



На правах рукописи

Заверткин Сергей Дмитриевич

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ
ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В МИНЕРАЛАХ
И ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Томск 2011

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Природно-техногенные электромагнитные системы» Института природных ресурсов и на кафедре высшей математики Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета

Научный консультант: **Сальников Владимир Николаевич**

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Юшкин Николай Павлович

Академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Иванов Вадим Васильевич

доктор технических наук, профессор

Мананков Анатолий Васильевич

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Ведущая организация: Институт минералогии Уральского отделения РАН г. Миасс

Защита состоится «12» апреля 2011 г. в 10-00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДМ 212.269.03 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2, строение 5, 20 корпус ТПУ, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО НИ ТПУ (634050, г. Томск, ул. Белинского, д. 55).

Автореферат разослан 02 марта 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций



О.Е. Лепокурова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основные результаты по электромагнитной и акустической эмиссии природных минералов и искусственных кристаллов были получены в лаборатории «Природно-техногенные электромагнитные системы» Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета. Физические и технологические характеристики минералов и их искусственных кристаллов, используемых в современной технике при воздействии тепла, механических полей и ионизирующего излучения в значительной степени определяются структурными изменениями вследствие фазовых переходов (ФП) и эволюции биографических и радиационных дефектов. Определение способности современных технических материалов, полученных из минерального сырья, к тепловой, механической и радиационной стойкости и контроль качества диэлектриков, являются актуальными проблемами физики кристаллов и минералов, радиационной минералогии, генетической минералогии и физики диэлектриков. Для решения данных проблем разрабатываются новые методы исследования их свойств. Актуальны и вызывают особый интерес исследования новых физических явлений и создание на их основе перспективных методов изучения дефектов структуры природных и искусственных диэлектриков. К таким методам относится предлагаемый в данной работе (разработанный автором) метод синхронной регистрации термостимулированной радиочастотной электромагнитной и акустической эмиссии (ТСРЭЭ и АЭ), основанный на эффекте генерирования радиочастотных электромагнитных импульсов (РЭМИ) при нагревании дефектных минералов и кристаллов с контролируемой дефектностью. Твердые, жидкие и газообразные тела при различном внешнем воздействии на них и вследствие процессов, в них протекающих, могут излучать энергию в виде электромагнитных и акустических волновых полей. Значительный вклад в исследования в этом направлении сделан научной школой профессора А.А. Воробьева, на кафедре физики твердого тела, в которой начинались данные исследования. Впервые эффект генерирования радиочастотного электромагнитного излучения при нагревании образцов минералов и горных пород установлен А.А. Воробьевым, Е.К. Завадовской, В.Н. Сальниковым (1975 г.) Метод термостимулированной электромагнитной эмиссии в совокупности с известными методами физики твердого тела и электрофизики (метод термоэлектропроводности диэлектриков, термостимулированной деполяризации, термостимулированной люминесценции, аннигиляции позитронов, методы оптической и электронной спектроскопии) позволяет получить новую информацию об особенностях электрических и электромагнитных эффектов, связанных с фазовыми переходами, а также с преобразованием и релаксацией макро- и микродефектов твердых тел. Исследования фазовых переходов и особых структурных состояний, обусловленных ими, обогащают наши знания о минералогенезе, так как именно при фазовых переходах наблюдаются явления, которые крайне слабо проявляются в обычных условиях.

Данная работа посвящена исследованию и анализу закономерностей генерирования термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии (ТСРЭЭ) и акустической эмиссии (АЭ) вследствие фазовых переходов в природных и искусственных кристаллах, являющихся диэлектриками. Основными объектами исследований являлись поликристаллические спрессованные смеси модельных кристаллических систем (NaCl-KCl , NaBr-KBr и др.) кристаллы синтетического и природного кварца, техническое стекло и некоторые диэлектрические минералы. ТСРЭЭ в поликристаллических смесях связана со спеканием и образованием твердых растворов и расплавов. Процессы агрегатизации материалов за счет изоморфной смесимости при тепловом и радиационном спекании широко распространены в природе, используются в современной технологии при создании композиционных структур, лазеров, люминофоров, полупроводников, ферритов, сегнето- и пьезоэлектриков. Все это определяет актуальность исследований в области теории образования и практики экспериментального изучения твердых растворов. Термодинамически образование твердого раствора двух веществ обусловлено их стремлением понизить свою энергию как поверхностную, так и объемную. Образующийся за счет взаимной диффузии компонентов твердый раствор, обладает значительно меньшей объемной свободной энергией, чем каждая из его составляющих, а ликвидация свободной поверхности на контакте приводит к снижению свободной поверхностной энергии системы. Такой подход (с термодинамических позиций) использован автором для объяснения внутренних причин и механизмов генерации электромагнитной и акустической эмиссии, как дополнительного, неизвестного ранее канала релаксации избыточной энергии при взаимном растворении твердотельных систем на основе искусственно выращенных кристаллов с заданной дефектностью.

Кристалл кварца является объектом обширных научных исследований. Особенно интенсивно исследуются его физические свойства. С развитием техники потребность в кварце и в исследовательских работах по его изучению возросла, так как кристаллы кварца широко применяются в оптике, механике, радиотехнике, ультразвуке и в других смежных областях. Изучение электрических, электромагнитных и акустических явлений в термо- и радиационновозбужденных кристаллах кварца представляет научный и практический интерес для современной техники и технологии синтеза искусственных кристаллов. Несмотря на значительный объем исследовательских работ по кварцу, α - β -полиморфный переход до сих пор не получил исчерпывающего объяснения. Эксперименты, проведенные автором данной работы, позволили получить новую информацию об α - β -инверсии в кварце, как источнике электромагнитного излучения. Амплитудно-частотные параметры этого излучения определяются особенностями процесса фазового превращения и кристаллической структуры кварца. Актуальным является изучение эффектов генерации электромагнитной и акустической эмиссии при фазовых переходах и других физико-химических процессах в минералах при тепловом и механическом возбуждении в связи с проблемой поиска электромагнитных и акустических предвестников крупных тектонических подвижек, оползней и

землетрясений. Таким образом, термостимулированная эмиссия радиочастотных электромагнитных импульсов, генерируемых диэлектриками при различных видах возбуждения, является новым, информационным каналом структурно-чувствительной релаксации твердых тел вследствие процессов фазовых переходов и термической эволюции дефектов как в природных, так и в технических гетерогенных системах.

Работа проводилась в соответствии с Координационными планами АН СССР и РАН по направлениям «Физика диэлектриков и полупроводников», «Физика твердого тела» и по важнейшим НИР ТПУ на 1976–1995 гг. (направление «Разработать и внедрить электрофизические методы исследования генетических и технологических особенностей минералов, искусственных кристаллов, стекол и ситаллов»). Тема работы связана также с тематикой госбюджетных исследований, проводимых научно-исследовательской лабораторией «Природно-техногенные электромагнитные системы» по единому заказ-наряду Минобразования РФ в 1987–2009 гг.

Структура работы. Диссертационная работа содержит введение, шесть глав, 116 рисунков, 17 таблиц, 74 фотографии, заключение, список литературы.

Цель работы. Исследовать электрические, электромагнитные и акустические явления при фазовых переходах в кристаллах на примере двойных систем ионных соединений и минеральных разновидностях кварца. Установить основные закономерности амплитудно-частотных характеристик термостимулированной эмиссии радиочастотных электромагнитных импульсов (РЭМИ) вследствие процессов фазовых переходов первого и второго рода, преобразования и отжига биографических и радиационных дефектов в исследованных образцах. Теоретически и экспериментально обосновать модели механизмов генерирования РЭМИ в термо- и радиационновозбужденных образцах поликристаллических смесей щелочно-галогидных кристаллов, искусственного и природного кварца и диэлектрических материалах на основе природного сырья для уточнения генезиса месторождений молибдена, меди, золота и кварцевого сырья.

Основные задачи исследований:

1. Исследовать экспериментальные закономерности проявления электрических, электромагнитных и акустических эффектов при фазовых переходах и релаксации дефектов в поликристаллических смесях ЩГК, кварце, стекле, диэлектрических материалах и жидких кристаллах.

2. Разработать метод и методику синхронной регистрации термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии (ТСРЭЭ) и акустической эмиссии (АЭ) при нагревании минералов и диэлектрических материалов в вакууме, а также методику амплитудно-частотного анализа исследуемых сигналов.

3. Исследовать термостимулированную электромагнитную эмиссию кварца различной генерации из Сорского медно-молибденового месторожде-

ния и кварцитов различных технологических разностей из Антоновского месторождения для уточнения генезиса месторождений.

4. Проверить соответствие теоретических обоснований и моделей механизмов электромагнитной эмиссии, полученным экспериментальным результатам.

Научная новизна работы. Впервые экспериментально показано, что процессы контактного плавления, образования и распада твердых растворов при спекании поликристаллических порошковых смесей NaCl–KCl, NaBr–KBr сопровождаются радиочастотными электромагнитными импульсами, имеющими характерную форму и параметры.

Установлено, что ТСРЭЭ и АЭ при фазовых переходах в кварце (дегидратация, отжиг генетических и радиационных дефектов, α – β -инверсия) обусловлены взаимодействием, преобразованием и разрушением определенных дефектов. Релаксация этих дефектов при фазовых переходах определяет линейчатый частотный спектр ТСРЭЭ, максимумы на кривой амплитудного распределения РЭМИ, а также форму и параметры отдельных импульсов ТСРЭЭ.

Экспериментально установлено генерирование РЭМИ при релаксации инжектированного электронным облучением объемного заряда (электретное состояние) в термовозбужденных образцах технического стекла.

На основании теоретических и экспериментальных исследований электромагнитной и акустической эмиссии при фазовых переходах 1-го и 2-го рода в минералах предложена методология физически непротиворечивого термодинамического подхода к объяснению механизмов генерирования РЭМИ при тепловом и радиационном возбуждении минералов и диэлектриков.

Решена методическая задача одновременной регистрации в вакууме радиочастотных электромагнитных и акустических импульсов и разработана методика амплитудно-частотного анализа ТСРЭЭ при нагревании природных и искусственных кристаллов и диэлектрических материалов.

