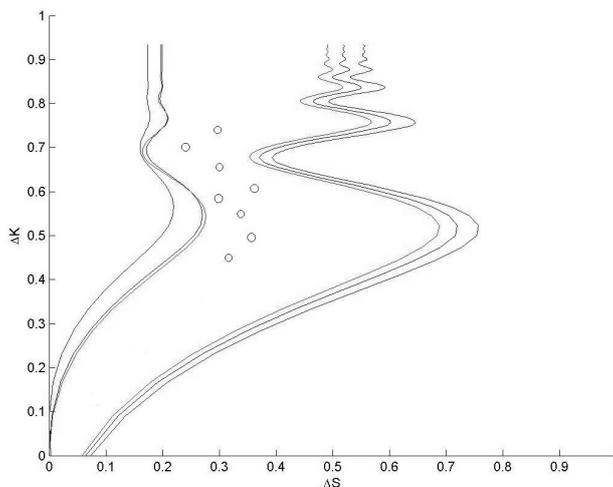


Рисунок 4. Энтропийно-метрическая диаграмма наноструктур

Предлагаемый метод можно рассматривать как алгоритм проверки наличия внешней и внутренней синхронизации по частоте, а в общем случае — по произвольным измеримым физическим величинам, т.е. как критерий выявления обобщенной синхронизации [7].

### References

- 1 Zhanabaev Z.Zh. Self-similarity and self-affinity models of chaos systems // Chaos and structure in nonlinear system: 6<sup>th</sup> International conference. — Astana, 2008. — 3–4 October. — P. 8–15.
- 2 Zhanabaev Z.Zh., Alzhanova A.Ye. The regulars of entropy evolution of self-similarity and self-affinity systems // «3i» journal. — March, 2010. — P. 126.
- 3 Zhanabaev Z.Zh., Alzhanova A.Ye. The entropy evolution of self-similarity and self-affinity // «3i» journal. — December, 2009. — P. 37.
- 4 Zhanabaev Z.Zh. Gibbs quasikanonic distribution and scale invariant of chaos system // Chaos and structure in nonlinear system: 5<sup>th</sup> international conference. — Astana, 2006. — 15–17 June. — P. 15–23.
- 5 Zhanabaev Z.Zh., Baibolatov Y.Zh., Kizgarina M.T. An entropy-metric diagram of dynamic chaos // PEOS thesis collection, 10<sup>th</sup> international scientific conference. — Almaty, 2008. — 6–8 October. — P. 12.
- 6 Zhanabaev Z.Zh. The generalize metric characteristic of dynamic chaos // Chaos auto-oscillation and structure formation: 8<sup>th</sup> international conference. — Saratov, 2007. — P. 65-67.
- 7 Zhanabaev Z.Zh., Baibolatov Y.Zh., Kizgarina M.T. Definition and synchronization in dynamic chaos // PEOS thesis collection, 10<sup>th</sup> international scientific conference. — Almaty, 2008. — 6–8 October. — P. 14.
- 8 Zhanabaev Z.Zh., Tarasov S.B. The generator of in addition to broad strip chaos signals with regulate base // Radar, navigation, connection: Report collection, 13<sup>th</sup> international conference. — Voronezh, 2007. — P. 1954–1959.
- 9 Zhanabaev Z.Zh., Grevceva T.Yu. Modeling of fractal surfaces of nanostructured semiconductors // PEOS thesis collection, 10<sup>th</sup> international scientific conference. — Almaty, 2008. — 6–8 October. — P. 16.

А.Е.Әлжанова

### Хаос объекттің энтропиялық-метрикалық диаграммасы

Ашық жүйелердің өз қауымдық — өз ұқсастық пен өз аффинділік режимдерін анықтау әдісі ұсынылды. Электрондардың, кемтіктердің, бөлшектер кластерлерінің концентрациясының таралуы дифференциалдық теңдеулер жүйесімен сипатталған. Теория оптикалық көшулердің экспериментте байқалатын фонондық, экситондық, фракталды-құрылымдық механизмдерін ескереді. Нанокұрылымды шалаөткізгіш беттер морфологиясы зерттеліп, олар үшін энтропиялық-метрикалық диаграмма тұрғызылды.

A.Y. Alzhanova

### **An entropy-metrical diagram of chaos objects**

The method to define the regime of self-organization (self-similarity and self-affinity) of an open system is offered. Distributions of an electron, hole and particle cluster concentrations are described by the system of differential equations. It is shown, that exponents in the distribution laws for concentrations can be chosen as fractal dimensions of self-similar and self-affine nanostructured sets. Morphology of nanostructured semiconductor films is researched. The entropy-metric diagram for the nanostructures semiconductors is built.

В.В.Архипов, В.С.Гуляев

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: midav\_73@mail.ru)***Волновой пакет идущих волн**

Представленная работа посвящена исследованию одного из подходов к волновой теории материи. Основанием для работы является идея, предложенная А.В.Горюновым в одной из его статей «Going Wave as a Model of Particle». Суть этой идеи заключается в сопоставлении де бройлевских квантовых соотношений характеристикам так называемых стоячих волн. В настоящей работе исследован явный вид волнового пакета, составленного из идущих волн. Показано, что такой пакет не может сохранять свою стабильность во времени. Таким образом, сделан вывод, что идущие волны не решают проблем.

*Ключевые слова:* волновой пакет, бегущая волна, стоячие волны, соотношения де Бройля, волновая теория материи.

*Введение*

Главный недостаток волновых пакетов, предложенных Л. де Бройлем [1] для сопоставления с классическими частицами, заключается в их нестабильности [2], а именно пакеты расплываются за очень короткий период времени, вследствие дисперсии его составляющих. Таким образом, не выполняются основные требования для их сопоставления с элементарными частицами — локальность в пространстве и стабильность во времени. Тем не менее эта идея остается одной из наиболее популярных в плане разработки альтернативного подхода к квантованию. Регулярно предпринимаются попытки её развития как отдельными авторами [3, 4], так и группами исследователей [5]. В основном работы ведутся в направлениях, указанных самим де Бройлем и позднее Дэвидом Бомом. А.В.Горюнов [6] предложил более оригинальную идею о сопоставлении с частицами так называемых «идущих» волн. Его вполне корректные рассуждения приводят к выводу о возможности реализации идеи волнового пакета и реабилитации волновой теории материи. В связи с этим представляется интересным более пристальное изучение предложенной модели.

В представленной работе исследуется вопрос о возможности построения волнового пакета идущих волн.

При стандартном подходе к теории волнового пакета исходят из де бройлевских релятивистских соотношений между волновыми и корпускулярными характеристиками элементарной частицы:

$$E_0 = \omega_0 \hbar, \quad p_0 = k_0 \hbar, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  — циклическая частота и  $k_0$  — волновой вектор. Волна де Бройля для свободной частицы, движущейся вдоль оси  $x$  может быть записана в виде

$$\psi_0 = A e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}. \quad (2)$$

Моделирующий частицу стандартный волновой пакет будет иметь вид суперпозиции волн, близких по волновому числу и циклической частоте к параметрам основной моды  $\psi_0$ :

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk, \quad (3)$$

где функция  $\omega(k)$  определяется основным уравнением релятивистской динамики

$$E^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4, \quad (4)$$

откуда

$$\omega^2 - k^2 c^2 = (m_0 c^2 / \hbar)^2. \quad (5)$$

Амплитуда  $A(k)$  в выражении (3) предполагается настолько малой, что интеграл при  $x = 0$  и  $t = 0$  является конечным. Для простоты здесь и далее будет считаться, что амплитуды всех компонент одинаковы.

*Суперпозиция встречных волн как модель частицы*

Рассмотрим согласно [6] суперпозицию двух волн, бегущих навстречу друг другу вдоль оси  $x$ :

$$\cos(\omega_0 t - k_0 x) + \cos(\omega_0 t + k_0 x) = 2 \cos(k_0 x) \cos(\omega_0 t). \quad (6)$$

Фазовые скорости волн будем считать равными  $c$  и, следовательно,  $\omega_0 = ck_0$ . Таким образом, мы получаем обычную стоячую волну.

Теперь рассмотрим всю систему с точки зрения движущегося со скоростью  $v$  наблюдателя на встречу первой волне. Частоты исходных волн изменятся согласно эффекту Доплера:

$$\omega_1 = \omega_0 \sqrt{\frac{1+v/c}{1-v/c}}, \quad \omega_2 = \omega_0 \sqrt{\frac{1-v/c}{1+v/c}}. \quad (7)$$

Таким образом, вместо (6) получим:

$$\cos(\omega_1 t - k_1 x) + \cos(\omega_2 t - k_2 x) = 2 \cos(\omega t - Kx) \cos(\Omega t - Kx), \quad (8)$$

где

$$\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \Omega, \quad \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} = \omega, \quad \frac{k_1 + k_2}{2} = K, \quad \frac{k_1 - k_2}{2} = k. \quad (9)$$

Так как обе волны движутся со скоростью света  $c$ , то

$$\omega_1 = ck_1, \quad \omega_2 = ck_2. \quad (10)$$

Таким образом, мы получаем волну с фазовой скоростью, большей скорости света:

$$\frac{\Omega}{k} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{k_1 - k_2} = \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} c = V > c, \quad (11)$$

чья амплитуда меняется по гармоническому закону и описывается волной, имеющей скорость меньше скорости света:

$$\frac{\omega}{K} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} c = v < c. \quad (12)$$

Будем называть эту волну согласно [6] *идущей волной*. Отметим, что скорость низкочастотной волны  $v$  обозначена как скорость движущейся системы отсчета. Нетрудно проверить следующее важное свойство:

$$\Omega^2 - \omega^2 = \omega_0^2, \quad (13)$$

которое можно сравнить с основным уравнением релятивистской динамики:

$$E^2 - (pc)^2 = (m_0 c^2)^2. \quad (14)$$

Таким образом, со свободной частицей имеет смысл ассоциировать не монохроматическую волну, а идущую, т.е. суперпозицию двух когерентных волн, движущихся со световой скоростью.

#### Волновой пакет идущих волн

Пусть частица покоится в точке  $x = 0$ . Основная компонента волнового пакета идущих волн имеет вид

$$\Psi_0 = A \{ e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} + e^{-i(\omega_0 t + k_0 x)} \}, \quad (15)$$

где  $\omega_0 = k_0 c$  или

$$\Psi_0 = 2A \cos k_0 x e^{-i(\omega_0 t)}. \quad (16)$$

Это есть уравнение стоячей волны, узлы которой расположены с периодичностью  $\pi / k_0$ . В точке планируемого расположения частицы амплитуда колебаний максимальна —  $2A$ .

Таким образом, волновой пакет можно записать в виде

$$\Psi = \frac{A}{\Delta k} \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \cos(kx) e^{-i(\omega t)} dk, \quad (17)$$

где в качестве амплитуды каждой компоненты взято  $A dk / \Delta k$ . Сделаем замены:

$$\xi = k - k_0, \quad k = \xi + k_0, \quad dk = d\xi, \quad \omega = k c. \quad (18)$$

$$\Psi = \frac{A}{\Delta k} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \cos((\xi + k_0)x) e^{-i c(\xi + k_0)t} d\xi. \quad (19)$$

Так как  $\omega_0 = k_0 c$ ,

$$\Psi = \frac{A}{\Delta k} e^{-i(\omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \cos((\xi + k_0)x) e^{-i c \xi t} d\xi. \quad (20)$$

Рассмотрим волновой пакет в момент  $t = 0$ :

$$\psi = \frac{A}{\Delta k} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \cos((\xi + k_0)x) d\xi. \quad (21)$$

Нетрудно показать, что после интегрирования мы получим:

$$\psi = 2A \frac{\sin \Delta k x}{\Delta k x} \cos k_0 x. \quad (22)$$

То есть мы имеем волновой пакет, имеющий вид гармоника с частотой  $\omega_0 = k_0 c$ , чья амплитуда меняется в пространстве по закону  $\frac{\sin x}{x}$ , т.е. она достигает максимума в точке  $x = 0$  и быстро спадает по сторонам.

Рассмотрим теперь поведение пакета в точке максимума  $x = 0$  с течением времени. Из (20) имеем

$$\psi = \frac{A}{\Delta k} e^{-i(\omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} 1 e^{-ic\xi t} d\xi. \quad (23)$$

После интегрирования получим:

$$\psi = 2A \frac{\sin c\Delta k x}{c\Delta k x} e^{-i(\omega_0 t)}. \quad (24)$$

То есть мы имеем монохроматические колебания, чья амплитуда быстро убывает со временем согласно  $\frac{\sin c\Delta k t}{c\Delta k t}$ .

Таким образом, волновой пакет, состоящий из идущих волн, не может быть стабильным для покоящейся частицы. Ввиду этого следует заключить, что при всей своей привлекательности указанная модель не решает главной проблемы волнового подхода к материи — дискретности, т.е. локальности проявления энергии и импульса в малых областях пространства.

## References

- 1 Smorodinsky J.A., Romanovskaya T.B. Louis de Broglie (1892–1987) (from history of physics) // UFN. — 1988. — Vol. 116. — Issue 4. — P. 753–769.
- 2 Sokolov A.A., Loskutov Yu.M., Ternov I.M. Quantum mechanics. — M.: Prosvescheniye, 1961. — 638 p.
- 3 Sivashinsky G.I. The de Broglie Wave as a Localized Excitation of the Action Function // Preprint arXiv: 1003.2542v1[quant-ph]. — 2010.
- 4 Valentini A. De Broglie-Bohm Pilot-Wave Theory: Many Worlds in Denial? // Preprint arXiv: 0811.0810 [quant-ph]. — 2010.
- 5 Bassalo J.M., Alencar P.T.S. et al. The quantum wave packet and the Feynman–de Broglie–Bohm propagator of the Shrodinger–Nassar equation for an extended electron // Preprint arXiv: 1010.2640 [quant-ph]. — 2010.
- 6 Goryunov A.V. Going Wave as a Model of Particle // Preprint arXiv: 1006.0016v1 [physics.gen-ph]. — 2010.

В.В.Архипов, В.С.Гуляев

## Келген толқындардың толқындық пакеті

Мақала материяның толқындық теориясын зерттеуге арналған. Негіз ретінде А.В.Горюнов «Going Wave as a Model of Particle» мақаласындағы ойы алынды. Бұл ойдың мәні — ағынсыз толқын аталатын де Бройль кванттық арақатынасына сипаттама берілгендігінде. Келген толқыннан құрастырылған толқындық пакеттің айқын түрі, сондай-ақ мұндай пакет уақытқа қатысты өз тұрақтылығын сақтамайтындығы көрсетілген.

---

V.V.Arhipov, V.S.Gulyayev

## **The wave packet of going waves**

One of the approaches to the wave theory of matter is investigated in the present work. Basis of this investigation is an idea proposed by A.V.Goryunov at the article «Going Wave as a Model of Particle». The essence of the idea is concluding in the comparison of the quantum de Broglie's ratios to the going wave characteristics. An explicit view of the wave packet, that are composed from going waves, are investigated in this article. It is shown that this wave packet not conserving of its stability in time. Thereby, the going waves are not resolving the problem of mathematical simulation of elementary particles provided their wave properties.

А.С.Балтабеков, Т.А.Кокетайтеги, Л.М.Ким, Б.С.Тагаева, А.Е.Дустаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: abskargu@mail.ru)

## Квантово-химическое моделирование радиационно-стимулированных процессов в KDP

В статье приведены результаты компьютерного моделирования процессов миграции атомов водорода в решетке KDP. В результате проведенных расчетов определены барьеры для миграции атомов водорода. Предложены модели рекомбинационных процессов с участием водорода и В-радикалов. Анализ полученных результатов и литературных данных показал, что в области 110-130 К рекомбинационных процесс имеет дырочный механизм. Вторая полоса излучения связана с L-дефектами.

*Ключевые слова:* миграция, компьютерное моделирование, рекомбинационные процессы, дефекты, KDP-кристаллы, В-радикалы, дырочный механизм.

По литературным данным, в температурной области ниже 140 К наблюдается уменьшение сигнала ЭПР от В-радикалов и межузельных атомов водорода [1]. Изменение интенсивности электронного парамагнитного резонанса с ростом температуры может происходить из-за термического отжига парамагнитных центров или возрастания спин-решеточной релаксации. Измерения спектров радиационно-наведенного поглощения показали, что полосы поглощения с максимумами 2,26, 3,17 и 5,75 эВ термообесцвечиваются в области ниже 140 К [2]. Сопоставление литературных данных по ЭПР и оптических полос поглощения [1, 2] позволяет делать вывод, что в данной температурной области происходит рекомбинация радиационных дефектов  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$  (В-радикал) и  $(\text{H}_i)^0$  (межузельный атом водорода). Эти дефекты образуют комплементарную пару, так как образование одного приводит к появлению другого. В-радикал возникает в результате ионизации аниона и является автолокализованной дыркой. Электрон захватывается мостиковым протоном, образующим водородную связь О–Н–О. В этом случае атом водорода выталкивается в межузлие, что показано квантово-химическими расчетами [3].

Пик ТСЛ в области 110–130 К имеет спектр излучения, состоящий из двух полос с максимумами при 2,6 и 4,8 эВ. Полоса излучения при 4,8 эВ связывается с люминесценцией экситонов [2]. Она может возникать при термической активации миграции как дырок, так и электронов. Нами установлено, что при перестройке кристаллической решетки KDP в результате полиморфного фазового перехода происходит аномально резкое разгорание рекомбинационной люминесценции, что может быть объяснено уменьшением энергии активации миграции какого-либо из носителей (электронов или дырок). Полиморфный фазовый переход при 123 К в KDP происходит в результате перескока водородов в другие положения. Поэтому наиболее вероятным представляется активация миграции межузельных атомов водорода или дырок по водородной связи.

Нами проведено квантово-химическое моделирование миграции водорода из межузельного положения. Для проверки возможности получения адекватного результата при использовании подобных расчетов методом MNDO для дигидрофосфата калия было проведено сравнение некоторых результатов с известными экспериментальными данными. На рисунке 1 представлена часть кластера, на котором проведен расчет геометрии фосфатного аниона и положений мостиковых водородов. Исходные данные были следующие: решеточные параметры KDP —  $a = 1,046$  нм,  $b = 1,054$  нм,  $c = 0,692$  нм [4]; углы —  $\alpha = 29^\circ$ ,  $\beta = 54,6^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$  [5]. После оптимизации длин всех Р–О и О–Н были получены результаты, приведенные в таблице.

При проведении расчетов рассмотрены только положения водородов около атомов кислорода  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_4$ . Другие возможные положения для атомов водорода вакантны. В [4] фосфатный анион считается правильным тетраэдром. В [1] упомянуто, что фосфатный анион представляет собой слабо искаженный тетраэдр, однако соответствующие параметры не приводятся. Из данных, приведенных в таблице, видно, что выбранная расчетная схема дает результаты, хорошо согласующиеся с литературными. Заряд атомов водорода одинаков и равен  $+0,86e$ , т.е. электронная плотность существенно смещена к атомам кислорода. Равенство заряда на водородах обусловлено тем, что они эквивалентны, но относительно разных фосфатных анионов.

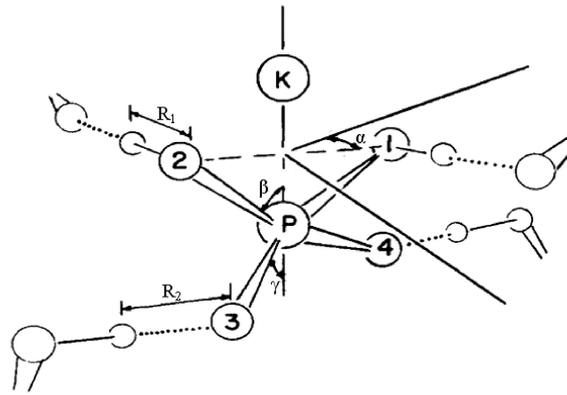


Рисунок 1. Вид кластера для моделирования анионов в KDP

Т а б л и ц а

**Сравнение результатов расчетов с литературными данными**

Длина О–Н связи (нм)		Длина Р–О связи (нм)	
Расчет	Литературные [5]	Расчет	Литературные [4]
$R_1 = 0,109$	$R_1 = 0,107$	$P-O_{1,4} = 0,158$	$P-O = 0,156$
$R_2 = 0,152$	$R_2 = 0,143$	$P-O_2 = 0,152$	
		$P-O_3 = 0,156$	

Полный вид кластера, на котором проводились расчеты, приведенные выше, показан на рисунке 2а. Геометрия кристаллической решетки KDP такова, что наиболее вероятным межузельным положением для атомов водорода представляется положение «А» в плоскости трех катионов  $K^+$ . Приведенный на этом рисунке кластер позволяет учесть ближайшее окружение в исходном и конечном положениях при миграции водорода.

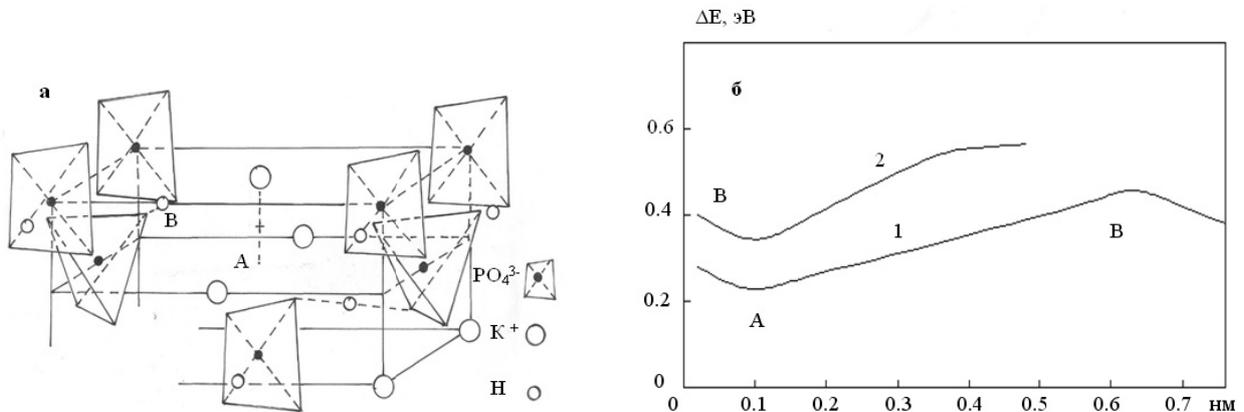


Рисунок 2. а — вид кластера для моделирования миграции атома водорода;  
 б — потенциальные кривые изменения энергии при смещении атома водорода из положения А (1) и протона из положения В (2)

На рисунке 2б (кривая 1) представлено рассчитанное сечение потенциальной поверхности миграции атома водорода из положения «А» в «В». Положение «В» представляет собой в данном случае положение водородной вакансии или незанятого водородного узла. Известно [2], что около фосфатного аниона имеется четыре возможных положения для водородов, из которых заняты два.

При миграции атома водорода из положения «А» высота энергетического барьера составляет около 0,25 эВ. Необходимо отметить, что максимум находится при значении координат, соответствующих идеальному положению водорода в решетке KDP. Это согласуется с результатами работы [3], где показано, что положение протона при захвате электрона становится неустойчивым. Кривая 2 на рисунке 2 дает потенциальную кривую движения протона из положения «В» в направлении

межузельного положения «А». Эта кривая позволяет определить энергию связи протона с фосфатным анионом. Она составляет порядка 0,21 эВ.

Очевидно, что В-радикалы возникают в результате радиационной ионизации фосфатных анионов. Свободные электроны захватываются мостиковыми протонами. Другим возможным каналом стока свободных электронов являются ионы  $(\text{PO}_3)^-$ , которые представляют собой ростовые дефекты KDP. Этот механизм образования электронно-избыточных ионов  $(\text{PO}_3)^{2-}$  был предложен в работе [6].

Таким образом, одними из комплементарных радиационных дефектов для В-радикалов являются межузельные атомы водорода. Центры типа  $(\text{H}_i)^0$  хорошо изучены в щелочно-галоидных кристаллах [7]. Они имеют полосы поглощения в области 5,0–5,8 эВ в зависимости от природы анионов. Поскольку полоса поглощения с максимумом при 5,75 эВ испытывает термообесцвечивание в том же температурном диапазоне, что и радиационно-наведенные полосы поглощения с максимумами при 2,26 и 3,17 эВ, которые связаны с автолокализованными дырками, вполне обоснованным выглядит предположение о связи данной полосы поглощения с центрами типа  $(\text{H}_i)^0$ . Дополнительным аргументом в пользу данного вывода является поведение спектра ЭПР центров  $(\text{H}_i)^0$  [1].

Рентгеновские кванты в кристаллах взаимодействуют в основном с электронной подсистемой, поэтому образование В-радикалов происходит в результате ионизации анионов. Свободный электрон захватывается протоном, образующим между двумя кислородами соседних фосфатных комплексов водородную связь, и в межузлия выталкивается атом водорода.

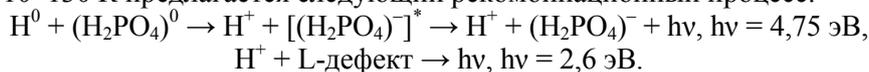
Таким образом, можно предположить, что в области 110–130 К идет рекомбинационный процесс с участием радиационных дефектов  $(\text{H}_i)^0$  и  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$ . Действительно, спектральный состав пика ТСЛ в области 110–130 К содержит полосу излучения с максимумом при 4,75 эВ. Этот результат хорошо согласуется с приведенным в работе [8]. При температуре 7 К обнаружена люминесценция с максимумом при 4,77 эВ, которую авторы работы [8] связывают с люминесценцией экситонов. При переносе электрона с мигрирующего атома водорода на В-радикал происходит «сборка» экситона. Его излучательный распад дает наблюдаемую в области 110–130 К люминесценцию. Люминесценция экситонов испытывает температурное тушение, начиная с 20 К [8]. При измерении рентгенолюминесценции нами установлено: полоса излучения с максимумом при 4,75 эВ выше 140 К практически не наблюдается. В чистых кристаллах KDP пики рекомбинационной люминесценции находятся при 110–130, 180 и 290 К. Основная светосумма накапливается в двух последних пиках рекомбинационной люминесценции. С температурным тушением свечения экситонов можно связать небольшую светосумму в пике ТСЛ при 110–130 К.

Однако в данной температурной области идут процессы более сложные, чем описано выше. Кроме полосы излучения с максимумом при 4,75 эВ в области 110–130 К наблюдается вторая полоса излучения, с максимумом при 2,6 эВ. Ранее подобная полоса излучения наблюдалась в спектрах рентгенолюминесценции при 7 К [8]. В этой работе ее связывают с ориентационным *L*-дефектом Бьерума. *L*-дефект представляет собой вакансию водорода в подсистеме водородной связи. Основанием для подобной интерпретации авторы считают увеличение выхода люминесценции с максимумом при 2,6 эВ в кристаллах KDP, активированных гетеровалентными примесными ионами. Считается, что введение гетеровалентных примесей приводит к появлению дополнительных вакансий в положении мостиковых водородов для компенсации избыточного заряда. В работе [8] установлено, что фотолюминесценция с максимумом при 2,6 эВ возбуждается в оптической полосе с максимумом при 5,8 эВ при температуре 7 К. Ранее [2] установлено, что радиационно-наведенная полоса поглощения с максимумом при 5,75 эВ при температуре 80 К термообесцвечивается одновременно с полосами поглощения при 2,26 и 3,17 эВ, которые по всем данным связаны с В-радикалами. Таким образом, полосу поглощения при 5,75 эВ можно связать с межузельным атомом водорода. Автолокализованная дырка и межузельный атом водорода являются генетически связанными радиационными дефектами в кристаллической решетке KDP [9].

Спектральный состав пика ТСЛ при 110–130 К в кристаллах KDP–Tl, активированных ионами таллия, не меняется [2]. Если бы рекомбинационный процесс был связан с термической активацией миграции дырок, то при «сборке» экситонов должна была бы возникать люминесценция ионов  $\text{Tl}^+$ . Известно [10], что внутрицентровая люминесценция ионов одновалентного таллия имеет максимум при 4,51 эВ. Одним из механизмов передачи энергии примесным центрам при создании электронных возбуждений матрицы является миграция экситонов. Экситоны эффективно передают энергию ионам таллия, например, в щелочно-галоидных кристаллах и галоидах аммония [11, 12]. Считается, что в кристаллах KDP эффективный перенос энергии реализуется по водородным связям [8]. Однако в об-

ласти 110–130 К люминесценции ионов таллия при рекомбинационных процессах не наблюдается. Следовательно, можно сделать вывод о том, что рекомбинационный процесс в области 110–130 К в кристаллах KDP имеет электронный механизм. В этой температурной области происходит термическая активация миграции электронно-избыточного центра  $(H_i)^0$ . При его взаимодействии с В-радикалом происходит перенос электрона с последующим излучательным и безызлучательным распадом экситонов. Возникающий протон либо занимает положение водородной вакансии, либо локализуется на занятой водородной связи, образуя *D*-дефект Бьерума. Первый процесс, по сути, представляет собой рекомбинацию с распадом *L*-дефектов.

В области 110–130 К предлагается следующий рекомбинационный процесс:



Результаты проведенных расчетов показывают, что миграция межузельного атома водорода может быть легко термически активирована.

Спектральные составы пиков ТСЛ при 125 и 180 К показывают, что в области 110–130 К рекомбинационный процесс дырочный, т.е. подвижная дырка рекомбинирует с межузельным атомом водорода. В противном случае при активации миграции  $H^0$  в рекомбинационных процессах участвовали бы все дырочные центры.

Таким образом, квантово-химические расчеты показывают возможность миграции атомарного водорода, который локализуется в межузлии. С этим процессом может быть связана его рекомбинация с А-радикалами.

Косвенным доказательством реализации рекомбинационного процесса являются результаты измерения кривых ТСЛ и спектрального состава рекомбинационной люминесценции области 110–130 К для кристаллов KDP, подвергнутых частичной дегидратации. Выше упоминалось, что при нагревании дегидратация кристаллов KDP происходит в две стадии [13]. При температуре 250 °С данное соединение теряет половину воды, а выше 350 °С KDP трансформируется в метафосфат калия.

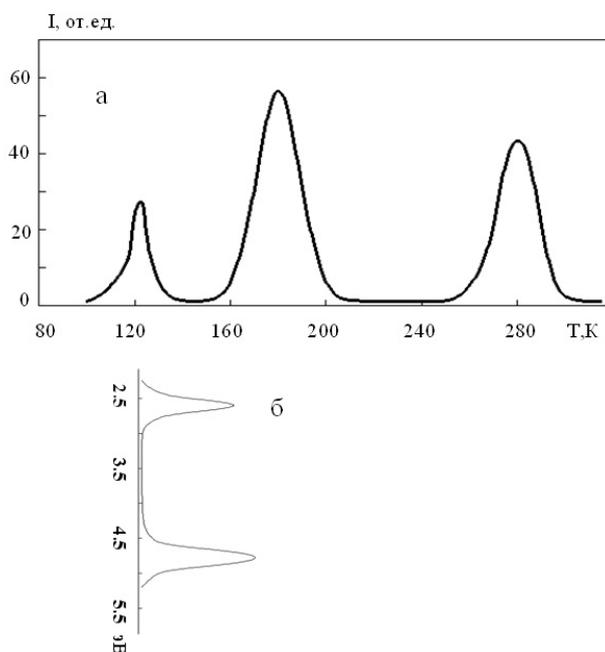


Рисунок 3. Кривые ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 125 К после термической обработки

На рисунке 3 представлены кривые ТСЛ и спектральный состав пика рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 125 К после термической обработки образцов. Видно, что кривая ТСЛ качественно не изменяется после обработки KDP при 250 °С. Уход из образца половины кристаллической воды приводит только к изменению распределения светосумм по пикам рекомбинационного свечения. Сравнение с кривыми ТСЛ чистого дигидрофосфата калия показало существенное возрастание интеграла пика ТСЛ в области 125 К после термической обработки.

Отметим, что аномальный рост выхода рекомбинационной люминесценции в области температуры фазового перехода наблюдается явно. Это связано с тем, что для данного образца светосумма в пике ТСЛ в области 110–130 К значительно больше, чем в KDP до термической обработки.

Более важным представляется результат, полученный при изучении спектрального состава пика ТСЛ при 125 К. Как и ранее, он состоит из двух полос излучения с максимумами при 2,6 и 4,75 эВ. Установлено, что отношение интенсивностей излучения в этих оптических полосах не меняется от температуры и длительности термической обработки и совпадает. Частичный уход молекул воды приводит к значительному возрастанию дозационной дефектности кристаллов. В том числе увеличивается концентрация *L*-дефектов. Независимо от этого соотношение интенсивностей в полосах рекомбинационного излучения не меняется. Это показывает взаимосвязь двух рекомбинационных процессов, дающих данные полосы излучения, что и предлагается в модели.

В результате проведенных расчетов показано, что атом водорода может выполнять роль электронно-избыточного центра в кристаллах KDP. Его взаимодействие с дырочными центрами (В- и А-радикалами) приводит к возникновению термостимулированной люминесценции в области 110–130 и 180 К.

Работа выполнена по гранту Фонда фундаментальных исследований МОН РК.

## References

- 1 Chirila M.M., Garces N.Y. et al. Production and thermal decay of radiation-induced point defects in  $KD_2PO_4$  crystals // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94. — № 10. — P. 6456–6462.
- 2 Tagaeva B.S. Mechanisms of disintegration of radiating defects and recombination luminescences in crystals KDP: The dissertation abstract on competition of a scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences: 01.04.07. — Almaty, 2010. — 16 p.
- 3 Liu C.S., Zhang Q. et al. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defect in  $KH_2PO_4$  // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — № 22. — P. 224107/1–224107/11.
- 4 Strukov P.A., Levanjuk A.P. Physical basis of ferroelectric phenomena in crystals. — M.: Science, 1995. — 301 p.
- 5 Wells J.W., Budzinski E., Box H.C. ESR and ENDOR studies of irradiated potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. — 1986. — Vol. 85. — № 11. — P. 6340–6346.
- 6 Garces N.Y., Stevens K.T. et al. Identification of electron and hole traps in  $KH_2PO_4$  crystals // Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89. — № 11. — P. 47–52.
- 7 Stouhlem A.M. The theory of defects in firm bodies: electronic structure of defects in dielectrics and semiconductors. — M.: World, 1978. — Vol. 2. — 224 p.
- 8 Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A. et al. Low temperature luminescent time-resolved vacuum ultra-violet spectroscopy of crystals  $KH_2PO_4$  luminescent time-resolved vacuum ultra-violet spectroscopy of crystals  $KH_2PO_4$  // OS. — 2001. — Vol. 91. — № 2. — P. 243–25.
- 9 Kim L.M., Kuketaev T.A. et al. Features recombination processes in KDP in a temperature range 100–130 K // Vestnik of ENU of L.V.Gumilev. — 2009. — № 2 (69). — P. 91–95.
- 10 Voronov A.P., Vyday Yu.T. et al. Influence of thallium doping on scintillation characteristics of mixed KDP/ADP crystals // Radiation Measurements. — 2007. — Vol. 42. — № 4/5. — P. 553–556.
- 11 Aluker E.D., Lusic D.J., Chernov A.S. Electronic excitation and a radio luminescence of alkali halide crystals. — Riga: Zinatne, 1979. — 252 p.
- 12 Kuketaev T.A. Luminescence and electronic excitation in the activated ionic crystals with various updating: the author's abstract on competition of a scientific degree of the doctor of physical and mathematical sciences: 01.04.10. — Sverdlovsk, 1988. — 45 p.
- 13 Lepilina R.G., Smirnova N.M. Thermograms of inorganic phosphatic connections. — Leningrad: Science, 1984. — 70 p.

А.С.Балтабеков, Т.Ә.Көкетайтегі, Л.М.Ким, Б.С.Тағаева, А.Е.Дустаева

## KDP кристалындағы радиациямен стимулденген процестерді кванттық-химиялық модельдеу

Мақалада KDP кристалдық торындағы сутегі атомдарының көшуі кезіндегі процестерге жүргізілген компьютерлік модельдеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу барысында сутегі атомдарының көшуі үшін тосқауылдар мәндері анықталды. Сутегі мен В-радикалдарының қатысуымен жүретін рекомбинациялық процестердің модельдері ұсынылды. Алынған нәтижелер мен әдеби мәліметтерді талдау 110–130 К аймақтағы рекомбинациялық процесс кемтіктік механизм бойынша жүретінін көрсетті. Екінші сәулелену жолағы *L*-ақауларға байланысты.

A.S.Baltabekov, T.A.Koketaitegi, L.M.Kim, B.S.Tagaeva, A.Ye.Dustaeva

## **Quant-chemical modelling of radiation induced processes in KDP**

In article are received results by computer modeling of processes migration hydrogen atoms in KDP lattice. As a result of the spent calculations barriers for migration of hydrogen atoms are defined. The models of recombination processes with participation of hydrogen and B-radicals are offered. The analysis of the received results and the literary dates shows that in area 110–130 K recombination. The second band of emission is connected with L-defects.

S.Dolgov, T.Kärner, A.Lushchik, E.Shablonin

*Institute of Physics, University of Tartu, Riia Str. 142, 51014 Tartu, Estonia (E-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee)*

## **Recombination of conduction electrons with trapped-hole centres in MgO:Be and MgO:Ca single crystals**

It is shown that  $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  impurity ions in wide-gap ( $E_g = 7,8$  eV) MgO:Be and MgO:Ca single crystals serve as the traps for highly mobile holes, which do not undergo self-trapping in the bulk of MgO. Recombination of conduction electrons with trapped-hole centres in MgO:Be and MgO:Ca at 10 K causes the appearance of broadband luminescence (peaked at 7.2 and 6.8 eV) the thermal quenching of which occurs at 190 or 50 K, respectively. The peaks of thermally stimulated luminescence connected with the recombination of mobile holes, thermally released from trapped-hole centres, with the electrons still localized nearby defects have been detected in the samples previously irradiated by 5-10-keV electrons or 25-eV photons.  $[\text{Be}]^+$  и  $[\text{Ca}]^+$  trapped-hole centres are charged ones (Coulomb centres) and have a large cross-section for the non-radiative recombination with hot conduction electrons. Such hot recombination can be considered as one of the creation mechanisms of Frenkel defects in the materials, where the formation energy of a Frenkel pair exceed  $E_g$ .

*Key words:* wide-gap crystals, traps, nonradiative recombination, thermal ionization, Frenkel defects, hole centers, self-trapping, hot electrons.

MgO is the simplest representative of the wide band gap oxide materials ( $E_g = 7.8$  eV) and is often regarded as their model system. Furthermore, it itself has found various practical applications as an isolator material, irradiation resistant construction material, laser material, and even as a luminescent material in the UV spectral region (5–7 eV).

Similarly to the majority of alkali halide crystals (AHC), magnesium oxide has a cubic face-centred Bravais lattice, where  $\text{O}^{2-}$  anions form a close-packed structure. Anions and cations are located at octahedral sites, the ionic radius for 6-coordinated  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  is 1.26 Å and 0.86 Å, respectively. In spite of the similar crystal lattice, the properties of electronic excitations in MgO and AHC are different. In all AHC, at sufficiently low temperatures a hole after vibronic relaxation inside a valence band undergoes transformation into the self-trapped state in the form of an immobile  $V_K$  centre, the structure of which was determined via the EPR method — a two-halide quasi-molecule  $X_2^-$  located at two anion sites along  $\langle 110 \rangle$  direction [1,2]. Because of a strong electron-phonon interaction, the self-trapping of excitons also takes place in regular lattice regions of AHC at low temperatures (see, e.g., [3, 4]). In AHC, the maxima of broad luminescence bands related to self-trapped excitons are located at 2.2–6 eV. On the other hand, only the manifestations of large-radius free excitons and highly mobile conduction electrons (e) and valence holes (h) have been detected in the reflection and luminescence spectra of highly pure MgO single crystals at low temperatures. In our opinion, this fundamental difference in the behaviour of the holes in the regular regions of AHC and MgO can also influence the processes of hole trapping by different impurity centres.

The optical properties of MgO depend strongly on the presence of various defects. The prevailing defects in nominally pure MgO crystals not subjected to an irradiation with heavy particles, are the defects introduced during the crystal growth: mainly cation impurities, both bi- ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) and trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), and, as a consequence, the cation vacancies ( $v_c$ ) to neutralize the excess charge of the trivalent impurities. If one subjects the MgO crystals to an ionizing radiation (VUV-radiation, X-rays), free holes are created and then become localized near the cation vacancies (the so-called V-centres, see, e.g., [5, 6]). The free electrons are trapped mainly by the impurity cations. In the accordingly doped crystals, the holes can be localized also near the monovalent (e.g.,  $\text{Li}^+$ ) or bivalent ( $\text{Be}^{2+}$ ) impurity cations. If the resulting trapped-hole centre does not contain the cation vacancy, a different notation is used: [impurity atom]<sup>effective center charge</sup>, e.g.,  $[\text{Li}]^0$ ,  $[\text{Be}]^+$  are, respectively, a hole localized near a  $\text{Li}^+$  and a  $\text{Be}^{2+}$  ion. For MgO, such notations are widely accepted since [5]. The main constituent of the hole centres is the  $\text{O}^-$ , the hole localized on a regular anion (see., e.g., [5–8]).

Doping of MgO single crystals with Be results in the formation of a number of new Be-containing centres. In the context of this paper, one of them is relevant (see also [7, 8]): the  $[\text{Be}]^+$  centre ( $\text{Be}^{2+}-\text{O}^-$ , i.e. a hole trapped at an oxygen ion nearby an impurity  $\text{Be}^{2+}$  ion). The  $[\text{Be}]^+$  centre is created by X-irradiation at

77 K, its EPR spectrum is best observed at 4 K and at high microwave powers. The  $[\text{Be}]^+$  centre has a tetragonal symmetry with a slight orthorhombic distortion. This distortion is caused by the off-centre position of the small  $\text{Be}^{2+}$  ion (the ionic radius equals 0.41 Å and 0.3 Å for 4- and 3-coordination, respectively) in an  $\text{Mg}^{2+}$  cation site.

The low-temperature irradiation of the MgO single crystals containing purposely introduced impurity hole traps with photons of  $h\nu \geq E_g = 7.8$  eV, X-rays or an electron beam causes the formation of electron-hole (e-h) pairs. Highly mobile valence holes undergo rapid localization near dominant hole trapping centres, while conduction electrons lose their energy excess down to the bottom of the band via fast vibronic relaxation. Thereupon totally relaxed electrons mainly recombined with the trapped holes. Figure 1 demonstrates the corresponding wide luminescence bands detected via a double VUV monochromator at the excitation of doped MgO single crystals by 10-keV electrons at 10 K. The same luminescence bands have been detected under crystal excitation by synchrotron radiation of 9–30 eV at 6–10 K. The wide emission band peaked at the highest energy of ~6.8 eV is related to the electron recombination luminescence in MgO:Ca. This emission is not detected in pure MgO and, therefore, could not be ascribed to the luminescence of self-trapped excitons. The maximum of the recombination luminescence band in MgO:Be is located at a lower energy (~6.2 eV [9]). The intensity of both recombination emissions drastically decreases (more than by three orders of magnitude) in ~1 s after an electron irradiation is stopped. The continuously weak phosphorescence is typical of the tunnel recombination between spatially separated but trapped electrons and holes.

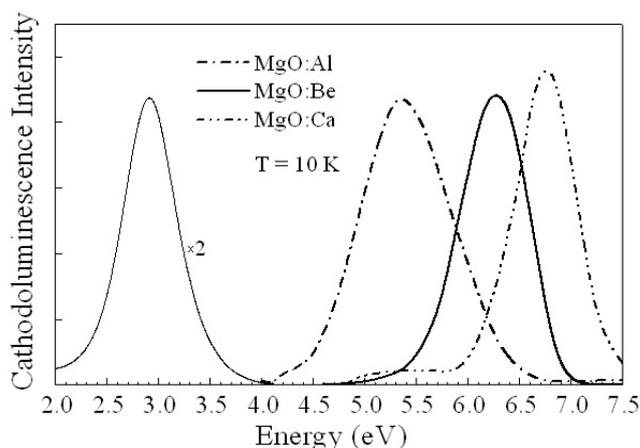
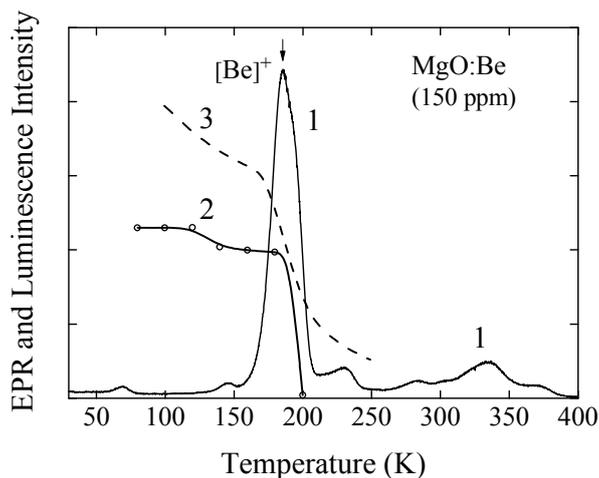


Figure 1. Emission spectra of MgO:Be (solid line), MgO:Al (dashed-dotted line) and MgO:Ca single crystals (dashed-double-dotted line) under the excitation by 10-keV electrons at 10 K

The heating of an X-irradiated MgO:Be crystal with a constant rate of  $\beta = 10$  K/min from 10 K to  $T \geq 190$  K causes the destruction of  $[\text{Be}]^+$  centres via hole release and restoration of  $\text{Be}^{2+}$  at cation sites. The released holes recombine with the electrons still localized at different defect/impurity centres, for instance with the appearance of the 2.9 eV emission, which is especially intensive in plastically deformed samples and is tentatively connected with the presence of bivacancies. Some holes are also localized at deeper traps, for instance, VAl centres in  $\text{MgO:Al}^{3+}$  are stable up to 375 K [10].

Figure 2 shows the thermoactivation characteristics of MgO:Be<sup>2+</sup> (150 ppm) single crystals. The pulse annealing of the EPR signal of  $[\text{Be}]^+$  centres was measured in the sample X-irradiated at 10 K. The curve of thermally stimulated luminescence ( $\beta = 10$  K/min) was measured for 2.9 eV emission in a MgO:Be<sup>2+</sup> crystal irradiated for 1 hour by 5 keV electrons at 5.2 K. The main TSL peak at ~190 K accompanies a sharp decrease of the EPR signal intensity. The thermal quenching of the 6.2 eV emission (under excitation by 25 eV photons), connected with the release of electrons from some traps and their recombination with the holes from  $[\text{Be}]^+$  centers, takes place in the same temperature region (see Fig. 2). So, there is no doubt that we have a hole process at about 190 K.



TSL of 2.9 eV (curve 1,  $\beta = 10$  K/min) for MgO:Be<sup>2+</sup> (150 ppm) irradiated for 1 hour by 5 keV electrons at 5.2 K. The annealing of the EPR signal of [Be]<sup>+</sup>-centers in the sample X-irradiated at 10 K (curve 2) and the temperature dependence of 6.2 eV emission under excitation by 25 eV photons (curve 3)

Figure 2. Thermoactivation characteristics of MgO:Be<sup>2+</sup> (150 ppm) single crystals

The problem of the hole self-trapping in MgO has long been under consideration. In [11] the 6.9 eV luminescence band in MgO single crystals was interpreted as a luminescence of self-trapped or at least relaxed excitons. On the other hand, the theoretical calculations have shown that there can not occur any self-trapping of holes in a bulk MgO crystal, while the process is possible at low-coordinated sites (corners, kinks etc.) at MgO (100) surface [12, 13]. This conclusion is also consistent with the experimental results [14] that showed a high hole mobility in the bulk MgO.

In MgO, Ca<sup>2+</sup> impurity ions replace regular cations and form substitutional solid solutions with the concentration of calcium ions up to several at%. The ionic radius of Ca<sup>2+</sup> surrounded by six O<sup>2-</sup> is larger than that for Mg<sup>2+</sup> (1.14 Å and 0.86 Å, respectively). So, the doping of MgO with Ca<sup>2+</sup> causes the expansion of the crystal lattice. It is obvious that the Ca<sup>2+</sup> situated at cation lattice sites cannot serve as traps for conduction electrons because the ionisation energy  $E_{\text{ion}}$  of a free Ca<sup>+</sup> is about 3 eV lower than of Mg<sup>+</sup>. On the other hand, the value of  $E_i$  for Be<sup>+</sup> is by ~3 eV higher than that for Mg<sup>+</sup> and, in principle, electrons can be trapped at Be<sup>2+</sup>. However, the effective cross-section of electron trapping by Be<sup>2+</sup> is at least by dozens of times lower than the effective cross-section of the recombination for the complex Coulomb centres formed at a hole trapping nearby Be<sup>2+</sup> ions.

In [15], a 6.8 eV luminescence peak was reported in Ca-doped MgO crystals and assigned presumably to [Ca]<sup>+</sup> centre (Ca<sup>2+</sup> substituting Mg<sup>2+</sup> next to the hole trapped on an oxygen ion). To verify this conclusion which is in contradiction with the assignment of the ~6.9 eV emission in nominally pure MgO to self-trapped excitons [11], additional investigations of MgO:Ca (~200 ppm) were performed in our laboratory. The crystal was firstly grown from highly pure starting materials by a variation of arc fusion technique and thereafter the second growth was performed using the purest part of the crystal grown in the first stage. Such procedure allowed to reduce additionally the concentration of uncontrolled impurities in MgO:Ca. According to [16], a quasiline emission of free excitons at 7.69–7.70 eV dominates in the photoluminescence spectrum of highly pure MgO, while the emission band peaked at 6.8 eV is absent. On the other hand, quasiline emission at 7.65 eV (i.e. shifted toward low-energy region with respect to the emission of free excitons) and intense broadband emission peaked at 6.8 eV were detected in MgO:Ca crystals. The intensity of broadband emission decreases parallel to the decrease of the concentration of calcium impurity ions. The 6.8 eV luminescence is efficiently excited by synchrotron radiation of 7–40 eV, i.e. both below the edge of fundamental absorption and at the formation of free excitons or separated electrons and holes (band-to-band transitions) [17]. The efficiency of 6.8 eV emission is especially high at 25–30 eV, where the values of absorption constant are relatively low thus decreasing the outcome of conduction electrons and valence holes at the surface. In addition, the multiplication of e-h pairs, when one exciting photon forms two or even more e-h pairs occurs if the photon energy exceeds ~24 eV [17, 18].

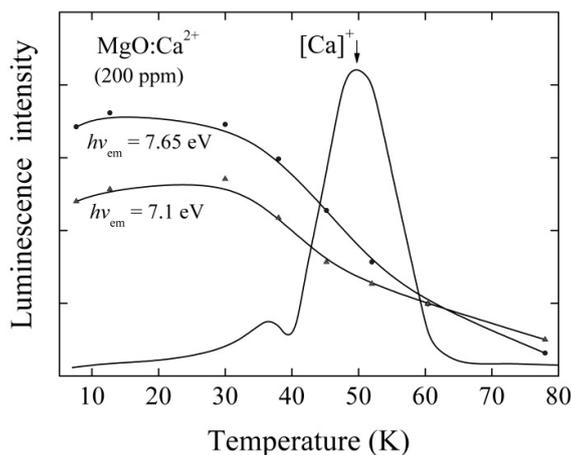


Figure 3. The temperature dependences of the steady luminescence intensity measured for quasiline emission at 7.65 eV (filled circles) and broadband emission at 7.1 eV (triangles) at the excitation of MgO:Ca by synchrotron radiation of 25 eV and the TSL curve (solid line) measured after irradiation of MgO:Ca by X-rays at 6 K ( $\beta = 10$  K/min).

Figure 3 demonstrates the temperature dependences of the luminescence intensity measured for quasiline emission at 7.65 eV and broadband emission with the maximum at 6.8 eV (bandwidth of  $\sim 0.8$  eV, measurement was performed at 7.1 eV) at the steady excitation of MgO:Ca by synchrotron radiation of 25 eV, which selectively forms separated electrons and holes. The absorption constant at 25 eV is significantly lower than those at the beginning of band-to-band transitions and the 25-eV photons excite crystal regions located rather far from the surface. The thermal quenching of the emissions starts above  $\sim 40$  K and the intensities are decreased by half at about 50 K. To elucidate the processes responsible for the thermal quenching, the thermally stimulated luminescence (TSL) has been measured after irradiation of MgO:Ca by X-rays (50 kV, penetration depths exceeds the thickness of our sample) at 6 K. The TSL was measured for 2.9 eV emission with the heating rate of  $\beta = 10$  K/min. The 48 K TSL peak is dominant for 2.9 eV emission, while a weak TSL peak at  $\sim 36$  K is most noticeable for ultraviolet emission. The TSL has been detected on the background of a weak temperature-independent (8–80 K) tunnel phosphorescence with a complex spectral composition. A similar TSL curve ( $\beta = 10$  K/min) has been detected in MgO:Ca previously irradiated by 6-keV electrons at 6 K. The analysis of the dependences of steady photoluminescence on temperature and the TSL curves testify that  $[\text{Ca}]^+$  centres are formed after irradiation of MgO:Ca resulting on the hole trapping by  $\text{Ca}^{2+}$  impurity ions located at regular cation sites. The thermal ionisation of  $[\text{Ca}]^+$  centres takes place at about 50 K. The hole delocalisation causes a sharp attenuation of the 6.8 eV emission because the holes released from  $[\text{Ca}]^+$  centres migrate to still localized electrons. The latter recombination process manifests itself in the TSL peak at  $\sim 48$  K in previously irradiated MgO:Ca: thermally released holes recombine with the localized electrons via 2.9 eV emission.

Hole trapping in MgO single crystals can happen only if there exists an initial distortion or irregularity in the crystal. It should be noted that the  $[\text{Be}]^+$  hole centre does not have any obvious coulombic precursor for the hole trap. However, due to the small ionic radius, the  $\text{Be}^{2+}$  that substitutes for regular cation  $\text{Ca}^{2+}$  is hopping inside the cation vacancy site polarizing the surrounding oxygen ions. When MgO:Be is subjected to irradiation, such polarizations act as shallow traps for the holes. At some point, when a hole localizes at the  $\text{O}^{2-}$  neighbouring the  $\text{Be}^{2+}$ , the latter relaxes away from the former, hence, the potential well is deepened so that its depth is sufficient for localizing the hole and formation of  $\text{Be}^{2+}$  trapped-hole centre.

In view of this, it could be very instructive to investigate hole trapping in MgO:Ca crystals. Ca is also isovalent with Mg, but its ionic radius  $r_{\text{Ca}} = 1.14$  Å is much bigger than that of magnesium. Such a big ion will produce local distortions at the cation vacancy site, thus, possibly allowing a hole to be trapped on the neighboring  $\text{O}^{2-}$ , forming a  $[\text{Ca}]^+$  centre. According to our experimental data, a 48 K TSL peak is related to the thermal destruction of  $[\text{Ca}]^+$  centre and the 6.8 eV luminescence peak is assigned to it (see Figs. 1 and 3). However, the decisive experiment would be the EPR detection of the  $[\text{Ca}]^+$  centre but it is technically complicated because the MgO:Ca crystal must be irradiated and kept before the measurements at  $T < 30$  K.

It is of interest to compare the processes of a hole localization nearby impurity  $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions in MgO and nearby  $\text{Na}^+$  or  $\text{Rb}^+$  impurity ions (the ionic radius is smaller or bigger than that of  $\text{K}^+$ , respectively)

in KCl. The so-called  $V_{KA}$  centres (a self-trapped hole near an impurity cation, see, e.g., [2]) are efficiently formed in KCl:Na, while such centres are not detected in a KCl:Rb crystal. According to luminescent studies, the hole localization near a  $Ca^{2+}$  that substitute for a  $Mg^{2+}$  with a smaller ionic radius in a regular cation site takes place in MgO:Ca. Conceivably the effect of a lattice polarization by a hole in the region of an impurity ion in metal oxides is significantly stronger than that in AHC doped with isovalent alkali metals. As a result the localization of a hole (or an exciton) in MgO occurs even near an impurity which ionic radius is bigger than that of a regular cation. Since  $Ca^{2+}$  do not serve as the electron traps, the recombination of mobile conduction electrons, formed at MgO:Ca irradiation by photons of  $h\nu > E_g$ , with the trapped holes causes the intense wideband luminescence peaked at 6.8 eV (see also figure. 3).

The cross-section for the recombination of electrons with charged (coulombic)  $[Be]^+$  and  $[Ca]^+$  centres is at least two orders of magnitude as high as that for neutral trapped-hole centres. In MgO, the energy released at the recombination of a cold electron (relaxed down to the bottom of the conduction band) with  $[Be]^+$  and  $[Ca]^+$  is not sufficient for the creation of a pair of Frenkel defects, i.e. the formation energy of a Frenkel pair exceeds the energy gap ( $E_{FH} > E_g$ ). However, non-relaxed (hot) conduction electrons participate in the recombination with  $[Be]^+$  and  $[Ca]^+$  as well providing, in principal, the formation of Frenkel defects. Such hot recombination are in competition with the multiplication process of e-h pairs, when a sufficiently hot conduction electron (or a hot valence hole) is able to create a secondary e-h pair (see, e.g., [18]). In MgO, the width of the valence band is about 6 eV [19] and hot valence holes do not cause the multiplication of e-h pairs. According to detailed experimental investigations, the efficient creation of secondary e-h pairs occurs if the energy of exciting photons is  $h\nu \approx 25\text{--}30$  eV. So, the energy of non-relaxed conduction electrons in the crystal bulk, which can be involved in hot recombination instead of the multiplication process, is limited by about 11–16 eV. The energy released at the recombination of such electrons with  $[Be]^+$  and  $[Ca]^+$  centres ranges up to 19–24 eV, i.e. is basically sufficient for the non-impact creation of Frenkel pairs nearby  $[Be]^+$  or  $[Ca]^+$ . Behaviour of oxygen interstitials in MgO was theoretically calculated in [20] and the experimental manifestations of these interstitials were detected in X-irradiated MgO crystals. Oxygen interstitials, stable up to 700 K [21], can be formed, for instance, with the participation of hot electrons and  $[Be]^+$ ,  $[Ca]^+$  or other trapped-hole centres. It is worth noting that the favourable conditions for the defect creation via hot e-h recombination are formed at the irradiation of MgO with swift heavy ions due to the extremely high density of electronic excitations (e-h pairs) within ion tracks. The further investigation of such processes lies ahead.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Estonian Science Foundation (grant 7825) and the European Commission (FP7/2007–2013, grant 226716).

#### References

- 1 *Castner T.G., Känzig W.* The electronic structure of V-centers // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1957. — Vol. 3. — P. 178–195.
- 2 *Schoemaker D.* G and superfine components of  $V_K$  centers // *Phys. Rev. B.* — 1973. — Vol. 7. — P. 786–801.
- 3 *Song K.S., Williams R.T.* Self-Trapped Excitons. Second Edition. — Berlin: Springer, 1996. — 410 p.
- 4 *Lushchik Ch.B., Lushchik A.Ch.* Disintegration electronic excitation with formation of defects in solid states. — M.: Science, 1989. — 264 p.
- 5 *Henderson B., Wertz E.* Defects in the alkaline earth oxides // *Adv. Phys.* — 1968. — Vol. 17. — P. 749–855.
- 6 *Chen Y., Abraham M.M.* Trapped-hole centers in alkaline-earth oxides // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1990. — Vol. 51. — P. 747–764.
- 7 *Dolgov S.A., Isakhanyan V. et al.*  $V_{OH-Be}$  — a new unusual member in the family of V centres // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2002. — Vol. 14. — P. 8881–8888.
- 8 *Dolgov S.A., Isakhanyan V. et al.* Electron paramagnetic resonance of the  $[Be]^+$  centre in MgO:Be // *J. Phys.: Condens. Matter* — 2003. — Vol. 15. — P. 6871–6878.
- 9 *Dolgov S.A., Isakhanyan V. et al.* Luminescence of the  $[Be]^+$  centre in MgO:Be // *Rad. Meas.* — 2004. — Vol. 38. — P. 699–702.
- 10 *Kalder K.A., Kjarner T.N. et al.* Short-wave luminescence of crystals MgO // *JPS.* — 1976. — Vol. 25. — P. 639–644.
- 11 *Rachko Z.A., Valbis J.A.* Luminescence of free and relaxed excitons in MgO // *Phys. Stat. Solidi B* — 1979. — Vol. 93. — P. 161–166.
- 12 *Shluger A.L., Grimes R.W. et al.* Self-trapping holes and excitons in the bulk and on the (100) surfaces of MgO // *J. Phys.: Condens. Matter* — 1991. — Vol. 3. — P. 8027–8036.
- 13 *Ramo D.M., Shluger A.L. et al.* Theoretical prediction of intrinsic self-trapping of electrons and holes in monoclinic  $HfO_2$  // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — 155504 (4 pages).

- 14 *Elango M., Pruehlmann J., Zhurakovski A.P.* Recombination luminescence and energy transfer in ionic crystals at XUV excitation by synchrotron radiation // *Phys. Status Solidi B*. — 1983. — Vol. 115. — P. 399–407.
- 15 *Feldbach E.Kh., Lushchik Ch.B., Kuusmann I.L.* Coexistence connected with defects excitons the big and small radius in solid states // *Letters in JETF*. — 1984. — Vol. 39. — P. 54–56.
- 16 *Feldbach E., Kuusmann I., Zimmerer G.* Excitons and edge luminescence in MgO // *J. Lumin.* — 1981. — Vol. 24/25. — P. 433–436.
- 17 *Kirm M., Lushchik A. et al.* Relaxation of hot photocarriers created by VUV photons in wide-gap crystals // *ESC Proceedings PV*. — 1998. — Vol. 98–24. — P. 267–276.
- 18 *Kirm M., Feldbach E. et al.* Multiplication of electron-hole pairs in MgO crystals and ceramics // *Nucl. Instrum Methods B*. — 1998. — Vol. 141. — P. 431–435.
- 19 *Lushchik A., Lushchik Ch. et al.* Defect creation caused by the decay of cation excitons and hot electron-hole recombination in wide-gap dielectrics // *Nucl. Instr. Meth. B* — 2006. — Vol. 250. — P. 330–336.
- 20 *Brudevoll T., Kotomin E.A., Christensen N.E.* Interstitial-oxygen-atom diffusion in MgO // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 53. — P. 7731–7735.
- 21 *Halliburton L.E., Kappers L.A.* Radiation-induced oxygen interstitials in MgO // *Solid State Commun.* — 1978. — Vol. 26. — P. 111–114.

С.Долгов, Т.Кернер, А.Лущик, Е.Шаблонин

### **MgO:Be және MgO:Ca монокристалдарындағы өткізгіштік электрондардың жинақылған кемтіктермен рекомбинациясы**

Кен саңылаулы ( $E_g = 7,8$  эВ) MgO:Be және MgO:Ca монокристалдарында  $Be^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  иондары шапшан қозғалатын кемтіктер үшін қармағыштар қызметін атқаратыны көрсетілді. Олар MgO кристалының көлемінде автолокалданған күйге өтпейді. MgO:Be және MgO:Ca кристалдарында 10 К температурада кемтіктік орталықтардың электрондармен рекомбинациялануы кеңжолақты люминесценцияның (максимумдары 7,2 және 6,8 эВ) пайда болуына әкеледі. Аталған жолақтар сәйкесінше 190 және 50 К температураларда жылулық сөнеді. Энергиялары 5–10 кэВ электрондармен немесе 25 эВ фотондармен алдын ала сәуленген монокристалды қыздыру барысында термостимулденген люминесценция шыңдары тіркелді. Ол шыңдар кемтіктік орталықтардың термоионизациясына және қозғалмалы кемтіктердің ақауларға жинақылған электрондармен рекомбинациялануына байланысты.  $[Be]^+$  және  $[Ca]^+$  кемтіктік орталықтар кулондық зарядқа және ыстық электрондармен сәуле шығармай өтетін рекомбинацияланудың тиімді қимасына ие. Осындай ыстық рекомбинацияларды френкелдік жұптың құрылу энергиясы  $E_g$ -дан асатын жүйелердегі Френкель ақауларының радиациямен құрылуы механизмдерінің бірі ретінде қарастыруға болады.

С.Долгов, Т.Кернер, А.Лущик, Е.Шаблонин

### **Рекомбинация проводимости электронов с локализованными дырками в монокристаллах MgO:Be и MgO:Ca**

Показано, что в широкощелевых ( $E_g = 7,8$  эВ) монокристаллах MgO:Be и MgO:Ca ионы  $Be^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  служат ловушками для высокоподвижных дырок, которые в объеме MgO не переходят в автолокализованное состояние. Рекомбинация дырочных центров в MgO:Be и MgO:Ca с электронами проводимости при 10 К приводит к появлению широкополосной люминесценции (максимумы при 7,2 и 6,8 эВ), испытывающей тепловое тушение при 190 и 50 К соответственно. При нагреве монокристалла, предварительно облученного электронами 5–10 кэВ или фотонами 25 эВ, зарегистрированы пики термостимулированной люминесценции, связанные с термоионизацией дырочных центров и рекомбинацией подвижных дырок с локализованными на дефектах электронами. Дырочные центры  $[Be]^+$  и  $[Ca]^+$  имеют кулоновский заряд и большое эффективное сечение безызлучательной рекомбинации с горячими электронами. Такие горячие рекомбинации можно рассматривать как один из механизмов радиационного создания дефектов Френкеля в системах, где энергия создания френкелевской пары превышает  $E_g$ .

## Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов сульфатов калия с органическими красителями

В работе исследованы кристаллы сульфата калия с примесью органических красителей. Показано, что содержание красителей в кристалле меньше, чем их содержание в растворе, на три порядка. Исследованы оптические характеристики полученных кристаллов. Показано, что спектры поглощения и люминесценции красителей в кристаллах аналогичны их спектрам в водных растворах. Приведена блок-схема и описан принцип действия автоматической установки, предназначенной для измерения спектров поглощения и люминесценции.

**Ключевые слова:** кристаллы, органические красители, оптические характеристики, люминесценция, спектры, поглощение, растворы.

### Введение

В последние годы увеличился интерес к таким твердым растворам, в которых при синтезе или выращивании кристаллов используются неорганические компоненты в сочетании с органическими. Это связано, прежде всего, с потребностями оптоэлектроники и лазерной техники. В настоящей работе мы рассмотрим такие твердые растворы, используя идеологию работ [1–7].

### Объекты исследования

Общее число соединений со структурой типа  $K_2SO_4$  превышает 130, а число ожидаемых — 2000. Элементарная ячейка  $K_2SO_4$  содержит четыре формульные единицы. Размеры элементарной ячейки следующие:  $a = 0,5731$  нм;  $b = 1,008$  нм;  $c = 0,7424$  нм. Ось «с» является осью псевдогексагональной симметрии. Группа  $SO_4^{2-}$  в кристаллах сульфата калия образует жесткий тетраэдр с ионом серы в центре и ионами кислорода в вершинах. Если рассматривать центр ячейки как начало координат, то ионы серы, калия и по два кислорода из тетраэдра  $SO_4$  расположены на двух параллельных плоскостях отражения  $(100)_{1/4}$  и  $(100)_{-1/4}$ . Расстояние между плоскостями —  $a/2$ . В тетраэдре  $SO_4$  расстояние S–O порядка 0,15 нм. Ионы  $K^+$  находятся в кристалле сульфата калия в двух неэквивалентных положениях  $K_1$  и  $K_2$ , различающихся окружением.

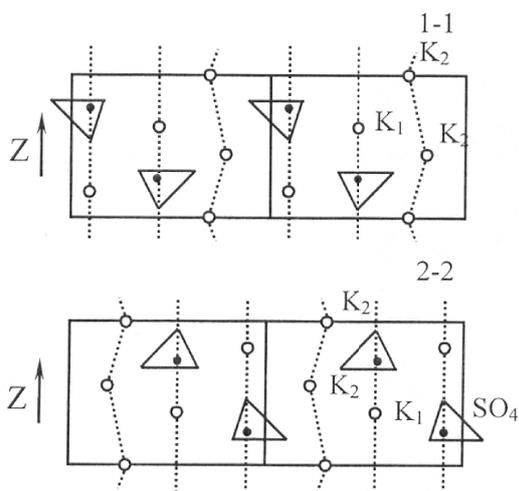


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры  $\beta$ - $K_2SO_4$ . Расположение атомов  $K_1$ ,  $K_2$  и T-групп в двух соседних плоскостях

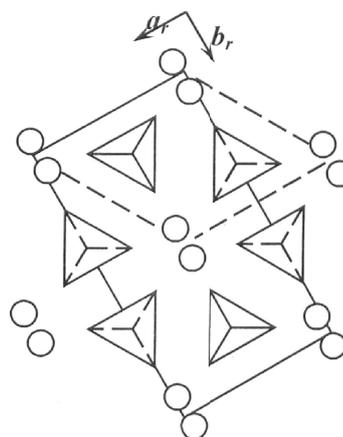


Рисунок 2. Структура  $\beta$ - $K_2SO_4$

Кристаллы сульфата калия имеют заметное преобладание повторного двойникования в виде трех компонент, взаимопроникновение которых приводит к наблюдаемой форме в виде простых гексагональных призм.  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет ромбическую (псевдогексагональную) решетку с пространственной группой симметрии  $D_{2h}^{16} - P_{mcn}$ . Схематическое изображение структуры  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведено на рисунке 1. Направление  $Z$  на рисунке совпадает с направлением оси псевдогексагональной симметрии «с». На рисунке показано расположение атомов K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> и Т-групп (SO<sub>4</sub>) в двух соседних плоскостях. Упорядочение Т-групп легко представить из рисунка 2. Одна из вершин каждой Т-группы направлена вдоль  $\pm Z$ , а остальные три вершины тетраэдра SO<sub>4</sub> лежат в одной плоскости (00 $Z$ ) с  $Z = 0,20; 0,70; 0,30; 0,80$  при выбранном на рисунке начале координат.

Ориентация оснований Т-групп в плоскости (001) одинакова в каждом из слоев катионных полиэдров и противоположна в соседних слоях. Вершина одного из тетраэдров каждого слоя направлена по  $+Z$ , а другого — по  $-Z$ , так что в ячейке общее число Т-групп, обращенных по  $Z$  и  $-Z$ , одинаково. Для  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> центры тетраэдрических групп находятся в положениях  $(0,25 \pm 0,02)c$  и  $(0,75 \pm 0,02)c$ . Среди ближайших соседей того же тетраэдра ( $Z = 0,77$ ) два «смотрят» вверх, а четыре — вниз, а у другого тетраэдра ( $Z = 0,23$ ), с вершиной вниз, четыре соседа направлены вверх, а два — вниз. Следующие по дальности соседи рассматриваемой Т-группы тоже разнонаправлены вдоль  $Z$ . И лишь третьи соседи на расстояниях  $\pm Z$  от рассматриваемого тетраэдра расположены тождественно во всех колонках вдоль  $Z$ . Считается, что такое сложное расположение тетраэдров вдоль  $Z$  свидетельствует о конкуренции взаимодействий  $J_1; J_2; J_3$  в исходной высокотемпературной фазе  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, из которой при понижении температуры изменением ориентации Т-групп формируется  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> фаза.

#### *Получение кристаллов и методика эксперимента*

Кристаллы были выращены из водных растворов методом, изложенным в нашей работе [5]. Использовались следующие красители: родамин незамещенный, этиловый эфир незамещенного родамина 4С, родамин 6Ж хлорид, родамин 6Ж ацетат, родамин 6Ж изобутират, родамин С хлорид и родамин 4С перхлорат. Концентрация красителей в маточном растворе была равна  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Перечисленные красители являются солеобразными соединениями. Многоатомная молекула красителя представляет собой положительный молекулярный ион.

Стационарная, не меняющаяся со временем форма роста кристаллов свидетельствует о том, что фронт роста представляет собой плоскость. Выросшие кристаллы имеют четкие плоские грани, следовательно, рост кристалла осуществляется послойным ростом атомно гладких поверхностей. Большая часть имеет облик, характерный для кристаллов сульфата калия, испытывающих стандартное воздействие на грань {010}. Кристаллы в процессе роста располагались в растворе таким образом, что грань {010} была верхней гранью. Влияние красителей на облик кристаллов проявляется в том, что неразвитая на кристаллах чистого сульфата калия грань {010} становится по размерам больше грани {021}, господствующей на кристаллах чистого сульфата калия. В соответствии с правилом Кюри-Вульфа наиболее развитыми на поверхности кристалла являются грани с наименьшими скоростями роста. Разрастание грани {010} свидетельствует о том, что красители замедляют скорость роста этой грани. Кристаллы прозрачны и имеют слабую розовую окраску. Описанные особенности влияния примеси на габитус кристаллов характерны для всех исследованных красителей.

Для определения концентрации красителя, вошедшего в кристалл в процессе роста, были измерены спектры поглощения водных растворов родамина незамещенного для разных концентраций красителя. Растворы получали поэтапным разбавлением маточного раствора. Исследовались растворы с концентрацией красителя в интервале от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $9,75 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Максимум поглощения во всех исследованных растворах наблюдается на длине волны  $\lambda = 490$  нм, а максимум люминесценции — на длине волны  $\lambda = 525$  нм. Далее были измерены спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов, содержащих родамин незамещенный. Выращенные кристаллы растворялись таким образом, чтобы получился насыщенный раствор. Для этого определяли вес кристалла и соответствующий ему объем воды, в котором осуществлялось растворение. Спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов представлены на рисунке 3. Спектры по форме и положениям максимумов совпадают со спектрами водных растворов красителя. Данный факт позволяет утверждать, что необратимых процессов в молекулах красителя при активации ими монокристаллов сульфата калия не происходит.

В ряду абсолютных фотометрических методов определения концентрации вещества есть различные методы: метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов, метод градуировочного графика, метод добавок, метод ограничивающих растворов. Мы выбрали два метода: метод градуировочного графика и метод ограничивающих растворов. Для определения концентрации родамина незамещенного, вошедшего в кристалл в процессе роста, методом градуировочного графика использовались данные, полученные для разбавленных растворов. Из спектров поглощения взяты значения оптической плотности в максимуме полосы для различных концентраций красителя, а также значение оптической плотности растворенного кристалла. Градуировочный график представлен на рисунке 4.

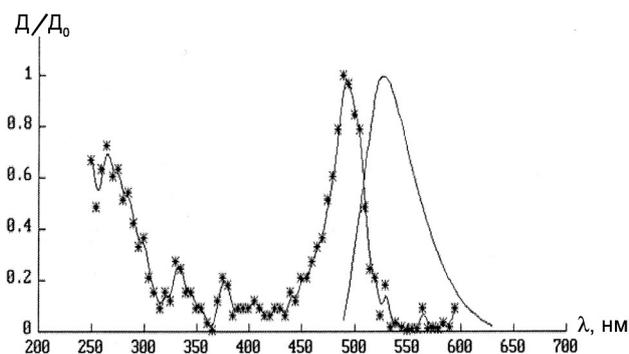


Рисунок 3. Спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов, активированных незамещенным родамином

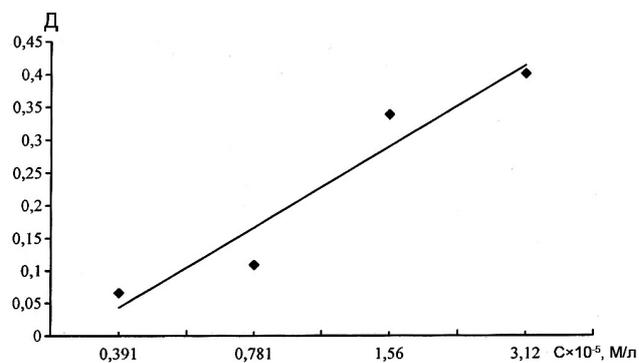


Рисунок 4. Градуировочный график  $D = f(C)$  на длине волны  $\lambda_{max} = 490$  нм

Определенная с помощью этого графика концентрация родамина незамещенного в кристалле равна  $C = 0,95 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Метод ограничивающих растворов считается более точным. Для определения неизвестной концентрации  $C_x$  приготавливаются два раствора с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  так, чтобы оптическая плотность  $D_1 < D_x$ , а  $D_2 > D_x$ . Неизвестную концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) \times (D_x - D_1) / (D_2 - D_1).$$

Нами были выбраны два ограничивающих раствора с концентрациями  $C_1 = 9,7 \cdot 10^{-8}$  моль/л и  $C_2 = 1,9 \cdot 10^{-7}$  моль/л, оптические плотности соответственно равны  $D_1 = 0,06$  и  $D_2 = 0,1$ .

Из экспериментальных данных получено, что оптическая плотность растворенных кристаллов равна  $D_x = 0,071$ . Используя эти данные, мы получили, что концентрация красителя родамина незамещенного в монокристалле сульфата калия равна  $C = 1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация красителя, вошедшего в кристалл, почти на три порядка меньше, чем в исходном растворе.

Для измерения спектров поглощения и люминесценции была создана автоматическая установка, представленная на рисунке 5. Был выбран двухлучевой принцип с временным разделением каналов. Схема деления работает следующим образом: на вход операционного усилителя А1 попеременно поступает основной и опорный сигналы.