Практическая ценность. Полученные экспериментальные результаты и рекомендации использованы для:

- определения температур полиморфных превращений, температур гомогенизации и декрепитации газожидких включений в минералах;
- определения температур образования и полиморфных превращений оптически непрозрачных минералов;
- получения с помощью электромагнитных сигналов информации о температурном интервале минералообразования даже в том случае, если газожидкие включения малы и их нельзя наблюдать оптически и не фиксируются акустическими сигналами и снижением давления в вакуумной измерительной ячейке;
- определения условий образования минерала, даже если в нём вообще отсутствуют газожидкие включения, а имеются только биографические собственные и примесные точечные дефекты (вакансии, междоузельные

ионы, центры окраски), образующиеся при росте кристаллов в гидротермальном процессе;

- определения диаграмм фазового состояния двойных систем ионных соединений, параметров процессов спекания и изоморфной смесимости в сложных гетерогенных структурах: керамике, ферритах, сегнето- и пьезоэлектриках;

- изучения и моделирования оптимальных процессов образования и релаксации заряженного состояния диэлектриков, работающих в радиационных, тепловых и механических полях;

- неразрушающего контроля качества изделий из кварца, технического стекла, композиционных материалов и определения оптимальных температур технологического процесса при получении и их обработке;

- уточнения с помощью методик синхронной регистрации ТСРЭЭ и АЭ и амплитудно-частотного анализа температурных интервалов преобразования определенного вида дефектов.

Основные положения, вынесенные на защиту:

1. Процессы фазовых превращений, происходящие в поликристаллических порошковых смесях и в кварце при нагревании до температур, не превышающих температуру плавления, сопровождаются генерированием радиочастотных электромагнитных импульсов, акустических импульсов и аномальным изменением тока проводимости. Релаксация объемного заряда при отжиге радиоэлектретов на основе технических стекол сопровождается генерированием РЭМИ.

2. Установленные автором форма и параметры отдельных импульсов ТСРЭЭ, линейчатый частотный спектр ТСРЭЭ и индивидуальный характер амплитудного распределения РЭМИ обусловлены отжигом биографических и радиационных дефектов и фазовыми переходами в поликристаллических смесях (Na, K)Cl, (Na, K) Br и кварце.

3. Разработанные модели флуктуационного и адгезионно-когезионного механизмов электромагнитной и акустической эмиссии и методология термодинамического подхода, которые позволяют установить физическую природу генерации ТСРЭЭ и АЭ при тепловом возбуждении минералов и гетерогенных материалов.

4. Предложенная методика синхронной регистрации термостимулированных радиочастотных электромагнитных и акустических импульсов является новым способом определения температур термической гомогенизации, декрепитации, релаксации дефектов и фазовых переходов в минералах.

Личный вклад автора в проведенные исследования и опубликованные в соавторстве работы заключается в постановке задач, теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении основных научных положений и выводов данной работы. Предложены физические модели, углубляющие понимание физических основ явления генерирования радиочастотной электромагнитной эмиссии при тепловом и радиационном возбуждении минералов. Синхронная регистрация электромагнитной и акустической эмис-

сии образцов кварца из Сорского молибденового месторождения позволила уточнить температуры и стадийность минералообразования, а также рекомендовать метод для технологической обработки кварцитов из Антоновского месторождения. Автором созданы экспериментальные методики синхронной регистрации ТСРЭЭ и АЭ диэлектрических и полупроводниковых материалов при нагревании их в вакууме, а также амплитудно-частотного анализа исследуемых сигналов. Проведены исследования электромагнитной и акустической эмиссии при термостимулировании различных природных и искусственных минералов и диэлектриков. Разработан и установлен в исследовательской лаборатории комплекс приборов и конструктивных решений по эффективному обеспечению помехозащиты экспериментальных систем.

Достоверность результатов. Достоверность основных научных положений и выводов работы обосновывается тем, что измерения физических величин проводились на аттестованных приборах, в синхронном режиме и на идентичных образцах. Экспериментальные данные получены с помощью общепринятых электрофизических методов и методик, разработанных в Томском политехническом университете на кафедре физики твердого тела электрофизического факультета, лаборатории «Природно-техногенные электромагнитные системы» Института природных ресурсов и кафедры высшей математики Физико-технического института ТПУ при выполнении научно-исследовательских программ. Выдвинутые в работе научные положения базируются на анализе большого количества воспроизводимых экспериментальных результатов, полученных с использованием современных приборов и взаимодополняющих методов исследования. Результаты физически обоснованы, имеют устойчивую повторяемость, соответствуют литературным данным, модельным экспериментам и расчетам и не противоречат фундаментальным положениям физики минералов, генетической минералогии, физики твердого тела и физики диэлектриков и полупроводников.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 102 работы (в том числе три монографии). Из них 16 статей в рецензируемых научных изданиях. Получены авторское свидетельство и патент на изобретение. Результаты исследований изложены в 5 научных отчетах, зарегистрированных в ВНТИ-центре.

Научные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: V Международная конференция по физике и технике высоких давлений (Москва, 1975), Всесоюзная конференция «Спектральные и оптические свойства стекол» (Рига, 1977), Всесоюзная конференция «Физика диэлектриков и новые области их применения» (Караганда, 1978), Всесоюзная конференция «Радиационные явления в широкозонных оптических материалах» (Ташкент, 1979), Всесоюзное научное совещание «Электроимпульсные технологии и электромагнитные процессы в нагруженных твердых телах» (Томск, 1982), 7-я Всесоюзная научная конференция «Комплексное исследование физических свойств горных пород и процессов» (Москва, 1981), 11-е Всесоюзное совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 1986), 2-я Всесоюзная кон-

ференция по акустической эмиссии (Кишинев, 1987), Всероссийское совещание «Наука и технология силикатных материалов» (Москва, 1995), 6-я, 7-я Международные конференции «Радиационные гетерогенные процессы» (Кемерово, 1995, 1998), Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды» (Томск, 1995), 9-я Международная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1996), Годичное собрание Минералогического общества РАН «Физические поля минералов» (Санкт-Петербург, 1998), International conference «Korus 98, 99, 04» (Томск, Новосибирск 1998, 1999, 2004), 4-я Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров, 1999), Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9, Кемерово, 2004).

Реализация результатов исследований осуществлена в Березовском ПО (г. Новосибирск); на Антоновском месторождении кварцитов (г. Анжеро-Судженск); на Сорском медно-молибденовом месторождении (г. Сорск); в НИИ технического стекла (г. Москва). Приведенные в работе данные были включены в лекционный курс «Магнитные свойства горных пород и минералов», а затем в раздел минералогии курса лекций по общей геологии Института геологии и нефтегазового дела ТПУ, а также использованы при выполнении следующих конкурсных грантов:

- «Изучение термо- и радиационно-стимулированных электромагнитных и акустических эффектов в минералах и горных породах с целью моделирования генетической среды и выявления типоморфных признаков» (1992–1995 гг.);
- «Метод прогноза экологических катастроф по вариациям геофизических полей» (1996–1998 гг.);
- «Исследование генетической и радиационной «памяти» минералов и конструкционных материалов методом термостимулированной электромагнитной эмиссии» (1995–1998 гг.).

При организации и проведении полевых работ по отбору минеральных проб и ознакомлении с фондовыми материалами автору оказывали активное содействие сотрудники и специалисты Томского политехнического университета В.Н. Сальников, Р.М. Гольд, Б.Н. Приезжев, А.А. Беспалько, а также ведущие специалисты Сорского рудоуправления Ю.М. Страгис, С.М. Бибик; Антоновского рудоуправления Г.Г. Монингер, И.В. Долгов.

Основной экспериментальный материал был получен в Томском политехническом университете в лабораториях: «Электроники диэлектриков и полупроводников» кафедры физики твердого тела электрофизического факультета под руководством профессора А.А. Воробьева и «Природно-техногенные электромагнитные системы» кафедры общей геологии и землеустройства Института природных ресурсов под руководством доктора геолого-минералогических наук В.Н. Сальникова.

Некоторые весьма важные исследования по электрофизическим свойствам кристаллов были проведены совместно с М.В. Коровкиным, Е.Г. Аксельродом, В.А. Добриным, Б.В. Фёдоровым, Т.К. Кочербаевым.

Благодарю за содействие, поддержку и полезные советы профессора, доктора физ.-мат. наук К.П. Арефьева, профессора, доктора геол.-мин. наук А.Г.Бакирова, профессора, доктора геол.-мин. наук И.В. Кучеренко, профессора, доктора геол.-мин. наук А.Ф. Коробейникова, профессора ВНИИСИМС М.И. Самойловича, сотрудника ВНИИСИМС С.В. Колодиеву, зав. каф. физических методов и приборов контроля качества УГТУ, профессора, доктора технических наук В.С. Кортюва, профессора каф. физических методов и приборов контроля качества УГТУ, доктора физ.-мат. наук И.И.Мильмана

Выражаю особую признательность моему научному консультанту профессору кафедры общей геологии, доктору геол.-мин. наук ИПР ТПУ В.Н. Сальникову, который был непосредственным участником экспедиций, лабораторных экспериментов и генератором идей по электромагнитной эмиссии минералов и горных пород при их возбуждении.

В первой главе «ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ И МИНЕРАЛАХ (ОБЗОР)» кратко рассмотрены некоторые основные известные из литературных источников теоретические и экспериментальные результаты, касающиеся проблемы генерирования радиочастотной электромагнитной эмиссии вследствие процессов фазовых превращений в минералах и диэлектрических материалах.