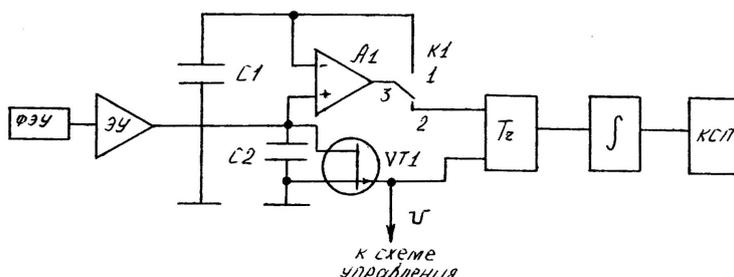


Рисунок 5. Блок-схема автоматической установки измерения спектров поглощения и люминесценции

Когда на вход схемы поступает основной сигнал (делимое), контакты 1 и 3 реле  $KI$  замкнуты. Коротким импульсом, поступающим со схемы управления, транзистор  $VTI$  открывается и разряжает конденсатор  $C1$ . После этого транзистор  $VTI$  запирается потенциалом +2,5 В и начинается практически линейный заряд емкости  $C1$  током основного источника сигнала. Благодаря наличию 100 %-ной отрицательной обратной связи напряжение на конденсаторах  $C1$  и  $C2$  будет одинаковым и к концу цикла станет равным

$$U_1 = \frac{I_1 t_1}{C_1}, \quad (1)$$

где  $I_1$  — ток заряда (основной сигнал);  $t_1$  — время заряда;  $C_1$  — емкость конденсатора.

В следующий промежуток времени, когда на вход микросхемы  $AI$  поступает опорный сигнал, замкнуты контакты 3 и 2 реле  $KI$ . Конденсатор  $C1$  вновь быстро разряжается через транзистор  $VTI$  и затем начинается заряд конденсатора  $C1$  током  $I_2$  — опорного сигнала. Обратная связь в усилителе  $AI$  разорвана, и он работает в режиме компаратора. Благодаря наличию на инвертирующем входе  $AI$  напряжения  $U_1$ , которое сохраняется на конденсаторе  $C2$ , микросхема  $AI$  находится в отрицательном насыщении. Напряжение на конденсаторе  $C1$  практически линейно зависит от времени:

$$U_2 = \frac{I_2 t}{C_1}. \quad (2)$$

Когда напряжение на обоих входах микросхемы  $AI$  станет одинаковым  $U_1 = U_2$ , она переходит в положительное насыщение и опрокидывает триггер в момент времени:

$$t_x = \frac{I_1}{I_2} t_1. \quad (3)$$

Импульс с триггера  $T_2$  поступает на интегратор, напряжение на выходе которого пропорционально длительности импульса на выходе триггера. Таким образом, выходное напряжение

$$U \sim \frac{I_1}{I_2} t_1, \quad (4)$$

где  $t_1$  определяется периодом колебаний управляющего генератора, и есть величина, постоянная для данной установки, поэтому выходное напряжение  $U$  пропорционально отношению сигналов на входе установки.

### Результаты и их обсуждение

На рисунках 6, 7 представлены спектры возбуждения и люминесценции родамина незамещенного и этилового эфира незамещенного родамина 4С в кристалле сульфата калия. Спектры люминесценции состоят из одиночных бесструктурных полос, а их форма и положение совпадают со спектрами люминесценции водных растворов красителей и соответствуют спектрам люминесценции мономеров.

На рисунках 8, 9 представлены спектры возбуждения и спектры люминесценции кристаллов сульфата калия, содержащих молекулы родамина 6Ж хлорид, родамина 6Ж ацетат и родамина 6Ж изобутират. Концентрация красителей в маточных растворах, из которых были выращены кристаллы, соответственно равна  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $3,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Совпадение спектров поглощения (возбуждения) красителей в водных растворах и кристаллах позволяет предполагать, что молекулы красителей не образуют химических связей с матрицей. Спектры люминесценции представлены одиночными полосами и совпадают со спектрами мономеров в водных растворах.

На рисунках 10, 11 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции родамина С хлорид и родамина 4С перхлорат в кристалле  $K_2SO_4(\beta)$ . Концентрация красителей в маточных растворах составляла  $4,2 \cdot 10^{-5}$  и  $3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л соответственно.

Спектры люминесценции также представлены одиночными бесструктурными полосами и совпадают со спектрами люминесценции мономеров в водных растворах.

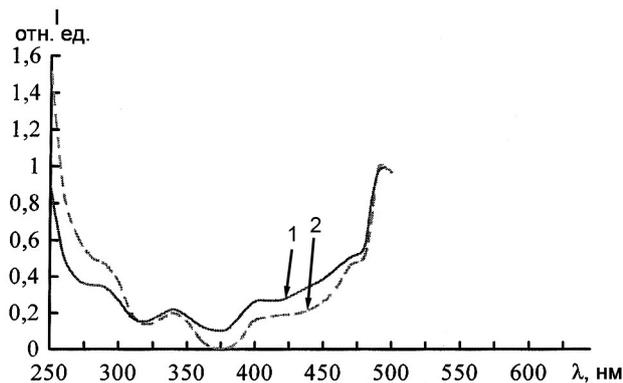
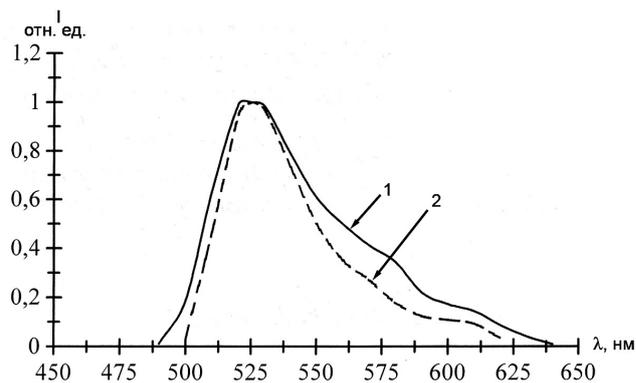
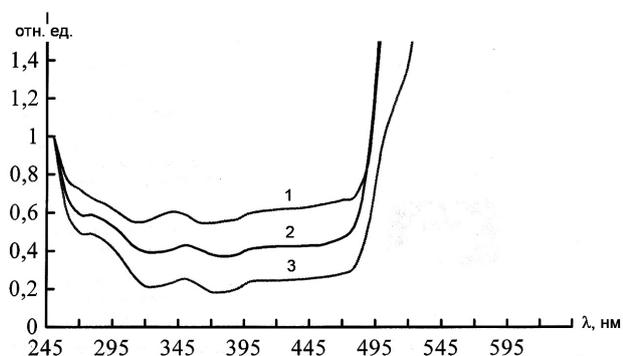


Рисунок 6. Спектры возбуждения люминесценции роданина незамещенного (1) и этилового эфира незамещенного роданина 4С (2) в кристалле  $K_2SO_4$



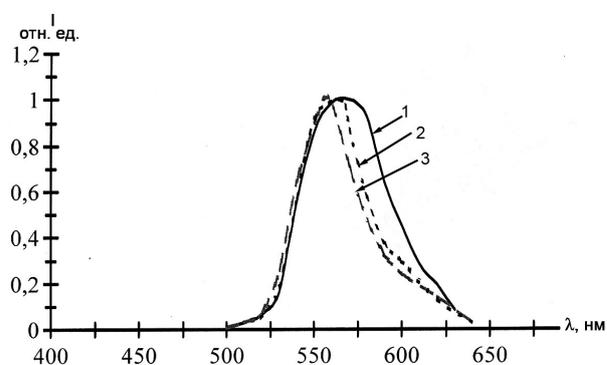
1 — роданин незамещенный; 2 — этиловый эфир незамещенного роданина 4С

Рисунок 7. Спектры люминесценции роданина незамещенного и этилового эфира незамещенного роданина 4С в кристалле  $K_2SO_4$



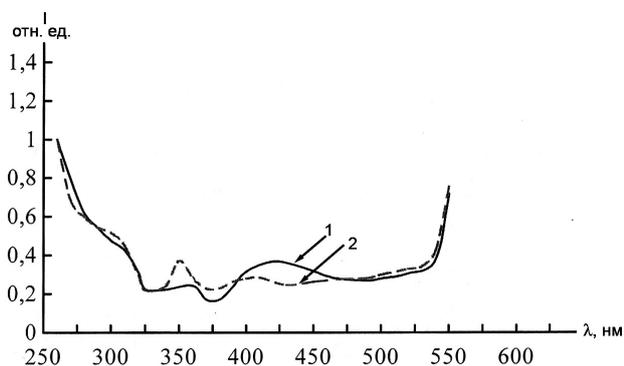
1 — роданин 6Ж хлорид; 2 — роданин 6Ж изобутират; 3 — роданин 6Ж ацетат

Рисунок 8. Спектры возбуждения люминесценции роданина 6Ж хлорид, роданина 6Ж ацетат и роданина 6Ж изобутират в кристалле  $K_2SO_4$



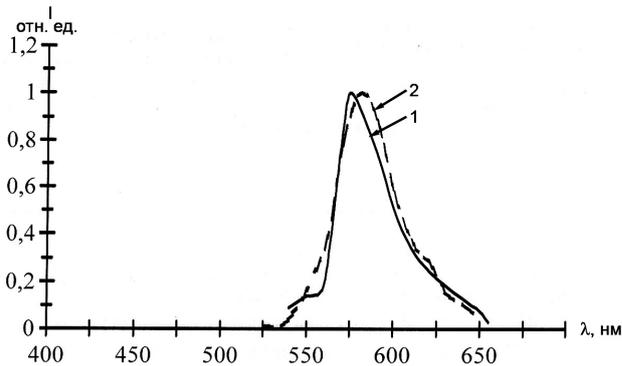
1 — роданин 6Ж хлорид; 2 — роданин 6Ж ацетат; 3 — роданин 6Ж изобутират

Рисунок 9. Спектры люминесценции роданина 6Ж хлорид, роданина 6Ж ацетат и роданина 6Ж изобутират в кристалле  $K_2SO_4$



1 — роданин С хлорид; 2 — роданин 4С перхлорат

Рисунок 10. Спектры возбуждения люминесценции роданина С хлорид и роданина 4С перхлорат в кристалле  $K_2SO_4$



1 — роданин С хлорид; 2 — роданин 4С перхлорат

Рисунок 11. Спектры люминесценции роданина С хлорид, роданина 4С перхлорат в кристалле  $K_2SO_4$

В состав большинства красителей входит в качестве основного структурного элемента бензольное кольцо, которое может сочетаться с другими шестичленными кольцами — пиридиновым, азиновым, оксазиновым и др. Соединение циклических структур между собой осуществляется либо с помощью некоторого центрального атома (например, С, N), либо с помощью так называемых двойных сопряженных связей, т.е. связей С=С, разделенных простой связью С–С, т.е. =С–С=. Очень важная роль в структуре молекулы любого красителя принадлежит концевым группам NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, которые обычно называют ауксохромами, т.е. усиливающими цвет исходного, как правило, слабо окрашенного соединения, называемого в литературе хромогеном. Наличие ауксохромных групп в красителе способствует приобретению молекулой заряда и увеличению дипольного момента, ответственного за поглощение света молекулой красителя. Геометрическая конфигурация атомов в молекуле дает ее скелет, который у всех молекул красителей является плоским.

Строение электронных оболочек сложных молекул, к которым следует отнести молекулы красителей, подробно рассмотрено, например, в [6, 7]. Не останавливаясь на деталях, отметим лишь некоторые особенности строения электронных оболочек молекул красителя. Известно, что химическая связь возникает в результате перекрытия орбит валентных электронов атомов, образующих молекулу. Наибольшее значение в образовании молекул имеют так называемые  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Электронные облака  $\sigma$  локализованы у атомов, входящих в молекулу, и за счет их перекрытия возникает  $\sigma$ -связь, имеющая цилиндрическую симметрию относительно оси, соединяющей атомы.

Типичным примером  $\sigma$ -связи является одиночная связь атомов углерода С–С или связь атомов С–Н, N–Н. Электронные облака  $\sigma$ -связи молекул красителя находятся в плоскости скелета молекулы, а  $\sigma$ -электроны, как правило, не участвуют в процессах поглощения излучения молекулами красителя. Возможны электронные переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ( $\sigma^*$  — возбужденное состояние), однако такие полосы поглощения расположены в коротковолновой области спектра (как правило, в вакуумном УФ-диапазоне). Связи  $\pi$  не обладают цилиндрической симметрией; облака  $\pi$ -электронов расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости скелета молекулы, и  $\pi$ -электроны не локализованы у атомов. Примером  $\pi$ -связи служит «вторая» связь в двойной связи С=С или «двойные» связи в молекуле бензола С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>.

Наблюдаемые в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра полосы поглощения растворов красителей связаны с возбуждением и соответствующими переходами одного из двух спаренных  $\pi$ -электронов, находящихся на внешней молекулярной орбитали. Именно поэтому основное состояние молекулы красителя является синглетным ( $S_0$ ), а наблюдаемый спектр поглощения красителя связан с переходами  $S_0 \rightarrow S_n$ , где  $S_n$  — возбужденные синглетные уровни. Наряду с переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\pi^*$  — возбужденное состояние  $\pi$ -электрона) в этом же диапазоне длин волн наблюдаются полосы поглощения, связанные с возбуждением  $n$ -электронов, так называемые переходы  $n \rightarrow n^*$ . Однако интенсивность таких полос поглощения значительно меньше, чем для переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Для возбуждения растворов красителей квантами света используются только переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Делокализация  $\pi$ -электронов позволяет использовать для приближенных расчетов энергетических уровней молекул красителя модель свободных электронов, находящихся в потенциальной яме. Такие расчеты, так же как и расчеты, основанные на методе валентных связей или молекулярных орбиталях, не позволяют точно определить уровни энергии, интенсивности полос поглощения или люминесценции молекул красителя из-за сложности их строения. Как правило, эти расчеты дают лишь качественную картину. Например, на основе модели свободных электронов можно показать, что для плоской вытянутой молекулы, имеющей сопряженные двойные связи, максимальная длина волны поглощаемого света  $\lambda = (8mc/h)(L^2/N+1)$ , где  $L$  — длина молекулы;  $N$  — число  $\pi$ -электронов. С увеличением  $L$  длина волны  $\lambda$  будет сдвигаться в длинноволновую область спектра, что экспериментально наблюдается при переходе от изобутиратов к хлоридам (рис. 8, 9) или от хлоридов к перхлоратам (рис. 10, 11). При нахождении на внешней молекулярной орбитали двух неспаренных  $\pi$ -электронов с суммарным спином, равным 1, возникают энергетически более высокие состояния. Система энергетических уровней в этом случае будет системой триплетных уровней ( $T_n$ ), и в некоторых случаях может наблюдаться триплет-триплетное поглощение  $T_1 \rightarrow T_n$ . Правила отбора, существующие для молекул, запрещают интеркомбинационные переходы  $S \leftrightarrow T$  с изменением спинового числа, однако из-за особенностей строения молекул такой запрет не является строгим.

Для сложных молекул, состоящих из многих атомов (именно такими являются молекулы красителей), колебательно-вращательные подуровни внутри каждого электронного состояния перекрываются, образуя сплошной континуум энергетических состояний.

Переходы между уширенными нижним и верхним электронными состояниями  $E \leftrightarrow E^*$  дают спектры поглощения и люминесценции, которые при комнатных температурах представляют собой широкие (40...100 нм) бесструктурные полосы (рис. 6–11). Полоса поглощения или люминесценции является результатом наложения распределения вероятности перехода  $E \leftrightarrow E^*$  и вероятности распределения молекул по уровням:  $E$  — для поглощения и  $E^*$  — для люминесценции.

Весь цикл возбуждения и релаксации молекул красителя в исходное состояние можно описать в рамках четырехуровневой схемы: возбуждение, соответствующее переходу  $S_0 \rightarrow S_1$ , безызлучательная релаксация на нижнее колебательное состояние уровня  $S_0$ , оптический переход (люминесценция)  $S_1 \rightarrow S_0$  и безызлучательная релаксация на нижнее колебательное состояние  $S_0$ .

При выборе рабочей концентрации раствора органического красителя следует иметь в виду, что ее увеличение может приводить к концентрационному тушению люминесценции и образованию ассоциированных молекул, например, димеров. Спектр поглощения димеров сильно перекрывается со спектром поглощения мономерной формы, а его максимум сдвинут в более коротковолновую часть спектра. Квантовый выход люминесценции димеров практически равен нулю, и поэтому излучение накачки бесполезно расходуется на нагревание активной среды. Особенно заметно уменьшение квантового выхода из-за образования димеров родаминовых красителей в водных растворах. Так, для раствора родамина 6Ж изменение концентрации от  $6,7 \cdot 10^{-6}$  до  $2,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л приводит к уменьшению квантового выхода с 1,00 до 0,17. В спиртовых растворах родаминов образование димеров становится значительным при концентрациях, больших  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Концентрационное тушение люминесценции начинает сказываться также при концентрациях более  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, поэтому в каждом конкретном случае для использования того или иного красителя и растворителя с концентрацией больше  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л необходим анализ возможных эффектов уменьшения квантового выхода люминесценции.

### Заключение

В настоящее время работы по внедрению органических красителей в неорганические твердые тела, особенно в оптически прозрачные полимеры или кристаллы, продолжаются. Это связано с тем, что лазерные элементы и устройства оптоэлектроники на растворах органических красителей непригодны для работы в космических условиях. Более чем за 30 лет развития лазерной техники в качестве активных лазерных сред было использовано несколько десятков полимеров и их композиций. Эти исследования выявили наиболее перспективные с практической точки зрения материалы. Было показано, что исходя из требований термической устойчивости, механической твердости, устойчивости к различным растворителям и оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, можно выделить 17 полимеров для использования в лазерах высокой мощности.

Однако к настоящему времени в качестве активных лазерных сред используются в основном 5–6 полимеров, среди которых выделяются ПММА, ПС, полиуретан, ПК, эпоксиполимеры и их модификации. Основным недостатком полимеров является их невысокая рабочая температура, поэтому получение окрашенных кристаллов неорганических веществ представляется нам весьма перспективным направлением.

### References

- 1 *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The spectroscopic features of rodamine no substituted in monocrystals  $K_2SO_4$  // The Materials of 5-th scientific Kazakhstan conference on physics of the solid body. (28–30 October, 1999) / KSU. — Karaganda, 1999. — P. 43–45.
- 2 *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The luminescence of monocrystals  $K_2SO_4$  activated by rodamine no substituted // The Modern achievements physicists and fundamental physical formation: Materials of international science konf. // Vestnik of Al-Farabi KNU. Physical series. — Almaty, 1999. — № 6. — P. 44–45.
- 3 *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch.* About mechanism of the entering of rodamine dye staffs in crystal  $K_2SO_4$ . The modern achievements physicists and fundamental physical formation. 2-nd Intern. science conf. (3–5 October, 2001): Report theses. — Almaty, 2001. — P. 48.

4 *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Eroshin D.V.* The spectroscopic features of crystals  $K_2SO_4$  ( $\beta$ ), activated by organic dye staff // Intern. conf. on luminescence, devoted to 110-years since birthday of the academician S.I.Vavilov. (17–19 October, 2001): Report theses. — M., 2001. — P. 247.

5 *Murashova Z.F.* About mechanism of the entering of the organic molecules of the rodamin row in monocrystals  $K_2SO_4$  // Radiation physics: Reports of intern. science conf. (20–27 July, 2003), devoted to the memory of A.A.Alybakov, Corresponding Member of NAS KR. — Bishkek-Karakol: «ILIM» Publishers, 2003. — P. 47–48.

6 *Terenin A.N.* Photochemistry of dye staffs. — M.: Publishing house of SA USSR, 1947. — 546 p.

7 *Meyster T.G.* The Electronic spectrums of polyatomics molecules. — L.: LSU, 1969. — 384 p.

З.Ф.Мурашова

### **Органикалық бояғыш қоспасы бар қатты калий сульфатының кристалы еретіндісінің спектралды-люминесценттік сипаттамасы**

Кристалдан бояғыштардың мөлшері ертіндідегіден үш есе аз екені көрсетілді. Жұтылу және люминесценция спектрлерін өлшеу үшін жасалған автоматты құрылғының блок-сұлбасы мен жұмыс ұстанымы келтірілген. Алынған кристалдардың оптикалық сипаттамалары зерттелді. Жұту және люминесценция спектрлері су ертілеріндегі спектрлерге ұқсас екендігі көрсетілді.

Z.F.Murashova

### **Spectral-luminescent features hard solution sulphate potassium with organic dye staff**

Potassium sulfate crystals doped by organic dye stuffs are researched in the article. It is shown the dye contents in the crystals is less than one in the solution by three orders of magnitude. Optic characteristics of the obtained crystals are investigated. It also shown, that absorption and luminescence spectrums are analogous to ones of their water solutions. The flow block and operation principle of the automatic plant for measurement of the absorption and luminescence spectrums are cited.

У.А.Рахимова

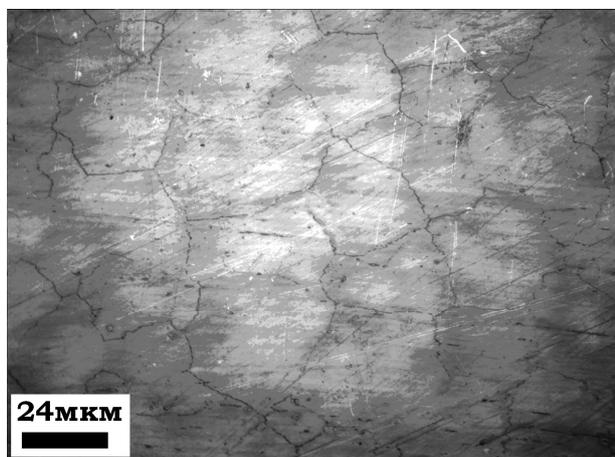
Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск  
(E-mail: u.rahimova@gmail.com)

### Увеличение объема при динамическом нагружении закаленных образцов сплава 110Г13Л

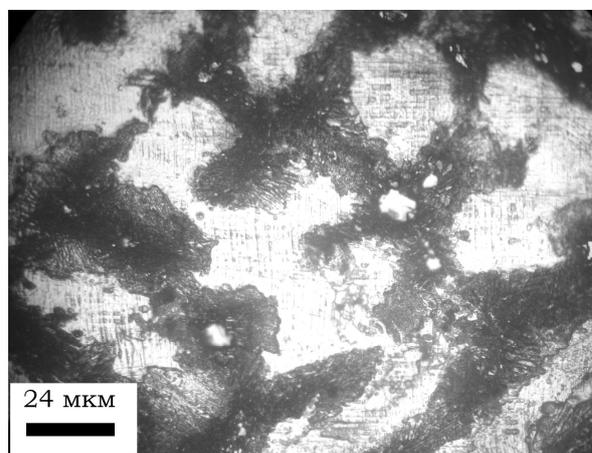
Работа посвящена исследованию структуры межзеренных границ стали 110 Г13Л. В данной стали обнаружено увеличение объема при динамическом нагружении закаленных на аустенит образцов. Отмечено, что под действием механического удара в массивных образцах системы Fe–Mn могут происходить механохимические реакции; точно такие же реакции происходят и в пленочных образцах. Показано, что продуктами реакции могут быть как мартенсит деформации, так и квазикристаллические фазы. Эффекты увеличения параметра решетки аустенита до 3,62 Å и аномального уменьшения параметра решетки мартенсита деформации подтвердили гипотезу о зарождении квазикристаллических кластеров в процессе ударной нагрузки.

*Ключевые слова:* сплав, динамическое нагружение, межзеренные границы, структура, механохимические реакции, мартенсит деформации, квазикристаллические фазы.

Сталь Гадфильда (110Г13Л) широко известна как самоупрочняющийся материал при ударном нагружении. Физико-химическая природа такого самоупрочнения до сих пор не раскрыта. Исследовали образцы стали 110Г13Л, полученные методом электродуговой плавки и подвергнутые отжигу при температуре 800–850 °С, перед закалкой на аустенит от 1150 °С. Состав сплава Fe<sub>86</sub>Mn<sub>12,8</sub>C<sub>1,1</sub> контролировался методами спектрального, рентгеноспектрального флуоресцентного и химического анализов. Твердость по Бринеллю составляла более 4000 ед. после динамического нагружения (детали, из которых вырезаны образцы, работали в камнедробилке). Исследование структуры поверхности образца проводилось методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа. На рисунке 1 показаны микрофотографии поверхности стали до и после ударного нагружения.



До динамического нагружения



После динамического нагружения

Рисунок 1. Оптические микрофотографии поверхности шлифа образца стали 110Г13Л

В аустенитных зернах видны следы пластической деформации. Явных дефектов структуры не выявлено. Компьютерный анализ размера зерна показывает, что средний балл зерна равен 4. Средний размер зерна составил 98 мкм. Область с дефектной структурой прилегает к краю образца и занимает около 1/3 его площади. По мере приближения от краев дефектной области в направлении края образца толщина межзеренной фазы увеличивается и в дальнейшем в межзеренном пространстве начинают наблюдаться поры размером до 50–100 мкм. Наблюдение дефектной межзеренной границы показывает наличие не только структуры Франка-Каспера, но и включений мартенситной и карбидной фаз.

Исследование микротвердости по методу Виккерса показало, что микротвердость межзеренной границы равна 4830 мПа, а микротвердость основного зерна аустенита равна 3460 мПа. После ударного нагружения образцы изменяли свое магнитное состояние. Участки, на которых непосредственно производился удар, становились намагниченными.

На рисунках 2 и 3 приведены картины рентгеновской дифракции с намагниченного и ненамагниченного участков поверхности деформированного образца стали 110Г13Л. Следует отметить значительное увеличение параметра решетки аустенита до 3,62 Å и аномальное уменьшение параметра решетки мартенсита деформации.

Мартенсит деформации был обнаружен в стали Гадфильда и описан в [1–2]. Автор [2] обращает внимание на тот факт, что мартенсит деформации, получаемый при динамическом нагружении, может составлять не более 1,5–2 % от объема образца. С целью выяснения особенностей намагничивающихся и ненамагничивающихся участков были проведены исследования химического состава методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Особенности структуры выявляли методом дифракции рентгеновских лучей. Различия в химическом составе не обнаружено. На деформированном участке, кроме рефлексов ОЦК-фазы, обнаружены дополнительные рефлексы (пик на угле 36 градусов на рис. 3). Расшифровки данных рентгенограмм с помощью стандартных международных таблиц JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card #01–1252 приведены в нижней части рисунков 2 и 3.

На границах аустенитных зерен выявляются включения фазы, имеющей тетраэдрически плотноупакованную структуру Франка-Каспера FK12+FK14 (рис. 4).

Высокая степень неравновесности в процессе получения нанокристаллических материалов обуславливает формирование атомной структуры, зачастую не характерной как для равновесного массивного, так и для известных метастабильных состояний данного вещества.

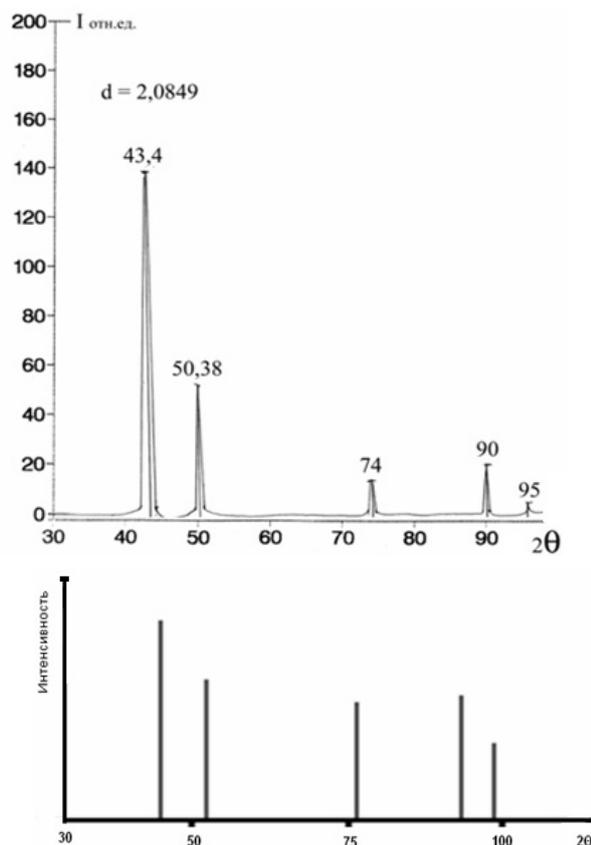


Рисунок 2. Рентгенограмма, полученная с немагнитного участка поверхности деформированного образца стали 110Г13Л с зерна аустенита, соответствует структуре  $Fm\bar{3}m$  (ГЦК) (вверху);  $Fm\bar{3}m$ , спектры ГЦК структуры (внизу)

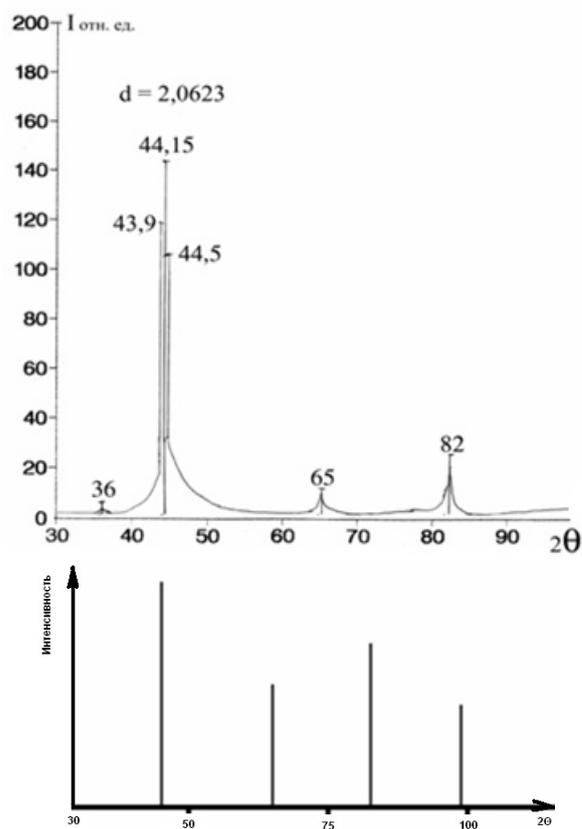
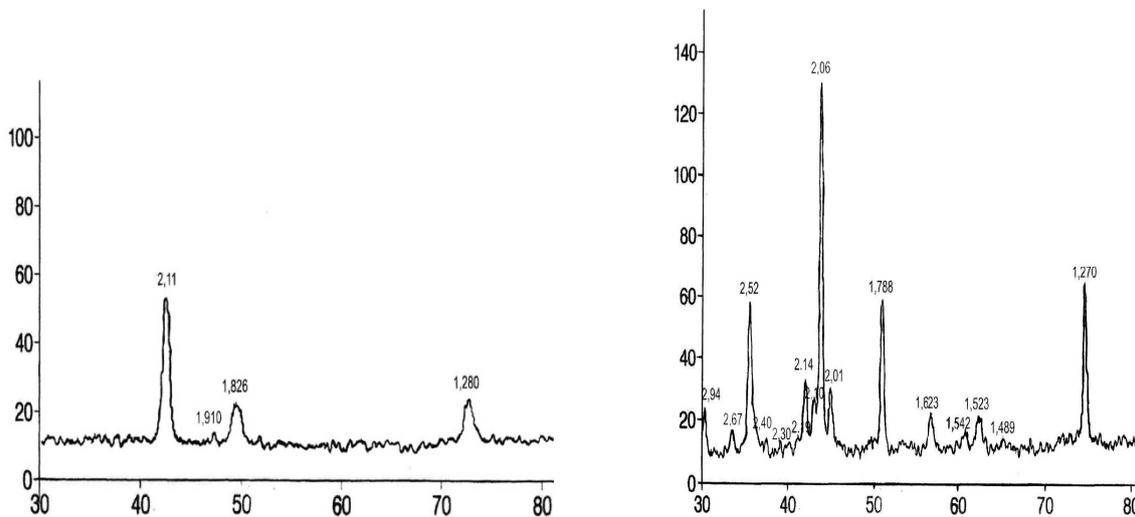


Рисунок 3. Рентгенограмма, полученная с магнитного участка поверхности деформированного образца стали 110Г13Л от мартенсита деформации, соответствует структуре  $Im\bar{3}m$  (ОЦК) (вверху);  $Im\bar{3}m$ , спектры ОЦК структуры (внизу)



От большинства участков гладкой поверхности образца

От темных участков

Рисунок 4. Рентгенограммы стали 110Г13Л с величиной ударной вязкости 325 МПа·С



Рисунок 5. Отпечатки получены после динамического нагружения

Параллельно структурным изменениям менялись магнитные свойства. Образцы стали Гадфильда 110Г13Л имели состав  $Fe_{86}Mn_{12,8}C_{1,2}$ , были подвергнуты динамическому нагружению 3000 кг на установке испытания твердости по Бринеллю. Полученные отпечатки видны на рисунке 5. После деформации в некоторых участках образца появляется ферромагнитная фаза. Локальную коэрцитивную силу измеряли методом Керра. На рисунках 6, 7 приведены результаты измерений. В крутильном магнитометре измеряли величину крутящего момента для фольг, вырезанных искровым методом из образцов стали Гадфильда.

Обнаружено, что после ударного нагружения величина крутящего момента  $L$  увеличилась вдвое при тех же значениях угла вращения. В фольгах и пленках сплава Fe–Mn–C впервые обнаружена однонаправленная (обменная) анизотропия методом крутящих моментов в крутильном магнитометре. Крутящий момент вычислялся по формуле, указанной на рисунке 8, где поле измерений:  $H = 6$  кЭ;  $\theta$  — угол вращения;  $L$  — крутящий момент, отмеченный на оси ординат;  $M$  — намагниченность образца. На рисунке 8 показана кривая крутящих моментов сплава  $Fe_{87}Mn_{13}C$  в поле  $H = 6$  кЭ.

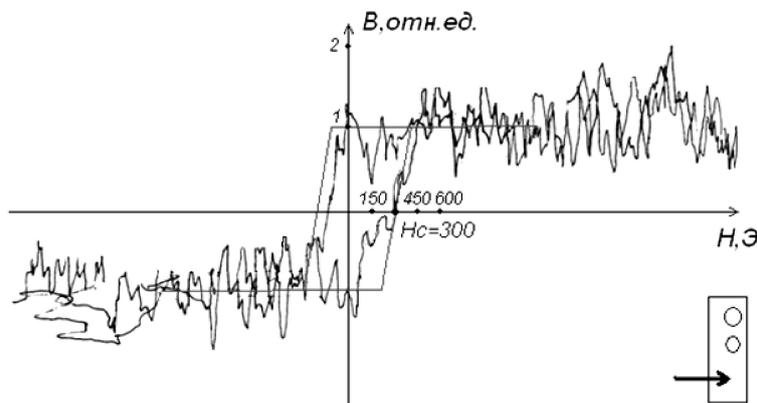


Рисунок 6. Измерение коэрцитивной силы вдали от отпечатков

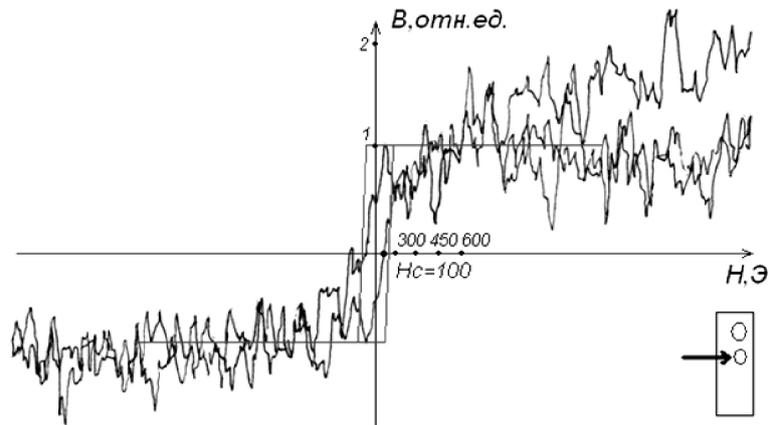


Рисунок 7. Измерение коэрцитивной силы в области отпечатков

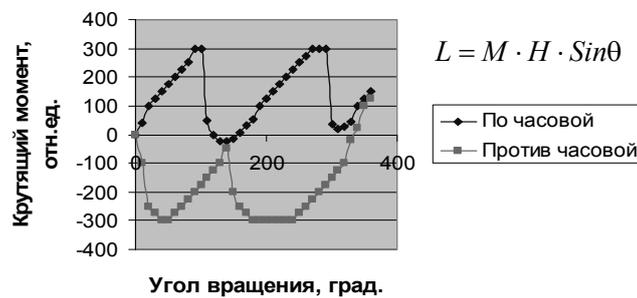


Рисунок 8. Угловая зависимость крутящего момента от угла вращения фольги стали 110Г13Л в исходном состоянии

Сталь 110Г13Л известна как антиферромагнитный инвар [3]. Поскольку инвар характеризуется низкотемпературной неустойчивостью параметров «намагниченность–объем», то антиинвар [4] определяют как высокотемпературную неустойчивость «намагниченность–объем». Локализация деформации в контакте удара инициирует фазовый переход, аналогичный температурному переходу, и соответствует механохимическому процессу [5], проходящему с образованием из исходной аустенитной фазы следующих фаз: мартенситной, карбидной, квазикристаллической. Последняя является результатом двойникования кластеров Франка–Каспера FK12+FK14.

На рисунке 9 приведены зависимость параметра решетки от содержания железа в сплавах с ГЦК решеткой, а также температурная зависимость атомного объема для чистого железа. Сопоставление этих результатов с данными рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2–4) свидетельствует о наличии аномального поведения параметра решетки в стали Гадфильда при ударном нагружении. В последние три десятилетия на основании экспериментальных исследований обнаружено увеличение объема образцов закаленных сплавов при температурах упорядочения икосаэдрической фазы. Стабильные квазикристаллические фазы систем Al–Cu–Fe, Al–Pd–Re и Al–Pd–Mn обнаруживают наличие признаков металлического и диэлектрического поведения одновременно [7]. Кластеры икосаэдрических фаз были обнаружены в пленочных образцах Fe–Mn–C [1].

Механохимическая реакция — это явление образования новой фазы или химического соединения под действием механического удара. Оно возникает благодаря одновременному переключению химических связей и межатомным сдвигам. Результатом является понижение свободной энергии системы, состоящей из групп атомов. Такая модель для системы возбужденных атомов была предложена в работе [8]. Мартенситный переход можно рассматривать как разновидность супер-Аррениусовской релаксации или механохимической реакции. В нашем эксперименте после механического удара был обнаружен мартенсит деформации. Согласно [2] мартенсит деформации, получаемый при динамическом нагружении, может составлять не более 1,5–2 % от объема образца. Из нашего эксперимента следует, что этот объем значительно больше.