Большое влияние на развитие современной минералогии оказали идеи А.С. Поваренных (1966), Д.П. Григорьева (1961), Н.П. Юшкина (1977) в области генетической минералогии. Выделено одно из направлений – экологическая минералогия (А.Г. Жабин, 1976, 1988). Развивается одно из направлений минералогии – технологическая минералогия, одной из задач которой является создание композиционных материалов, сплавов, стёкол, переработка вторичного сырья и получение изделий из отходов обогащательных фабрик, терриконов шахт, отвалов в карьерах, золоотвалов тепловых электростанций (А.В. Мананков). Генетическая информация бывает обычно закодированной в пределах минерала (Н.П. Юшкин, О.В. Эстерле, 1979). Поэтому одной из задач генетической минералогии является изучение процессов записи, хранения и преобразования минералогической информации в процессе развития минеральных систем. Большие успехи достигнуты в экспериментальной минералогии, где нашли широкое применение исследования по моделированию природных процессов в области синтеза и роста минералов (В.А. Петровский, 1992). Одно из направлений современной минералогии – радиационная минералогия. Перед ней стоят задачи изучения влияния естественной радиации на состав и строение минералов для выяснения источников радиации и изучения влияния искусственной радиации на различные кристаллы и минералы А.И. Комков (1981), И.Л. Комов (1982), К.П. Арефьев, В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин (2001), И.В. Матяш (1982), А.Н. Платонов,

Н.Н. Таран, Г.С. Балицкий (1984), В.П. Иваницкий (1974, 1975), М.В. Коровкин (1998), Ю.М. Анненков (2002). Геологические тела заряжаются при их образовании и в течение геологического времени, подвергаясь облучению частицами и γ -лучами вследствие распада радиоактивных элементов. Под действием облучения они могут накапливать объемный заряд, удерживая его длительное время (радиоэлектретный эффект). Дефектная матрица минерала хранит информацию, которая была записана на ионной структуре кристалла во время его зарождения и последующей эволюции и может считываться в виде электрических и электромагнитных сигналов при возбуждении кристаллов в тепловом поле (А.А. Воробьев, Е.К. Завадовская, В.Н. Сальников, 1975).

Основы термодинамики и кинетики образования твердых растворов щелочно-галоидных кристаллов рассмотрены в работах Y. Le Chatelier (1884 г.), А.Г. Бергмана, Н.С. Курнакова и С.Ф. Жемчужного (1906-1938 гг.). С помощью методов визуального наблюдения и кривых охлаждения (дифференциально-термического анализа) им удалось изучить диаграммы фазового состояния многих двойных систем щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК), установить изотермический характер процессов изоморфной смесимости и распада этих систем и отнести данные процессы к фазовым переходам I рода. Комплексное изучение физических свойств твердых растворов ЩГК проводится в Томском политехническом университете на протяжении пяти десятилетий. Накоплен большой объем знаний о физических свойствах твердых растворов ионных соединений, который обобщен в монографиях Е.К. Завадовской, А.А. Воробьева, И.Я. Мелик-Гайказян, П.А. Савинцева, Р.А. Звинчука, Т.К. Кочербаева и др. (1960–1980 гг.).

Неослабевающий интерес отечественные и зарубежные исследователи проявляют к физическим свойствам кристалла кварца, в частности к его α – β -полиморфному превращению, изучению и истолкованию которого посвящено множество работ (А.Е. Ферсман, 1909; Г.Г. Леммлейн, Е.В. Цинзерлинг, В.К. Семенченко, S. Shapiro, S. Amelinckx, G. Dolino, K. Couhara 1950-1990 гг.). Использование методов оптического наблюдения, рентгенографии, электронной микроскопии, измерения основных термодинамических характеристик и их производных позволило установить сложный, неоднозначно интерпретируемый характер структурной перестройки кристаллической решетки кварца вблизи и в точке α – β -инверсии. Последние работы в этом направлении (K. Couhara, G. Dolino, M. Walker, 1984) показывают, что α – β переход (по классификации Л.Д. Ландау) является непрерывно критическим и вследствие этого имеет место сосуществование в условной точке перехода трех фаз: «несоразмерной» (равновероятное метастабильное сосуществование объемных доменов – тригональных призм электрических двойников α_1 - и α_2 -фаз кварца) и гексагональной β -фазы. В сложной картине структурной перестройки отмечается увеличение плотности доменных границ и образование столбчатых треугольных призм α_1 и α_2 упорядоченных гексагональной сетью. Зарегистрирована «массовая» аннигиляция френкелевских пар и интенсивная эк-

зоэлектронная эмиссия (В.С. Кортон, В.А. Калентьев 1984, 1987), стремящаяся к равновесному состоянию при изотермической выдержке вблизи перехода или многократном переходе через температуру α – β -инверсии. В температурном интервале α – β перехода зарегистрирована термоиндуцированная поляризация и деполяризация, интенсивная экзоэлектронная эмиссия, массовая релаксация дофинеиных двойников (исчезновение границ) и точечных дефектов.

Сальниковым В. Н. (1973–1999) проведен большой объем исследований по подтверждению достоверности явления термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии и расшифровке конкретных причин его возникновения в случае определенных физико-химических процессов, происходящих в различных материалах при тепловом, механическом и радиационном стимулировании. Экспериментально обоснована возможность прогнозирования величины предельных механических напряжений для различных важных в промышленном отношении материалов по кривым изменения скорости счета РЭМИ от величины приложенного напряжения (Ю.П. Малышков, В.Ф. Гордеев, В.П. Дмитриев и др., 1984). Физически корректно выполнены экспериментальные исследования РЭМИ деформируемых кристаллов ЩГК Ю.И. Головиным (1985). Н.Г. Хатиашвили, М.Е. Перельманом (1981) изучены акустическое и радиочастотное электромагнитное излучение при разрушении твердых тел применительно к задачам сейсмологии. Ими установлено, что при прохождении через щелочно-галогидные кристаллы акустической волны с определенной частотой (от 100 до 200 Гц) генерируется ЭМИ с той же частотой за счет колебаний заряженных дислокаций. Представляет интерес экспериментальный материал по наблюдению электромагнитных импульсов при замораживании воды, ацетона, спиртов, серной кислоты и других жидкостей, которые охлаждались от 300 К до 78 К (О.И. Гудзенко, А.И. Лапшин, А.В. Косотуров и др., 1988). Радиоизлучение было зарегистрировано как при кристаллизации, так и после завершения процесса роста кристалла. Синхронно были зарегистрированы акустические импульсы и триболюминесценция. Авторы для объяснения эффекта генерирования РЭМИ привлекают эффект пространственного разделения зарядов при кристаллизации (эффект Коста-Рибейро).

Радиочастотное электромагнитное излучение и аномальные изменения диффузионной э.д.с. были зарегистрированы П.Ф. Зильберманом (1989–1990) при образовании изоморфных смесей и контактном плавлении на образцах системы KNO_3 – NaNO_3 . Отмечено, что электромагнитное излучение носит импульсный характер и связано с диффузионными процессами, протекающими в образце при нагревании. Особо следует отметить работу А.Л. Бучаченко, В.Л. Бердинского (1981), в которой не только практически решена задача по созданию разра-излучателя когерентного радиочастотного поля магнитополяризованными продуктами фотохимических реакций, но и разработаны теоретические модели микромеханизмов химической накачки – селективного заполнения зеемановских уровней и сброса энергии в виде РЭМИ. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают достоверность, а также

большое теоретическое и практическое значение нового явления – генерирования радиочастотного электромагнитного излучения при деформации, разрушении, кристаллизации, химических реакциях, а также воздействии тепла, света и радиации на различные материалы. Однако, несмотря на значительный объем исследований в данной области, во многом нерешенной остается задача по изучению основных закономерностей и физики микромеханизмов генерирования РЭМИ вследствие процессов фазовых переходов и преобразования дефектов.

Вторая глава «МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ» посвящена обсуждению методических вопросов. В данной работе исследовалось температурное изменение интенсивностей (ТСРЭЭ), (АЭ), а также изменение величины электропроводности при нагревании образцов спрессованных химически чистых поликристаллических смесей (Na, K)Cl, (Na, K)Br. Образцы получали путем прессования смесей порошков с размером зерен 50 мкм под давлением $3,1 \cdot 10^7$ Па. В работе использовались также образцы технического стекла, синтетического и природного кварца с различной биографической дефектностью (неструктурная примесь, дофинейские двойники, включения инородной фазы). Часть образцов синтетического кварца с известным типом и содержанием дефектов (по данным электронографии, ЭПР и оптической спектроскопии) была любезно предоставлена сотрудниками ВНИИСИМС М.И. Самойловичем, С.В. Колодиевой, В.Г. Балакиревым. Центры окраски и точечные дефекты в технических стеклах и кварце создавали электронным, протонным, рентгеновским или гамма-излучением. Поликристаллические смеси ЩГК и кварц были выбраны в качестве объектов исследования, т.к. являются модельными по отношению к сложным гетерогенным и композиционным материалам, имеют известную кристаллографическую и электронную структуры. В данных объектах хорошо изучены процессы фазовых превращений, что позволило использовать их для изучения явления генерирования РЭМИ при контактном плавлении, образовании и распаде твердых растворов, а также вследствие отжига дефектов и α – β -перехода в кварце.

В соответствии с задачами данной работы автором была разработана и сконструирована экспериментальная установка, позволяющая синхронно регистрировать при нагревании от 20 до 810 °С в вакууме до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па (10^{-4} мм рт. ст.) температурное изменение интенсивностей радиочастотных электромагнитных (РЭМИ) и акустических импульсов (АИ), генерируемых кристаллами. На базе той же измерительной ячейки была создана приставка для проведения амплитудно-частотного анализа РЭМИ и АИ. Основной объем экспериментальных исследований, нашедший отражение в работе, осуществлен на данной установке. Измерения ряда электрофизических характеристик проводились на установках, сконструированных В.Н. Сальниковым, Б.Н. Приезжевым и А.А. Беспалько, а именно: на установке по измерению электропроводности и РЭМИ в вакууме при нагревании образцов от 20 до 1100 °С; на установке для измерения РЭМИ при низких температурах от –

196 до 307 °С; а также на установке по регистрации термостимулированной люминесценции. Измерения термолюминесценции проведены М.В. Коровкиным.