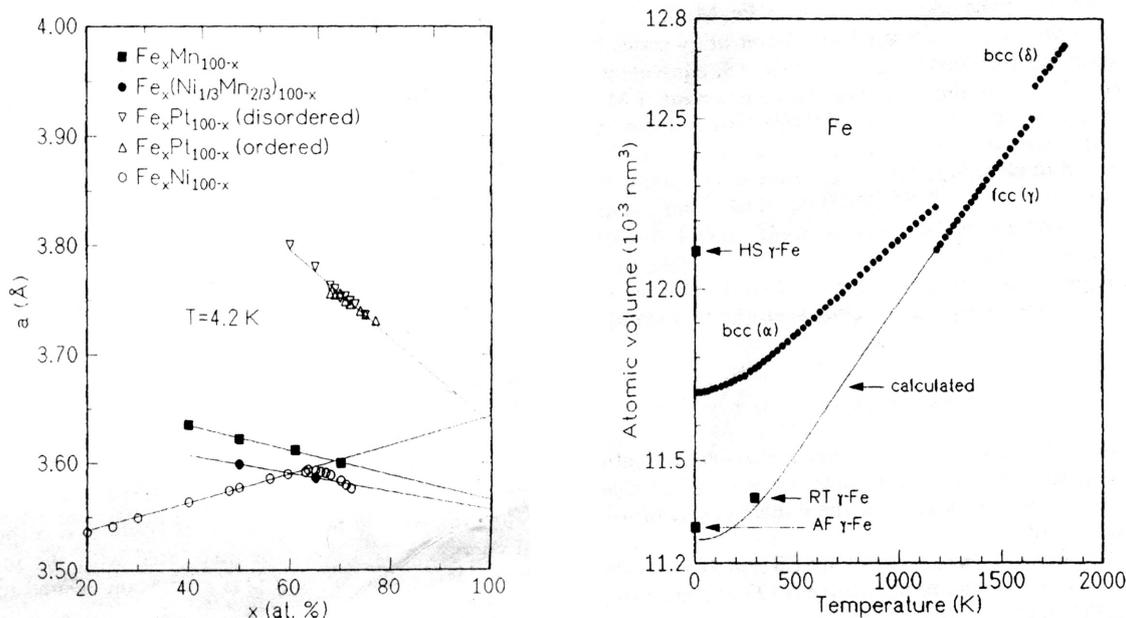


Рисунок 9. Зависимость параметра решетки от содержания железа в сплавах с ГЦК решеткой — слева; температурная зависимость атомного объема для чистого железа — справа [4]

Для сравнения результатов наших экспериментов по дифракции с результатами работы [4] приведены таблицы (1, 2).

Таблица 1

**Значения атомного объема для ОЦК и ГЦК железа**

	Результаты работы [4], Å <sup>3</sup>	Наш эксперимент, Å <sup>3</sup>
ГЦК	11,36	11,77
ОЦК	11,77	12,40

Таблица 2

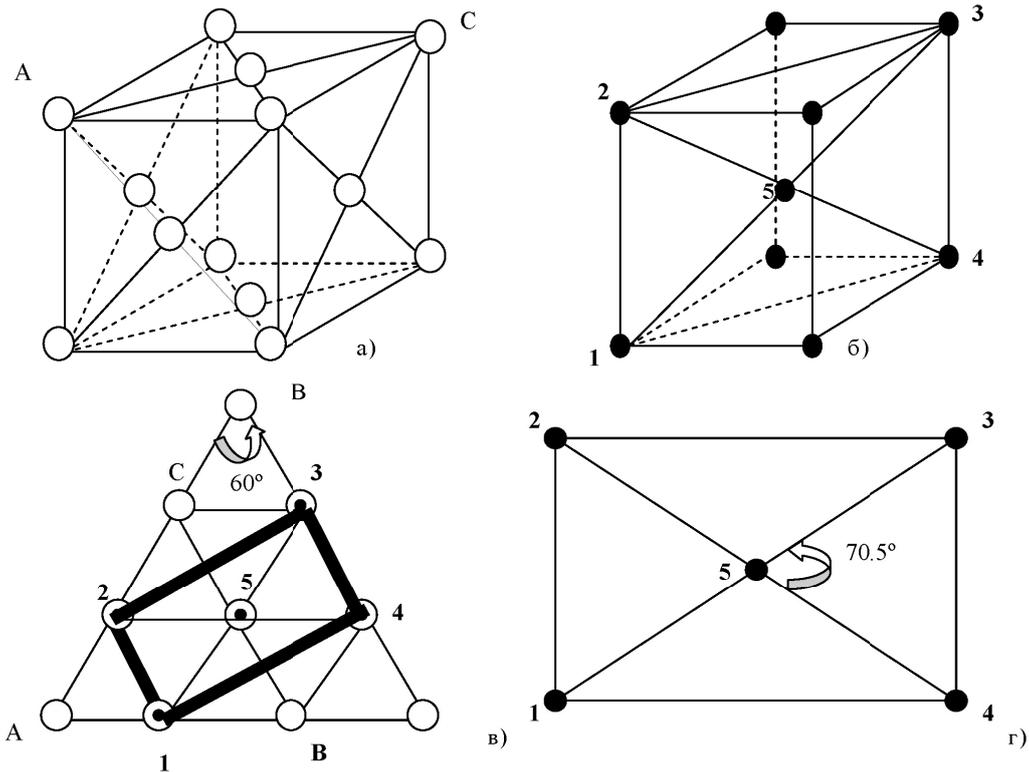
**Параметр решетки ГЦК**

	Результаты работы [4], Å	Наш эксперимент, Å
Параметр решетки ГЦК	3,58	3,61

С целью выяснения структурных особенностей намагничивающихся и ненамагничивающихся участков были проведены исследования химического состава методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Анализ структуры проводили методом дифракции рентгеновских лучей. Различия в химическом составе не обнаружено. Кроме рефлексов ОЦК-фазы, обнаружены дополнительные рефлексы (пик на угле 36 градусов на рис. 3). Расшифровки данных рентгенограмм проведены с помощью стандартных международных таблиц JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Card #01-1252 приведены в нижней части рисунков 2 и 3.

Схема мартенситного перехода иллюстрирует механизм увеличения атомного объема при переходе из ГЦК решетки в ОЦК решетку. Таким образом, увеличение объема ОЦК решетки можно объяснить с помощью мартенситного перехода. Для того чтобы объяснить увеличение ГЦК решетки, мы использовали модель, предложенную в работах [9, 10].

На рисунке 10 приведена диаграмма фазовых переходов в массивных образцах и в малых частицах с пентагональной симметрией. Видно, что равновесному состоянию фазы с ГЦК решеткой соответствует меньший объем, чем неравновесному состоянию с икосаэдрической структурой. В [9, 10] предложена схема формирования зародышей икосаэдрической фазы при образовании дисклиниаций в ГЦК кристалле. На рисунке 11 проиллюстрирована эта схема.



*a* — структура ГЦК решетки аустенита; *б* — структура ОЦТ решетки мартенсита;  
*в* — плоскость (111) ГЦК решетки, совмещенная с плоскостью чертежа;  
*г* — плоскость (110) ОЦК решетки, совмещенная с плоскостью чертежа

Схема. Мартенситный переход в стали

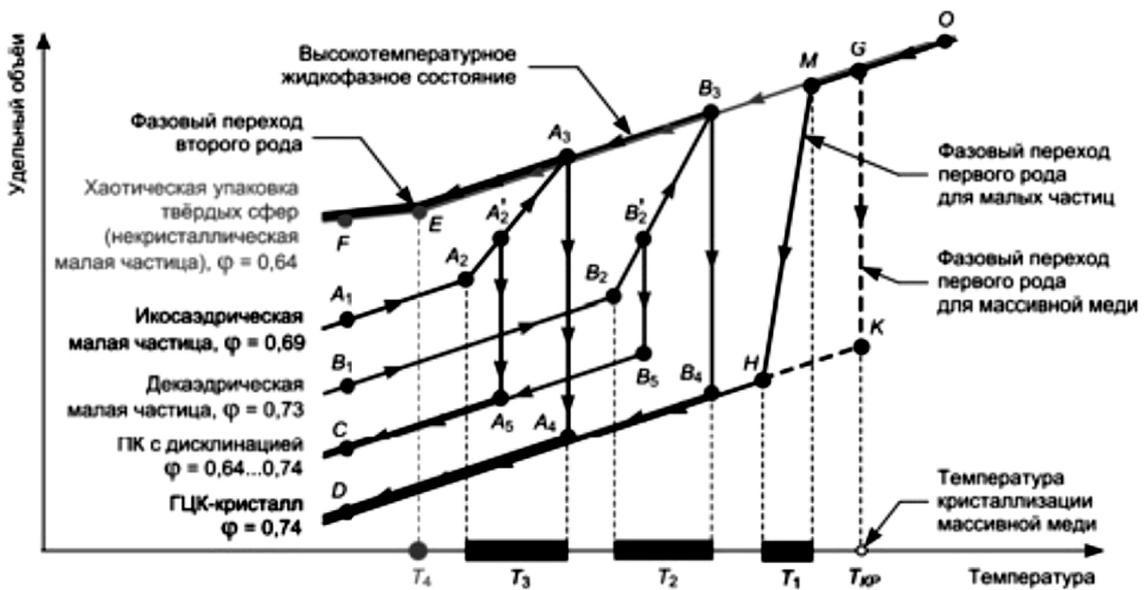


Рисунок 10. Диаграмма фазовых переходов в массивном образце и в малых частицах [9]

### Образование 60-ти градусной полной дисклинации в ГЦК-кристалле

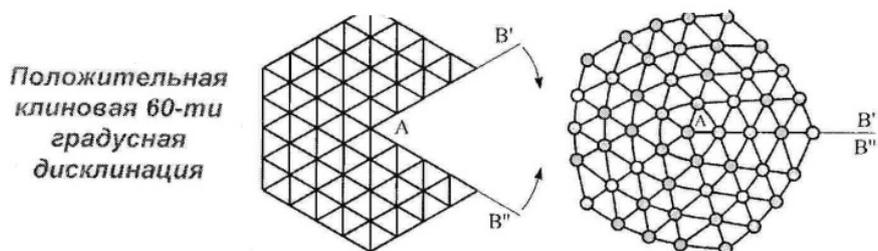


Рисунок 11. Схема формирования центров икосаэдрической фазы [9, 10]

Сопоставляя данные, полученные с помощью рентгеновской и электронной дифракций, можно заключить, что в пленках  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}\text{C}$  вырастают «монокристаллиты» со структурой, в которых отсутствует дальний порядок с точки зрения структурной кристаллографии. Нанокристаллиты с осью зоны типа (110) ориентированы относительно друг друга как блоки мозаики и создают имитацию монокристалла. Исследование атомной структуры неравновесных фаз, возникающих после взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках  $\text{CoPd}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Tb}$ ,  $\text{Fe-C}$ ,  $\text{Co-C}$ , показало, что структура пленок перечисленных составов идентифицирована как Франк-Касперовская тетраэдрически плотно упакованная (кубическая фаза Лавеса). Важной особенностью такой структуры является возможность сжатия-растяжения ее элементарного объема до 30 %.

Подтверждением правильности выбранной модели может служить следующий эксперимент. Образцы фольги стали 110Г13Л подвергались лазерному облучению. Рентгеноструктурный анализ показал, что интенсивность рефлексов (311) и (222) значительно выше интенсивности рефлекса от плоскостей типа (111). Такую картину можно понять, если сопоставить полученный дифракционный спектр, показанный на рисунке 12, с картинами структур Франка-Каспера Пирсон. На рисунке 13 показана картина дифракции рентгеновских лучей для структуры  $\text{Fe}_2\text{Tb}$ , относящаяся к структурам Франка-Каспера. Видно, что рефлексы (311) и (222) имеют значительно большую интенсивность, чем рефлексы (111) и (220).

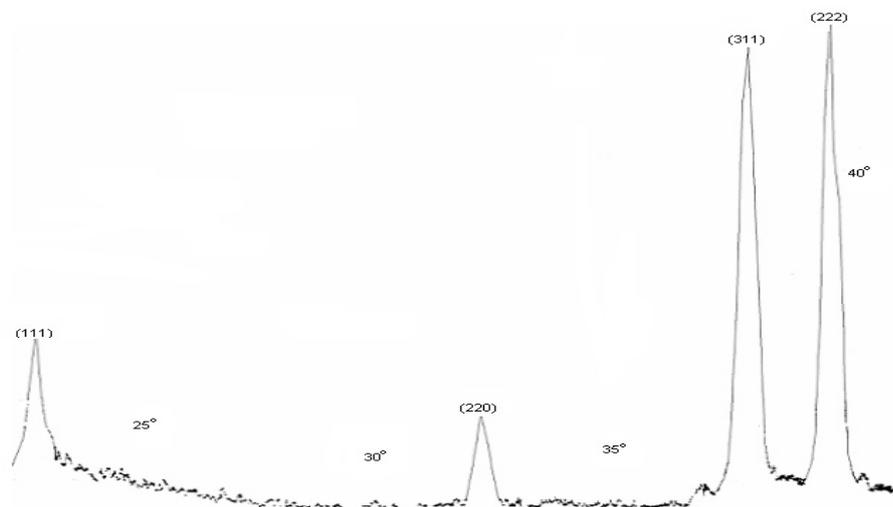
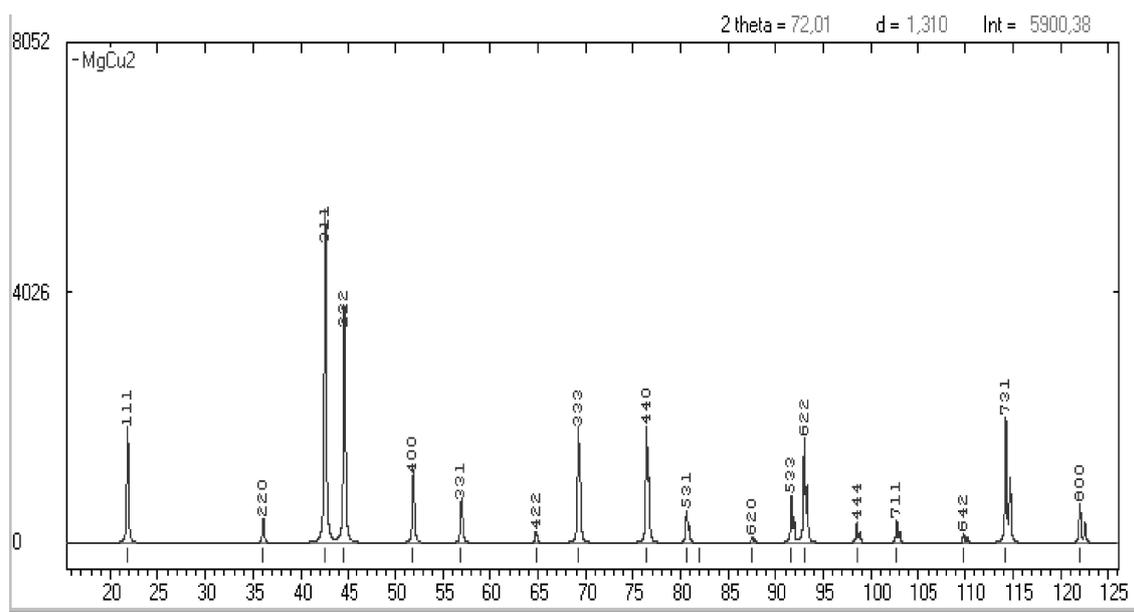


Рисунок 12. Картина дифракции рентгеновских лучей стали 110Г13Л после обработки лазерным излучением. Снята на дифрактометре ДРОН-3,  $\text{Co}$ -излучение. Наличие высокой температуры в зоне действия лазерного луча привело к структурным и фазовым превращениям

Рисунок 13. Спектры рентгеновской дифракции для структуры Fe<sub>2</sub>Tb

### Заключение

Для того чтобы понять механизм структурообразования в межзеренной прослойке, мы сопоставили структуру межзеренной границы со структурой тонкой пленки, полученной осаждением сплава на различные подложки в вакуумной камере. Такое сопоставление можно делать благодаря тому, что и пленка, и межзеренная прослойка являются двумерными структурами, подвергнутыми напряжениям, достигающим 10 ГПа.

Таким образом, можно предположить, что аустенитная сталь Гадфильда с увеличенным параметром решетки аустенита модифицирована икосаэдрической фазой. Икосаэдрическая фаза является структурой Франка–Каспера. Она инициирует формирование структуры  $\beta$ -Mn в сплаве Fe–Mn–C (сталь Гадфильда).

### Выводы

1. Под действием механического удара, как в массивных, так и в пленочных образцах системы Fe–Mn, могут происходить механохимические реакции.
2. Продуктами реакции могут быть как мартенсит деформации, так и квазикристаллические фазы.
3. Эффекты увеличения параметра решетки аустенита до 3,62 Å и аномального уменьшения параметра решетки мартенсита деформации подтверждают гипотезу о зарождении квазикристаллических кластеров в процессе ударной нагрузки.

### References

- 1 Kveglis L.I., Abylkalykova R.B. et al. Peculiar properties of the structure of interstellar granites into alloys of an invar composition based on Fe–Mn and Fe–Ni // Nanotechnique. — 2007. — № 10.
- 2 Kryanin I.R. Improving the quality of steel castings G13L // State Science-technical publication of machine creating literature. — M., 1963. — P. 157.
- 3 Sedov V.L., Tsigelnik O.A. Magnetic moments of iron atoms in Invar Fe–Ni alloys // JMMM. — 1998. — № 183. — P. 117–126.
- 4 Acet M., Zahres H., Wassermann E.F. High-temperature moment-volume instability and anti-Invar of  $\gamma$ -Fe // Phys. Rev. — 1994. — Vol. 49. — № 9.
- 5 Gilman J.J. Mechanochemistry // Science. — 1996. — Vol. 274. — P. 65.
- 6 Sedov V.L. Antiferromagnetism of gamma-iron. Invar problem. — M.: Science, 1987. — P. 127.
- 7 Prekul A.L., Kazantseva V.A. et al. // Letters to ZhETF. — 1998. — 67<sup>th</sup> vol. — 3<sup>rd</sup> publication. — P. 190–195.
- 8 Langer J.S., Lemaître A. Dynamic Model of Super-Arrhenius Relaxation in Glassy Materials // 2004, arXiv: cond-mat / 0411038v1.

9 *Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Volenko A.P.* Thermodynamical aspects of the disclination structure evolution at electric precipitation of FCC-metals // *Materialovedenie*. — 2003 — № 1 (70). — P. 10–15.

10 *Vikarchuk A.A., Volenko A.P. et al.* Disclination model of formation of crystals with pentamorous symmetry during electric precipitation of FCC-metals // *Mashinostroitel*. — 2003. — № 7. — P. 30–34.

У.А.Рахимова

### **Динамикалық жүктегендегі шыныққан 110Г13Л үлгілерінің қоспасындағы көлем ұлғаюы**

Мақала болат үлгілері динамикалық жүктелген кезде көлемі ұлғаятындығы байқалған. 110Г13Л маркалы болаттың шыныққан аустениттік үлгілерінің дәнекаралық шекараларының құрылымы зерттелген. Механикалық соғудың әсерінен массивті реакциялар болды. Сондай-ақ Fe–Mn жүйесінің қабықша үлгілерінде де механикалық-химиялық реакциялар жүруі мүмкін. Реакция өнімдері деформация мартенситі болады. Сонымен қатар квазикристалдық фазалар да болуы ықтимал. Аустениттің тор параметрлерін 3,62 Å-ге дейін арттыру және деформация мартенситінің тор параметрлерін сәйкесінше кеміту эффектілері соғу жүктемесі процесі кезінде квазикристалдық кластерлердің пайда болу болжамын растайды.

U.A.Rahimova

### **Volume increase of tempered samples of 110Г13Л alloy at dynamical loading**

Work is devoted to the structure research of grain boundaries of a steel 110Г13Л. In the given steel the volume increase is revealed at dynamic loading the samples tempered on an austenite. Under the influence of mechanical blow in massive samples of system Fe–Mn can occur mechanochemical reactions. The same reactions also occur in film samples. Martensite deformations can be reaction products as well as quasicrystal phases. Effects of increase of an austenite lattice parameter to 3,62 Å and abnormal reduction of a lattice parameter martensite deformations confirm a hypothesis about origin quasicrystal clusters in the process of shock loading.

А.В.Русакова, Д.Л.Алонцева, Н.В.Прохоренкова

*Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск  
(E-mail: arussakova@gmail.com)*

## **Эволюция структуры и свойств нержавеющей стали, облученных различными видами частиц**

Методами ПЭМ, РЭМ, рентгеноструктурного анализа, дифракции обратно рассеянных электронов и измерения микротвердости исследовано структурно-фазовое состояние и механические свойства стали 12Х18Н10Т после облучения тяжелыми ионами криптона и стали 3 после нанесения на нее плазменной струей покрытий на основе Ni-Cr и после повторного оплавления покрытия плазмой. Установлены различия в структуре и свойствах сталей до и после облучения. Основные фазовые и структурные изменения при облучении идут в приповерхностном слое облученной ионами стали 12Х18Н10Т и в примыкающем к покрытию слое стали 3. Отмечено, что основной причиной упрочнения данных сталей при облучении является образование фаз мартенсита за счет деформации поверхности и деформационного упрочнения; основными факторами, определяющими структуру и свойства сталей, являются параметры облучения.

*Ключевые слова:* рентгеноструктурный анализ, дифракция, сталь, свойства, плазма, оплавление, микротвердость, структура.

### *Введение*

В последнее время внимание многих исследователей [1; 233, 2, 3, 4; 184, 5; 196] привлечено к проблеме модификации поверхности конструкционных материалов ионной имплантацией, плазмой и электронными пучками. Эти исследования направлены на получение материалов с заданными поверхностными свойствами, а также на получение важной информации о микроскопических аспектах металлургии, о возможных механизмах упрочнения поверхности. Новые технологии позволяют получать особые структурно-фазовые состояния в обработанных материалах и управлять некоторыми свойствами твердых тел.

Импульсные электронные пучки (ИЭП) успешно используются для поверхностной или объемной обработки металлических материалов. Это связано с возможностью осуществления уникальных параметров термического воздействия при импульсном облучении. При облучении сложнотермически обработанных сплавов могут протекать фазово-структурные превращения, в значительной степени влияющие на модификацию свойств материалов. При этом основное внимание сосредоточено на исследовании тонкого приповерхностного слоя, порядка длины пробега имплантируемых ионов в веществе (0,01–1 мкм) [1; 301, 2, 3, 5; 259].

Особенностью плазменно-детонационного метода нанесения порошковых покрытий является формирование достаточно толстых покрытий (толщина 150–500 мкм) в отличие от методов PVD, CVD и PED, при которых формируются тонкие пленки на подложке. Из-за относительно большой толщины покрытий, нанесенных плазменной детонацией, нельзя отождествлять их свойства и структуру с аналогичными для покрытий, близких по химическому составу, но полученными другими методами. Одной из основных проблем покрытий, нанесенных плазменной струей, является их пористость и плохая адгезия к подложке. Следствием этого является недостаточно хорошая стойкость к коррозии и износу. В работе [6], посвященной определению коррозионной стойкости металлических и металлокерамических покрытий на стали AISI 304L, нанесенных методом плазменного напыления, описаны покрытия толщиной от 150 до 500 мкм и отмечено, что основной причиной пониженной коррозионной стойкости является повышенная пористость покрытия.

Для устранения недостатков используют облучение покрытий электронным пучком в вакууме или повторный проход плазменной струи без порошка покрытия по поверхности покрытий в воздушной среде (дуплексные обработки). В обоих случаях достигается плавление обрабатываемого материала на толщину покрытия, а в большинстве случаев и оплавление подложки на 1–2, а иногда и 3 глубины покрытия [1; 489, 4; 198]. Практический опыт использования комбинированных технологий нанесения порошковых покрытий методом плазменной детонации с последующей модификацией электронным облучением или плазмой позволяет утверждать, что механические свойства таких по-

крытый из металлов и сплавов (микро- и нанотвердость, износостойкость, коррозионная стойкость) очень хорошие [1; 390, 4; 251, 7, 8]. Но влияние воздействия данных обработок на стальную подложку исследовано недостаточно, хотя именно свойства подложек могут сильно влиять на адгезию покрытий и в целом на их качество.

Цель данной работы: экспериментально установить структурно-фазовое состояние и механические свойства стали 12X18H10T после облучения тяжелыми ионами криптона и стали 3 после нанесения на нее плазменной струей покрытий на основе Ni-Cr и после повторного оплавления покрытия плазмой; установить различия в структуре и свойствах сталей до и после облучения, выявить общие особенности влияния разных видов облучения на данные стали, определить механизмы упрочнения сталей при облучении.

### *Экспериментальная часть*

**Материалы и методы физического эксперимента.** В качестве объектов для исследования были выбраны следующие образцы нержавеющей стали:

1. Нержавеющая сталь 3 (Fe — основа; C — 0,25 вес.%; Mn — 0,8 вес.%; Si — 0,37 вес.%; P — менее 0,045 вес.%), на которую наносились защитные покрытия толщиной от 80 до 300 мкм из порошковых сплавов. Для нанесения покрытий использовали порошки стандартного состава на основе Ni-Cr (Ni — осн.; Cr — 8–14 вес.%; В — 2,3 вес.%; Si — 1,2–3,2 вес.%; Fe — 5 вес.%; C — 0,5 вес.%) и ПГ-10Н-01 (Ni — осн.; Cr — 14–20 вес.%; В — 3,3 вес.%; Si — 4,8 вес.%; Fe — до 7 вес.%; C — 0,8 вес.%).

2. Аустенитная нержавеющая сталь 12X18H10T (C — до 0,12 вес.%; Si — до 0,8 вес.%; Mn — до 2 вес.%; Ni — 9–11 вес.%; S — до 0,02 вес.%; P — до 0,035 вес.%; Cr — 17–19 вес.%; Cu — до 0,3 вес.%; Ti — 0,8 вес.%; остальное — Fe), облученная высокоэнергетически тяжелыми ионами  $^{84}\text{Kr}$  ( $E = 1,56$  МэВ/нуклон) и флюенсами  $1 \cdot 10^{15}$  и  $4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

В первом эксперименте для напыления применялся порошок с размером фракций от 56 до 260 мкм, а размер образцов составлял  $20 \times 30 \times 2$  мм<sup>3</sup>, их поверхность предварительно подвергалась пескоструйной обработке. Порошковые покрытия осаждались в воздушной среде при следующих режимах импульсно-плазменного напыления: расстояние от образца до среза сопла плазмотрона 60 мм, скорость перемещения образца 360 мм/мин, частота следования импульсов свыше 4 Гц, расход порошка 21,6 г/мин, емкость конденсаторной батареи 800 мкФ. Длительность импульса 0,6 мкс. В качестве горючих и плазмообразующих газов использовали пропан, кислород и воздух. Материалом эродирующего электрода плазмотрона был выбран Мо. После охлаждения образцов в камере плазмотрона на образцы воздействовали потоками импульсной плазмы в режиме оплавления (от одного до трех проходов). Режимы работы плазмотрона были такими же, как и при напылении, однако частота следования импульсов равнялась 2,5 Гц. Нанесение покрытий и их модификация проведены в СИМП (Сумы, Украина).

Во втором эксперименте перед облучением образцы подвергли стабилизирующему отжигу (1050 °С, 30 мин), а также, для достижения хорошего качества поверхности, электрополировке. Образцы были облучены высокоэнергетическими ионами  $^{84}\text{Kr}$  ( $E = 1,56$  МэВ/нуклон,  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>;  $\Phi_2 = 4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>) на ускорителе ДЦ-60 (Астана). В процессе облучения все образцы монтировали в специальный держатель и помещали в вакуумную камеру ( $10^{-4}$  Па). Во время облучения поддерживалась комнатная температура и с этой целью осуществлялось принудительное охлаждение проточной водой.

Исследования состава, микроструктуры поверхности и морфологии проводили методами рентгеновской флуоресцентной микроскопии на спектрометре СРВ-1 (ТОО «Техноаналит», Казахстан) и методами сканирующей электронной микроскопии на микроскопах JSM-6390LV и JSM-7500F («JEOL», Япония), оснащенных приставками энергодисперсионного анализа INCA ENERGY («Oxford Instruments», Великобритания). Микроскоп JSM-7500F также оснащен детектором обратно рассеянных электронов (НKL-детектор). Для получения текстурных характеристик образцов во втором эксперименте использовался метод анализа дифракционных картин обратно рассеянных электронов (EBSD) с применением Кикучи-линий. Разрешение метода составляло 200 нм, точность определения ориентации  $1^\circ$ .

Металлографическое исследование подложки и поверхности образцов проводили на инвертированном фотомикроскопе отраженного света Neophot-21 («Carl Zeiss», Германия) и при помощи инверсионного металлографического микроскопа Olympus GX51 (Россия).

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на JEM-2100 («JEOL», Япония). Исследовали фольги из покрытия, предварительно механически утоненные и протравленные аргонными пучками в вакууме до образования сквозного отверстия на установке PIPS (Gatan, Япония), с энергией пучка 5 кэВ.

Испытания на микротвердость в первом эксперименте проводили, используя микротвердомер ПМТ-3 (ЛОМО, Россия), во втором использовали микротвердомер LM-700 (LECO, Россия).

Процессы накопления и распределения магнитной мартенситной  $\alpha$ -фазы исследовали с использованием ферроизмерителя F-1053 и методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) с помощью HKL-детектора.

*Результаты и их обсуждение*

**Различия микротвердости.** Для того чтобы выяснить, как влияет нанесение покрытий методом плазменной детонации и облучение импульсной плазмой и тяжелыми частицами на прочностные свойства сталей, применяли метод измерения микротвердости.

На рисунке 1 представлены результаты измерений микротвердости на поперечных шлифах покрытий до и после облучения. Анализ частотных гистограмм показал, что распределение значений микротвердости подложки подчиняется нормальному распределению Гаусса, без резких отклонений от среднего, дисперсия значений не превышает 3 %, среднее значение 2 ГПа.

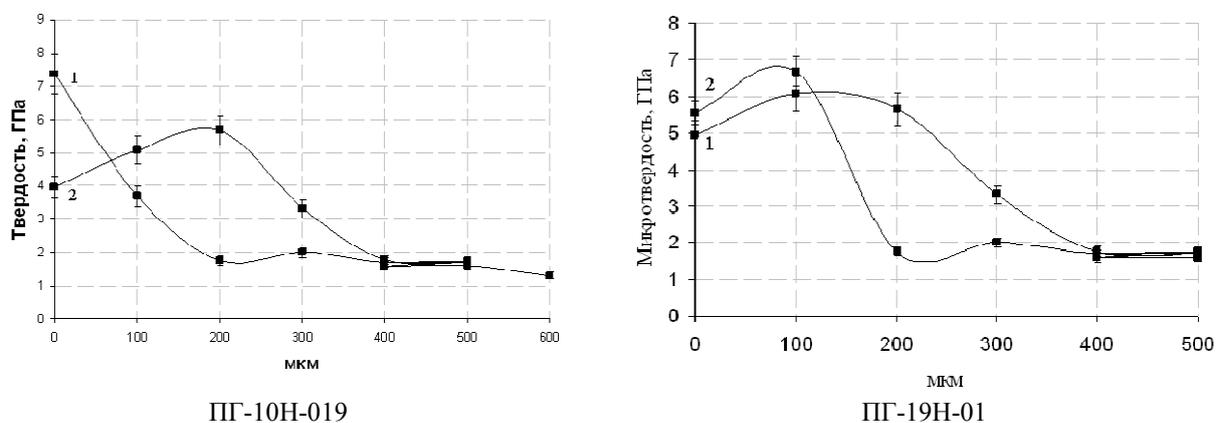
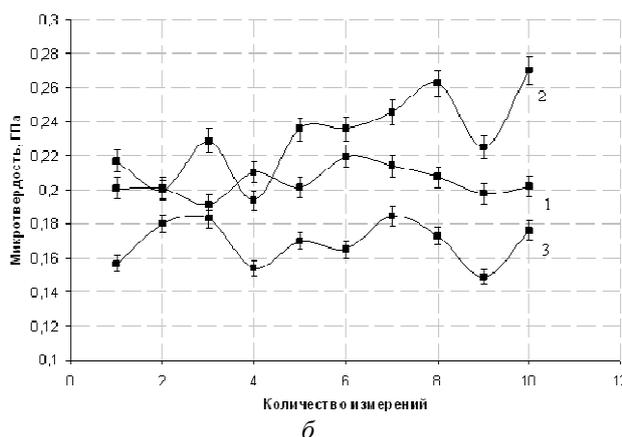
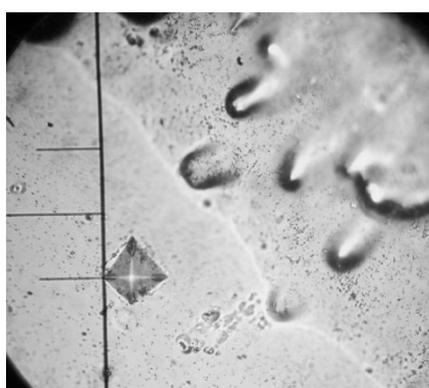


Рисунок 1. Зависимость микротвердости различных покрытий до облучения (1) и после облучения (2)



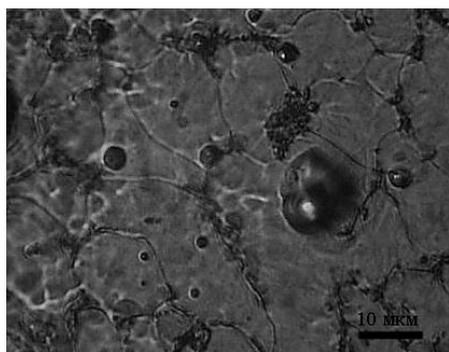
1 — Исходный образец; 2 — Образец, облученный ионами  $^{84}\text{Kr}$ ,  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>;  
3 — Образец, облученный ионами  $^{84}\text{Kr}$ ,  $\Phi_2 = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>

Рисунок 2. Торцеобразца стали 12X18H10T, облученной ионами  $^{84}\text{Kr}$  (справа — облученная часть) (а),  $\times 500$ ;  
б — распределение микротвердости

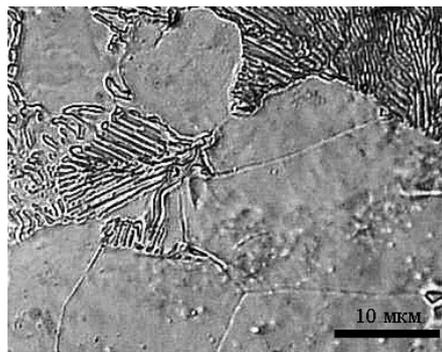
Среднее значение микротвердости оплавленного проходом плазменной струи покрытия не хуже, чем в покрытиях до облучения (5,5 ГПа), а микротвердость переходного к подложке слоя возрастает после дуплексной обработки в среднем на 1 ГПа. Однако максимальные значения микротвердости на поверхности достигают 7 ГПа у необработанных покрытий и только 5 ГПа у покрытий после дуплексной обработки. Как видно из рисунка 1, характерным для облученных образцов является возникновение переходного от подложки к покрытию слоя с повышенной микротвердостью (до 6 ГПа). При средней толщине покрытия 150 мкм толщина модифицированного слоя составляет в среднем 100 мкм, и микротвердость стали 3 в этом слое достигает максимальных значений — 5 ГПа (среднее значение микротвердости подложки — 3 ГПа, что в 1,5 раза выше микротвердости подложки до облучения со стороны покрытия).

Из рисунка 2б видно, что микротвердость образца стали, облученного флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, возрастает. Это может быть связано с образованием карбидов на поверхности материала в процессе облучения (рис. 2а). Средние значения микротвердости следующие: у исходного образца стали — 0,21 ГПа, облученного флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  частиц/см<sup>2</sup> — 0,24 ГПа и у облученного флюенсом  $4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> — 0,17 ГПа. Дальнейшее повышение флюенса приводит к разупрочнению поверхности.

**Особенности микроструктуры.** На рисунке 3а представлено характерное изображение микроструктуры подложки стали 3 после электролитического травления, выявившего границы зерен. Подложка имеет крупнозернистую структуру со средним линейным размером зерна 15 мкм, с ОЦК решеткой.  $\alpha$ -Модификация железа имеет параметр решетки, который несколько колеблется: от 2,860 Å для подложки с покрытием из ПГ-10Н-01 до 2,866 Å для подложки с покрытием из ПГ-19Н-01. Обнаружены в контактном с покрытием слое стали участки, в которых произошли структурные превращения, их объемная доля составляет не более 15 % (рис. 3б). Морфология выделений позволила предположить мартенситное превращение. Аналогичное превращение в контактном с покрытием слое стали SS-400, а именно появление иглообразных кристаллов мартенсита, образовавшихся при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -мартенситном превращении участков покрытия, обогащенных железом, хромом и углеродом, наблюдалось в работе [1; 404]. Авторы основывают свое предположение на анализе микроэлектронограмм и отмечают, что мартенситное превращение сопровождается формированием в покрытии областей с высокой (порядка  $9 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>) плотностью дислокаций. Полагаем, что изменение структуры подложки стали 3 обусловлено ударным воздействием плазменной струи при нанесении покрытия. Количество областей с образованием предположительно переходной структуры мартенсита в стали 3 невелико, что согласуется с видимым на рисунке 1б фактическим отсутствием переходного к подложке слоя с повышенной микротвердостью у покрытий до облучения. Мартенситные превращения в сталях при импульсном электронном облучении отмечают в работах [2, 3].



Подложка покрытия ПГ-19Н-01



Контактный слой с покрытием

Рисунок 3. Микроструктура стали 3

Подтверждением ударного воздействия плазменной струи на материал подложки служит наличие в слое контакта покрытий на основе Ni–Cr с подложкой характерных областей со структурой деформации, обнаруженное методами ПЭМ (рис. 4).

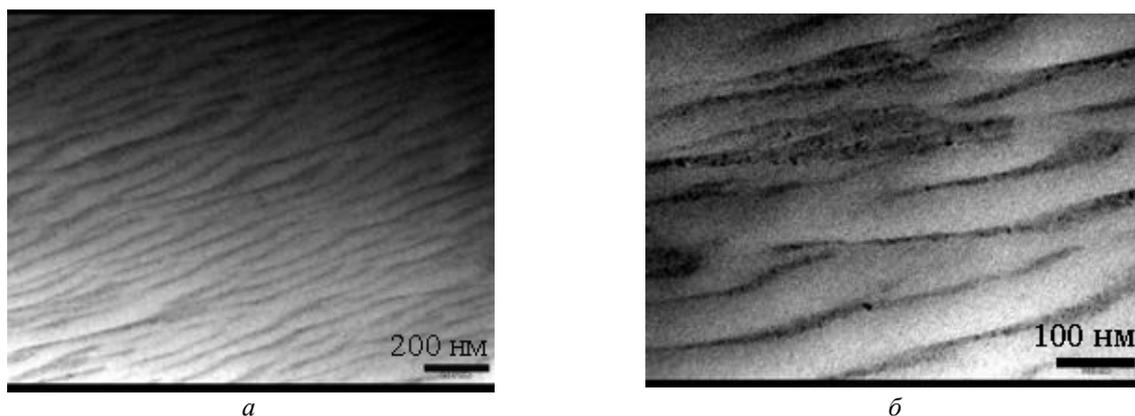


Рисунок 4. Протяженные дефекты микроструктуры в контактном слое «покрытие-подложка», обусловленные деформацией подложки стали 3 при нанесении покрытия ПГ-19Н-01 методом плазменной детонации

В результате исследований элементного состава установлено, что до повторного облучения покрытия взаимного проникновения элементов покрытия и подложки в масштабах, фиксируемых методом энергодисперсионного анализа (EDS), не происходит (табл. 1, рис. 5). Отмечается, что покрытия, нанесенные методом плазменной детонации, как и сталь 12Х18Н10Т после облучения, имеют явно выраженную границу с подложкой (исходным образцом) (рис. 2а и рис. 4).

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа (вес. %) по глубине элементного состава образца с покрытием ПГ-19Н-01 в точках, указанных на рисунке 5

Спектр	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Примечание
5			0,36	99,64		Подложка (сталь 3)
4			0,35	99,65		Подложка, переходный слой
6	3,42	10,66		4,27	81,64	Покрытие

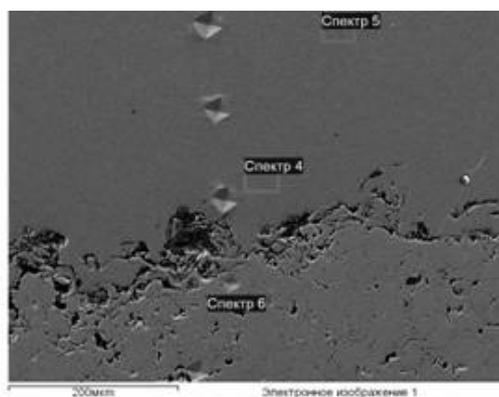


Рисунок 5. Изображение поперечного сечения образца с покрытием ПГ-19Н-01, полученное в режиме вторичных электронов (покрытие внизу на фото). Видны отпечатки пирамидки микротвердомера. Указана разметка съемки для микроанализа

Рентгенодифрактометрические исследования образцов стали 12Х18Н10Т, облученных на ускорителе ДЦ-60 ионами  $^{84}\text{Kr}$  различными флюенсами, показали, что облучение не приводит к закономерному изменению параметра решетки. Облучение представленными дозами приводит к увеличению ширины FWHM (полной ширины на половине максимума) и площади Net Area дифракционного рефлекса (220), т.е. уменьшаются размеры блоков когерентного рассеяния и увеличиваются микроискажения структуры. Образования новых фаз после облучения указанными дозами не наблюдается. Также следует отметить и тот факт, что с помощью феррозонда не обнаружено наличия ферромагнитной фазы в облученных образцах.

Металлография облученных образцов стали 12Х18Н10Т показала, что результат воздействия пучка ионов  $^{84}\text{Kr}$  различными флюенсами существенно отличен. Для того чтобы подробно изучить структуру покрытий и облученных стальных образцов, оценить их элементный состав, методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) были получены изображения поверхности во вторичных электронах. После облучения ионами криптона до дозы  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> на облученной поверхности формируются блистеры, карбиды (нитриды) (рис. 6). Наличие карбидов доказывается их неправильной формой, большим содержанием углерода и высокой микротвердостью. Помимо карбидов, очевидно, существуют нитриды. Средний диаметр карбидов (нитридов) составляет от 100 до 200 нм. Кроме карбидов и/или нитридов на поверхности облученного образца присутствуют блистеры. Они правильной круглой формы и диаметр их, гораздо меньший диаметра вторичных образований, составляет порядка 20–60 нм. При увеличении дозы облучения до  $4 \cdot 10^{15}$  частиц/см<sup>2</sup> наряду с образованием блистеров имеет место интенсивное формирование вскрытых блистеров, а также эрозия поверхности (рис. 6б). Этим можно объяснить уменьшение микротвердости с увеличением флюенса.

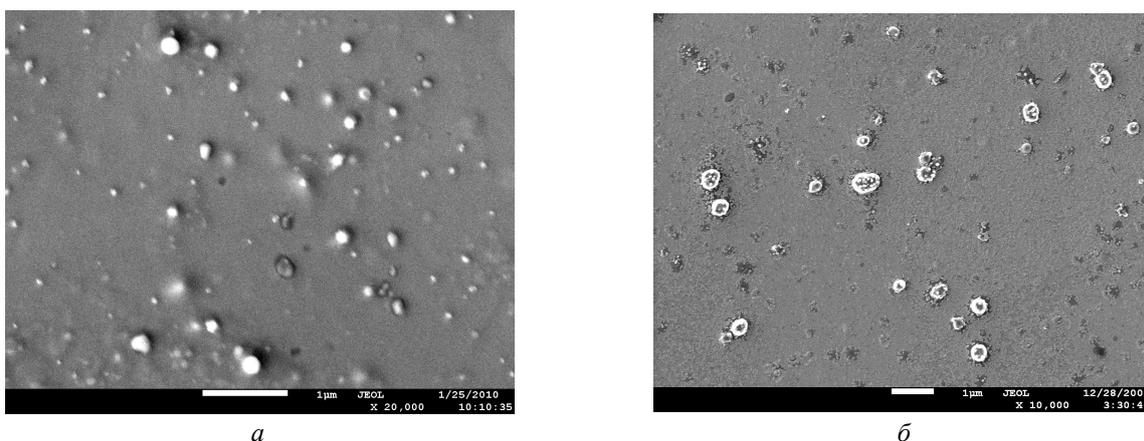


Рисунок 6. Микроструктура стали 12Х18Н10Т, облученной  $^{84}\text{Kr}$  флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (а) и  $4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup> (б)

**Структурно-фазовые превращения при облучении.** Возникновение характерного переходного от покрытия к подложке слоя с повышенной микротвердостью у покрытий на основе Ni-Cr (рис. 1) свидетельствует о структурно-фазовых превращениях в покрытии и подложке при дополнительном облучении проходом плазменной струи по поверхности покрытия. По данным рентгеновского флуоресцентного анализа обнаружено появление в никелевой матрице покрытий железа из подложки и, напротив, проникновение хрома из покрытия в сталь 3. Массовая доля Fe на поверхности после нанесения напыления может возрастать в отдельных случаях до 45 мас.%. Увеличение массовой доли железа на поверхности покрытий после облучения подтверждается и данными EDS, так же как появление хрома в стали (рис. 7, табл. 2), меняется вид границы покрытия с подложкой (рис. 7) по сравнению с тем же покрытием до оплавления (рис. 5).

Так как железо может проникать в покрытие только из подложки, а хром — в подложку из покрытия, то можно предполагать возникновение термоупругих волн при обработке импульсной плазменной струей. При импульсном облучении образца его температура резко возрастает и образуется термоупругая волна, увлекающая атомы Cr в подложку, волна отражается от более массивной подложки и увлекает атомы Fe в покрытие. Другое вероятное объяснение — это радиационно-стимулированная диффузия, каковая наблюдалась в сходном эксперименте [9]. В работе [9] установлено, что облучение импульсными электронными пучками приводит к существенным морфологическим, структурным и фазовым изменениям поверхностных слоев сплава WC-Co, вызывает усиленный массоперенос с коэффициентами диффузии, превышающими на 8–9 порядков коэффициенты радиационно-стимулированной диффузии при облучении материалов непрерывными потоками частиц средней плотности. Авторы [9] полагают, что структурно-фазовые превращения, происходящие в поверхностных слоях при облучении и приводящие к существенному изменению их физико-механических свойств, определяются динамикой возбуждаемых в мишени тепловых полей и волн механических напряжений.

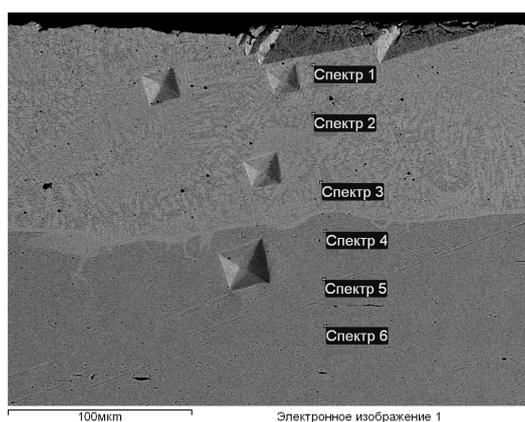


Рисунок 7. Изображение поперечного сечения облученного образца с покрытием ПГ-19Н-01 после оплавления плазменной струей. Видны отпечатки пирамидки микротвердомера. Указана разметка съемки для микроанализа

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа по глубине элементного состава образца (в вес.%) с дуплексной обработкой покрытия ПГ-19Н-01 в точках, указанных на рисунке 7

Спектр	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Итог	Примечание
1	2,76	11,56		44,75	40,93	100,00	Поверхность покрытия
2	1,99	7,97		59,96	30,09	100,00	Покрытие
3	1,60	6,06	0,42	68,16	23,75	100,00	Подложка, переходный слой
4		0,31	0,55	99,14		100,00	Подложка
5			0,63	99,37		100,00	Подложка
6			0,51	99,49		100,00	Подложка

Для определения количества феррофазы в облученной стали 12Х18Н10Т использовали метод EBSD-анализа. Измерения намагниченности образцов стали 12Х18Н10Т до и после облучения криптоном при помощи прибора Fischer MP-30 и исследования на дифрактометре Bruker не обнаружили магнитной фазы в образцах. С учетом того, что глубина проникновения иголочки магнитного щупа слишком велика (~1 мм), а чувствительность дифрактометра не позволяет выявить столь малое количество феррофазы, метод EBSD-анализа выбран как более чувствительный.

На рисунке 8 показаны фотографии, полученные с использованием EBSD-анализа. Видны чешуйкообразные дефекты и вздутия, которые распределены неравномерно. На рисунке 8а, где изображена зернистая структура, видно, что плотность «блистеров» различна в различных зернах. В одних зернах дефектов меньше, в других их плотность существенно выше.

Карта распределения фаз (рис. 8б, в и рис. 9б, в) показывает, что в результате облучения такими ионами криптона в приповерхностном слое стали 12Х18Н10Т образуются две метастабильные фазы ( $\alpha$  и  $\epsilon$ ). Особенностью фаз является их чрезвычайная мелкодисперсность (менее 0,1 мкм). ОЦК-фаза ( $\alpha$ -мартенсит) тяготеет преимущественно к границам зерен. Морфология  $\alpha$ -фазы — крупные и очень мелкие кристаллы, неравномерно набросанные внутри зерна. Их отличительной особенностью является и то, что, располагаясь внутри зерна, они имеют такую же ориентацию, как и само зерно. Изменение флюенса ионов приводит к более мелкозернистой структуре по сравнению с исходным образцом, но преимущественная ориентация зерен сохраняется и имеет направление (101), такую же ориентацию имеют и зерна ОЦК-фазы.  $\epsilon$ -Мартенсит (ГПУ-фаза) тяготеет к зернам с ориентацией (111), но при этом может иметь ориентацию как (120), так и (010). В целом ГПУ-мартенсит располагается хаотично по образцу и не имеет конкретных областей локализации.

Количество магнитной фазы в стали возрастает с увеличением флюенса ионов: в образце стали, облученной флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, составляет около 8 % ( $\epsilon$ -мартенсита — 1 %), а в образце стали, облученной флюенсом  $4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, — около 9 % ( $\epsilon$ -мартенсита — 2 %).

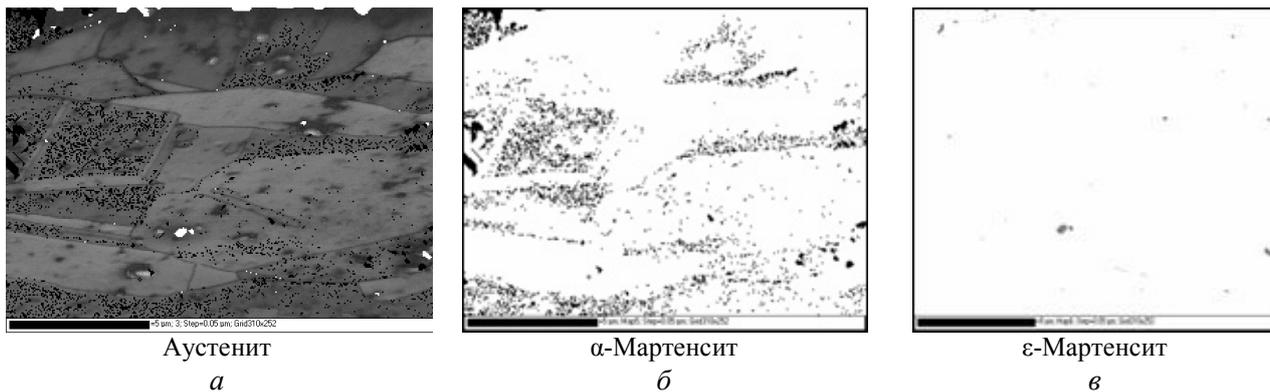


Рисунок 8. Карта фаз, снятая в режиме EBSD,  $\times 7500$  для образца стали 12X18H10T, облученного  $^{84}\text{Kr}$  флюенсом  $\Phi_1 = 1 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$  (шаг сканирования 0,05 мкм)

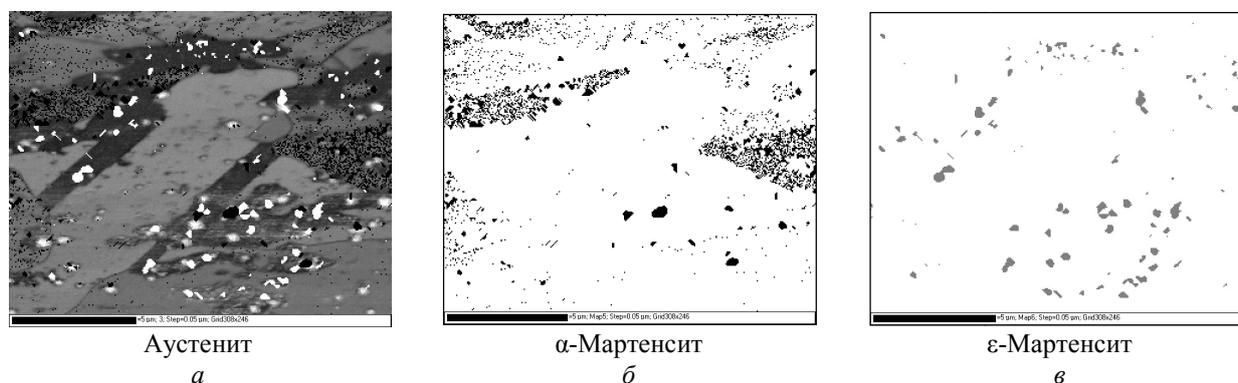


Рисунок 9. Карта фаз, снятая в режиме EBSD,  $\times 7500$  для образца стали 12X18H10T, облученного  $^{84}\text{Kr}$  флюенсом  $\Phi_2 = 4 \cdot 10^{15}$  ион/см $^2$  (шаг сканирования 0,05 мкм)

### Выводы

В нержавеющей стали 3, на которую методом плазменной детонации наносились защитные покрытия из порошковых сплавов на основе Ni–Cr, обнаружены структурные изменения, обусловленные ударным воздействием плазменной струи. Дополнительное облучение импульсной плазмой со стороны покрытия приводит к эффекту проникновения железа из подложки в покрытие и хрома — из покрытия в подложку. При этом в подложке образуется переходный к покрытию слой толщиной порядка 100 мкм, обладающий повышенной микротвердостью (до 5 ГПа), микротвердость стали 3 в переходном слое возрастает по сравнению с микротвердостью данной подложки до обработки примерно на 1 ГПа.

Проведенные комплексные исследования нержавеющей стали 12X18H10T показывают, что применение метода EBSD позволяет выявить различие в необлученных и облученных образцах стали 12X18H10T, заключающееся в том, что в приповерхностном слое облученного образца формируются  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фазы.  $\alpha$ -Мартенсит располагается преимущественно внутри зерен, с ориентацией (101), и сам обладает аналогичной кристаллографической ориентацией.  $\epsilon$ -Мартенсит не имеет конкретной локализации и располагается хаотично по всему образцу. Установлено, что увеличение флюенса приводит к увеличению количества магнитной  $\alpha$ -фазы, но не влияет на кристаллографическую ориентацию зерна, в котором протекают фазовые превращения. После облучения тяжелыми частицами в стали образуется упрочненный слой (с карбидами, нитридами и наноразмерными блистерами) с микротвердостью 0,24 ГПа. Методом рентгеновской дифракции обнаружены микроискажения структуры. С ростом флюенса поверхность разупрочняется (вскрытие блистеров и эрозия) и микротвердость падает до 0,17 ГПа.

Основные фазовые и структурные изменения при облучении идут в приповерхностном слое облученной ионами стали 12X18H10T и в примыкающем к покрытию слое стали 3. Одной из главных причин, приводящих к упрочнению данных сталей при облучении, является образование фаз мартен-

сита за счет деформации поверхности, отмечается также деформационное упрочнение. Основными факторами, определяющими изменения микроструктуры и свойств сталей, являются параметры облучения.

### References

- 1 *Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F. et al.* Ion-beam and Ion-plasma Modification of Materials. — M.: MSU Press, 2005. — P. 640.
- 2 *Maksimkin O.P., Kadirov Kh.G. et al.* Defective structure of a steel 12X18H10T, subjected to an irradiation pulse electronic streams and to deformation // FMM. — 2004. — P. 97. — Vol. 4. — P. 1–4.
- 3 *Zhdan G.T., Kadirov Kh.G. et al.* Change of structure and mechanical properties of a steel 12X18H10T, by irradiated powerful pulse beams electrons // Izvestiya VUZov. Ser. physical and mathematical. — 1999. — № 2. — P. 47–54.
- 4 *Pogrebnyak A.D., Kylyshkanov M.K., Alontseva D.L.* Structure and properties of materials and composite coatings before and after exposure to concentrated energy flow. — Ust-Kamenogorsk: EKSTU, 2008. — P. 296.
- 5 *Azarenkov N.A., Bersenev V.M., Pogrebnyak A.D.* Structure and properties of sheetings and the modified layers of materials. — Kharkov: KhNU, 2007. — P. 560.
- 6 *Celik E.* Corrosion behavior of plasma sprayed coatings / E.Celik, I.Ozdemir, E.Avci and Y.Tsunekawa // Surface and Coatings Technology. — 2005. — Vol. 193. — P. 297–302.
- 7 *Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh.M. et al.* Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation // Vacuum. — 2007. — Vol. 81. — P. 1243–1251.
- 8 *Alontseva D.L.* Structure and properties of Ni-Cr based coatings after duplex treatment // Izvestiya VUZov. Ser. Fizika. — 2009. — № 8/2. — P. 376–380.
- 9 *Pischasov N.I., Nicolaev A.V.* Modifying of structure and properties of solid alloys of system WC-Co by heavy current beams of the charged particles // Vestnik of Omsk University. — 1996. — № 2. — P. 39–43.

А.В.Русакова, Д.Л.Алонцева, Н.В.Прохоренкова

### Бөлшектердің әр алуан түрлерімен сәулелендірілген тоттанбайтын болаттардың құрылымдарының эволюциясы мен қасиеттері

ПЭМ, РЭМ, рентгенқұрылымдық талдау, кері шашыраушы электрондар дифракциясы және микроструктуралық өлшеу әдістерімен 12X18H10T болатты криптонның ауыр иондарымен сәулелендіргеннен кейін және 3 болатты оған плазмалық ағыншамен Ni-Cr негізінде жабындыны жаққаннан және плазмамен жабуды қайта балқытқаннан кейінгі құрылымдық-фазалық күйі және механикалық қасиеттері зерттелген. Сәулелендірілгенге дейінгі және кейінгі болаттың құрылымы мен қасиеттеріндегі айырмашылықтары анықталған. Сәулелендірген кездегі негізгі фазалық және құрылымдық өзгерістер 12X18H10T болаттың иондарымен сәулелендірілген беттік алды қабатта және 3 болаттың жабындыға жанасып жатқан қабатында жүреді. Берілген болаттардың сәулелендіру кезінде беріктенуінің негізгі себебі беттіктің деформациясы есебінен мартенсит фазасының түзілуі және деформациялық беріктену, ол құрылымы мен қасиеттерін анықтаушы негізгі факторлар сәулелендіру параметрлері болып табылады.

A.V.Russakova, D.L.Alontseva, N.V.Prohorenkova

### Evolution of the structure and properties of the stainless steels irradiated by various kinds of particles

TEM, XRD, SEM, EBSD and microhardness test analysis of structure-phase composition and mechanical properties of Steel 12X18H10T after irradiation by  $^{84}\text{Kr}$  heavy ions, and Steel 3 with Ni-Cr composite powder coatings, deposited by plasma detonation, before and after additional melting by plasma jet established certain differences in structure and mechanical properties of these steels before and after irradiation. The main structural phase changes take place in near surface area in Steel 12X18H10T irradiated by ions; and in coating — substrate contact area in Steel 3. The main reason of hardening of these steels under irradiation is mechanical hardening and the occurrence of martensite phases after surface deformation. The prime factors that define the structure and properties of steels are irradiation parameters.

В.М.Юров, С.А.Гученко

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)*

## Некоторые вопросы физики сухого трения

Получено выражение для коэффициента трения, учитывающее геометрию поверхности и ее физические свойства. Сделан вывод о том, что нельзя использовать в антифрикционных парах трения однородные пары металлов. Показано, что уменьшение коэффициента сухого трения возможно за счет уменьшения поверхностной энергии, при этом используются пары трения, у которых значительно различается работа выхода электронов. Это приводит к различию в контактной разности потенциалов и, соответственно, к уменьшению поверхностной энергии. Установлено, что коэффициент трения зависит от термодинамического состояния поверхности.

*Ключевые слова:* коэффициент трения, контактная разность потенциалов, разнородные пары металлов, поверхностная энергия, работа выхода электронов, термодинамическое состояние, антифрикционные пары.

### *Введение*

Основной механизм трения в вакууме (при отсутствии смазочных пленок) — это адгезия очень малых контактных поверхностей с последующим разрушением образованных при этом адгезионных мостиков связи при сдвиге одной поверхности относительно другой.

Чрезвычайно низкая скорость восстановления поверхностных пленок в космическом вакууме за счет окисления, вызванная очень низким содержанием кислорода в окружающей среде, увеличивает трение и способствует большему износу материалов.

Все более широкое применение находят покрытия различными материалами поверхностей трения. Такие покрытия улучшают работу узлов трения, работающих как со смазкой, так и в условиях сухого трения.

Тонкие металлические пленки занимают важное место в ряду такого рода покрытий. Соответствующим подбором металла покрытия и его толщины можно обеспечить работоспособность подшипников сухого трения в глубоком вакууме, при высоких температурах, доходящих до 1000 °С.

### *Анализ состояния вопроса*

Первое исследование трения твердых тел с металлическими покрытиями было проведено Ф.Боуденом в 1939 г. [1]. Согласно Боудену, при соприкосновении твердых тел, находящихся под действием сжимающей нагрузки, в местах их фактического касания образуются прочные соединения. Сила трения, развиваемая в таком соединении, определяется как произведение площади фактического контакта на величину напряжения среза.

Если поверхность одного из соприкасающихся тел покрыта тонкой пленкой мягкого металла, то величина напряжения среза такого соединения мала. Если при этом твердость соприкасающихся тел выше твердости покрытия, то площадь фактического касания тем меньше, чем выше их твердость. На основании таких рассуждений Ф.Боуден приходит к выводу, что сила трения тем меньше, чем меньше твердость покрытия и выше твердость соприкасающихся тел.

Эту гипотезу Ф.Боуден подкрепил опытными данными, показывая, что таким путем можно существенно снизить силу трения между телами, а следовательно, и коэффициент трения. Вместе с тем эксперименты показали, что абсолютные значения коэффициентов трения для выбранных материалов не постоянны и зависят от геометрических размеров контактирующих тел, толщины покрытия и нагрузки. При трении твердых тел с тонкими металлическими покрытиями второй закон Амонтона не соблюдается, так как с увеличением нагрузки коэффициент трения уменьшается.

В дальнейшем работы Ф.Боудена были продолжены Р.Бартоном. Им было показано, что при малых нагрузках влияние жесткости подложки на коэффициент трения отсутствует, и трение подчиняется законам Амонтона. При больших нагрузках начинает проявляться влияние жесткости подложки на коэффициент трения, который изменяется с изменением нагрузки и толщины покрытия. В настоящее время имеется много экспериментальных работ, посвященных данному вопросу. Все они в общем повторяют в той или иной степени исследования Ф.Боудена и Р.Бартона.

Ф.Боуден [1] и Р.Бартон дали качественное описание схемы взаимодействия твердых тел при трении. Однако каких-либо количественных соотношений между силой трения, нагрузкой, толщиной покрытия, а также формой, размерами и свойствами соприкасающихся тел ими не было установлено.

Б.А.Друяновым была рассмотрена иная задача, решение которой в настоящее время используется в расчетах процессов трения. В его работе дан расчет усилий, необходимых для движения жесткого индентора параллельно границе пластического полупространства на примере начального пластического течения [2]. Б.А.Друяновым дано решение задачи о движении сферического индентора по идеальному жестко-пластическому, неоднородному по свойствам полупространству. В работе дан инженерный расчет усилий, возникающих при движении сферического индентора по идеальному жестко-пластическому полупространству. В рассмотренной схеме принят ряд упрощений, тем не менее эксперименты показывают, что расчеты удовлетворительно согласуются с опытом.

В случае статического контактирования твердых тел для исследования взаимодействия микронеровностей можно использовать решения задач о вдавлении индентора в пластическое полупространство, выполненные Л.Прандтлем, Р.Хиллом, В.В.Соколовским и А.Д.Томленовым [3]. Указанные решения не позволяют построить поле скоростей, совместимое с полем напряжений. Поэтому их следует рассматривать как приближенные.

И.В.Крагельским предложен расчет коэффициента трения, учитывающий механические свойства тонких покрытий [4]. Расчетное уравнение получено при анализе напряженного состояния, возникающего при скольжении жесткой сферической микронеровности по идеальному жестко-пластическому полупространству с пленкой, имеющей толщину, несоизмеримо меньшую глубины внедрения микронеровности. Влияние пленки учитывалось касательным к поверхности индентора напряжением, действующим по границе контакта и равным прочности материала пленки на срез.

Сравнительно недавно (2008 г.) вышла в свет книга академика РАН К.В.Фролова «Современная трибология», где приведен ретроспективный анализ истории развития в XX – начале XXI в. основных направлений трибологии — науки о трении, износе и смазке машин [5].

В этой работе, а также в работах, перечисленных выше, вопросы сухого трения рассматриваются в основном в рамках теории пластической деформации и механики твердых тел.

Вопросам, связанным с учетом физических свойств контактирующих поверхностей в процессах трения, пока уделяется недостаточное внимание. Исключения составляют работы по синергетике трибологических систем (см., напр., [5]).

В настоящей работе мы обратим внимание на некоторые физические аспекты сухого трения.

#### *Работа разрушения шероховатостей при сухом трении*

В работах [6–8] в рамках термодинамического подхода для коэффициента сухого трения нами получена следующая формула:

$$k_{mp} = C \cdot T \cdot \frac{A}{\mu} \cdot \bar{N}, \quad (1)$$

где  $A$  — работа (энергия) разрушения;  $T$  — температура;  $\mu$  — химический потенциал металла;  $\bar{N}$  — среднее число элементарных носителей разрушения (пропорциональное числу контактов);  $C$  — постоянная.

Из полученной нами формулы (1) следует, что коэффициент сухого трения линейно зависит от работы разрушения контактов (шероховатостей).

Работа  $A$  (Дж), затрачиваемая на разрушение контактов, пропорциональна вновь образованной поверхности частиц разрушенного продукта:

$$A = \gamma \Delta S = K_R D^2, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — временное сопротивление сжатию ( $\text{Н} \cdot \text{м}/\text{м}^2$ );  $\Delta S$  — площадь вновь образованной поверхности ( $\text{м}^2$ );  $K_R$  — коэффициент пропорциональности ( $\text{Н} \cdot \text{м}/\text{м}^2$ );  $D$  — характерный размер контакта ( $\text{м}$ ).

Уравнение (2) соответствует гипотезе Риттингера (1867 г.) [9]. Если при разрушении контакта кубической формы энергия затрачивается в основном на деформацию объема, то в этом случае производимая работа прямо пропорциональна изменению его первоначального объема и определяется по формуле Кирпичева–Кика:

$$A = K \Delta V = K_K D^3, \quad (3)$$

где  $K$  и  $K_K$  — коэффициенты пропорциональности ( $\text{Н} \cdot \text{м}/\text{м}^3$ );  $\Delta V$  — деформированный объем ( $\text{м}^3$ ).

П.А.Ребиндер (1941г.) объединил обе гипотезы. В этом случае полная работа разрушения равна

$$A = K_R D^2 + K_K D^3. \tag{4}$$

По гипотезе Бонда (1950 г.) полная работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности контакта:

$$A = K_B \sqrt{D^2 D^3} = K_B D^{2.5}. \tag{5}$$

Все формулы (2)–(5) различаются коэффициентами пропорциональности и показателями степени диаметра контакта. Этот показатель связан с размерностью поверхности контакта, которая в современном понимании имеет фрактальную природу.

На рисунках 1–6 показаны АСМ-изображения и фрактальные структуры исследованных нами металлических композиционных пленок на стали Х12, полученные в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ). Видно, что покрытия имеют глобулярную структуру, хотя и различную.

В таблице 1 представлены характеристики фрактальной структуры исследованных покрытий.

Т а б л и ц а 1

**Параметры шероховатости и статистические характеристики покрытий**

Электрод	Шероховатость, $R_q$ , нм	Дисперсия, $R_q$	Асимметрия, $R_{sk}$	Экссесс, $R_{ku}$	$\alpha$ , °	$\bar{\varphi}$ , °	$\varphi_{mf}$ , °	Фрактальная размерность структуры $D_s$
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	13,34	18,23	0,17	7,35	322	1,49	4,5	1,89
Zn-Al	78,0	99,7	0,44	3,46	322	1,48	17,5	1,81
Mn-Fe-Cu-Al	29,89	41,42	0,15	8,97	270	1,49	3,5	1,79

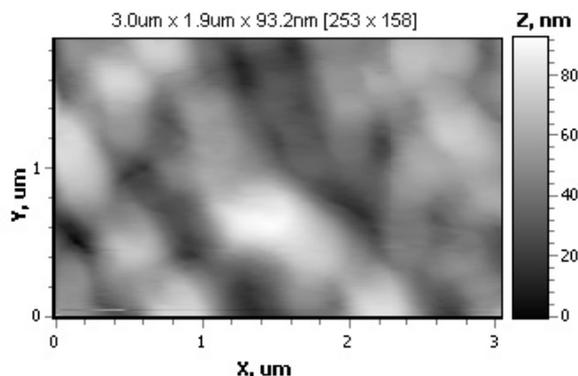


Рисунок 1. АСМ-изображение покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

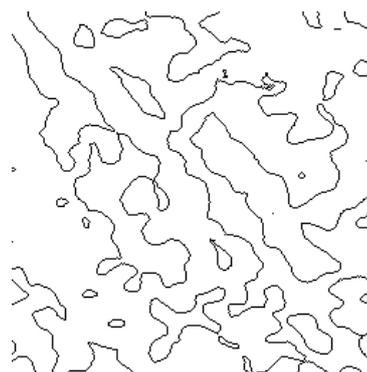


Рисунок 2. Фрактальная структура покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

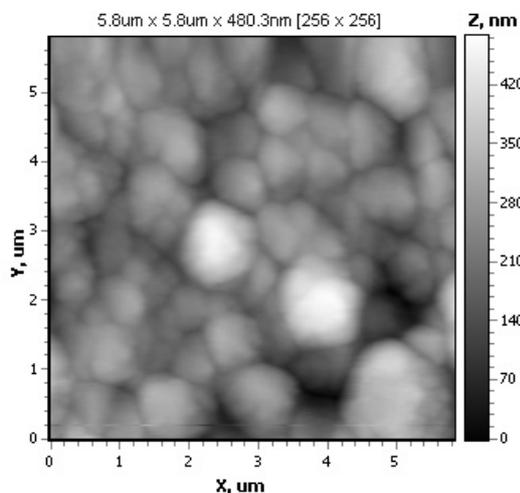


Рисунок 3. АСМ-изображение покрытия Zn-Al

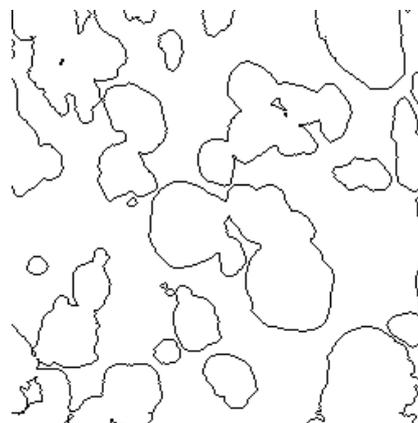


Рисунок 4. Фрактальная структура покрытия Zn-Al

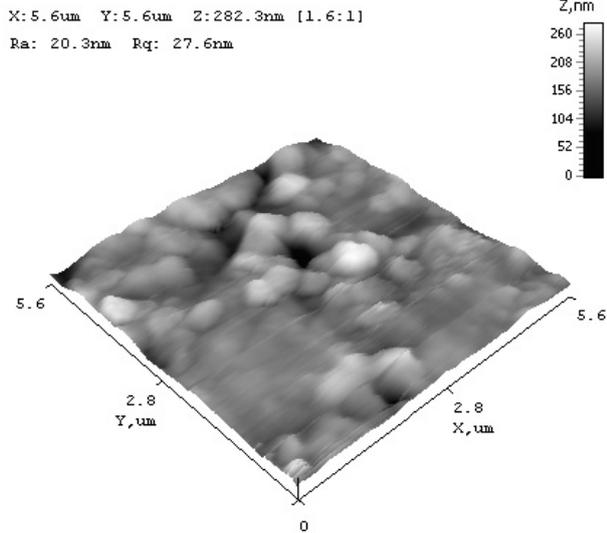


Рисунок 5. АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al



Рисунок 6. Фрактальная структура покрытия Mn-Fe-Cu-Al

Из таблицы 1 следует, что показатель в формулах (2)–(5) должен быть равен  $D_s \leq 2$ . В окончательном виде полученная нами формула для коэффициента трения примет вид

$$k_{mp} = C \cdot T \cdot \frac{D^{D_s}}{\mu} \cdot \bar{N}. \quad (6)$$

*Сухое трение, энергия Ферми и работа выхода электронов*

Для чистых металлов химический потенциал совпадает с энергией Ферми. В таблице 2 эти значения приведены для некоторых металлов [10].

Т а б л и ц а 2

**Энергия Ферми некоторых металлов**

Металл	Энергия Ферми, эВ	Металл	Энергия Ферми, эВ
Медь	7,00	Цинк	9,39
Серебро	5,48	Алюминий	11,63
Золото	5,51	Свинец	9,37
Магний	7,13	Олово	10,03
Стронций	3,95	Кальций	4,68

Из уравнения (1) следует, что коэффициент сухого трения тем меньше, чем больше химический потенциал (энергия Ферми).

В таблице 3 приведены коэффициенты сухого трения для однородных пар наиболее распространенных материалов [11]. В целом корреляция между таблицами 2 и 3 наблюдается.

Если теперь мы приведем в соприкосновение два разнородных металла, то возникнет контактная разность потенциалов. Обозначая через  $W_{01}$  и  $W_{02}$  работы выхода электронов из металла, имеем для контактной разности потенциалов:

$$V_k = \frac{1}{e}(W_{o_2} - W_{o_1}). \quad (7)$$

Тогда уравнение (1) примет вид

$$k_{mp} = C \cdot T \cdot \frac{A}{V_k} \cdot \bar{N}. \quad (8)$$

**Коэффициенты сухого трения для однородных пар наиболее распространенных материалов**

Комбинации материалов		Коэффициент сухого трения
Алюминий	Алюминий	1,05–1,35
Кадмий	Кадмий	0,5
Хром	Хром	0,41
Медь	Медь	1,0
Графит	Графит (в вакууме)	0,5–0,8
Железо	Железо	1,0
Магний	Магний	0,6
Никель	Никель	0,7–1,1
Платина	Платина	1,2
Серебро	Серебро	1,4
Сталь	Сталь	0,8
Цинк	Цинк	0,6

В таблице 4 приведены значения работы выхода электронов из некоторых металлов, которые позволяют сделать качественную оценку компоненты сухого статического трения и трения скольжения. Для антифрикционных пар необходимо (формула (8)), чтобы контактная разность потенциалов  $V_k$  была как можно больше, т.е. материал для антифрикционных пар трения нужно подбирать так, чтобы два разнородных металла различались как можно больше работой выхода электронов. Это особенно важно при нанесении многослойных покрытий — каждый слой покрытия должен иметь соответствующую работу выхода электронов.

Т а б л и ц а 4

**Работа выхода электронов из некоторых металлов**

Металл	$W$ , эВ
Алюминий	4,25
Вольфрам	4,54
Железо	4,31
Медь	4,4
Никель	4,5
Олово	4,39
Платина	5,32
Серебро	4,25
Цинк	4,54

В таблице 5 приведены значения коэффициентов сухого трения для разнородных пар наиболее распространенных материалов. Сравнение таблиц 3 и 5 показывает значительное снижение коэффициента сухого трения в случае разнородных металлов в парах трения.

Т а б л и ц а 5

**Коэффициенты сухого трения для разнородных пар наиболее распространенных материалов**

Комбинации материалов		Коэффициент сухого трения
Алюминий	Низкоуглеродистая сталь	0,61
Латунь	Сталь	0,35
Кадмий	Хром	0,41
Медь	Низкоуглеродистая сталь	0,53
Никель	Низкоуглеродистая сталь	0,64
Карбид вольфрама	Медь	0,35

В случае учета шероховатости поверхности работа выхода на исследуемой поверхности не одинакова. Дело в том, что работа выхода очень чувствительна к особенностям поверхности. Подготовка образца, неоднородное распределение адсорбатов, ориентация кристаллической решетки, наличие на поверхности ступенек, выступов, углублений или дефектов могут влиять на работу выхода, делая ее разной от точки к точке.

Представим себе металлическую поверхность, на которой есть некое пятно адсорбата (рис. 7). Пусть работа выхода адсорбата равна  $\phi_A$ , а работа выхода рассматриваемого металла  $\phi_B$ . Области с отличной от окружающей поверхности работой выхода сопровождаются «компенсирующим» электрическим полем. Оно выходит из пятна адсорбата, которое можно представить в виде дипольного пласта, создающего подобную конфигурацию силовых линий. При этом на образце индуцируется поверхностный заряд. Силы, возникающие между заряженной поверхностью и дипольным пластом на образце, известны как локальные электростатические силы.