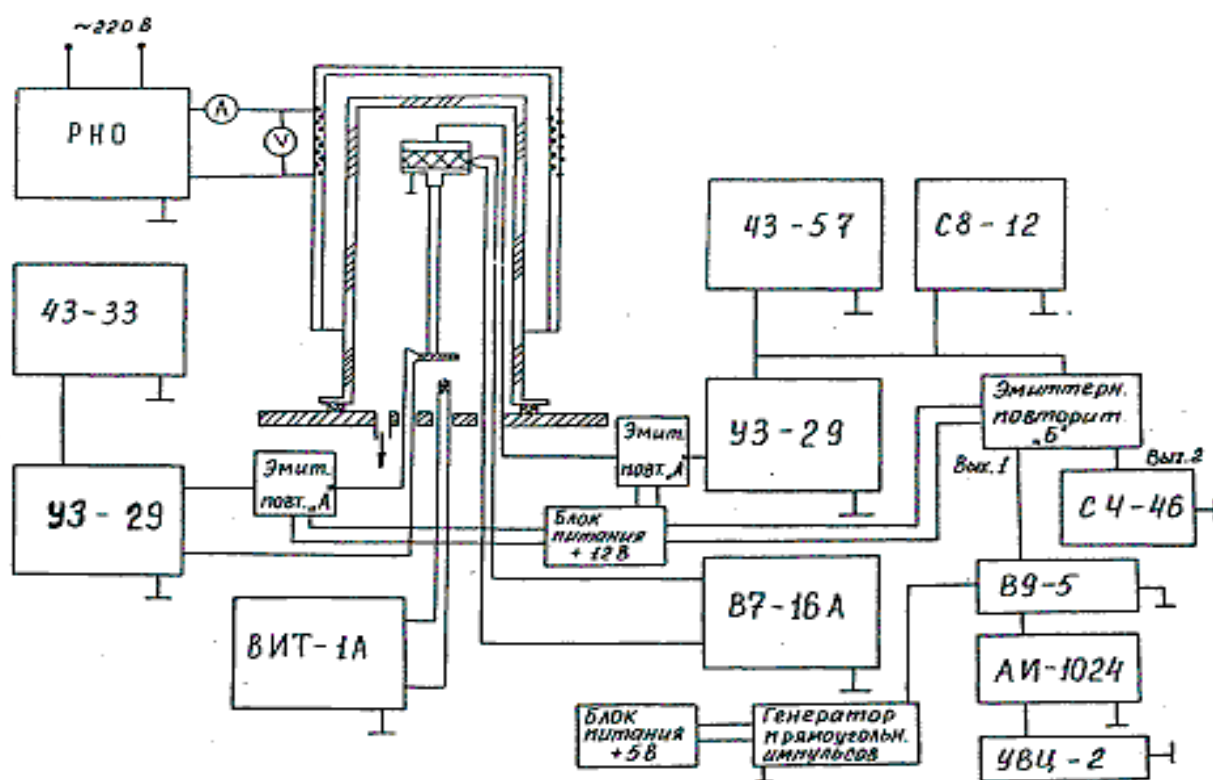


Рис. 1. Блок-схема установки

вый повторитель («А») с отдельным питанием по постоянному току. Конструктивное решение истокового повторителя обеспечивает линейность коэффициента усиления в диапазоне до 100 МГц. В качестве высокочастотного широкополосного усилителя электромагнитных сигналов с достаточно большим входным сопротивлением (1,25 МОм) использован усилитель УЗ-29. Как непосредственный регистратор интегральной характеристики ТСПЭЭ – интенсивности счета РЭМИ, то есть суммарного количества РЭМИ за определенный промежуток времени или интервал температур, применялся цифровой электронно-счетный частотомер ЧЗ-57. Частотный диапазон регистрируемых сигналов ТСПЭЭ ограничен полосой пропускания усилителя 50 Гц + 20 МГц. Максимальная пороговая чувствительность канала РЭМИ по электрической составляющей поля в большинстве экспериментов устанавливалась равной 0,1 мВ/см. Одним из основных элементов установки является спроектированная автором вакуумная измерительная ячейка, в которой решена задача одновременной регистрации в вакууме ТСПЭЭ и АЭ при нагревании образца от комнатной до температуры 810 °С. В качестве датчика РЭМИ использовалась емкостная антенна, выполненная в виде никелевой пластинки. Антенна проста в изготовлении, способна принимать сигналы в широкой полосе частот. Вблизи образца ($r \ll \lambda$) напряженность электрического поля в каждый данный момент времени определяется напряженностью поля осциллятора $P(t)$, возникающего в образце, и убывает обратно пропорционально кубу расстояния до антенны. В качестве датчика акустических импульсов, генерируемых образцом, использовался пьезокерамический элемент на основе СТС-керамики чувствительностью от 0,1 мВ в диапазоне частот 10 Гц – 300 кГц. Образец находился в контакте с пьезодатчиком посредством упругого керамического стержня и металлической подложки-мембраны. Нагревание образца осуществлялось линейно со скоростью 0,1–0,3 град·с⁻¹ (10° в мин.).

С целью анализа амплитудных и частотных спектров ТСПЭЭ, а также изучения формы и параметров (длительности, частоты следования, амплитуды) единичных электромагнитных импульсов в установку был включен блок аппаратуры амплитудно-частотного анализа РЭМИ. Для исследования частотных характеристик сигнала ТСПЭЭ в работе применен анализатор спектра С4-46, позволяющий наблюдать сигнал визуально и фотографировать, измерять относительно калибровочных меток составляющие спектров и анализировать формы спектров непрерывных и импульсных случайных сигналов. Частотный диапазон анализатора С4-46 обусловлен возможностями усилителя УЗ-29 (50 Гц – 20 МГц). В данной методике наблюдения проводились с использованием полосы обзора 50 кГц. Чувствительность прибора не хуже 20 мкВ. Анализ единичных импульсов ТСПЭЭ проводился при помощи универсального запоминающего осциллографа С8-12 со сменными блоками усиления и развертки. Технические возможности осциллографа позволяют исследовать однократные и периодические электрические сигналы от 10 мкВ до 500 В в полосе частот от постоянного тока до 20 МГц путем визуального наблюдения и фотографирования.

Таким образом, при проведении экспериментальных исследований одновременного изменения в вакууме ТСРЭЭ и АЭ термовозбужденных образцов неметаллов технические и функциональные возможности исследовательской установки позволяют:

1) измерять интегральные характеристики ТСРЭЭ и АЭ – интенсивности счета РЭМИ и АИ при нагревании в интервале $20 + 810^{\circ}\text{C}$ (время измерения 1 мин);

2) регистрировать на экране запоминающего осциллографа единичные импульсы ТСРЭЭ;

3) получать и анализировать спектры амплитудного распределения импульсов ТСРЭЭ на дисплее АИ-1024 с выводом на ЦПУ;

4) анализировать и фотографировать с экрана ЭЛТ анализатора С4-46 частотные спектры сигнала ТСРЭЭ;

5) создавать давление в измерительной ячейке не хуже, чем $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па и фиксировать его изменение в процессе измерений.

Основная погрешность при измерении ТСРЭЭ складывалась из погрешности усилителя и погрешности электронносчетного устройства. Для усилителя основная погрешность, выраженная в процентах от пороговой чувствительности в области частот 50 Гц – 20 МГц, не превышала 10 %, причем чувствительность определялась с помощью эталонного генератора. Погрешность, вызванная отклонением напряжения питания от номинального на 10 %, не превышала 2 % для данной области частот. Погрешность канала акустических импульсов определялась аналогичным образом. Перед началом серии экспериментов проводился холостой ход, то есть осуществлялся линейный нагрев ячейки без образца до 720°C при давлении $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Обычно вероятность выбросов РЭМИ, вызванных случайными флуктуациями, составляла в среднем 0,6–0,8 %, что принималось за основу при оценке достоверности результатов измерения.

В третьей главе «ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ, ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ, ОБРАЗОВАНИИ И РАСПАДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ» описаны результаты экспериментальных исследований электрофизических характеристик при фазовых переходах в поликристаллических смесях некоторых двойных систем щелочно-галогенидных соединений и ультрадисперсных систем AlN-Al и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Как показано в гл. 1, при регистрации радиочастотной электромагнитной эмиссии, аномальных изменений электропроводности и токов термодеполяризации, сопровождающих различные процессы структурной релаксации и фазовых переходов, происходящих при нагревании природных и искусственных кристаллов, сложных гетерогенных материалов значительную роль играют процессы флуктуации и переноса в матрице кристаллов заряженных (электрически активных) дефектов.

Для изучения закономерностей генерирования ТСРЭЭ при контактном плавлении, образовании и распаде твердых растворов была проведена серия

экспериментов по измерению интенсивности РЭМИ, АИ и электропроводности при нагревании и охлаждении в вакууме образцов спрессованных поликристаллических смесей ЩГК. Исследовались составы: 10; 20; 40; 64,4; 90 моль% NaCl в KCl и 20; 40; 60; 80 моль% NaBr в KBr. Процесс распада неравновесного твердого раствора изучался на монокристаллах 1,5 % BaCl₂ в NaCl, выращенных из расплава. Тепловое возбуждение спрессованных порошковых смесей стимулирует процесс релаксации механических напряжений. В интервале температур снятия механических напряжений (0,3–0,4) T_{пл} для всех исследованных составов отмечены интенсивная АЭ (N_{АЭ} ~ 10–10³, имп.) и эмиссия РЭМИ (N_{РЭМИ} ~ 10²–10³, имп.), которые могут быть обусловлены термоактивированным движением заряженных дислокаций к межзеренным границам (табл. 1). На температурных зависимостях интенсивностей АИ и РЭМИ в этой области выделяются стадии быстрого нарастания до максимальных значений и относительно более медленного спада.

Таблица 1

В этом же температурном интервале зарегистрировано изменение энергии активации носителей заряда и аномальные вариации тока проводимости. Дальнейшее нагревание образцов поликристаллических смесей стимулирует в интервале фазового перехода (ФП) – взаимного растворения компонентов в твердом состоянии генерирование импульсов ТСРЭЭ значительной интенсивности (N_{РЭМИ} ~ 10⁶–10⁷, имп.) (рис. 2).