Вычислить локальные электростатические силы довольно сложно, во-первых, из-за нетривиальной природы электрического поля, связанного с дипольным пластом, а во-вторых, из-за того, что распределение зарядов изображения, наведенных на соседних телах, сильно зависит от геометрии этих тел.

В случае композиционных материалов уравнение (1) нужно заменить уравнением

$$k_{mp} = C \cdot T \cdot \frac{A}{\Delta G^0} \cdot \bar{N}. \tag{9}$$

Здесь  $\Delta G^0$  — энергия Гиббса образования сплава. Формула (9) показывает, что для уменьшения коэффициента трения нужны сплавы с большей энергией Гиббса.

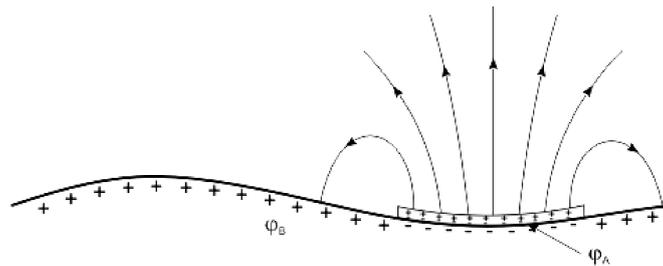


Рисунок 7. Пятно адсорбата с работой выхода  $\phi_A$  на металлической поверхности с работой выхода  $\phi_B$

В простейшем случае энергия Гиббса многокомпонентной системы равна

$$G^0 = \sum_i X_i G_i^0 = X_1 G_1^0 + \dots + X_n G_n^0, \tag{10}$$

где  $X_i$  — мольная доля компонент сплава.

В таблице 5 приведены энергии Гиббса некоторых компонент сплава [12].

Т а б л и ц а 5

**Стандартные энергии Гиббса  $\Delta_{ij} G_{298}^0$  фазовых превращений  
некоторых компонент сплавов**

Элемент	Фазовый переход	$\Delta_{ij} G_{298}^0$ , Дж/моль
Fe	О.ц.к. (A2) = Г.ц.к. (A1)	4557,2
Cr	О.ц.к. (A2) = Г.ц.к. (A1)	10647,0
Ni	Г.ц.к. (A1) = О.ц.к. (A2)	4180,5
Ti	Г.п.у. (A3) = О.ц.к. (A2)	5473,1
	Г.п.у. (A3) = Г.ц.к. (A1)	3347,1
Mn	Кубическая (A12) = Г.ц.к. (A1)	1277,6
Si	Алмаз (A4) = Г.ц.к. (A1)	38071,3
	Алмаз (A4) = О.ц.к. (A2)	38527,0
Cu	Г.ц.к. (A1) = О.ц.к. (A2)	4234,6
	Г.ц.к. (A1) = Г.п.у. (A3)	6347,2

Из полученной нами формулы (9) и таблицы 5 следует, что для уменьшения коэффициента сухого трения для сплавов титана (этот материал используется в космической технике) можно добавлять хром, медь, кремний.

#### Влияние внешнего давления на коэффициент сухого трения

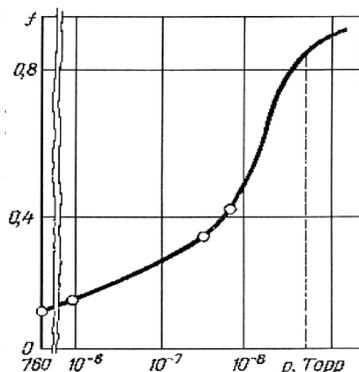


Рисунок 8. Зависимость коэффициента трения алмаза от давления в вакууме

Как в теоретическом, так и в экспериментальном плане этот вопрос изучен недостаточно. В полученной нами формуле (9) энергия Гиббса  $G^0 = H - TS + PV$ , где  $H$  — энтальпия;  $S$  — энтропия;  $T$  — температура;  $P$  — давление;  $V$  — объем.

Тогда из (9) мы имеем следующую зависимость коэффициента трения от давления:

$$k_{mp} = \frac{a}{b + cP}, \quad (11)$$

где  $a, b, c$  — постоянные.

Из (11) следует, что коэффициент трения увеличивается с уменьшением давления. Это приводит к нежелательным эффектам в условиях космического вакуума. На рисунке 8 приведена подобная зависимость из работы [13]. Зависимость очень хорошо описывается нашей формулой (11).

#### Заключение

Приведенные выше примеры показывают, что для адекватного описания механизма сухого трения теории пластичности недостаточно. Необходимо учитывать большой спектр как механических, так и других физических свойств поверхности, включая ее фрактальную размерность.

#### References

- 1 Bouden F.P., Teibor D. Friction and greasing of firm bodies. — М.: Mechanical engineering, 1968. — 543 p.
- 2 Drujanov B.A., Nepershin R.I. Theory of technological plasticity. — М.: Mechanical engineering, 1990. — 272 p.
- 3 Tomlenov A.D. Theory of plastic deformation of metals. — М.: Metallurgy, 1972. — 408 p.
- 4 Kragelsky I.V. Friction and deterioration. — М.: Mechanical engineering, 1968. — 480 p.
- 5 Frolov K.V. Modern tribology: Results and prospects. — М.: Science, 2008. — 480 p.
- 6 Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. Superficial a tension of metals in liquid and firm phases // The Scientific life. — М.: Science, 2009. — № 5. — P. 18–21.
- 7 Jurov V.M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. Definition of factor of a sliding friction // The International magazine applied and basic researches. — 2010. — № 8. — P. 148.
- 8 Jurov V.M. Temperature dependence of factor of friction // The International magazine applied and basic researches. — 2010. — № 8. — P. 151–152.
- 9 Parton V.Z. Mechanics of destruction: from the theory to practice. — М.: Science, 1990. — 240 p.
- 10 Kittel C.V. Introduction in physics of a firm body. — М.: Science, 1978. — 792 p.
- 11 Kragelskij I.V., Vinogradova I.E. Factor of friction. — М.: MashGiz, 1962. — 220 p.
- 12 Zinovev V.E. Thermal of property of metals at high temperatures. The directory. — М.: Metallurgy, 1989. — 364 p.
- 13 Nusinov M.L. Space vacuum and reliability of space techniques // New in a life, a science, techniques. — 1986. — № 6. — 59 p.

В.М.Юров, С.А.Гученко

### Физиканың құрғақ үйкелісінің кейбір сұрақтары

Физика қасиеттерін және бетінің геометриясын есепке алатын үйкеліс коэффициенті үшін теңдік алынды. Біркелкі қос металдарды антифрикционды қосарланған үйкелісін қолданбау бойынша нәтиже жасалынды. Үстірт энергиясының кемуі арқылы құрғақ үйкелісін азайтуға болатыны көрсетілді. Электрондардың шығу жұмысы өзгеше болып келетін қос үйкеліс қолданылады. Бұл потенциал

дардың ұштасуының әр түрлігіне және осыған байланысты үстірт энергиясының азаюына әкеп соғады. Үйкеліс коэффициенті беттің термодинамикалық күйінен тәуелді екені көрсетілді.

V.M.Jurov, S.A.Guchenko

### **Some questions of physics of dry friction**

Expression for factor of the friction, taking into account geometry of a surface and its physical properties is received. The conclusion that it is impossible to use homogeneous pairs metals in antifrictional pairs friction is made. It is shown, that reduction of factor of dry friction is possible due to reduction of superficial energy. Thus pairs friction at which work of an exit of electron considerably differs are used. It results in distinction in a contact potential difference and, accordingly, to reduction of superficial energy. It is shown, that the factor of friction depends on a thermodynamic condition of a surface.

УДК 621.374

Б.Р.Нусупбеков, К.М.Шаймерденова, С.Г.Рахмалина

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: bek\_nr1963@mail.ru)*

## Разрушение волластонитовой руды

Авторами показано, что существующие ныне технологии по переработке волластонитовой руды не отвечают современным требованиям, требуют больших затрат энергии, не обеспечивают полную выработку чистого волластонита из руды, не являются эффективными в плане экологии и экономии трудоемкости. Исследование показало, что данный способ дробления перспективен, экономичен, экологически чист, легко встраивается в любую технологическую цепь и обеспечивает высокую степень измельчения минерала. Отмечено, что электрический разряд в жидкости является основным действующим механизмом во многих отечественных и зарубежных технологиях. Из всего сложного комплекса явлений, возникающих при электрическом разряде в жидкости, использована непосредственная трансформация электрической энергии в энергию давления ударных волн.

*Ключевые слова:* волластонитовая руда, разрушение, дробление, электрический разряд, ударная волна, энергия давления, электрическая энергия, технологическая цепь.

В последние десятилетия стало прогрессирующим ухудшение качества добываемых руд черных и цветных металлов, горно-химического сырья, что привело к снижению объемов добычи полезных ископаемых, к вовлечению в добычу и переработку труднообогатимого сырья, к росту стоимости обогащения полезных ископаемых, увеличению энергопотребления.

В этих условиях повышение полноты и комплексности обогащения минерального сырья, создание малоотходных, экологически безопасных энергосберегающих технологий приобретают первоочередное значение и определяют современную стратегию оценки месторождений, технологии их добычи и переработки. Необходима скорейшая организация добычи и обогащения минералов на месторождениях Казахстана. Применение измельченного волластонита в самых различных областях позволит получить новую продукцию с рядом ценных свойств и будет способствовать техническому прогрессу в ряде отраслей промышленности. Также дефицит природных минералов в европейских странах позволяет рассматривать минерал волластонит как предмет экспорта.

Рациональное и эффективное использование минеральных ресурсов Республики Казахстан требует создания новых, экологически чистых технологий, что является главной задачей [1].

Впервые разработана технология дробления волластонитовой руды электрогидравлическим способом; собрана экспериментальная установка, изготовлена камера для дробления минерала; в проведенных испытаниях установлена зависимость степени разрушения фракции волластонитовой руды от энергии разряда, параметров конструкции электроимпульсной установки, частоты подаваемых импульсов. Указаны оптимальные области изменения параметров; показано, что электрогидравлическое воздействие в обычном режиме работы позволяет повысить эффективность дробления минерала волластонита до 20 % [2].

Разрядно-импульсная технология, базирующаяся на использовании электрогидравлического эффекта в жидкости, находит широкое применение в таких технологических процессах, как дробление минеральных сред, очистка отливок, штамповка металлов, закрепление труб в трубных досках теплообменных аппаратов, обработка промышленных отходов с целью извлечения ценных компонентов

фосфора из фосфорного шлама и отделения примесей от различного рода измельченных материалов [3].

Для проведения лабораторных исследований в лаборатории электрогидродинамики кафедры инженерной теплофизики им. профессора Ж.С.Акылбаева КарГУ им. Е.А.Букетова был собран универсальный экспериментальный стенд. Контрольно-измерительная система установки позволяет определять количественные значения силы тока, напряжения в разрядной цепи и возникающем при электрическом разряде импульсе давления.

Электрогидроимпульсная установка выполнена в виде конструктивных агрегатов (рис. 1), состоящих из блока управления, блока накопителей энергии, блока защиты и генератора импульсных напряжений. При этом блок управления обеспечивает включение рабочего режима, аварийного автоматического отключения всей системы во время работы, регулировку частоты разряда и контроль всех основных параметров электрогидроимпульсной установки.



Рисунок 1. Блок-схема электрогидроимпульсной установки

Генератор импульсных напряжений преобразует переменное (регулируемое) напряжение на входе в постоянное высокое напряжение (до 60 кВ) на выходе и поступает параллельно на блок накопителей энергии. Для обеспечения безопасности персонала и сохранности электрогидроимпульсной установки был сконструирован и собран блок защиты.

При осуществлении внутри объема парожидкостной смеси, находящейся в закрытой емкости, специально сформированного электрогидроимпульсного разряда вокруг зоны его образования возникают сверхвысокие гидравлические давления. Среда, получив ускорение от расширяющегося с большой скоростью канала разряда, перемещается от него во все стороны, образуя на месте разряда значительную по величине кавитационную полость, вызывающую основной гидравлический удар. Затем полость с большой скоростью смыкается, создавая вторичный кавитационный гидравлический удар. При образовании кавитационной полости от границ этой полости отрывается и уходит в жидкость ударная волна. При осуществлении последовательного ряда импульсных разрядов в среде каждый последующий электрогидравлический удар возникает только после того, как кавитационная полость от предыдущего разряда успеет захлопнуться, что и определяет возможную максимальную частоту следования разрядов. Используя найденную закономерность выделения энергии подводного искрового разряда в пузырьковой жидкости, можно разработать технологию и установку для дробления и измельчения волластонитовой руды природного происхождения и в дальнейшем увеличить выход готовой продукции [4].

Опыты проводились при различных значениях емкости конденсаторной батареи, энергии разряда на коммутирующем устройстве, изменялась также частота следования импульсов ЭГЭ. Подводимое значение напряжения на коммутирующее устройство регулировалось от 10 до 40 кВ, а количество импульсов варьировалось в диапазоне от 22 до 88 разрядов в минуту.

На рисунке 2 представлены результаты лабораторных испытаний, проведенных при различных значениях длины разрядного промежутка на коммутирующем устройстве с волластонитовой рудой и емкостях конденсаторной батареи (0,3; 0,5 и 1 мкФ). Были получены зависимости степени измельчения руды от электрических и геометрических параметров установки, где  $K$  — доля фракций от общего объема,  $l_p$  — длина разрядного промежутка на коммутирующем устройстве.

Из приведенных графиков можно сделать вывод о том, что при увеличении межэлектродного расстояния частицы меньшим диаметром дробятся интенсивнее и наблюдается общая закономерность электрогидравлического эффекта. Самым оптимальным значением ёмкости конденсаторной батареи является 0,5 мкФ и диаметр фракций, подвергающийся наиболее интенсивному разрушению, равен  $d_{фр} = 5$  мм.

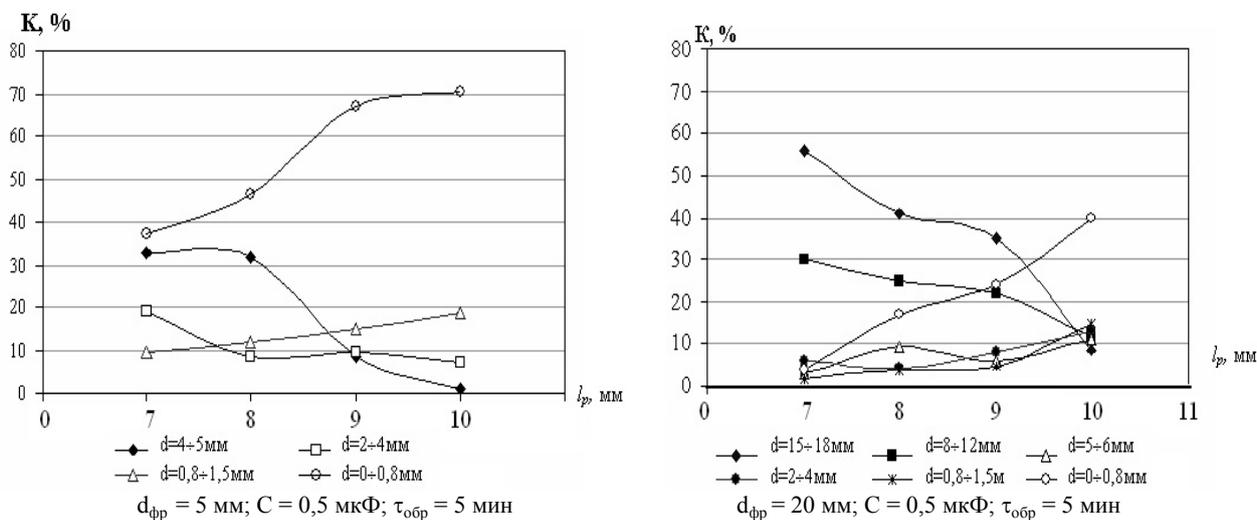


Рисунок 2. Графики зависимости степени разрушения различной фракции волластонита от длины разрядного промежутка при фиксированных значениях емкости конденсаторной батареи

Задачей дальнейших исследований стало определение влияния частоты следований импульсов на дробление и измельчение. На рисунках 3а, б приведены зависимости степени измельчения руды от частоты следования импульсов при двух значениях напряжения на коммутирующем устройстве.

С ростом частоты следования импульсов устанавливается равномерное дробление руды. Анализ степени дисперсности продуктов измельчения показал, что оптимальная частота следования импульсов подаваемых разрядов варьируется от 4 Гц до 15 Гц.

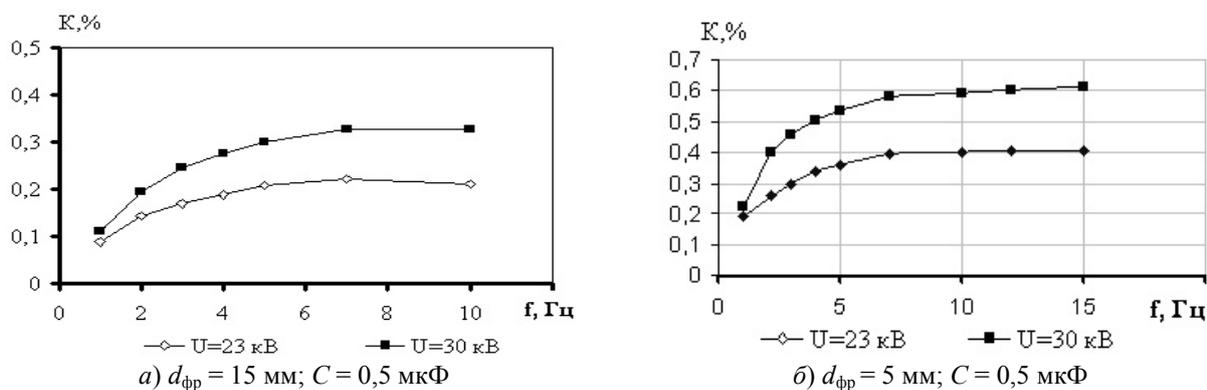


Рисунок 3. График зависимости измельчения волластонитовой руды от частоты следования импульсов ЭГЭ при постоянных напряжениях на коммутирующем устройстве

На основании этого нами разработан и создан рабочий узел электрогидроимпульсной установки для дробления и измельчения волластонитовой руды с парожидкостным генератором (рис. 4). Установка состоит из загрузочной горловины 1, барабанной мельницы 2, электродов 3 и 4, высоковольтного накопителя энергии 5, барабанного грохота 6, сетки 7, сборника 8, лифтеров 9, решетки 10, сборника 11, коллектора 12, парожидкостного генератора 13, парожидкостного тракта 14, датчика температуры 15 и прибора для регистрации температуры 16; обрабатываемая руда 17; паровые пузырьки 18.

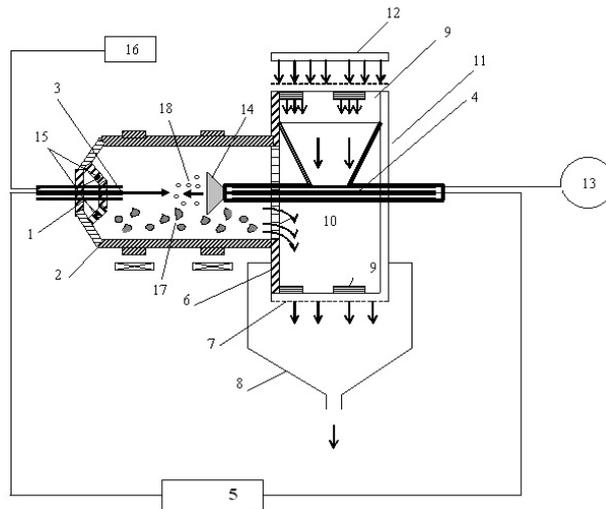


Рисунок 4. Схема электрогидравлического способа измельчения волластонитовой руды

Волластонит (крупность частиц  $8 \div 10$  мм) через загрузочную горловину поступает в барабанную мельницу, внутри которой установлены электроды, соединенные с высоковольтным накопителем энергии и подвергающие его воздействиям ударной волны, которая возникает при электрическом разряде в среде, где осуществляется процесс измельчения. К рабочему электроду подводится удельная энергия, равная  $2,5 \times 10^4$  Дж/м, с частотой следования разряда от 3 до 7 Гц до возникновения электрического разряда между электродами в течение 5 минут. С целью повышения производительности и снижения энергоемкости процесса измельчения из парожидкостного генератора в барабанную мельницу через парожидкостный тракт подаются пузырьки с объемной концентрацией  $0,25 \div 0,5$  %. Однако тепловые процессы, возникающие на рабочих электродах при подводном искровом разряде, становятся причиной эрозии электродов. Поэтому нами рассмотрены и изучены процессы теплообмена поверхности для оптимальной работы установки, так как эффективное измельчение минерала в данной среде обеспечивается электроимпульсным способом при температуре  $45 \div 85$  °С. Воздействия, осуществляемые при получении энергии ударных волн с паровыми пузырьками определенной концентрации, приводят к дроблению и измельчению волластонитовой руды. Измельченный продукт через решетку поступает в барабанный грохот, оснащенный сеткой. После классификации на грохоте готовый продукт крупностью  $0,5$  мм попадает в сборник и подается в цикл обогащения. Циркуляционный (надрешетный) продукт крупностью  $2 \div 0,5$  мм лифтерами при совместном с мельницей вращении барабанного грохота поднимается в верхнюю точку и самотёком из коллектора сбрасывается в сборник. Полученная по предлагаемому способу измельченная волластонитовая руда может быть использована в асбоцементной, резинотехнической, бумажной, керамической и других отраслях промышленности [5].

В дальнейшем нами получены результаты структурного анализа с помощью электронного микроскопа, которые позволяют определить чистоту волластонитного образца после электрогидроимпульсной обработки. По результатам изучения структуры и гранулометрического состава, химического состава, энергетических спектров имеется возможность более точного определения степени чистоты природных материалов, а также наличия имеющихся примесей на атомарном уровне. Данные о количестве, составе и свойствах примесей позволяют оптимизировать параметры электрогидроимпульсной установки измельчения и дробления волластонита. В процессе измельчения примеси оголяются и появляется возможность их удаления от основной массы чистого минерала физико-химическими методами. В результате повышается степень чистоты волластонитовой руды, что соответствует требованиям научной значимости работы [6]. Как видно из таблицы 1, фазовый состав волластонита не включает посторонних примесей.

Полученные значения массовых концентраций элементов волластонита использованы для расчета их стехиометрии (табл. 2) в анализируемом соединении. Значения массовых концентраций  $G$ , %, элементов взяты из таблицы 1. Атомные массы элементов  $M_i$  известны из периодической системы элементов. Синтезированные соединения соответствуют своей единичной формуле, которые подтверждены различными физико-химическими методами.

Результаты количественного микроанализа природного волластонита К–Ca–Si–O (1)

Элемент	кэВ	G, %	At, %	$\varepsilon$ , %
O $K_{\alpha}$	0,525	48,12	67,41	0,86
Si $K_{\alpha}$	1,739	21,42	17,09	0,11
K $K_{\alpha}$	3,312	6,81	3,90	0,14
Ca $L_{\alpha}$	3,690	20,74	11,60	0,17
Всего, %		97,08	100	1,28

Результаты расчета стехиометрии минерала волластонита

Соединения	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	Химическая формула по данным анализа
К–Ca–Si–O (1)	1	2,99	4,38	17,25	$\text{KCa}_{2,99}\text{Si}_{4,38}\text{O}_{17,25}$
К–Ca–Si–O (2)	1	1,79	3,41	12,18	$\text{KCa}_{1,79}\text{Si}_{3,41}\text{O}_{12,18}$
Ca–Si–C–O	1	1,44	3,51	12,13	$\text{CaSi}_{1,44}\text{C}_{3,51}\text{O}_{12,13}$
Si–Ca–C–O	1	1,01	1,26	6,21	$\text{SiCa}_{1,01}\text{C}_{1,26}\text{O}_{6,21}$

В дальнейшем для полного и окончательного подтверждения экспериментальных результатов дополнительно получены ИК–спектры поглощения исследуемых образцов с помощью спектрометра «Nicolet 380 Thermo Electron». Данные результаты полностью подтверждают химический состав волластонитовой руды [7].

Представляется целесообразным продолжить исследования по применению волластонита в первую очередь в следующих отраслях промышленности Республики Казахстан: производство красок, пластмасс и отделочных материалов; выпуск изделий на асбестоцементной основе; производство керамических изоляционных пеноматериалов различного назначения; литейное производство; производство бумаги.

Проведение этих исследований и внедрение их результатов на предприятиях будут способствовать техническому прогрессу в промышленности.

Предлагаемый способ электрогидравлической обработки волластонитовой руды позволяет быстро и с минимальными затратами получить наночастицы определенных размеров, одновременно улучшить санитарно-гигиенические условия работы и существенно снизить загрязнение окружающей среды [8].

Технологический процесс электрогидроимпульсной технологии легко поддается автоматизации, для обслуживания не требуется большого числа высококвалифицированных рабочих.

Таким образом, электроимпульсный способ разрушения характеризуется избирательностью разрушения по крупности продукта. Так, в первую очередь разрушаются более крупные куски, что хорошо согласуется с физическими основами электроимпульсного разрушения, так как электрическая прочность крупного куска, прекращающего рабочий промежуток, ниже, чем электрическая прочность многослойных систем.

## References

- 1 National Prepatent RK for the invention № 17856 from 8/15/2006 (bul. № 10 from 10/16/2006). An electrohydraulic way of crushing wollastonit ores. Authors K.Kusainov, B.R.Nusupbekov, A.S.Nygymanova, A.Murzagalieva.
- 2 Chernoglazova T.V. Wollastonit and its application in the industry. — Almaty: JSC «Alash», 1999.
- 3 Krivitsky E.V. Dynamics of electroexplosion in a liquid. — Kiev: Naukova Dumka, 1986. — 205 p.
- 4 Kurets V.I., Usov A.F., Tsukerman V.A. Electropulse decomposition of materials. — Apatity: The Kola centre of science of the Russian Academy of Sciences, 2002. — 324 p.
- 5 Yutkin L.A. Electrohydraulic effect and its application in the industry. — L.: Mechanical engineering, Leningrad branch, 1986. — 253 p.
- 6 Kusainov K., Nusupbekov B.R., Shajmerdenova G.M., Alpysova G.K. Crushing of natural wollastonit // Vestnik of KarSU. Physics series. — 2009. — № 2 (54).
- 7 Nusupbekov B.R., Shajmerdenova G.M., Ajtpaeva Z.K. Technique of selective destruction ores // The Bulletin of development of science and education. — 2009. — № 4. — С. 16–19.
- 8 Shiganova E.V., Giros A.M., Chernoglazova T.V. Wollastonit concentrates for various industries. — Almaty: JSC «Alash», 1999.

Б.Р.Нүсіпбеков, К.М.Шаймерденова, С.Г.Рахмалина

### **Волластонит кенінің ұсақталуы**

Қазіргі кезде волластонит кенін өндеудегі технологиялар жаңа талаптарға сай келмейді, көп энергия шығынын қажет етеді, кеннен таза волластонитті өндемейді және оның экологиялық жағынан эффективтілігі төмен. Бұл өңдеу әдісі перспективті, үнемді, экологиялық таза және минералды жақсы ұсақтайды. Сұйық ортадағы электр разряды көптеген отандық және шетелдік технологияларда негізгі механизм болып табылады. Сұйықта пайда болатын электр разряды құбылысында электр энергия соққы толқындар қысымының энергиясына айналады.

B.R.Nusupbekov, K.M.Shaimerdenova, S.G.Rahmalina

### **Destruction wollastonit ores**

Technologies existing nowadays on processing wollastonit ores do not meet modern requirements, demand the big expenses of energy, do not provide full development pure wollastonit from ore, are not effective in respect of ecology and economy of labour input. The given way of crushing is perspective, economic, ecologically pure, is easily built in any technological chain and provides high degree of crushing of a mineral. The electric category in a liquid is the basic operating mechanism in many domestic and foreign technologies. From all difficult complex of the phenomena arising at the electric category in a liquid, direct transformation of electric energy in energy of pressure of shock waves is used.

УДК 622.324.5

Г.Г.Таткеева<sup>1</sup>, В.М.Юров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет (E-mail: tatkeeva@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

### **Некоторые модели интенсификации газовой выделения из угольных пластов**

Предложена математическая модель гидроразрыва угольного пласта, включающая в себя два подхода: уравнение теплопроводности с подвижной границей раздела фаз и статистическое рассмотрение слияния дефектов с образованием трещины. Дана формула для расчета длины трещины через давление нагнетаемой жидкости и параметры угля. Получено хорошее согласие расчетных и опытных величин. Предложена математическая модель тепловой обработки скважин на основе метода функций Грина. Приведена формула для расчета длины трещины через параметры тепловых источников и физические свойства угля. Предложена математическая модель обработки скважин водными растворами кислот. Выведена формула, где все параметры можно определять экспериментально в лабораторных условиях и тем самым оценивать радиус химического воздействия на угольный пласт.

*Ключевые слова:* угольный пласт, гидроразрыв, математическая модель, уравнение теплопроводности, граница раздела фаз, нагнетаемая жидкость, функции Грина.

#### *Введение*

Проблема извлечения шахтного метана с целью его промышленного использования существует сравнительно недавно в связи с нарастающим интересом к возобновляемым и нетрадиционным источникам энергии. В то же время работы по дегазации угольных пластов с целью обеспечения безопасности горных работ имеют уже солидную историю. Сложность решения указанной проблемы связана с большим разнообразием строения, геологических и петрофизических характеристик, физико-механических и коллекторских свойств угольных пластов.

Как известно, высокогазоносные угольные (метаноугольные) месторождения отличаются от традиционных месторождений природного газа тесной сорбционной связью метана с угольным веществом и низкой газопроницаемостью угольных пластов, существенно затрудняющих решение вопросов дегазации угольных шахт и организации промышленного освоения ресурсов угольного метана, этого эффективного, экологически чистого топлива. В этой связи основное внимание многих ученых в последние годы было сосредоточено на исследованиях и разработках, посвященных вопросам стимулирования газоотдачи угольных пластов [1–7].

#### *Классификация методов интенсификации угольных пластов*

В практике дегазации угольных пластов сформировались две основные группы способов — пассивные, основанные на вакуумировании массива через скважины, изменяющие только его газовое состояние, и активные. К последним относятся способы, изменяющие как газовое состояние, так и газогидродинамические свойства пласта и способствующие интенсификации дегазации. Они могут быть разделены по времени воздействия относительно начала ведения горных работ и по виду воздействия на пласт (табл.).

Классификация активных способов дегазации [1–7]

Время воздействия на пласт относительно ведения горных работ	Вид воздействия на газодинамические свойства пласта				
	Механический	Гидравлический	Физико-химический	Тепловой	Комбинированный
Предварительно (не более чем за 2 года)	Подработка, надработка, торпедирование	Гидроразрыв водой	Физико-химическая обработка	Тепловая обработка	Расчленение или растворами ХАВ, или ПАВ с последующим бурением скважин. Электрогидравлическая обработка
Заблаговременно (более чем за 2 года)	Пневморасчленение пласта. Взрыв большой мощности в угленосной толще		Гидрорасчленение химически- и поверхностно-активными веществами	Гидрорасчленение с введением теплоносителей	Многостадийное воздействие. Термо-физико-химическая обработка. Расчленение с закачкой сжиженного сорбционного газа. Внутрипластовый взрыв

### Математическая модель гидроразрыва угольного пласта (ГРП)

Рассмотрим угольный пласт на большой глубине как изотропную монолитную среду. Как и в реальных твердых телах, в такой среде всегда есть дефекты структуры, радиус которых начинает изменяться при наложении внешнего давления. При достижении некоторого критического размера начинается перекрытие радиусов соседних дефектов и возникает трещина.

Такую простую модель угольного пласта, содержащего ради простоты сферические дефекты, мы и положим в основу нашего теоретического рассмотрения ГРП.

Итак, пусть в угольном пласте растет сферический дефект. Распределение давления вокруг дефекта приближенно можно описать стационарным уравнением, подобным уравнению теплопроводности. Мы рассмотрим задачу роста дефекта в терминах уравнения теплопроводности и затем температуру заменим на давление в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона. Затем мы рассмотрим слияние дефектов с точки зрения статистической физики.

Итак, температурное поле вокруг сферического дефекта приближенно можно описать стационарным уравнением теплопроводности:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = 0, \quad (1)$$

где  $r$  — переменный радиус в сферической системе координат.

Общее решение уравнения (1) имеет вид:

$$T(r) = A + \frac{B}{r}, \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  — произвольные постоянные.

На поверхности дефекта одновременно имеет место уравнение, описывающее кинетику процесса роста дефекта:

$$\frac{d\rho}{dt} = K [T_k - T(\rho)], \quad (3)$$

где  $\rho$  — радиус сферического дефекта;  $K$  — константа скорости роста дефекта и тепловой баланс:

$$Q_0 \gamma \frac{d\rho}{dt} = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r=\rho}, \quad (4)$$

где  $Q_0$  — скрытая теплота;  $\gamma$  — удельный вес;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

Подставив (2) в (3) и (4), получим:

$$\frac{d\rho}{dt} = K \left( T_k - A - \frac{B}{\rho} \right); \quad Q_0 \gamma \frac{d\rho}{dt} = \lambda \frac{B}{\rho^2}. \quad (5)$$

Если учесть, что при  $r \rightarrow \infty$   $\lim T(r) = T_0$  и ввести обозначение  $T(\rho) = \varphi(t)$ , то получим:

$$T(r) = T_0 + [\varphi(t) - T_0] \cdot \frac{\rho}{r}. \quad (6)$$

При этом уравнения (5) переписутся так:

$$\frac{d\rho}{dt} = K [T_k - \varphi(t)]; \quad Q_0 \gamma \frac{d\rho}{dt} = \lambda [\varphi(t) - T_0] \cdot \frac{\rho(t)}{r}. \quad (7)$$

Из системы уравнений (7) следует определить функции  $\varphi(t)$  и  $\rho(t)$ . Исключим функцию  $\varphi(t)$  и получим

$$\frac{Q_0 \gamma}{2\lambda} \frac{d}{dt} \rho^2 + \frac{1}{K} \frac{d\rho}{dt} - (T_k - T_0) = 0 \quad (8a)$$

или

$$\frac{d}{dt} \left[ \rho^2 + 2 \frac{a}{QK} \rho - (T_k - T_0) \cdot t \right] = 0 \quad (8б)$$

( $a$  — температуропроводность). Учтя, что в нашем упрощенном рассмотрении  $\rho(0) = 0$ , найдем:

$$\rho^2 + 2 \frac{a}{QK} \rho - 2 \frac{a}{Q} (T_k - T_0) \cdot t = 0. \quad (9)$$

Отсюда:

$$\rho(t) = -\frac{a}{QK} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{QK}\right)^2 + 2 \frac{a}{Q} (T_k - T_0) \cdot t}. \quad (10)$$

Так как  $\rho(t) > 0$ , то перед корнем следует взять знак плюс. Таким образом:

$$\rho(t) = -\frac{a}{QK} + \left[ \sqrt{1 + 2 \frac{QK^2}{a} (T_k - T_0) \cdot t} - 1 \right]. \quad (11)$$

При малых  $t$

$$\sqrt{1 + 2 \frac{QK^2}{a} (T_k - T_0) \cdot t} \approx 1 + \frac{QK^2}{a} (T_k - T_0) \cdot t, \quad (12)$$

$$\rho(t) \approx K (T_k - T_0) \cdot t. \quad (13)$$

Перейдя теперь к перепаду давления  $\Delta P$  в методе ГРП, получим:

$$\rho(t) = K_0 \cdot \Delta P \cdot t. \quad (14)$$

Итак, при малых временах воздействия радиус дефекта растет линейно перепаду давления. Если  $t$  велико, то

$$\sqrt{1 + 2 \frac{QK^2}{a} \Delta P \cdot t} \approx \sqrt{2 \frac{QK^2}{a} \Delta P \cdot t}$$

или

$$\rho(t) \approx \sqrt{2a \frac{\Delta P}{Q} t}. \quad (15)$$

Таким образом, при малых  $t$  скорость процесса определяется кинетикой роста дефекта. При увеличении  $t$  роль диссипации механической энергии возрастает и, наконец, делается решающей.

Перейдем теперь к следующему этапу нашей задачи. Пусть плотность дефектов в угольном пласте равна  $n$ , тогда вероятность  $W(\rho)$  того, что ближайший дефект окажется на расстоянии  $\rho$  (т.е. произойдет слияние дефектов) от выбранного дефекта, нетрудно получить из классической статистической физики, и она равна

$$W(\rho) = 4\pi n \rho^2 \exp[-4\pi n^2 \rho^3 / 3]. \quad (16)$$

Вероятность нахождения  $N$  частиц в дефекте радиусом  $\rho$  равна, очевидно,

$$W_N(\rho) = \prod_{i=1}^N W_i(\rho). \quad (17)$$

Вероятность (16) мы определим, с другой стороны, как отношение энергии одной частицы ( $kT$ ) к полной энергии системы (для идеального газа —  $3/2nkT_0$ ).

Таким образом, мы имеем:

$$\frac{NkT}{3/2nkT_0} = (4\pi n)^N \rho^N \exp[-4\pi n^2 \rho^3 / 3]. \quad (18)$$

Логарифмируя обе части (18), проводя несложные преобразования и отбрасывая малые члены, получим:

$$\frac{N}{n} \cdot \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{4}{3} \pi N \cdot n^2 \cdot \rho^3$$

или

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{4}{3} \pi n^3 \rho^3. \quad (19)$$

Для единичного объема  $V_0 = \frac{4}{3} \pi L_0^3$  и с учетом, что  $n = \frac{N}{V_0}$ , а  $N \cdot \rho = L$  — длина трещины, получим:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{L^3}{L_0^3}$$

или длина трещины

$$L = L_0 \sqrt[3]{\frac{\Delta P}{P_0}}, \quad (20)$$

где  $L_0$  — начальная длина трещины.

Начальная длина трещины определяется формулой (14). Константа  $K$  имеет порядок единицы, а время  $t \sim 10^{-7}$  с и определяется скоростью звука в угольном пласте. При максимальном давлении  $\Delta P = 600$  МПа при ГРП имеем ( $P_0 = 1$  МПа):

$$\frac{\Delta P}{P_0} = 10 \sqrt[3]{0,6} \approx 7, \quad L_0 \approx 200 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-7} = 10,$$

тогда  $L \approx 70$  м, что практически совпадает с экспериментальными данными по ГРП [1–3]. Таким образом, мы получили приемлемую модель для расчета параметров ГРП.

#### *Математическая модель тепловой обработки скважин*

При тепловой обработке скважин важны два параметра: мощность тепловых источников и радиус их воздействия на угольный пласт. В математической постановке нам необходимо найти распределение температур в цилиндрической области (скважина) при наличии источников тепла.