Состав NaCl в KCl в моль%	Интервал температур 20–300 °C	
	ΣN _{РЭМИ} , имп	ΣN _{АИ} , имп
10	5,0 × 10 ³	755
20	2,3 × 10 ³	312
40	8,2 × 10 ³	145
64,4	3,7 × 10 ⁵	890
90	6,1 × 10 ²	106

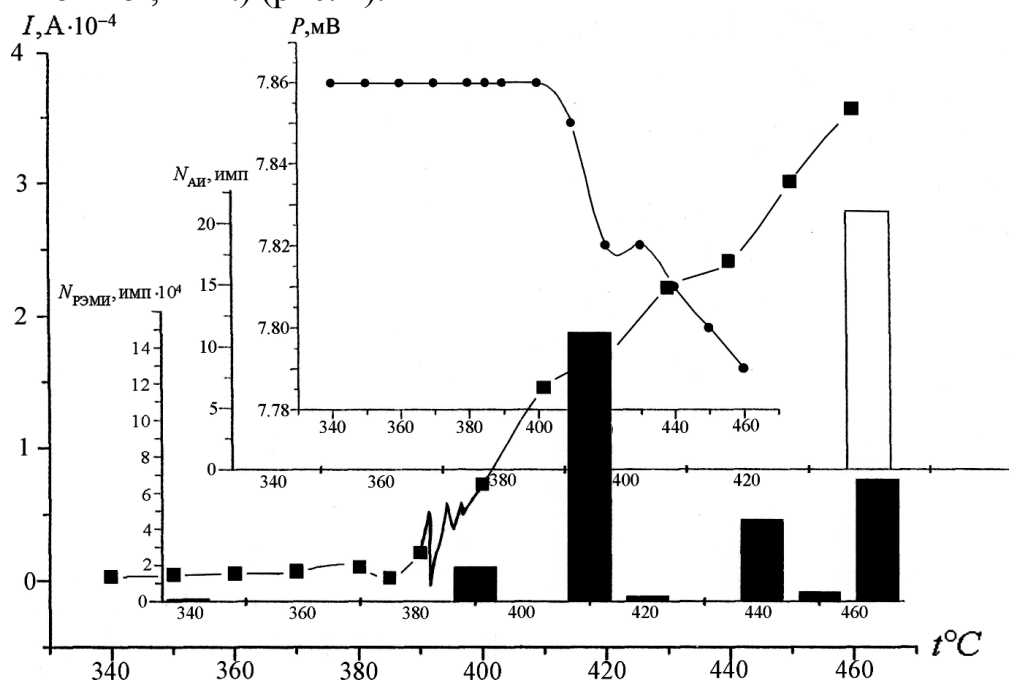


Рис. 2. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (N_{РЭМИ}) и АИ (N_{АИ}), а также кривые изменения тока (I) и давления в вакуумной измерительной ячейке (P), в температурном интервале взаимного растворения для образца смешанного поликристалла состава 20 моль% NaCl в KCl

Измерения проводимости в образцах тех же составов и в том же температурном интервале показали возрастание энергии активации носителей тока и импульсное изменение тока проводимости в области температур фазового перехода. Выше температуры ФП для исследованных составов отмечается увеличение давления в измерительной ячейке, что связано с усадкой образца спрессованной смеси при спекании. Интенсивность РЭМИ при температуре образования изоморфной смеси для состава 20 моль% NaCl в KCl ($T = 380-400^\circ\text{C}$) достигает величины $N_{\text{РЭМИ}} = 1,5 \cdot 10^5$, имп. При нагревании идентичного образца в этом же температурном интервале фиксируется резкое увеличение тока проводимости и импульсные его вариации (от 380°C до 400°C величина тока возрастает в двенадцать раз).

Аналогичный характер температурной зависимости интенсивности РЭМИ и тока в процессе взаимного растворения наблюдается для образцов смесей NaCl в KCl всех исследованных составов.

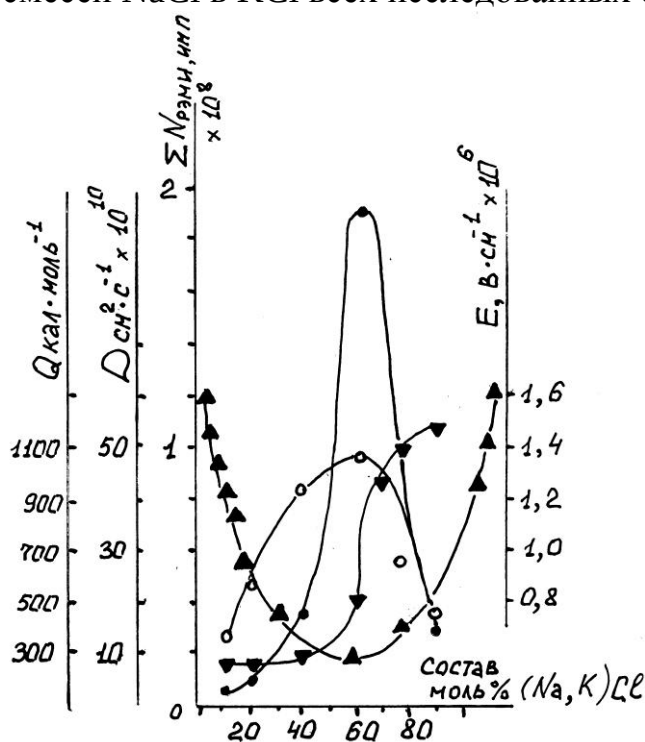


Рис. 3. Изменение суммарного числа РЭМИ, зарегистрированных в интервале взаимного растворения (50°C). $\Sigma N_{\text{РЭМИ}}$ (●); электрической прочности E (▲); теплоты образования твердого раствора Q (○); коэффициента взаимной диффузии D (▼)

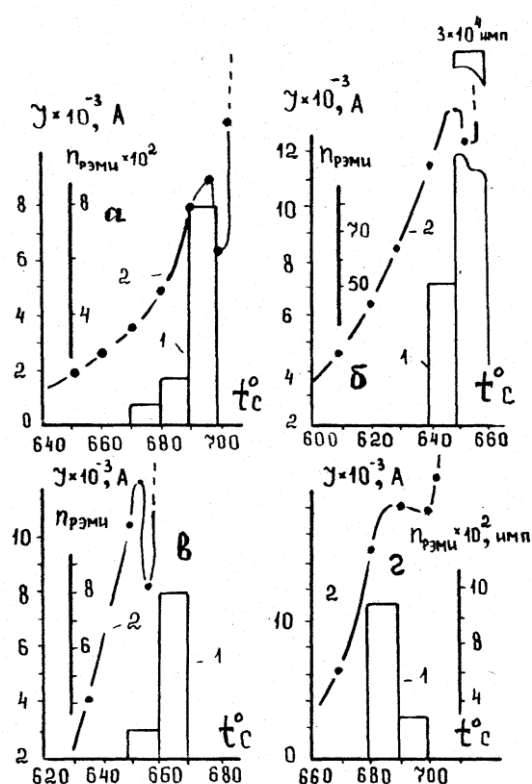


Рис. 4. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (1) и тока (2) в интервале контактного плавления, записанного в процессе измерения электропроводности образцов поликристаллических смесей. а – 10 моль%, б – 20 моль%, в – 64,4 моль%, г – 90 моль% NaCl в KCl

Резкое возрастание тока при взаимном растворении компонентов смеси подтверждает появление избыточного числа вакансий в зоне контакта крупиннок NaCl и KCl и объясняется улучшением проводимости всего образца. Импульсные флуктуации тока проводимости, наиболее вероятно, связаны с проявлением эффекта Френкеля, что, по нашему мнению, приводит к возникновению электродиффузионного поля, температурные флуктуации которого и

дают импульсное изменение тока проводимости и генерацию РЭМИ в соответствующей температурной области (380–400 °С).

Наибольшая интенсивность импульсов ТСПЭЭ, зарегистрированных в интервале взаимного растворения компонентов, наблюдается для эквимольного состава 64,4 моль% NaCl в KCl.

На рис. 3 и в табл. 2 представлены некоторые физические характеристики твердых растворов (согласно литературным данным) в сопоставлении с нашими экспериментальными результатами. По данным М.С. Иванкиной и А.Ф. Городецкого (1956) электрическая прочность (Е) твердых растворов системы NaCl–KCl изменяется в зависимости от состава по кривой с минимумом в области эквимольных составов. Теплота образования твердого раствора тем больше, чем больше запасенная энергия за счет искажения решетки в кристалле твердого раствора (А.А. Воробьев и др. 1972). Соответственно, для эквимольного состава (Na, K)Cl и теплота образования и запасенная энергия максимальны. В.Я. Зленко и Г.В. Шилин (1963) установили резкое увеличение коэффициента взаимной объемной диффузии в твердых растворах эквимольного состава (в 10 раз!).

Таблица 2

Состав (Na, K)Cl в моль%	Энергия активации при нагревании		Интервал наблюдения РЭМИ, ΔТ°С	Температура взаимного рас- творения, Т °С по справочнику
	ΔТ°С	Е (0,1 эВ)		
10	250–280	1,1	280–320	315
	280–320	1,7		
	320–440	1,2		
20	300–370	0,9	380–400	390
	370–410	3,0		
	410–500	0,9		
40	400–420	0,8	420–480	460
	420–470	1,2		
	470–500	0,6		
64,4	300–330	0,8	480–520	502
	330–500	1,2		
	500–570	2,5		
90	350–420	0,4	380–430	430
	420–440	2,2		
	440–500	0,5		

Как следует из рис. 3 возрастание интенсивности диффузионных процессов для эквимольных составов твердых растворов ЦГК коррелирует с ростом интегральной интенсивности эмиссии электромагнитных импульсов. Определяющая роль диффузионных процессов в механизме генерации РЭМИ подтверждается также следующим экспериментом.

При нагревании в вакуумной ячейке образца 10 моль% NaCl в KCl, предварительно частично отожденного в муфельной печи при температуре 560 °С (значительно большей температуры взаимного растворения) в течение двух часов, РЭМИ меньшей интегральной интенсивности фиксируются, на-

чина с большей температуры (590 °С), а АИ – с температуры 560 °С. Для всех изученных составов (10–15 образцов каждого состава) интервал температур, в котором регистрируются РЭМИ, согласуется или близок к интервалу температур, где имеет место относительное увеличение энергии активации носителей заряда и взаимное растворение компонентов смеси (табл. 2).

При последующем увеличении температуры (выше температур взаимного растворения) образцов смесей NaCl–KCl и NaBr–KBr имеет место резкое уменьшение величины тока и быстрый его рост в узкой температурной области (< 1 °С), который сопровождается генерированием РЭМИ и соответствует температуре контактного плавления согласно литературным данным (рис. 4). Таким образом, температура контактного плавления может определяться с точностью до одного градуса по значениям тока проводимости (за счет появления электролитической составляющей) и по гистограмме РЭМИ. Появление в зоне контакта расплава приводит к электролитическому пробую, что закономерно сопровождается наблюдаемым ростом интенсивности РЭМИ. Полученные данные позволили построить диаграммы фазового состояния исследованных систем (рис. 5 и 6). Как видно из рисунков, имеется хорошая корреляция с данными методов ДТА и рентгенографии.

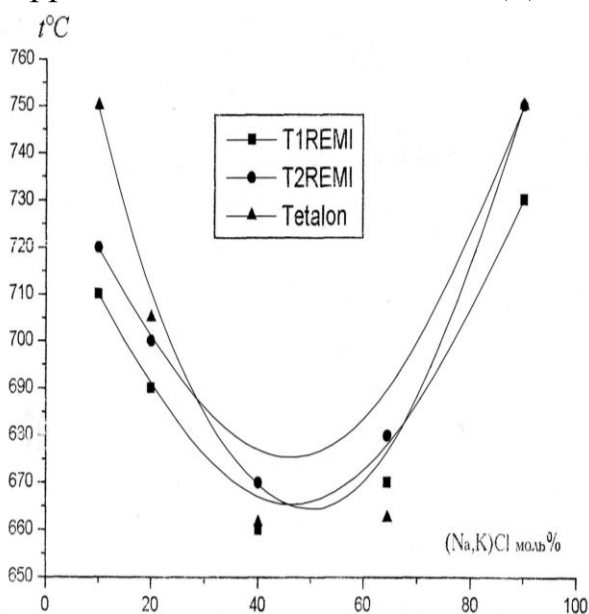


Рис. 5. Кривая солидуса системы (Na, K)Cl, построенная по результатам регистрации максимального пика РЭМИ в температурной области контактного плавления в сопоставлении с данными метода ДТА

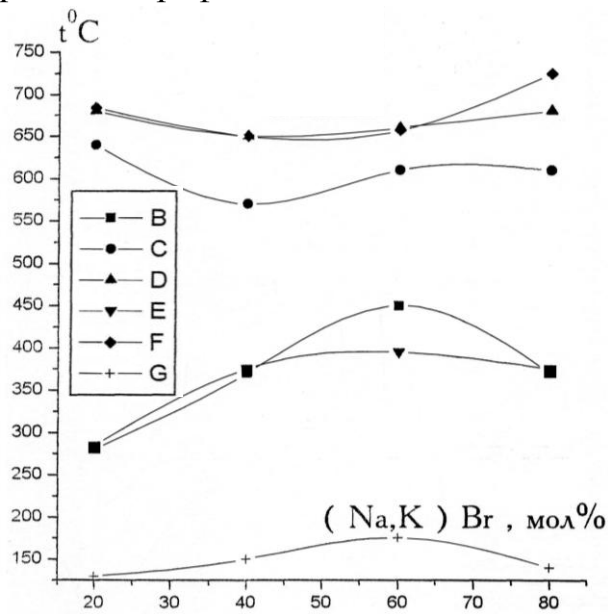


Рис. 6. Диаграмма фазового состояния системы (Na, K)Br по данным метода ТСПЭЭ в сравнении со справочными данными. С – кривая контактного плавления по РЭМИ; D – кривая ликвидуса по РЭМИ; F – кривая ликвидуса по справочным данным; B – кривая растворения в твердом состоянии по РЭМИ; E – кривая взаимного растворения по справочным данным; G – температура термоактивированного движения дислокаций по РЭМИ

Проведены исследования электромагнитной и акустической эмиссии в температурных интервалах образования и распада изоморфных смесей в монокристаллах щелочно-галогидных соединений с эвтектикой, кристаллизую-

щихся при постоянной температуре, отвечающей наинизшей точке линии ликвидуса. К таким системам относится кристалл NaCl с изоморфной примесью 1,5 моль% BaCl₂. В вакуумной измерительной ячейке была измерена электромагнитная и акустическая эмиссионная активность однородно помутневшего (вследствие частичного распада) монокристалла твердого раствора данной системы при нагревании от 20 до 810 °С (т. е. выше точки эвтектики 648 °С).

Эмиссия РЭМИ и АИ регистрируется за счет релаксации упругих напряжений в объеме монокристалла при продолжающемся вследствие тепловой стимуляции распаде изоморфного твердого раствора. Однако выше температуры эвтектики (при приближении к ней интенсивность РЭМИ возрастает на два порядка), когда начинается процесс плавления и неограниченной растворимости компонентов, эмиссионная активность прекращается.

Распад твердых растворов при охлаждении образцов поликристаллических смесей (Na, K)Cl и (Na, K)Br сопровождается акустической эмиссией, интенсивность которой составляет величину $N_{\text{АИ}} \sim 10^3$, имп., и генерированием РЭМИ, что может быть обусловлено релаксацией упругих напряжений при переходе гомогенного контактного твердого раствора в гетерогенное состояние. Данный факт подтверждается наличием сети радиальных трещин в охлажденных образцах. Регистрируемая в интервале распада твердого раствора интенсивность РЭМИ может достигать значительной величины. Например, при охлаждении образца состава 10 моль% NaCl в KCl от температуры плавления до комнатной она составляла (за десять градусов) $N_{\text{РЭМИ}} \sim 10^8$, имп. Генерируемые в процессе распада исследованных твердых растворов импульсы ТСРЭЭ, наиболее вероятно, обусловлены разрядами между свежезаряженными стенками образующихся трещин. В пользу данной трактовки полученных результатов свидетельствуют данные амплитудно-частотного анализа сигнала ТСРЭЭ (рис. 7 а, б).

Частотный спектр ТСРЭЭ в этом случае типичен для разрядных процессов. Значительная часть экспериментальных результатов, полученных нами, указывает на наличие, кроме разрядных процессов, процессов флуктуационной природы, ответственных за генерирование РЭМИ в температурных интервалах контактного плавления и взаимного растворения изученных твердых растворов. На это указывает «линейчатый» частотный спектр ТСРЭЭ (рис. 8), «колоколообразная» форма импульса ТСРЭЭ (рис. 9) и экспоненциальный вид кривой амплитудного распределения РЭМИ (рис. 10).

В рамках полученных экспериментальных результатов в работе обсуждается модель флуктуационного механизма генерирования РЭМИ при взаимном растворении и контактном плавлении компонентов твердого раствора.

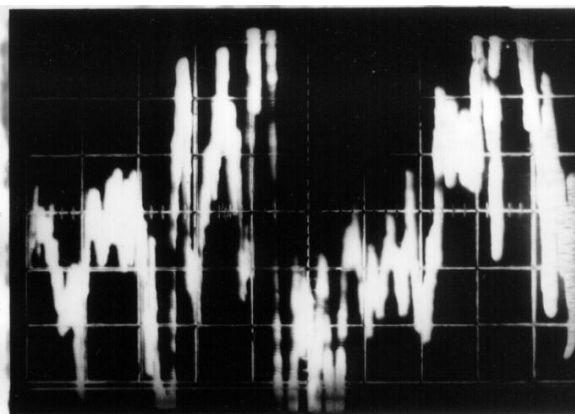


Рис. 7а. Форма и параметры импульса ТСПЭЭ, зарегистрированного в температурном интервале распада контактного твердого раствора при охлаждении образца 20 моль% NaCl в KCl. $t = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$; $U \sim 0,4\text{ мВ}$

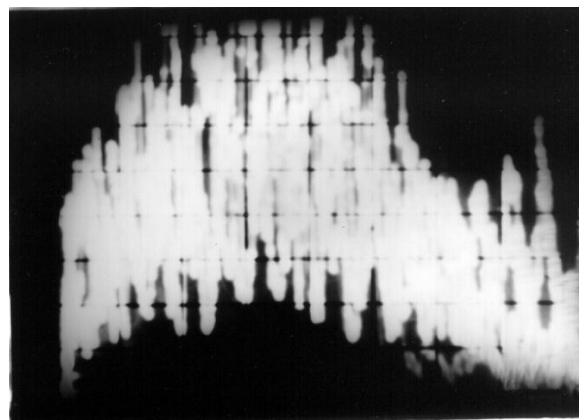


Рис. 7б. Частотный спектр сигнала ТСПЭЭ, зарегистрированный в температурном интервале распада контактного твердого раствора при охлаждении образца 10 моль% NaCl в KCl. $t = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f = 26\text{ кГц}$

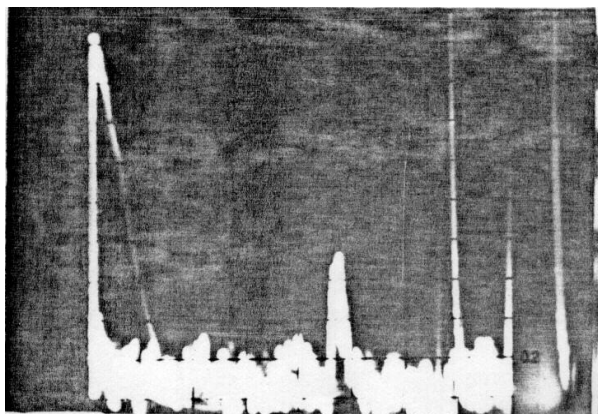


Рис. 8. Частотный спектр сигнала ТСПЭЭ, зарегистрированный в температурном интервале контактного плавления при нагревании образца 40 моль% NaCl в KCl. $t = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f = 512,5\text{ кГц}$

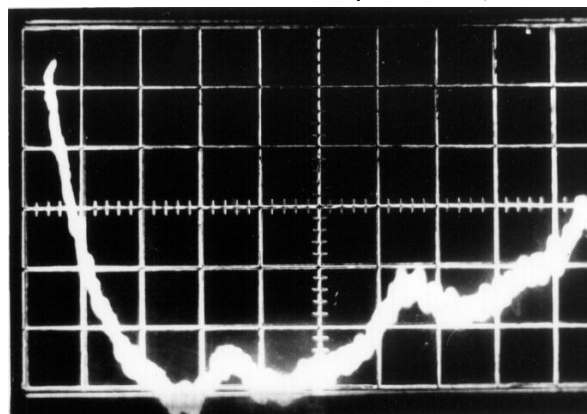


Рис. 9. Форма и параметры импульса ТСПЭЭ, зарегистрированного при нагревании смеси 90 моль% NaCl в KCl. $t = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$; начало взаимного растворения: $\tau = 8 \cdot 10^{-4}\text{ с}$; $U = 0,3\text{ мВ}$

На контакте между компонентами в температурном интервале изоморфной смесимости усиливаются процессы диффузионного обмена. Поликристаллическая смесь стремится к устойчивому в данных термодинамических условиях состоянию, образуя на контакте твердый раствор. Релаксирует часть избыточной свободной энергии, связанная с разветвленной поверхностью раздела. За счет различия диффузионных потоков катионов ($j_{\text{Na}^+} > j_{\text{K}^+}$) на контакте реализуется вакансионное пересыщение. Неравновесная концентрация вакансий одного знака приводит к появлению и последующей релаксации распределенного в контактной области электрического заряда. Движущимся с ускорением зарядам или их в целом нейтральному ансамблю соответствует изменяющийся во времени электрический момент-осциллятор

$\vartheta(R, t)$. Релаксация электрического момента должна происходить по экспоненциальному закону:

$$\vartheta(R, t) = (P_0 / R) e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

где P_0 – начальный электрический момент, R – расстояние до антенны ($R \ll \lambda$ – для ближней зоны электромагнитного поля осциллятора), $\alpha = 1 / \tau$, τ – время релаксации, в течение которого P_0 уменьшается в e раз.