Задача упрощается, если мы будем рассматривать мгновенные источники тепла  $Q = c\rho$ , где  $c$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность. Методы решения подобных задач весьма многообразны (см., напр., [8]). Мы будем использовать метод функций Грина, который особенно успешно был применён в квантовой механике (см., напр., [9]). Этот метод, как и многие другие, применим к линейным уравнениям теплопроводности с линейными краевыми условиями, но существенно отличается от метода разделения переменных и метода интегральных преобразований. Метод функций Грина весьма универсальный: его можно применять для решения краевых задач при достаточно общей постановке в одно-, двух- и трехмерном случае, в ограниченных, полуограниченных и неограниченных областях.

Идея метода функций Грина достаточно проста: метод состоит в том, что вначале находится специальное решение краевой задачи теплопроводности того же типа (как называемая функция Грина  $G(M, P, t - \tau)$ ), но более просто и через него дается интегральное представление решения исходной задачи. В работе [10] показано, что фундаментальное решение

$$G(x, y, z, x', y', z', t) = \frac{1}{(2\sqrt{a\pi t})^3} \exp\left[-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4at}\right] \quad (21)$$

уравнения теплопроводности  $T'_t = a\Delta T(x, y, z, t)$  ( $|x|, |y|, |z| < +\infty, t > 0$ ) дает распределение температуры в точке  $(x, y, z)$  неограниченной области в момент времени  $t$ , вызванное мгновенным точечным источником тепла мощностью  $Q = c\rho$ , действующим в точке  $(x', y', z')$  в моменты времени  $t = 0$ .

Функция (21) является  $\delta$ -образной функцией с параметром  $t$  по отношению к множеству функций, непрерывных и ограниченных в пространстве  $(x, y, z, t)$ . Математически мгновенный источник теплоты, действующий в момент времени  $t = 0$ , записывается с помощью импульсной дельта-функции Дирака. При этом можно указать две эквивалентные математические модели для определения функции  $G(M, P, t)$ . В первой модели наличие мгновенного источника мощностью  $Q$  фиксируется в дифференциальном уравнении, во второй — в начальном условии задачи при однородном дифференциальном уравнении.

Итак, мы имеем (при  $-\infty < x, y, z < +\infty, t > 0, Q = c\rho$ ):

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \right) + \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta(t); \quad (22)$$

$$G(M, P, t)|_{t=0} = 0; \quad G(M, P, t) < +\infty; \quad (|x|, |y|, |z|) < +\infty;$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \right);$$

$$G(M, P, t)|_{t=0} = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta(t); \quad (23)$$

$$|G(M, P, t)| < +\infty; \quad (|x|, |y|, |z|) < +\infty.$$

Для решения каждой из задач (22) и (23) можно воспользоваться формулой из [8]:

$$T(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_0(\xi, \eta, \varphi) G(x, y, z, \xi, \eta, \varphi, t) d\xi d\eta d\varphi + \\ + \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \eta, \varphi) \cdot G(x, y, z, \xi, \eta, \varphi, t - \tau) d\tau d\xi d\eta d\varphi,$$

где

$$G(x, y, z, \xi, \eta, \varphi, t - \tau) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi a(t - \tau)})^3} \exp \left[ -\frac{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \varphi)^2}{4a(t - \tau)} \right].$$

Подставив в первом случае  $\Phi_0(M) = 0, f(M, t) = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta(t)$ , во втором случае  $\Phi_0(M) = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z'), f(M, t) = 0$ , используя свойство  $\delta$ -функции, приходим в первом и во втором случаях к (1).

Если выделенное количество тепла в точке  $(x', y', z')$   $Q \neq c\rho$ , то согласно [8] распределение температуры в неограниченной области дается выражением

$$G(x, y, z, \xi, \eta, \varphi, t) = \frac{1}{c\rho(2\sqrt{\pi at})^3} \exp \left[ -\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}{4at} \right], \quad (24)$$

которое может быть использовано для рассмотрения частных случаев, в том числе представляющих интерес для решения нашей задачи.

Рассмотрим распределение мгновенных точечных источников мощностью  $Q dz'$  вдоль линии  $(x = x', y = y')$ , параллельной оси  $z$ . Температуру, вызванную действием всех этих источников, определим, интегрируя (24) по переменной  $z'$ :

$$G(x, y, x', y', t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, y, z, x', y', z', t) dz' = \frac{Q}{c\rho(2\sqrt{\pi at})^3} \exp \left[ -\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2}{4at} \right]. \quad (25)$$

Здесь  $Q$  — количество теплоты, выделяемое на единиц  $t$  длины этой прямой. В частности, если  $Q = c\rho$ , то приходим к фундаментальному решению для двумерного уравнения теплопроводности в неограниченной области  $|x| < +\infty, |y| < +\infty, t > 0$ .

Таким образом, мы приходим к нашей задаче, поскольку (25) дает возможность рассмотреть случай мгновенного цилиндрического источника мощностью  $Q$  радиуса  $r'$ , действующего в момент времени  $t = 0$ ; ось совпадает с осью  $z$ .

Пусть  $(r, \varphi)$  и  $(r', \varphi')$  — полярные координаты точек  $(x, y)$  и  $(x', y')$ . Распределим линейные источники мощностью  $Qr'd\varphi'$  по окружности радиуса  $r'$  и проинтегрируем (25), где  $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ ,  $x' = r' \cos \varphi'$ ,  $y' = r' \sin \varphi'$ . Суммируя действие всех источников, найдем температуру в пространстве  $r \geq 0, t > 0$ :

$$G(r, r', t) = \frac{Qr'}{c\rho 4\pi at} \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\varphi - \varphi')}{4at}\right] d\varphi = \frac{Q2\pi r'}{c\rho 4\pi at} \exp\left[-\frac{(r - r')^2}{4at}\right] \cdot I_0\left(\frac{rr'}{2at}\right). \quad (26)$$

Здесь мы использовали интегральное представление функции Бесселя  $f_0(z)$  [11]. В частности, если на единицу длины цилиндра выделяется количество теплоты  $Q = c\rho / 2\pi r'$ , то мы придем к фундаментальному решению для уравнения теплопроводности  $T'_t = a\Delta T(r, t)$  в пространстве  $r \geq 0$ .

Проанализируем полученное решение. В нашем случае радиус действия теплового воздействия  $r \gg r'$  — радиуса скважины, а  $\varphi \approx \varphi'$ . Тогда из (26) получаем:

$$G(r, r', t) = \frac{Q2\pi r'}{\pi c\rho at} \exp\left[-\frac{r^2}{4at}\right]. \quad (27)$$

Обозначим через  $A = 2\pi Qr' / \pi c\rho a$  и рассмотрим стационарный случай, когда  $G(r, r') \approx \Delta T|_{r=R}$ , где  $R$  — радиус теплового воздействия. Тогда, логарифмируя обе части (27) при  $r = R$ , будем иметь:

$$l_n \Delta T = l_n A - \frac{R^2}{4a}.$$

Отсюда для радиуса теплового воздействия получим:

$$R = 2\sqrt{al_n(A - \Delta T)}. \quad (28)$$

*Математическая модель обработки скважин водными растворами кислот*

В математическом плане речь идет о растворении частиц минеральной части угля, т.е. о фазовых переходах I рода. Задача имеет аналогию с предыдущей задачей, но там мы рассматриваем рост дефектов угольного пласта, а здесь — частицы минеральной части.

Итак, будем рассматривать сферическую частицу, на поверхности которой протекают химические реакции, приводящие к ее растворению, задачу будем решать при следующих упрощениях:

- а) процесс проходит в неограниченной среде;
- б) форма частицы остается сферической в течение всего процесса растворения;
- в) кинетическое уравнение, описывающее собственно процесс фазового превращения, имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} = X\{C_p - C[\rho(t), t]\}, \quad (29)$$

где  $\rho(t)$  — радиус частицы;  $X$  — кинетический коэффициент;  $C_p$  — равновесная концентрация у поверхности частицы;

- г) не учитывается поверхностное натяжение.

Теоретический анализ при такой постановке задачи сводится к решению уравнения диффузии с движущейся границей раздела фаз при определенных граничных условиях, в качестве которых выберем кинетическое уравнение (29) и уравнение массового баланса. Математическая постановка задачи в безразмерных переменных следующая:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \tau}, \quad (30)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(z, \tau) = C_0, \quad (31)$$

$$c[z_0(\tau), \tau] = C_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau}, \quad (32)$$

$$c(z, 0) = \begin{cases} c_1, & r < \rho, \\ C_0, & r > \rho; \end{cases} \quad (33)$$

$$\{c_1 - c[z_0(\tau), \tau]\} \frac{dz_0}{d\tau} = \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=z_0}. \quad (34)$$

Здесь  $\tau = Dt / R_0^2$ ,  $Z = r / R_0$ ,  $Z_0(c) = \rho(t) / R_0$  ( $R_0$  — начальный радиус частицы),  $K = \frac{R_0}{D} X$ ,  $C_\infty = C_p$ ,  $D$  — коэффициент диффузии.

При решении задачи будем использовать методику, описанную выше. Распределение концентраций ищем в виде

$$c(z, \tau) = \begin{cases} \psi_0(z, \tau), & z_0 \leq z \leq 1; \\ \psi_1(z, \tau), & 1 \leq z \leq \infty. \end{cases} \quad (35)$$

Таким образом, в области  $z_0 \leq z \leq 1$

$$\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial \psi_0}{\partial z} = \frac{\partial \psi_0}{\partial \tau}. \quad (36)$$

Введем функцию  $U_0(z, \tau) = z \psi_0(z, \tau)$ . Тогда

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad (37)$$

$$U_0[z_0(\tau), \tau] = C_\infty, \quad z_0 + \frac{1}{K} z \frac{\partial U_0}{\partial \tau},$$

$$\left( \frac{\partial U_0}{\partial z} \right)_{z=z_0} = z_0 \left[ (C_\infty - C_1) \frac{dz_0}{d\tau} + \frac{1}{K} \left( \frac{dz_0}{d\tau} \right)^2 \right] + C_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau}. \quad (38)$$

Решение уравнения (37) при условии (38) может быть получено на основании формулы, включающей значение функции  $U_0$  и ее производной при  $z = z_0$  [12]. После несложных, но громоздких преобразований получим:

$$\psi_0(z, \tau) = c_\infty + \frac{1}{z} \left\{ \frac{1}{K} \cdot z_0 \frac{dz_0}{d\tau} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n}{\partial \tau^n} \left[ \frac{(z - z_0)^{2n+1}}{(2n+1)!} \frac{dz_0}{d\tau} \left( \frac{1}{K} + z_0(c_1 - c_\infty) - \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{K} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^{n-1}}{\partial \tau^{n-1}} \frac{(z - z_0)^{2n}}{(2n)!} \frac{d}{d\tau} \left( z_0 \frac{dz_0}{d\tau} \right) \right\}. \quad (39)$$

Выражение для  $\psi_1(z, \tau)$  можно записать в виде

$$\psi(z, \tau) = c_0 + \frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^\tau \mu(\eta) \operatorname{erfc} \frac{z-1}{2\sqrt{\tau-\eta}} d\eta. \quad (40)$$

Функция  $c(z, \tau)$  на основании физических соображений должна быть непрерывна при  $z = 1$ , то же относится и к ее производной.

Удовлетворяя этим условиям непрерывности, получим систему уравнений, позволяющих отыскать функции  $z_0(\tau)$  и  $\mu(\tau)$ :

$$c_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ \left( c_1 - c_\infty - \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) z_0 \frac{dz_0}{d\tau} (1 - z_0)^{2k+1} \right\} + \\ + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ \left( c_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) (1 - z_0)^{2k+1} \right\} + \\ + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+2)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ (1 - z_0)^{2k+2} \frac{d}{d\tau} \left[ \left( c_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) \right] \right\} = c_0 + \mu(\tau), \\ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ \left( c_1 - c_\infty - \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) z_0 \frac{dz_0}{d\tau} (1 - z_0)^{2k} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ \left( c_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) (1 - z_0)^{2k} \right\} \right\} + \\ + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \frac{d^k}{d\tau^k} \left\{ (1 - z_0)^{2k+1} \frac{d}{d\tau} \left[ z_0 \left( c_\infty + \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} \right) \right] \right\} = c_0 - c_\infty - \frac{1}{K} \frac{dz_0}{d\tau} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau \frac{\mu(\eta)}{\sqrt{\tau-\eta}} d\eta. \quad (41)$$

Применяя к системе уравнений (41) преобразование Лапласа-Карсона и исключая  $\bar{\mu}(p)$  из системы преобразованных уравнений, получим следующее интегральное уравнение для отыскания неизвестной функции  $z_0(\tau)$ :

$$\left(p + \frac{2p^{3/2}}{K}\right) \int_0^\infty \exp[-p\tau + (1-\sqrt{y})\sqrt{p}] \frac{dy}{d\tau} d\tau + \frac{2p^2}{K_0} \times \int_0^\infty \exp[-p\tau + (1-\sqrt{y})\sqrt{p}] \sqrt{y} d\tau = 2\lambda(1+\sqrt{p}) + \frac{2p}{K_0}, \quad (42)$$

где  $K_0 = K(c_1 - c_\infty)$ ,  $\lambda = \frac{c_0 - c_\infty}{c_1 - c_\infty} < 0$ ,  $y(\tau) = z_0^2(\tau)$ .

Решение уравнения (42) будем искать в двух предельных случаях:  $K_0 \ll 1$  и  $K_0 \gg 1$ . Если растворение лимитируется химической реакцией на границе раздела фаз, то  $K_0 \ll 1$  и  $y(\tau)$  можно представить в виде ряда по степеням параметра  $K_0$ :

$$y(\tau) = 1 + K_0 \varphi_0(\lambda, \tau) + K_0^2 \varphi_1(\lambda, \tau) + \dots \quad (43)$$

Подставляя ряд (43) в уравнение (42), разлагая подынтегральное выражение в ряд по степеням  $K_0$ , найдем, приравнявая коэффициенты в ряд по степеням  $K_0$ , функции  $\varphi_0(\lambda, \tau)$ ,  $\varphi_1(\lambda, \tau)$ , ...,  $\varphi_{n-1}(\lambda, \tau)$  ...

Приведем в качестве примера выражение для  $\varphi_0(\lambda, \tau)$  и  $\varphi_1(\lambda, \tau)$ :

$$\varphi_0(\lambda, \tau) = 2\lambda\tau, \quad \varphi_1(\lambda, \tau) = 2\lambda(\lambda - 1) \left[ \tau - e^\tau \operatorname{erfc}\sqrt{\tau} 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} + 1 \right] + \lambda^2 \tau^2. \quad (44)$$

В области больших значений  $\tau$  асимптотическое выражение для  $\varphi_2(\lambda, \tau)$  имеет вид

$$\varphi_2(\lambda, \tau) \approx 2\lambda^3 \tau^2 + 2\lambda\tau.$$

При малых  $K_0$  ряд (43) хорошо сходится.

При условии, согласно которому  $K_0 \gg 1$ , главную роль в процессе растворения играет диффузия растворенного вещества в матрице и параметром, определяющим течение процесса, является  $\lambda$ . Поэтому при  $K_0 \gg 1$  решение уравнения (42) ищем в виде ряда по степеням параметра  $\lambda$ :

$$y(\tau) = 1 + \lambda \psi_0(K_0, \tau) + \lambda^2 \psi_1(K_0, \tau) + \dots \quad (45)$$

Подставляя (45) в (42) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $\lambda$ , найдем:

$$\psi_0(K_0\tau), \psi_1(K_0\tau), \psi_2(K_0\tau), \dots, \psi_n(K_0\tau), \dots$$

Функции  $\psi_0(K_0\tau)$  и  $\psi_1(K_0\tau)$  имеют, например, следующий вид:

$$\psi_0(K_0\tau) = \frac{2K_0}{1+K_0} \left\{ \tau + \frac{K_0}{(1+K_0)^2} \left[ \exp\left[(1+K_0)^2 \tau \operatorname{erfc}(1+K_0)\sqrt{\tau}\right] + 2(1+K_0)\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - 1 \right] \right\};$$

$$\psi_1(K_0\tau) = \frac{1}{4(1+K_0)} \psi_0^2(K_0, \tau) + \frac{1}{4} \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau \psi_0^2(K_0, \eta) \frac{d\eta}{\sqrt{\pi(\tau-\eta)}} - \frac{1}{4(1+K_0)} \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau \psi_0^2(K_0, \eta) \exp\left[(1+K_0)^2 \operatorname{erfc}\left[(1+K_0)\sqrt{\tau-\eta}\right]\right] d\eta. \quad (46)$$

Рассмотрим полученные решения. Из (44) и (46) видно, что на начальном этапе растворения  $y(\tau) \approx 1 + 2\lambda K_0 \tau$ , т.е.  $dz_0/d\tau \approx \lambda K_0$ . Следовательно, учет роли химических реакций на поверхности частицы привел к конечному значению скорости процесса при малых  $\tau$ , в то время как в случае лимитирующей роли нормальной диффузии при  $\tau \rightarrow \infty$  значение  $dz_0/d\tau \rightarrow 1/\sqrt{\tau}$ . Таким образом, при любых конечных значениях  $K_0$  течение начального этапа растворения частицы определяется кинетикой реакции. Длительность этого этапа зависит в первую очередь от величины  $K_0$ .

На рисунке показана зависимость  $\ln \tau_0$  от  $\lg K$  при двух значениях  $|\lambda|$ , как видно, при  $K < 10^{-5}$  частицу можно считать практически не растворимой.

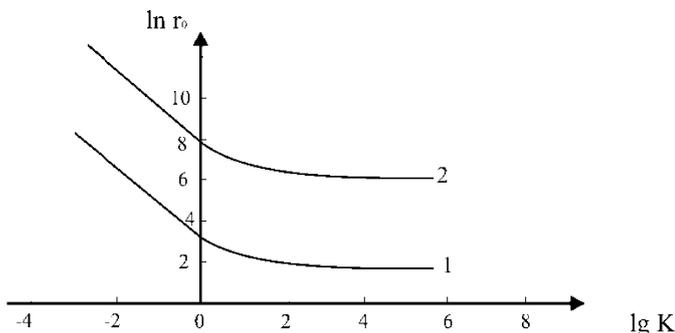


Рисунок. Зависимость  $\ln \tau_0$  от  $\lg K$  для  $|\lambda| = 0,012$  (1) и  $|\lambda| = 0,0008$

Если мы теперь вспомним определение  $K = \frac{R_0}{D} \chi$  ( $R_0$  — начальный радиус частицы), то можем записать критерий растворимости частицы:

$$R_0 \gg 10^{-5} \frac{D}{\chi} \tag{47}$$

Выражение (47) показывает, что результат химического воздействия сильно зависит от дисперсности частиц минеральной части угля и подвижности растворителя через коэффициент диффузии  $D$ . Выше мы получили для радиуса растущей частицы выражение

$$\rho(t) = K \Delta p \cdot t \tag{48}$$

Считая процессы роста и растворения обратимыми, получим:

$$\rho(t) = R_0 \frac{\chi}{D} \Delta p \cdot t \tag{49}$$

Из (49) следует, что процесс растворения частицы прямо пропорционален времени химического воздействия и давления. Следовательно, процесс химического воздействия на угольный пласт целесообразно проводить при повышенном давлении рабочей жидкости.

Рассматривая, как и выше, процесс статистического слияния частиц растворенного минерала, для длины трещины получим:

$$L = L_0 \sqrt[3]{\Delta p / P_0} \tag{50}$$

Скорость растворения частицы

$$v_p = \frac{d\rho}{dt} = R_0 \frac{\chi}{D} \Delta p \tag{51}$$

Учитывая, что  $L_0 = R_0$  и  $P_0 \approx 1$ , имеем:

$$L = \frac{v_p D}{K (\Delta P)^{2/3}} \tag{52}$$

Все параметры в (52) можно определять экспериментально в лабораторных условиях и тем самым оценивать радиус химического воздействия на угольный пласт.

#### Заключение

Фундаментальные исследования, проведенные ИПКОН РАН и выяснившие основные формы существования метана в угольных пластах, хотя и не сняли всех существующих проблем, однако открыли перспективу целенаправленного их решения.

Одним из главных направлений на сегодняшний день является интенсификация процесса эмиссии метана из угольных пластов. Это связано прежде всего с их низкой газопроницаемостью. Несмотря на обилие и разнообразие появившихся в последние годы технологий интенсификации мета-ноотдачи, многие из них не реализованы на практике либо из-за малой эффективности, либо из-за

высокой стоимости их осуществления. Это связано, прежде всего, с отсутствием их должного теоретического обоснования. В настоящей работе мы сделали попытку частично снять эту проблему.

### References

- 1 *Malyshev J.N., Ajruni A.T., Zverev I.V.* High-efficiency of technology of extraction and decontamination газоносных coal layers // *The Mountain bulletin*. — М., 1996. — № 3. — P. 11–18.
- 2 *Malyshev J.N., Ajruni A.T., Zverev I.V.* New highly effective technologies of preliminary decontamination of developed layers // *Modern problems of mine methane*. — М.: MMSU, 1999. — P. 86–99.
- 3 *Malyshev J.N., Ajruni A.T.* Complex decontamination of collieries. — М.: Publishing house of Academy of mountain sciences of Russia, 1999. — 321 p.
- 4 *Prezent G.M., Bajmuhametov S.K., Shvez I.A.* Technologies of management by gas-dynamical geomechanical processes in collieries. — Karaganda, 1994. — 117 p.
- 5 *Ajruni A.T., Smiths Г.И., Sleptsov E.M.* Ways and means of decontamination of coal layers in practice of the most advanced countries of the world. — М.: VINITI. — 1985. — Vol. 36. — P. 219–249.
- 6 *Bajmuhametov S.K., Shvez I.A.* Experience of extraction and recyclings of methane on mines of the Karaganda coal department of joint-stock company «ISPAТ-KarMet» and potential opportunities of decrease in issue of methane in an atmosphere // *Reports of II International conference «Reduction of issue of methane»*. — Novosibirsk, 2000. — P. 472–476.
- 7 *Prezent G.M., Bajmuhametov S.K., Shvez I.A. et al.* Preliminary decontamination of mine fields and extraction of coal methane through chinks from a surface // *Coal*. — 1997. — № 10. — P. 41–44.
- 8 *Kartashov E.M.* Analytical methods in the theory of heat conductivity of firm ph. — М.: The higher school, 1985. — 480 p.
- 9 *Landau L.D., Lifshits E.M.* Quantum mechanics. — М.: Science, 1974. — 752 p.
- 10 *Kartashov E.M.* Termokinetics of processes of fragile destruction of polymers in mechanical and temperature fields. — L.: IVS Academy of sciences the USSR, 1982. — 54 p.
- 11 *Korn G., Korn T.* The directory on mathematics for science officers and engineers. — М.: Science, 1977. — 832 p.
- 12 *Ljubov B.J.* The theory of crystallization in great volumes. — М.: Science, 1975. — 256 p.

Г.Г.Таткеева, В.М.Юров

### Көмір қабаттарынан газдың бөлінуін күшейтудің кейбір модельдері

Көмір қабатының гидроажырауының математикалық моделі ұсынылды. Модель екі амалдан тұрады, олар: фазаларды бөлудің жылжымалы шекаралары бар жылуөткізгіштігінің теңдеуі және жарықшақтың пайда болуымен ақаулардың қосылуын статистикалық қарастыру. Сұйықтықты басып тығыздалуы арқылы жарықшақтың ұзындығын есептеуге арналған формула және көмірдің параметрлері алынған. Есептік және тәжірибелік өлшемдердің жақсы үйлесімі байқалды. Грин функциясы әдісі негізінде ұңғымаларды жылумен өңдеудің математикалық моделі ұсынылды. Жылу көздерінің параметрлері арқылы жарық ұзындығын есептейтін формула және көмірдің физикалық қасиеттері алынған. Қышқылдардың су ерітінділерімен ұңғымаларды өңдеудің математикалық моделі ұсынылған. Зертханалық жағдайларда барлық параметрлерді эксперименттік түрде анықтау үшін формула алынған және осы арқылы көмір қабатына химиялық әсердің радиусын бағалауға болады.

G.G.Tatkeeva, V.M.Jurov

### Some models of an intensification of gas evolution from coal layers

The mathematical model of hydrobreak of a coal layer is offered. The model includes two approaches: the equation of heat conductivity with mobile border of the unit of phases and statistical consideration of merge of defects with formation of a crack. The formula for calculation of length of a crack through pressure of a forced liquid and parameters of coal is received. The good consent of settlement and skilled sizes is received. The mathematical model of thermal processing of chinks is offered on the basis of a method of functions of Green. The formula for calculation of length of a crack through parameters of thermal sources and physical properties of coal is received. The mathematical model of processing of chinks is offered by water solutions of acids. The formula where all parameters can be defined experimentally in laboratory conditions is received and, thus, to estimate radius of chemical influence on a coal layer.

О.С.Халенов<sup>1</sup>, В.А.Колесников<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт высоких технологий, Алматы (E-mail: otangaly@mail.ru);<sup>2</sup>ОАО «Казчерметавтоматика», Караганда (E-mail: kolesnikov.vladimir@gmail.com)

## Твердоэлектrolитный датчик влажности зерна

Синтезированы керамики на основе твердых растворов сульфата калия. Проведено измерение вольт-амперных характеристик при изменении влажности среды. Разработаны датчик влажности зерна на основе синтезированной керамики, программно-аппаратный комплекс для определения влажности. В основу измерения сигнала положен принцип измерения длительности такта в RC-генераторе, где роль нагрузки выполняет меняющееся при изменении влажности сопротивление керамики. Проведены полевые испытания датчика.

*Ключевые слова:* датчик, влажность, керамика, твердые растворы, сопротивление, сульфат калия, вольт-амперные характеристики.

### Введение

Сегодня роль и значение гигрометрии как вида измерений общеизвестны — практически нет отрасли народного хозяйства, раздела науки и техники, где бы не требовалось измерить влажность того или иного материала [1]. Для гигрометров характерны разнообразные объекты измерения, широкий диапазон измеряемой величины и основных влияющих факторов.

Влажность зерна существенно влияет на его структурно-механические свойства и в первую очередь на прочность, а значит, и на эффективность его измельчения. Влияние влажности на структурно-механические свойства зерна и эффективность его измельчения исследовали многие ученые: В.Я.Гиршсон, Я.Н.Куприц, С.Д.Хусид, И.А.Наумов, Г.А.Егоров, А.Л.Шполянская и другие. В результате проведенных исследований установлено, что с повышением влажности зерна возрастает его сопротивляемость разрушению, снижается микротвердость и повышается удельный расход энергии на единицу вновь образованной поверхности. Это явление объясняют увеличением пластичности зерна в целом и его анатомических частей с повышением влажности. Особенно заметно пластические деформации возрастают в оболочках, значительно сопротивляющихся разрушению. Поэтому при измельчении увлажненного зерна нужно затратить больше энергии, чем при измельчении сухого зерна.

Измерения влажности зерна можно осуществлять разными методами. Наиболее перспективный и удобный метод основан на измерении электропроводности некоторых материалов. В качестве эталонных измерителей влажности национальным Бюро стандартов США приняты два электрических гигрометра — хлористо-литиевый гигрометр, разработанный Данмором еще в 1938–1940 гг., и разработанный в течение последующих 20-ти лет усилиями различных фирм карбоновый гигрометр. Поиск новых технологий и материалов для электрических датчиков влажности продолжается и в настоящее время в развитых странах Запада и Востока. Обусловлено это тем, что совокупности требований, предъявляемых к датчикам влажности, не удовлетворяет ни один из ныне существующих датчиков, т.е. нет универсальных гигрометров, пригодных для измерений влажности во всех случаях жизни. Главные среди этих требований следующие: высокая чувствительность, широкий диапазон измерения влажности, широкий диапазон рабочих температур, высокая селективность, стабильность, долговечность, малый гистерезис и высокая точность, хорошая воспроизводимость результатов, высокая скорость срабатывания, малые размеры, вес и стоимость, устойчивость к механическим нагрузкам и агрессивным газовым примесям в атмосфере. Эти требования сильно сузили круг рассматриваемых материалов. В частности, требования миниатюрности, малой стоимости и быстродействия заставили разработчиков ограничиться материалами, имеющими сравнительно небольшое электрическое сопротивление, по причине сложности создания соответствующих высокоомных электронных приборов для считывания показаний датчика с большим электрическим сопротивлением. В настоящей работе приводятся результаты по созданию твердоэлектrolитного датчика зерна на основе керамик твердых растворов сульфата калия и электронной схемы измерения и программно-аппаратного комплекса. При этом мы использовали результаты наших работ [2–7].

*Высокотемпературный синтез керамических керамик  
на основе поликристаллических сульфатов калия*

Для приготовления керамик  $K_2SO_4$  и  $BaSO_4$  брались реактивы марки «ХЧ», размалывались по отдельности в агатовой ступке, затем в заданном соотношении ссыпались в пробирку и тщательно перемешивались. Из полученного порошка прессовались образцы диаметром 11 мм толщиной 2–3 мм в стальной пресс-форме при давлении 2 Т/см<sup>2</sup>. Керамики спекались при температуре 900 °С 24 часа на воздухе.

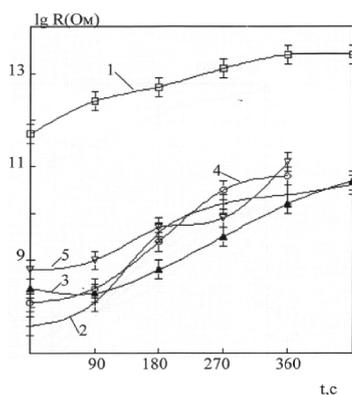
Смешанные керамики  $K_2SO_4$  и  $Li_2SO_4$  спрессовались и спекались при 600 °С. Были приготовлены керамики состава 97 %  $K_2SO_4$  + 3 %  $Li_2SO_4$  и чистые  $Li_2SO_4$ .

Керамики  $K_2SO_4$ -KBr готовились из реактива марки «ОСЧ» без перекристаллизации. Порошки  $K_2SO_4$  и KBr размалывались по отдельности в агатовой ступке вручную в течение 5–10 минут. Затем составлялась смесь этих порошков в заданной весовой пропорции, которая снова размалывалась. После этого в стальной пресс-форме из полученного порошка прессовались таблетки при комнатной температуре при давлении 2 Т/см<sup>2</sup>. Керамики KBr спекались при температуре 600 °С, а керамики, состоящие из  $K_2SO_4$  с примесью KBr (содержание KBr 10 %), спекались при температуре 900 °С. Спекание керамик осуществлялось в муфельной печи на воздухе в течение 40 часов. Большая разность температур плавления материалов создает определенные трудности при спекании керамик. Спекание при высокой температуре приводит к выплавлению KBr из керамики, которая становится в результате очень пористой и непрочной. Спекание же при низкой температуре неэффективно, потому что очень мала скорость диффузии в  $K_2SO_4$  и таблетка не пропекается до необходимой степени механической прочности. Неспеченные керамики мало пригодны к практическому применению. Эксперимент показал, что при содержании KBr = 10 % (весовых) удается найти компромиссный вариант технологии, приводящей к перспективным с точки зрения практического применения керамикам.

*Измерение электропроводности и построение градуировочных кривых*

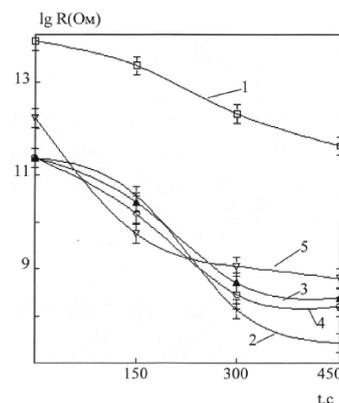
При измерении электропроводности керамик нами использовались либо напыленные алюминиевые электроды, либо накладные алюминиевые, медно-никелевые и графито-силикатные.

На рисунках 1 и 2 приведена кинетика изменения сопротивления керамик  $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$  на постоянном сигнале при смене атмосферы в измерительной камере при разных значениях  $x$ . Приведенные результаты получены для образцов с алюминиевыми электродами. В измерительную камеру воздух нагнетался после того, как прогонялся через воду либо через ловушку с осушителем КОН. В первом случае влажность была максимальной, во втором — воздух «сухой».



1 —  $x = 1$ ; 2 —  $x = 0,05$ ; 3 —  $x = 0,2$ ; 4 —  $x = 0,4$ ;  
5 —  $x = 0,62$ ; температура 20 °С

Рисунок 1. Кинетика изменения сопротивления керамик  $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$  при напуске в измерительную камеру сухого воздуха



1 —  $x = 1$ ; 2 —  $x = 0,05$ ; 3 —  $x = 0,2$ ; 4 —  $x = 0,4$ ;  
5 —  $x = 0,62$ ; температура 20 °С

Рисунок 2. Кинетика изменения сопротивления керамик  $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$  при напуске в измерительную камеру влажного воздуха

Из приведенных результатов видно, что все таблетки имеют проводимость, чувствительную к влажности воздуха. По мере роста содержания сульфата калия чувствительность к влаге у таблеток

возрастает. Для  $BaSO_4$  получено, что при смене атмосферы в измерительной камере за 6 минут сопротивление меняется на два порядка. Для таблеток состава  $K_{1,95}Ba_{0,05}SO_4$  за такой же период сопротивление меняется на 4 порядка. Сульфат бария в воде не растворяется. Поэтому можно предположить, что чувствительность  $BaSO_4$  к влажности обусловлена диссоциацией воды в порах таблетки аналогично полупроводниковым влажочувствительным керамикам.

При добавке сульфата калия появляется дополнительный канал возрастания тока с влажностью, связанный с растворением  $K_2SO_4$  в пленке воды, адсорбированной в порах таблетки. При этом  $K_2SO_4$  диссоциирует на ионы  $K^+$  и  $SO_4^{2-}$ . Эти ионы и дают основной вклад в проводимость таблетки во влажной атмосфере. Приведенные выше результаты позволяют отделить вклад в проводимость таблетки, связанный с протонной проводимостью воды, диссоциированной на ионах  $SO_4^{2-}$  в порах таблетки, от электропроводности жидкого электролита  $K_2SO_4-H_2O$ , образованного в пленке адсорбированной воды. Последний вклад, как можно видеть из рисунков 1–2, на два порядка выше.

*Схема универсального прибора измерения влажности*

Схемотехническое решение универсального прибора измерения влажности выполнено в виде двух обособленных модулей: модуля центрального процессора и модуля получения и первичной обработки данных датчика влажности. В качестве основного модуля выступает плата центрального процессора с расположенным на ней микроконтроллером. Электрическая принципиальная схема платы центрального процессора представлена на рисунке 3.

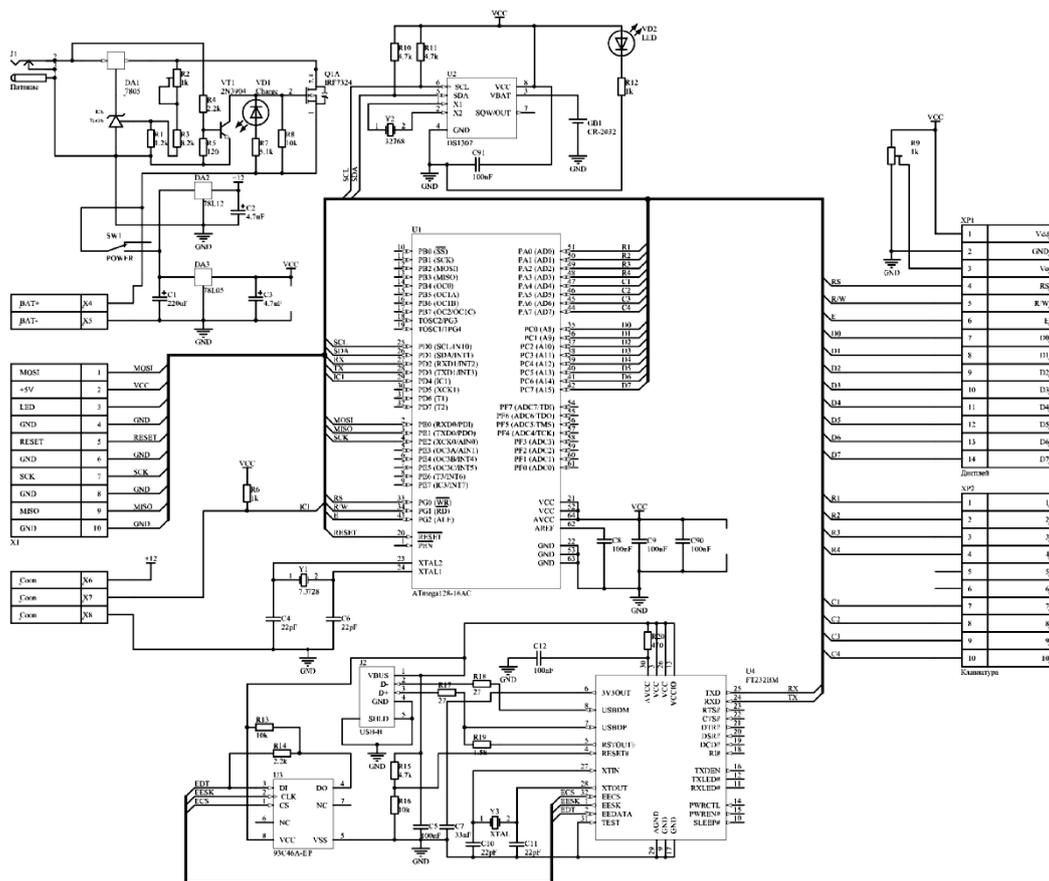


Рисунок 3. Электрическая принципиальная схема модуля платы центрального процессора прибора измерения влажности

В свою очередь плата центрального процессора делится на 3 основных модуля: модуля зарядки аккумулятора, модуля стабилизации напряжения питания и модуля обработки и отображения информации.

*Модуль зарядки аккумуляторов.* Напряжение 24 В поступает с разъема J1 на микросхему — стабилизатор DA1. Управляемый стабилитрон IC1 поддерживает напряжение 19,6 В на аккумуляторах

во время зарядки. Резистор  $R2$  обеспечивает возможность точной подстройки напряжения зарядки. Ключ на транзисторе  $VT1$  управляет полевым транзистором  $Q1A$ , который подключает зарядное устройство к аккумулятору, когда на разъеме  $J1$  появляется напряжение больше, чем 20 В, в противном случае аккумулятор отключен от зарядного устройства транзистором  $Q1A$ , что предотвращает его разряд через цепи зарядного устройства. Во время процесса зарядки светится светодиод  $VD1$ .

Модуль стабилизации напряжения питания состоит из двух интегральных стабилизаторов напряжения. Стабилизатор  $DA2$  типа 78L12 обеспечивает стабильное напряжение 12 В для питания датчика влажности, а стабилизатор  $DA3$  типа 78L05 обеспечивает стабильное напряжение 5 В для питания цифровой части схемы.