Записав компоненты электромагнитного поля осциллятора (E, H) в сферической системе координат, проведем оценку потока энергии и мощности излучения во время релаксации.

Направление потока энергии, излучаемой осциллятором, совпадает с направлением радиуса вектора от центра излучения. Направление вектора Умова-Пойнтинга $\vec{S}$ в каждой точке определится как:

$$\vec{S} = [\vec{E} \times \vec{H}] = (-H_\varphi \cdot E_\theta) \vec{i}_R + (H_\varphi \cdot E_R) \vec{i}_\theta, \quad (2)$$

где $S_R = -H_\varphi \cdot E_\theta$ – радиальная составляющая $\vec{S}$; $S_\theta = H_\varphi \cdot E_R$ – проекция вектора $\vec{S}$ на $\vec{i}_\theta$; $S_R = -H_\varphi \cdot E_\theta = S_n$ – для шаровой поверхности.

Поток радиальной составляющей вектора $\vec{S}$ через сферическую поверхность определится:

$$\Sigma = \oint_{\sigma} \vec{S} \cdot d\vec{\sigma} = \oint_{\sigma} S_n \cdot d\sigma = \oint_{\sigma} S_R \cdot d\sigma, \quad (3)$$

где σ – поверхность сферы; $d\sigma = R^2 \sin\theta d\theta d\varphi$.

С учетом (1)–(3) поток S_R запишется:

$$\Sigma = 8\pi\alpha P_0^2 / 3CR^5 \cdot e^{-2\alpha t} \quad (4)$$

Общий поток энергии за время релаксации τ через сферическую поверхность радиуса R будет равен:

$$\bar{\Sigma} = \int_0^\tau \Sigma \cdot dt = 4\pi P_0^2 / 3CR^5 \cdot (1 - e^{-2\alpha\tau}) = 4\pi P_0^2 / 3CR^5 \cdot (1 - e^{-2}) = 3,62 \cdot P_0^2 / CR^5; \quad (5)$$

с учетом, что $P_0 = Q \cdot l_0$; $Q \approx 10^{-11}$, Кл по Я.Е. Гегузину; $l_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$, м; $R \approx 10^{-2}$ м.

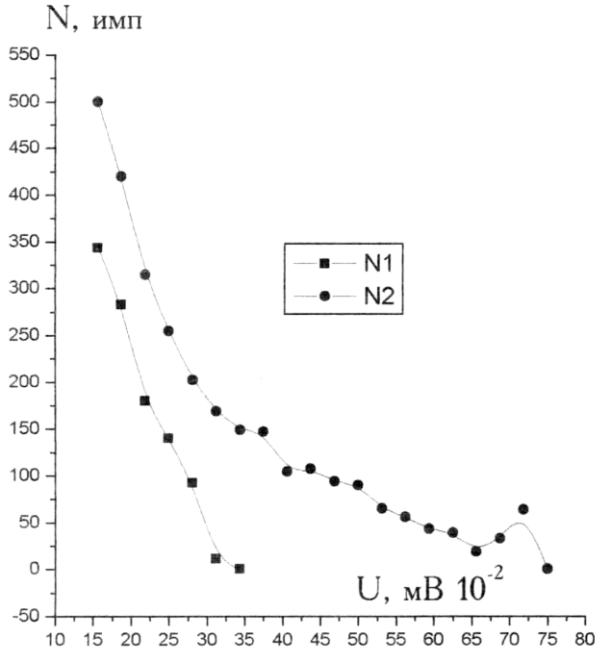


Рис. 10. Амплитудный спектр РЭМИ при нагревании образца 20 моль% (Na, K)Cl в температурных интервалах: 20 – 300°C (N1) и 300–650 °C (N2).

Исходя из рассмотренных модельных представлений, оценим мощность излучения единичного осциллятора (поток электромагнитной энергии в единицу времени):

$$\bar{\Sigma} = 1 / \tau \int_0^{\tau} \Sigma \cdot dt.$$

Для расчета времени релаксации τ вычислим коэффициент диффузии, учитывая, что длительность единичного электромагнитного импульса по экспериментальным данным при взаимном растворении эквимольной смеси (Na, K)Cl при 540° С составляет $t \sim 6 \cdot 10^{-4}$ с, а параметр решетки твердого раствора при этой же температуре, согласно данным П.А. Савинцева,

$$\delta \sim 6,34 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

$$D = \delta^2 / t = 0,67 \cdot 10^{-15}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1};$$

тогда $\tau = \delta^2 / D = 6,0 \cdot 10^{-4}$, с; соответственно:

$$\bar{\Sigma}_{\text{МОДЕЛЬН.}} \approx 15,0 \cdot 10^{-10}, \text{ Вт}$$

$$\bar{\Sigma}_{\text{ЭКСПЕР.}} = U_{\text{ВХ}}^2 / R_{\text{ВХ}} = 18,7 \cdot 10^{-10}, \text{ Вт}$$

Сочетание метода ТСПЭЭ и АЭ с методами физико-химического анализа, проводимости и ДТА позволило более полно исследовать процессы плавления и термостимулированной релаксации сверхравновесной части свободной энергии, запасенной в технологически обработанных наноматериалах – двухкомпонентных спрессованных ультрадисперсных смесях AlN–Al и Al₂O₃–Al (А.П. Ильин, Г.В. Яблуновский, С.Д. Заверткин, 1991). По данным электронной микроскопии, частицы порошков имели сферическую форму и представляли собой структуры с металлическим ядром, покрытым оксидной или нитридной оболочкой. Наиболее значительный пик интенсивности РЭМИ и резкое (на порядок) падение удельного сопротивления зарегистрированы при температурах 680–690 °С, сразу же после плавления алюминия (660 °С), закапсулированного в нитридной оболочке, средняя толщина которой 10 нм. В этой области температур зарегистрирован также пик интенсивности АЭ, связанный с релаксацией внутренних напряжений в спрессованном образце. При плавлении алюминия, вследствие релаксации напряжений, происходит растрескивание нитридной оболочки в частицах порошка и просачивание алюминия в межчастичные промежутки, что приводит к возрастанию проводимости (электролитический пробой) и генерированию РЭМИ.

Экспериментальное определение мощности ТСПЭЭ при фазовых переходах в поликристаллических смесях хлоридов и бромидов Na и K и наноматериалах с использованием данных амплитудно-частотного анализа показало удовлетворительное соответствие с теоретическими оценками, основанными на модельном представлении, и свидетельствует о том, что наряду с разрядными явлениями существенный вклад в природу РЭМИ вносят термофлуктуационные процессы.

В четвертой главе «ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДЕФЕКТОВ В КВАРЦЕ» решается часть вопросов по выяснению основных закономерностей термостимулированной эмиссии электромагнитных и акустических импульсов образцов синтетического и природного кварца. Данные исследования направлены также на дальнейшую разработку физических основ метода синхронной регистрации электромагнитной и акустической эмиссии как нового метода изучения структурной релаксации дефектных минералов и искусственных диэлектриков.

В работе проведены измерения температурных зависимостей интенсивностей ТСРЭЭ и АЭ (с привлечением данных по электропроводности, ТЛ, оптической спектроскопии и электронно-микроскопическому исследованию) для серии образцов синтетического кварца с известной добротностью, использующихся в качестве прецизионных резонаторов, радиационно окрашенных образцов кварца, образцов кварца с включениями неструктурной примеси коллоидно-дисперсной природы, флюидными включениями, содержащими газовой-жидкую фазу. Одновременно с измерением интегральных электрофизических характеристик анализировались амплитудный и частотный спектры ТСРЭЭ, изучалась форма и параметры отдельных импульсов. Температурные зависимости интенсивности ТСРЭЭ для прецизионных резонаторов имеют общие черты и индивидуальные особенности (табл. 3).

Таблица 3

Образец	Скорость кристаллизации, мм/сутки	Температура ΔT °С	Суммарное количество РЭМИ, имп.	Суммарное количество АИ, имп.	Добротность
С – 1029	1	260–280	$1,28 \cdot 10^6$	–	$0,2 \cdot 10^6$
С – 1105	0,3	210–290	$3,61 \cdot 10^5$	–	$3 \cdot 10^6$
С – 1095	0,1	250	$2,13 \cdot 10^2$	–	$5 \cdot 10^6$
С – 1204	0,1–0,15	230–280	$5,48 \cdot 10^2$	16	$6 \cdot 10^6$
С – 1165	$\leq 0,05$	260	$1,24 \cdot 10^2$	–	$8 \cdot 10^6$

На гистограммах ТСРЭЭ исследованных образцов выделяются три температурных интервала, где интенсивность РЭМИ достигает наибольших значений: 210–330 °С; 400–500 °С; 550–610 °С. Известно (М.Н. Данчевская, И.Л. Комов, А.С. Марфуни, В.С. Балицкий), что в данных интервалах происходят следующие физико-химические процессы и структурные изменения: 210–330 °С – преобразование структуры дефектов при приближении к температуре гидротермального синтеза (330 °С), отделение слабосвязанной поверхностной влаги; 400–500 °С – преобразование и разрушение электронно-дырочной структуры биографических дефектов, отделение прочносвязанной поверхностной влаги, миграция ионов-компенсаторов, отжиг включений неструктурной примеси; 550–610 °С – α – β -полиморфный переход и перестройка кристаллической структуры, разрушение «основы» электронно-дырочных центров (частичная аннигиляция френкелевских пар). Нами установлена

прямая зависимость суммарного количества РЭМИ, зарегистрированных в интервале кристаллосинтеза с величиной скорости кристаллизации и с величиной добротности резонаторов.