Модуль обработки и отображения информации построен на основе микроконтроллера  $U1$  типа ATMega128. Импульсный сигнал с датчика через разъем  $X7$  поступает на вход  $IC1$  микроконтроллера. Микроконтроллер измеряет период следования импульсов и обрабатывает результаты измерений. Для вывода информации и результатов измерений используется двухстрочный ЖКИ дисплей фирмы Winstar типа WH1602. Дисплей способен выводить текстовую информацию в две строки по 16 символов. Микросхема  $U2$  представляет собой таймер реального времени с автономным питанием. Микросхема  $U4$  обеспечивает интерфейс между микроконтроллером и ПК по шине USB. Для управления прибором и ввода данных предусмотрена клавиатура на 16 кнопок. Клавиатура подключается непосредственно к микроконтроллеру через разъем  $XP2$ .

Электрическая принципиальная схема модуля представлена на рисунке 4.

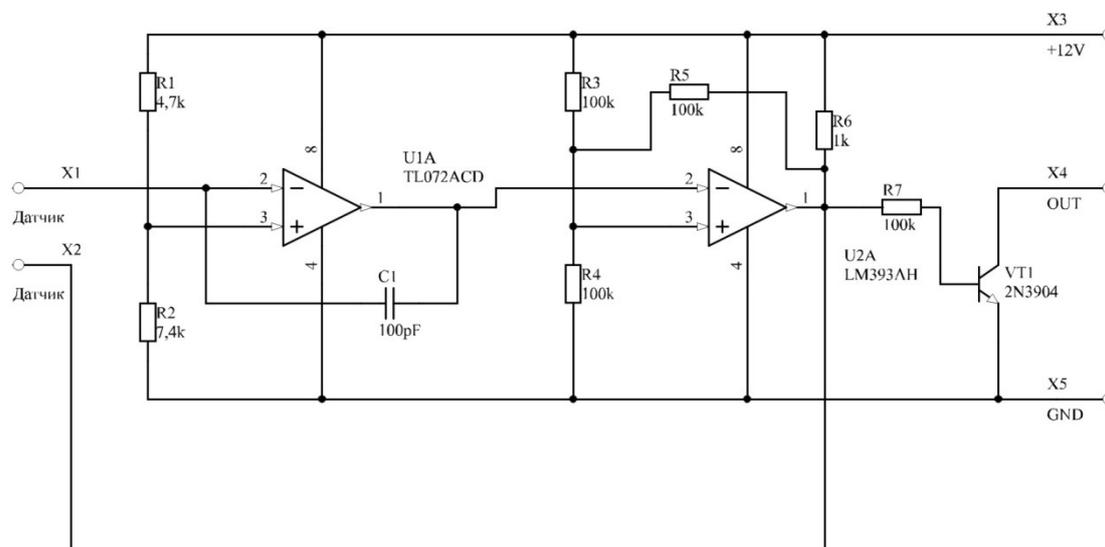


Рисунок 4. Электрическая принципиальная схема модуля получения и обработки данных датчика прибора измерения влажности

Модуль получения и первичной обработки данных датчика влажности представляет собой линейный преобразователь проводимость — частота.

Схема датчика состоит из интегратора и компаратора с гистерезисом. Интегратор собран на операционном усилителе  $U1A$  типа TL072 и конденсатора  $C1$  емкостью 100 пФ. Компаратор собран на основе микросхемы компаратора  $U2A$ . Гистерезис обеспечивается положительной обратной связью через резистор  $R5$ . Выход генератора подключен к входу компаратора, а выход компаратора — к входу интегратора через датчик, проводимость которого зависит от влажности. Схема представляет собой классический релаксационный RC-генератор, где  $C = C1$ , а  $R$  — сопротивление датчика влажности. Таким образом, на выходе компаратора имеем импульсы, частота которых пропорциональна проводимости датчика влажности.

*Программно-аппаратный комплекс для определения влажности*

Структурная схема программно-аппаратного комплекса для определения влажности на основе твердоэлектrolитического датчика представлена на рисунке 5.

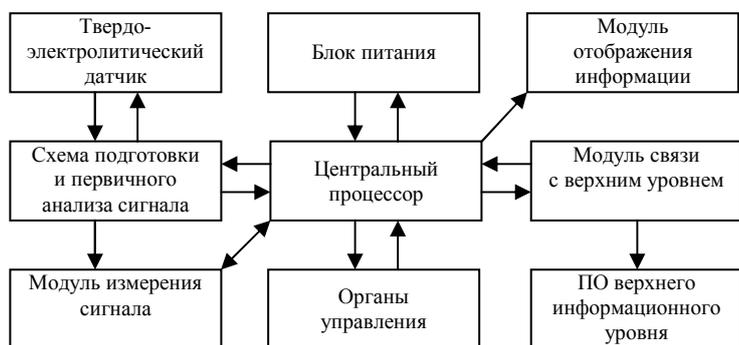


Рисунок 5. Структурная схема программно-аппаратного комплекса для определения влажности на основе твердоэлектrolитического датчика

Как видно из рисунка, комплекс состоит из твердоэлектrolитического датчика, схемы первичной подготовки и анализа сигнала, модуля измерения сигнала, модуля центрального процессора, органов управления и отображения информации, а также порта связи с верхним информационным уровнем и программного обеспечения.

Основными элементами комплекса являются твердоэлектrolитический датчик, схема подготовки и измерения сигнала и центральный процессор, под управлением которого осуществляется измерение и производится обработка сигнала от датчика.

В основу измерения сигнала положен принцип измерения длительности такта в RC-генераторе, где роль нагрузки выполняет изменяющееся при изменении концентрации метана сопротивление твердоэлектrolитического датчика.

Комплекс обладает высокой чувствительностью и помехоустойчивостью к различного рода помехам, а также ярко выраженной избирательностью по влажности.

Структурная блок-схема программного обеспечения центрального процессора представлена на рисунке 6. Вначале происходит инициализация периферийных устройств микроконтроллера, таких как порты ввода-вывода, порты работы с органами управления и отображения информации, модуля связи с верхним информационным уровнем и внутренних прерываний и таймеров.

Затем осуществляется считывание заложенных во внутреннюю энергонезависимую память микроконтроллера калибровочных коэффициентов, предназначенных для настройки схемы измерения сигнала твердоэлектrolитического датчика и перевода показаний.

После этого происходит инициализация процесса измерения времени такта генератора. Для повышения точности и помехоустойчивости измерение производится несколько раз (количество можно менять через органы управления), после чего осуществляется усреднение и проводится анализ на истинность показаний. В случае, если выявляются ошибки, произ-

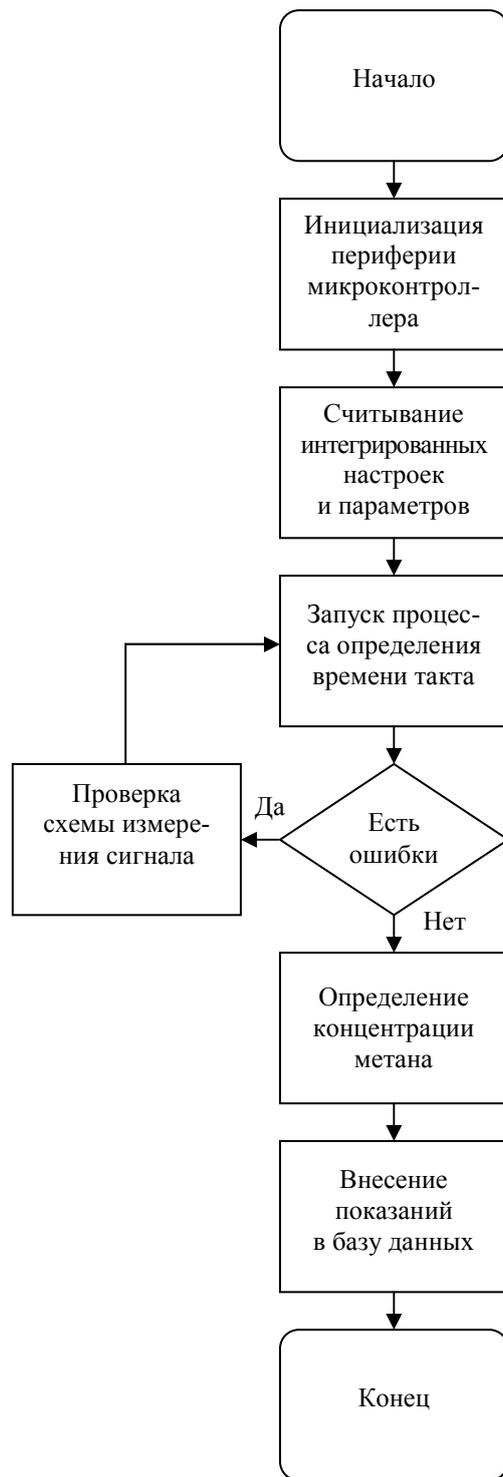


Рисунок 6. Структурная блок-схема алгоритма измерения сигнала твердоэлектrolитического датчика

проводится повторная проверка схемы измерения и осуществляются повторное считывание и анализ данных. Если данные прошли анализ, они записываются в оперативное запоминающее устройство и по запросу передаются программному обеспечению верхнего информационного уровня.

При постоянной работе (измерение 1 раз в секунду) программно-аппаратный комплекс позволяет сохранять, а затем по запросу получить последние несколько сот измерений, привязанные к реальному времени, в энергонезависимую память, а при выборочном измерении это число значительно увеличивается. Вместе с этим комплекс рассчитан на работу с ОПС сервером.

#### Заклучение

Целесообразность той или иной разработки в первую очередь определяется его экономической целесообразностью. Предлагаемый нами датчик влажности зерна, не уступая по своим характеристикам датчикам Финляндии, Германии и др., имеет ряд преимуществ — он изготовлен из отечественного сырья и его цена в 8–12 раз дешевле упомянутых выше датчиков.

*Настоящая публикация сделана в рамках подпроекта, финансируемого в рамках СКГ, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан. Контракт № 7212/08/02/5.*

#### References

- 1 *Usol'tsev V.A.* Measurement of humidity. — L., 1959. — P. 256.
- 2 *Hulen O.S., Yurov V.M.* The electrical conductivity of potassium sulfate and solid solutions based on it // Herald of science and education. — M.: Science, 2007. — № 6. — P. 3–6.
- 3 *Hulen, O.S., Yurov V.M.* Effects of environment on the electrical properties of composites based on potassium sulfate / Scientific Review. — M.: Science, 2007. — № 6. — P. 15–19.
- 4 *Hulen O.S., Yurov V.M.* Electrical conductivity of solid solutions of potassium sulfate and barium // Vestnik of KarSU. — 2008. — № 3 (51). — P. 42–51.
- 5 *Hulen O.S., Yurov V.M.* The electrical processes in the composite compounds of potassium sulphate // Vestnik of KarSU. Ser. Physics, 2009. — № 4 (56). — P. 26–38.
- 6 *Hulen O.S., Yurov V.M.* Measuring devices to study the impedance of solid electrolytes // Scientific Review. — M.: Science, 2010. — № 2. — P. 7–11.
- 7 *Yurov V., Hulen O.S., Zakamolkin V.A.* Thermodynamic model of electric conductivity of solid electrolytes // Vestnik of Gumilev ENU. Ser. Natural and technical sciences. — 2010. — № 2 (75). — P. 365–371.

О.С.Халенов, В.А.Колесников

### Дәннің ылғалдылығын анықтайтын қаттыэлектрондық аспап

Калий сульфаты негізіндегі қатты электрондық керамикалар синтезделді. Органың ылғалдылығы өзгергендегі олардың вольт-амперлік қасиеттері өлшенді. Синтезделген керамика негізінде ылғал аспабы, ылғалды өлшейтін бағдарламалық-аппараттық кешен жасалды. Ылғал өзгергенде керамиканың кедергісі өзгеретіндігі еске алынып, RC-генератордың тақтасының өзгеруін анықтау арқылы ылғалдың мөлшерін анықтауға болады. Аспап далалық жағдайда сынаудан өтті.

O.S.Halenov, V.A.Kolesnikov

### The gauge of humidity of grain on firm electrolyte

There are synthesized ceramics on the basis of firm solutions of potassium sulphate. The measurement of volt-ampere characteristics is done at change of humidity of environment. The gauge of humidity of grain on the basis of the synthesized ceramics is developed. The hardware-software complex is developed for humidity definition. The principle of measurement of duration of a step is put in a basis of measurement of a signal in the RC-generator where the loading role carries out changing at change of humidity resistance of ceramics. Field tests of the gauge are conducted.

# АСПАПТАР ЖӘНЕ ЭКСПЕРИМЕНТ ТЕХНИКАЛАРЫ ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ӨОЖ 537.533.34

А.О.Сәулебеков<sup>1</sup>, А.А.Трубицын<sup>2</sup>, Ж.Т.Қамбарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: saulebekov@mail.ru, kambarova@bk.ru);

<sup>2</sup>Рязань мемлекеттік радиотехникалық университеті, Ресей (E-mail: assur@bk.ru)

## Кесіктік электродтарға ие болатын гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасын модельдеу

Мақалада «ось-сакина» тоғыстау режимі үшін кесікті электродтарға ие болатын гексапольді-цилиндрлік энергоанализатордың электронды-оптикалық сұлбасының сандық моделі мен конструкциясы өңделген. Сандық түрде зарядталған бөлшектер траекторияларының есептеулері жүргізілген, «ось-сакина» тоғыстау режимінде гексапольді-цилиндрлік энергоанализатордың тоғыстаушы қасиеттері анықталған. Бастапқы  $\alpha=25^{\circ}-35^{\circ}$  бұрыштар диапазоны үшін гексапольді-цилиндрлік энергоанализатордың аппараттық функциясы алынған. Гексапольдік-цилиндрлік анализаторының  $\Omega/2\pi=2,22\%$  жарық күші кезіндегі аппараттық функциясының жартылай биіктігіндегі салыстырмалы энергиялық ажыратуы  $0,77\%$  құрайды. Гексапольді-цилиндрлік энергоанализатордың теориялық түрде есептелген параметрлері классикалық цилиндрлік айналық энергоанализаторының аналогиялық параметрлерінен бірнеше есе жоғары болып табылады.

*Кілтті сөздер:* есептеу үлгісі, энергоанализатор, аппараттық функция, параметрлер, траекторияны есептеу, гексапольдік-цилиндрлік анализатор.

Зарядталған бөлшектер шоғының затпен әсерлесу процестерін зерттеу іргелі, сондай-ақ қолданбалы мағынаға ие болатын көптеген ақпараттар алуға мүмкіндік береді. Соңғы уақытта дене бетіндегі және қатты дене мен вакуум шекарасында болатын түрлі процестерді зерттеуге қызығушылық айтарлықтай өсті.

Қалыңдығы бірнеше атомдық қабатты беттен объективті ақпаратты алу электр техника бұйымдарының өндірудегі принципіалды жаңа технологиялық процесін ғылыми түрде шешуге мүмкіндік береді. Тәжірибе деңгейінің жоғарылауына байланысты аналитикалық аспап құрастырудың әрі қарай дамуына талап қойылды. Өйткені бұл әр түрлі пішінді электродтарды дайындаудың технологиялық мүмкіндіктерінің өсуімен байланысты.

Қатты дене беттерінің атомды-молекулалық деңгейде зерттеудегі және бақылаудағы күшті әдіс — бұл электронды спектроскопия әдісі. Электронды спектроскопия әдісінің негізі қандай да бір қоздыру көзімен әсер еткендегі объект бетіндегі атомдардан шығатын электрондардың спектрлерін алу және энергиялық талдау болып табылады. Бұл спектрлер атом бетінің электрондық құрылымы туралы мынандай ақпаратқа ие: оның химиялық (элементар) құрылысы, заряд тығыздығының таралуы және валентті электрондардың энергиялық спектрлерімен анықталатын атомдардың электрондық күйлері.

Электрондық спектроскопия әдістерінде қолданылатын аспаптардың талдауы (Оже-спектроскопия, фотоэлектрондық спектроскопия, энергиялардың сипаттамалық шығындалу спектроскопиясы, рентгенді-оптикалық спектроскопия, ультракүлгінді спектроскопия және т.б.) аналитикалық аспап құрастыруда айналық оське симметриялы оптикаға бағытталғанын көрсетеді, бұл екі негізгі себептермен шартталған: энергия мен сезгіштік бойынша жоғары ажырату көрсеткіші мен жоғары жарық күші.

Элементар функцияларда немесе квадратураларда қозғалыс траекторияларын анықтау және қозғалыс теңдеуіндегі айнымалыларды бөлуге мүмкіндік беретін осьтік симметриялы электростатикалық өрістер класы шамадан тыс тар және жеткілікті қарастырылған. Бұл келесі өрістер және олардың суперпозициялары: цилиндрлік өріс ( $V \sim \ln r$ ), сфералық өріс ( $V \sim 1/r$ ), гиперболалық өріс ( $V \sim z^2 - 1/r^2$ ), осы өрістердің суперпозициясы, симметрия осін бойлай бағытталған біртекті өріс ( $V \sim E_z$ ).

Жоғарыда айтылған классикалық өрістердің зарядталған бөлшектер шоқтарының энергиясы ретінде потенциалдық мүмкіндіктері таусылды. Кейбіреулері электрондық спектрометрде бұрыннан қолданылады.

Аналитикалық әдістердің негізгі артықшылығы жалпы физикалық заңдылықтарды анықтау тұрғысынан маңызды болатын модельдейтін процестің параметрлері арасындағы жеткілікті қарапайым қатынастарды алу мүмкіндігі болып табылады. Бұл әдістердің бір кемшілігі — модельдерді идеализациялаудың жоғары дәрежесі.

Қазіргі кездегі эксперимент практикасы ұсынылған құрылғылардың параметрлерін нақты бағалауын қажет ететіндіктен, онда берілген әдістер құрылғыларды өңдеудің бастапқы сатыларының бірі ретінде ғана қарастыруға болады. Қорытынды нәтижелер тек сандық әдістердің көмегімен жасалынуы мүмкін. Аналитикалық шешімдерге ие болатын жүйелер класымен салыстырғанда сандық зерттеуді рұқсат ететін жүйелер класы принципіалды түрде шектелмеген.

Есептеуіш техника құралдарының өндіруінің қарқынды өсуі болашақта эксперименттік құрылғыларды синтездеу есептерін, соның ішінде аналитикалық есептерді бірінші жоспарға жылжытады, ал мұнда әмбебаптық және бағалау дәлдігіне ие болатын сандық әдістер негізгі роль атқарады.

Ионды- және электронды-оптикалық жүйелерді сандық модельдеу үш өзіндік бөлімнен құрылады:

- жұмыс көлемінде электростатикалық өрісті есептеу;
- жүйе өрісінде зарядталған бөлшектер траекторияларын есептеу;
- электронды-оптикалық жүйенің интегралдық сипаттамаларын есептеу: анықталған реттілікке ие болатын бұрыштық тоғыстау, дисперсия, ажырату қабілеті, абберациялық көмескілер және т.б.

Шынайы цилиндрлік спектрометрді құрастырудағы мәселелердің бірі жұмыс көлемін шектік өрістердің әсерінен қорғауды ұйымдастыруы болып табылады. Шынайы спектрометрде симметрия осіндегі цилиндрлік электродтардың созылыңқылығы және кесіктердегі шарттар көп мөлшерде талданатын бөлшектердің өту облысындағы өрістің таралуына әсер етуі мүмкін. Цилиндрлік өріске жеткілікті жақындауды сақтау үшін анализатордың талданатын бөлігінде цилиндрлік электродтарды созу немесе электродтардың бойлық өлшемдерін арттырмай арнайы шаралар жүргізу қажет. Электростатикалық спектрометрлерді құрастырудың тәжірибелерінен анықталған заң бойынша таралатын және потенциалдарға ие болатын қосымша электродтардың көмегімен жұмыс көлемін қорғау тәсілі мәлім. Мысалы, К.Зигбанның және т.б. [1] кітабында сипатталған сфералық типті секторлық электростатикалық спектрометрінде шектік өрістер сфералық өріс үшін есептелген потенциалға ие болатын үш майысқан біліктердің көмегімен компенсацияланады. Мұндай қорғау тәсілі ең қарапайым және тиімді болып табылады.

Жұмыс көлемін қорғауды ұйымдастырудың мәселесін шешу үшін цилиндрлік және дөңгелектік гексапольдің электростатикалық өрістерінен құрылған, бойлық өлшемдері кесіктік электродтарымен шектелген гексапольдік-цилиндрлік өріс негізінде жаңа айналық энергоанализаторды өңдеу [2] жұмыста ұсынылған.

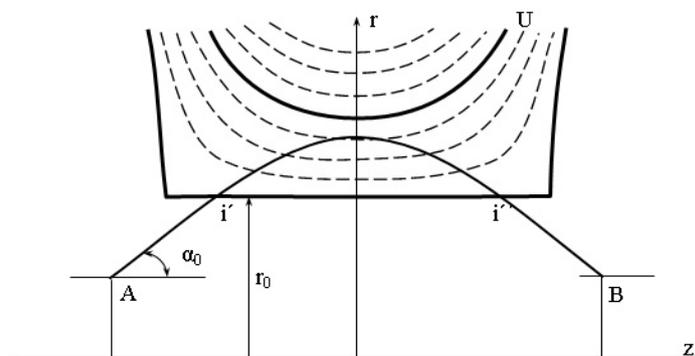
Айналық анализатор сұлбаларының электронды-оптикалық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік беретін осьсимметриялық электростатикалық өрістердегі траекторияларды есептеудің аналитикалық әдісі [3] жұмыста өңделген. Бұл әдіспен [3] жұмыста кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік айналық анализатордағы траекторияларының есептелуі жүргізіліп, тоғыстаушы қасиеттері алынған. Теориялық түрде есептелген бұл анализатордың параметрлері классикалық цилиндрлік айнаның аналогиялық параметрлерінен бірнеше есе жоғары болып табылады. Цилиндрлік айнаның және дөңгелектік гексапольдің өрістерінің суперпозициясының жағдайы үшін аналитикалық түрдегі потенциал келесі түрге ие:

$$\varphi(r, z) = \mu \ln r + \gamma U_h(r, z),$$

мұндағы  $U_h(r, z) = \frac{1}{2} \left[ \ln r \left( z^2 - \frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{2} \right]$  — дөңгелектік гексаполь;  $\mu$  — цилиндрлік  $\ln r$  өрістің салмақтық үлесін беретін коэффициент;  $\gamma$  — дөңгелектік гексапольдің салмақтық құраушысы.

$\mu = 1$  және  $\gamma = -1$  үшін цилиндрлік өріс пен гексапольдің суперпозициясының сұлбасы 1-суретте көрсетілген осьсимметриялық электростатикалық айналық анализаторда жүзеге асырылады. Анализатор нольдік потенциалға ие болатын  $r_0 = 1$  цилиндрлік электродтан және екі кесіктік электродтардан, құраушысы өрістің эквипотенциалымен сәйкес келетін  $U_0$  потенциалды осьсимметриялық ауытқушы электродтан құрылады.

[3] жұмыста екінші ретті бұрыштық тоғыстаудың шарттарын қанағаттандыратын және шағылу параметрінен тәуелді есептелінген анализатордың негізгі электронды-оптикалық сипаттамалары келтірілген. Мұнда гексапольдік-цилиндрлік өрістің негізіндегі айналық энергоанализаторда бұрыштық тоғыстаудың бәріне мәлім сұлбалары іске асырылуы мүмкін: «сақина-ось», яғни сақиналық көз симметрия осінде нүктеге кескінделеді, және «ось-ось» сұлбасы, мұнда нүктелік көз нүктелік кескінді береді. Ең оңтайлы сұлба шағылу параметрі  $P = 0,4892$  болатын «сақина-ось» тоғыстау сұлбасы таңдалған. Бұл сұлба талданатын бөлшектердің энергияларының өзгеруінен тәуелді көз кескінінің ығысу шамасын сипаттайтын энергия бойынша сызықтық дисперсиясының ең жоғарғы мәніне ие. Кесіктік электродтар анализатордың бойлық өлшемдерін шектеп, талданатын бөлшектер траекториясының өту облысындағы тежеуші өрісінің таралуына шектік өрістердің әсерлерін минимизациялауға мүмкіндік береді. Есептеулерден ішкі цилиндр бетінің бойымен кесіктік электродтар арасындағы қашықтық  $r_0$  бірліктерімен  $2\sqrt{2}$  құрайды. Кесіктік электродтардың беті радиал жазықтықтан үлкен емес ауытқуымен конустық бетімен аппроксимациялануы мүмкін.



$A$  — көз;  $i'$  — кіріс сақина көзі;  $i''$  — шығыс сақина көзі;  $B$  — қабылдағыш

1-сурет. Кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік айналық анализатор

Жұмыста кесіктік электродтардан құрылған  $\mu = 1$  және  $\gamma = -1$  кезіндегі гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасының «ось-сақина» тоғыстау режимі үшін модельдеуі «Фокус» сандық бағдарламасы көмегімен жүргізілген.

«Фокус» бағдарламасы тұрақты және айнымалы электрлік өрістермен қоректену режиміндегі кез келген пішінді электродтардан құрылатын аксиалды-симметриялық электронды және ионды-оптикалық жүйелерді модельдеуге арналған. Бұл бағдарлама бірнеше модульдерден (графикалық редактор, электрлік өрістерді есептеу модулі, траекториялық талдау модулі) құрылады, олардың арасындағы ақпарат өзара тасымалдау мәліметтер файлдары көмегімен жүзеге асырылады.

Графикалық редактор модулі сәйкесті потенциал берілетін электродтар жүйесінің радиалды қимасын құрастыруға мүмкіндік береді. Әр электродтың қимасы оның ішкі кез келген нүктесіне қатысты сағат тіліне қарама-қарсы бағытталған тұйық контур түрінде кескінделеді.

Потенциалдың таралу функциясын есептеу модулінде сингулярлы және квази-сингулярлы интегралдарды есептеу әдістемесімен дамытылған шекаралық элементтер әдісі [4] іске асырылады. Бұл әдістің негізінде Дирихленің сыртқы есебі шешіледі, Дирихленің ішкі есепті шешумен салыстырғанда бұл жағдайда конструкциялары нақты жағдайларға максималды жақын болатын электронды-оптикалық жүйелерді модельдеуге болады. Потенциалдың таралу функциясын есептеу модулі электродтардың модификациясын сандық түрде, өрістің есептелінетін облысын арттыру мақсатында конструкцияның қажетті масштабын, кейін таңдалған дәлдікпен электростатикалық өрістегі зарядталған бөлшектер траекторияларын есептеу үшін қолданылатын облыс шекарасында нормаль туынды потенциал мәндерінің массивін есептеуге мүмкіндік береді. Нормаль туындыларды есептеуден кейін,

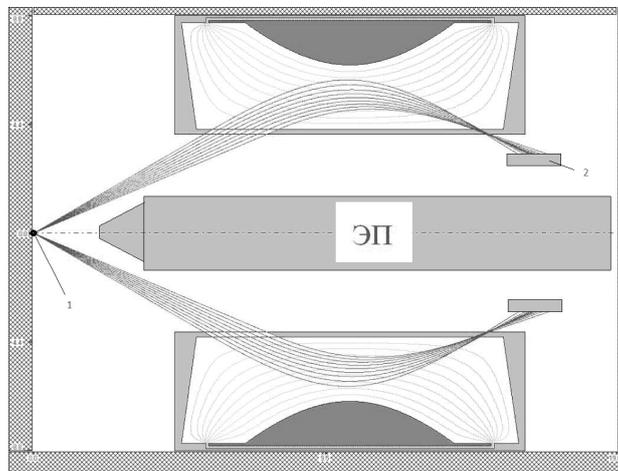
кеңістіктің кез келген нүктесіндегі потенциалды есептеу немесе таңдалған облыстағы потенциалдың таралуын есептеуге мүмкіндік туады. Ақырғы жағдайда потенциал массиві айнымалы электрлік өрістегі зарядталған бөлшектер траекторияларын модельдеу үшін қолданылады.

Электростатикалық өрістегі зарядталған бөлшектер траекторияларын модельдеу модулі бастапқы энергияға ие болатын және бастапқы бұрыштардың кейбір диапазоны үшін нүктелік немесе созылық кезден ұшып шыққан зарядталған бөлшектердің траекториялар жиынын есептеуге мүмкіндік береді. Бұл модуль есептеу нәтижелерін графикалық және сандық түрде бере алады. Егер есептелген траекториялар саны 5-тен артық болса, онда жоғары ретті бұрыштық тоғыстау шартын анықтауы жүзеге асырылады. Анықтаудың нәтижелері тоғыстау реті, тоғыстаудың центрлік бұрышы және тоғыс нүктесінің координаталары болып табылады. Сонымен бірге бұл модульде зарядталған бөлшектердің бастапқы энергиялары бойынша электронды-оптикалық жүйенің өткізу функциясын (аппараттық функция) құру мүмкіндігі іске асырылады [5].

Сандық модельдеудің бірінші сатысында берілген анализатордың конструкциясы құрастырылды. Конструкциядағы электродтар зарядталған бөлшектердің қозғалысы үшін мөлдір деп таңдалған.

Электрондық оптикада зарядталған бөлшектің траекториясын  $E$  энергияның абсолютті мәні емес, ал  $E/V = C$  қатынасы анықтайды. Мұндағы  $V$  — электронды-оптикалық сұлбасының ауытқушы немесе тоғыстаушы электродтың потенциалы. Бұл жағдайда  $V$  потенциалының әрбір мәні үшін коллектормен  $R = \Delta E/E$  ажыратудың тұрақты мәнін қамтамасыз ететін  $\Delta E = \Delta E(V)$  диапазонындағы бөлшектер тіркеледі. Сондықтан траекторияларды есептеу кезінде зарядталған бөлшектердің энергиясы  $E/V$  деп берілді.

2-суретте  $\mu = 1$  және  $\gamma = -1$  кезіндегі кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасындағы бастапқы бұрыштар  $25^{\circ}$ – $35^{\circ}$  диапазоны үшін  $X, Y (0, 0)$  координаттағы нүктелік кезден ұшып шыққан анықталған  $E/V = 1,3$  энергияларға ие болатын зарядталған бөлшектер траекторияларының жиыны келтірілген. Суреттен көрінетіндей, нүктелік кезден ұшып шыққан зарядталған бөлшектер шоғы айнаның өрісінен шағылып, цилиндрлік электродтың бетінде тоғысталады. Ал бұл «ось-сақина» тоғыстау режимінің орындалуын білдіреді. Есептеулерде бұрыштардың өзгеру қадамы  $2^{\circ}$ .



1 — нүктелік көз; 2 — қабылдағыш; ЭП — электрондық пушка

2-сурет. Кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасының физикалық түрде іске асыралатын аппроксимациясы

Төменгі кестеде кесіктік электродтарға ие болатын  $\mu = 1$  және  $\gamma = -1$  кезіндегі гексапольдік-цилиндрлік анализатордың «ось-сақина» тоғыстау режимі үшін тоғыстаушы қасиеттерін есептеудің нәтижелері келтірілген.

**Кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік анализатордың тоғыстаушы қасиеттері**

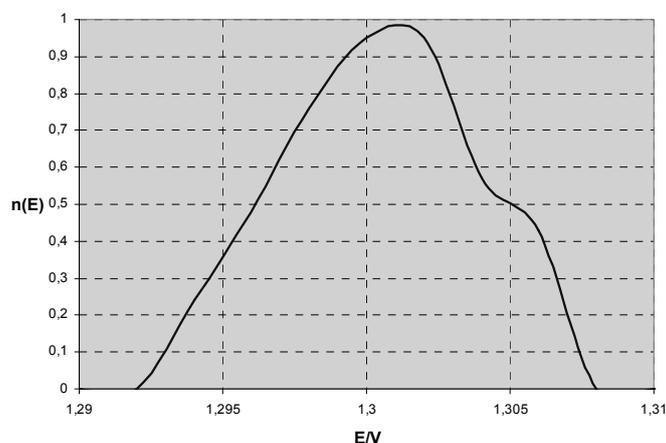
Тоғыстау реті	2
Тоғыстаудың центрлік бұрышы	$32^0$
Тоғыстаудың X координатасы	13,764
Тоғыстаудың Y координатасы	4,049
Шағылу параметрі	1

Энергия бойынша сызықтық энергиялық дисперсия келесі формуламен анықталған:

$$D = E_0(Rf_2 - Rf_1)/(E_2 - E_1).$$

Бұл үшін энергиялары  $E_1 = 1,27E_0$  және  $E_2 = 1,33E_0$  болатын екі траекториялардың тізбектік есептеуі жүргізілген. Сәйкесті энергияларға ие болатын траекториялардың соңғы нүктелерінің ордината мәндері келесідей:  $Rf_1 = 4,545$ ;  $Rf_2 = 4,733$ . Берілген анализатордың сызықтық энергиялық дисперсиясы  $D = 4$ -ке тең болды.

3-суретте кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік анализатордың электронды-оптикалық сұлбасының аппараттық функциясы көрсетілген.



3-сурет. «Ось-сакина» тоғыстау режиміндегі кесіктік электродтардан құрылған гексапольдік-цилиндрлік анализатордың аппараттық функциясы

Қабылдағыш диафрагмасы радиусы ішкі цилиндрдің радиусынан өте кіші болатын  $r \ll r_0$  дөңгелек саңылау болып табылды. Шығу диафрагмасының радиусы  $r = 0,0143r_0$  болғандағы гексапольдік-цилиндрлік анализаторының  $\Omega/2\pi = 2,22\%$  жарық күші кезіндегі аппараттық функциясының жартылай биіктігіндегі салыстырмалы энергиялық ажыратуы  $0,77\%$  құрайды. Кесіктік электродтардан құрылған гексапольді-цилиндрлік энергоанализатордың теориялық түрде есептелген тоғыстаушы параметрлері классикалық цилиндрлік айналық энергоанализаторының аналогиялық параметрлерінен бірнеше есе жоғары болып табылады.

References

- 1 Zigban K., Nordling T., Falman A., Nordberg R. Electron spectroscopy. — М.: World, 1971. — P. 493.
- 2 Saulebekov A.O., Assylbekova S.N., Kambarova Zh.T. Calculation of the charged particles trajectories in the hexapole cylindrical field // Charged Particle Optics: 8th International conference handbook. — Singapore, 2010. — P. 77.
- 3 Ashimbaeva B.U., Chokin K.Sh. et al. Analyzers of the charged particles fluxes with the hexapole cylindrical field // Charged Particle Optics: 8th International conference handbook. — Singapore, 2010. — P. 179.
- 4 Trubitsyn A.A. Calculation of the singular integrals in the solution problem with method of Dirichle with boundary element method // Comput. Math. and Math. Physics Journal. — 1995. — Vol. 35. — № 4. — P. 124.
- 5 Trubitsyn A.A. The software «FOCUS» to simulate axi-symmetrical and planar electron (ion) optical systems // Charged Particle Optics: 8th International conference handbook. — Singapore, 2010. — P. 208.

А.О.Саулебеков, А.А.Трубицын, Ж.Т.Камбарова

**Моделирование электронно-оптической схемы  
гексапольно-цилиндрического анализатора с торцевыми электродами**

Разработаны численная модель и конструкция электронно-оптической схемы гексапольно-цилиндрического энергоанализатора с торцевыми электродами в режиме фокусировки «ось-кольцо». Проведен расчет траекторий заряженных частиц в численном виде, определены фокусирующие свойства гексапольно-цилиндрического энергоанализатора в режиме фокусировки «ось-кольцо». Получена аппаратная функция гексапольно-цилиндрического энергоанализатора с диапазоном начальных углов  $\alpha = 25^\circ - 35^\circ$ . Относительное энергетическое разрешение на полувьсоте инструментальной функции гексапольно-цилиндрического анализатора составляет 0,77 % при светосиле  $\Omega/2\pi = 2,22$  %. Теоретически рассчитанные параметры анализатора оказываются несколько лучше аналогичных параметров классического цилиндрического зеркала.

A.O.Saulebekov, A.A.Trubitsyn, Zh.T.Kambarova

**Modeling of the electron-optical scheme  
of hexapole-cylindrical analyzer with front electrodes**

A numerical model and design of electron-optical scheme of hexapole-cylindrical energy analyzer with front electrodes in the focus regime mode «axis-ring» has been constructed. The calculation of charged particles trajectories in the numerical form has been done, the focusing properties of hexapole-cylindrical energy analyzer at the regime of «axis-ring» focusing has been determined. The instrumental function of hexapole-cylindrical analyzer with the initial angles in the range  $\alpha = 25^\circ - 35^\circ$  have been obtained. The relative energy resolution at half height of instrumental function of the hexapole-cylindrical analyzer is 0,77 % at luminosity  $\Omega/2\pi = 2,22$  %. The theoretical calculated parameters of analyzer are in somewhat better than the similar parameters of the classical cylindrical mirror.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Alontseva D.L.** — Candidate of phys.-math. sciences, senior lecturer, D.Serikbayev East Kazakhstan State technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Alzhanova A.Y.** — Magistrate, Kostanay State University named after A.Baitursynov.
- Arkhipov V.V.** — Candidate of phys.-math. sciences, senior lecturer, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Baltabekov A.S.** — Student PhD, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Dolgov S.** — Researcher, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia.
- Dustaeva A.** — Magistrate, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Guchenko S.A.** — Younger scientific employee, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Gulyayev V.S.** — Student, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Halenov O.S.** — Head of Research and physic-chemical methods, Institute of High Technology, Almaty.
- Jurov V.M.** — Candidate of phys.-math. sciences, associate professor, senior scientific employee, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kambarova Z.T.** — Student PhD, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kärner T.** — Senior researcher, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia.
- Kim L.M.** — Doctor of phys.-mat. sciences, professor, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Koketaitegi T.A.** — Professor, doctor of phys.-math. sciences, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kolesnikov V.A.** — Position senior specialist, OSS «Kazchermetavtomatika».
- Lushchik A.** — Professor, doctor of phys.-math. sciences, professor of Solid State Physics, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia.
- Murachova Z.F.** — Candidate of phys.-math. sciences, senior lecturer, Karaganda State Technical University.
- Nusupbecov B.R.** — Associate professor, candidate of technical sciences, senior lecturer, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Prohorenkova N.V.** — Senior lecturer, D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Rahimova U.A.** — Senior lecturer, D.Serikbayev East Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Rahmalina S.G.** — Student, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Russakova A.V.** — Magistrate, D.Serikbayev East Kazakhstan State technical University, Ust-Kamenogorsk.
- Saulebekov A.O.** — Doctor of phys.-math. sciences, Dean, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shablonin E.** — PhD student, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia.

**Shaimerdenova K.M.** — Elder teacher, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

**Tagaeva B.S.** — Candidate of phys.-math. sciences, Elder teacher, Physical faculty, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

**Tatkeeva G.G.** — Candidate of technical sciences, Associate professor, Head of Department of Energy, Karaganda State Technical University.

**Trubitsyn A.A.** — Professor, Doctor of phys.-math. sciences, Director of Scientific Educational Center of Innovative Technologies in Electronics, Ryazan State Radiotechnical University, Russia.