Проведены эксперименты по исследованию температурных зависимостей интенсивностей РЭМИ и АИ образцов синтетического и природного кварца с различным типом радиационной окраски. Дополнительные данные по спектрам ЭПР, ИК и оптического поглощения, а также интервалы термической релаксации и данные электронно-микроскопического изучения для исследованных нами образцов представлены в монографиях В.Г. Балакирева, Е.Я. Киевленко и др. (1979), В.Е. Хаджи, Л.И. Цинобер и др. (1987). Термическое разрушение аметистовых центров окраски в кварце ($\text{FeO}_4^{4-} / \text{Fe}^{2+}$) происходит при 300–500 °С. Образцы обесцвечиваются с образованием пор при 400–450 °С, желтеют при 500 °С и мутнеют при 550 °С. Образцы кварца с аметистовой окраской, полученной от γ -источника Co^{60} ($D \sim 10^5 \text{ Р}$; $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), представляли собой пластинки х-срезов из пирамиды роста положительного ромбоэдра (R).

Образцы обладали развитой границей раздела между дофинейскими двойниками и включениями неструктурной примеси, а также имели повышенную плотность ростовых дислокаций ($n \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$). Температурные зависимости интенсивностей РЭМИ, АИ и давления в вакуумной ячейке при нагревании аметиста представлены на рис. 11. Выделяются температурные интервалы, где зарегистрировано наибольшее количество электромагнитных импульсов: 80°; 280–340°; 400–520°; 530–570°; 570–680 °С. Акустическая эмиссия наблюдалась при 50–100°; 420–510°; 650 °С.

Как видно из полученных данных, в температурном интервале разрушения аметистовых центров окраски (300–500 °С) наблюдается два пика интенсивности РЭМИ и один пик акустической эмиссии (420–570 °С). Аналогичные результаты получены для образцов синтетического кварца с радиационной дымчатой окраской, образующейся в γ – облученных ($D \sim 5 \cdot 10^6 \text{ Р}$) образцах кварца с примесью алюминия ($\text{AlO}_4^{4-} / \text{Na}^+$) (рис. 12).

Как известно, в местах локализации центров окраски образуются области положительного заряда, а в зонах структурной неупорядоченности (границы между двойниками) области отрицательного заряда за счет расположенных там электронных центров захвата. Электромагнитная эмиссия при термическом разрушении центров окраски характеризуется набором линий на определенных частотах (линейчатый спектр, аналогичный спектру на фото 3 в гл. 3), что можно сопоставить с элементарными флуктуационно-релаксационными актами при разрушении центров окраски. Амплитудный анализ ТСПЭЭ в температурных интервалах разрушения центров окраски позволил установить, что спектры амплитудного распределения импульсов имеют характеристические максимумы (рис. 13).

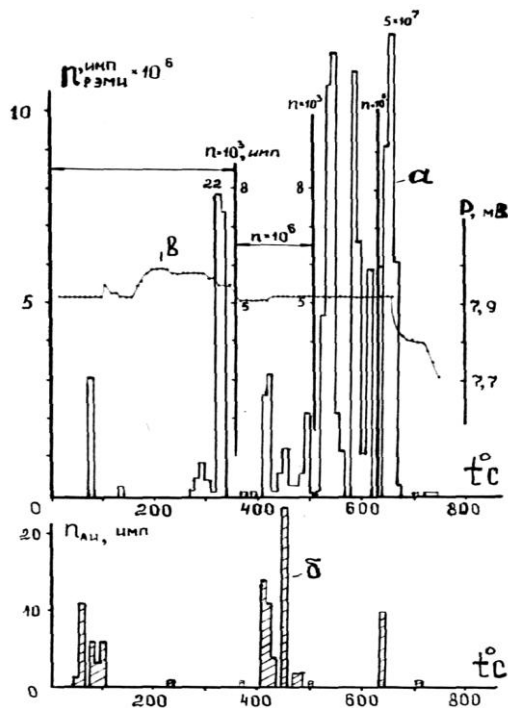


Рис. 11. Температурные зависимости интенсивностей РЭМИ (а), АИ (б) и давления в вакуумной ячейке (в) при нагревании искусственного аметиста.

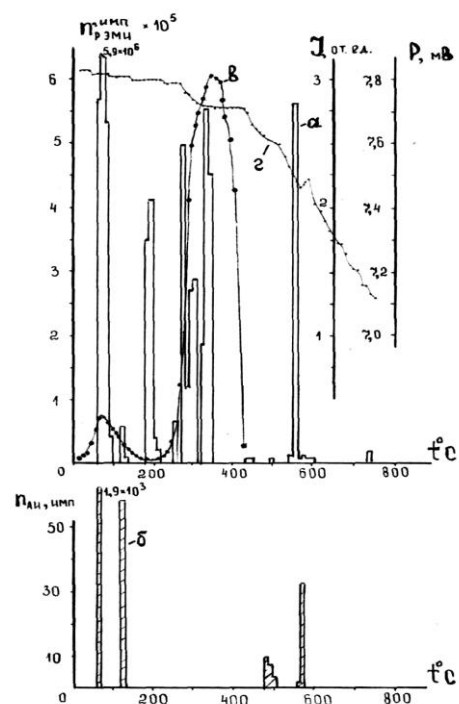


Рис. 12. Температурные зависимости интенсивностей РЭМИ (а), АИ (б), γ -ТЛ (в) и давления в вакуумной измерительной ячейке (г) при нагревании образца искусственного кварца (С-856) с примесью Al, облученного γ -квантами дозой $D = 1,44 \cdot 10^7$, Рад.

Экспериментальный и теоретический материал позволил предложить нам следующие модельные схемы механизмов релаксации электрического момента в результате ликвидации локального нарушения зарядовой электро-нейтральности при отжиге аметистовой и дымчатой окраски.

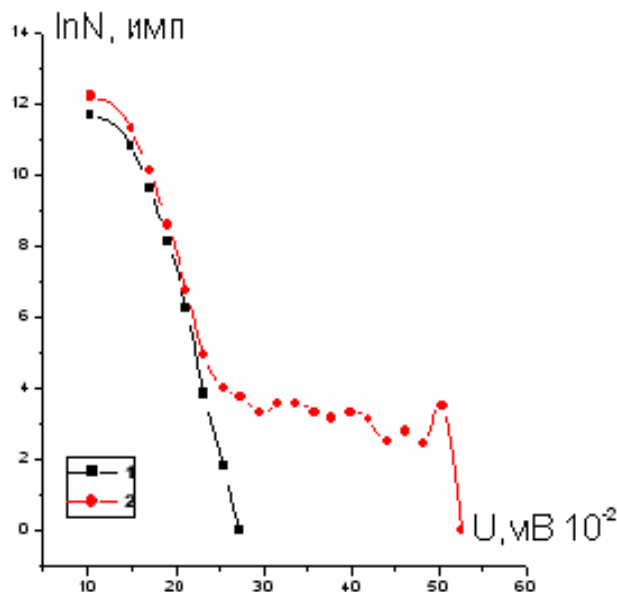
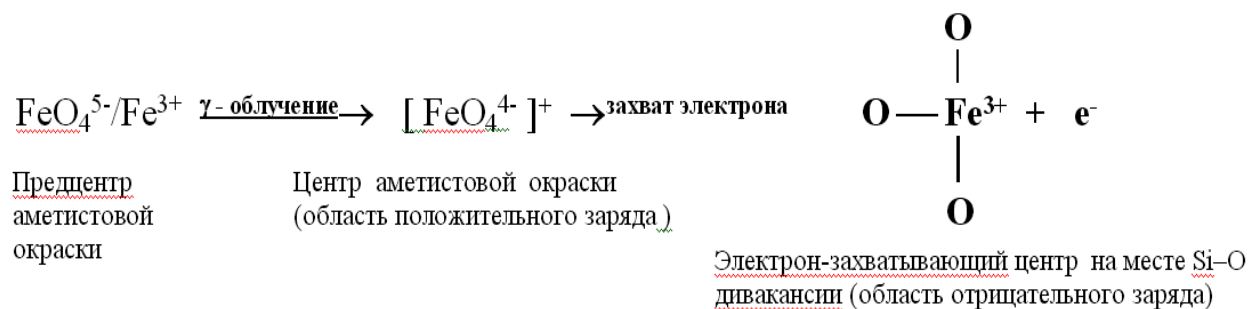
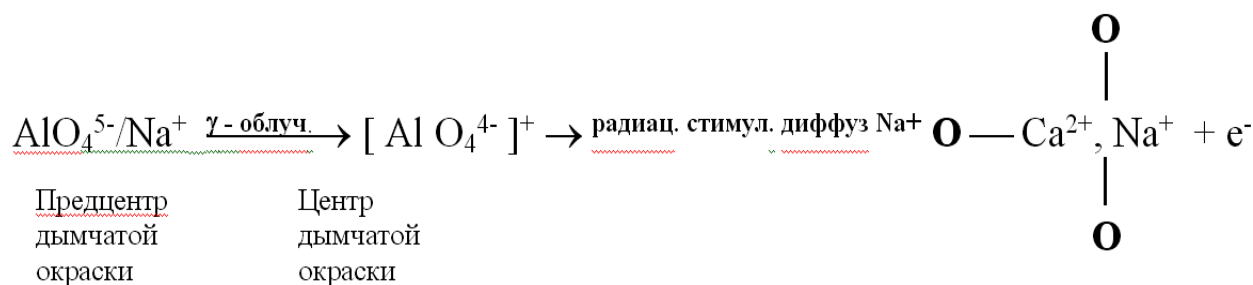


Рис. 13. Амплитудные спектры РЭМИ при нагревании образца искусственного кварца С-856 (Al), облученного γ -квантами Co^{60} в температурных интервалах: 20–360 °С (1) и 360–720 °С (2), $D = 1,44 \cdot 10^7$, Рад

В случае термического разрушения аметистовых центров окраски имеет место электронно-дырочная «составляющая» в интегральной эмиссии электромагнитных импульсов при ликвидации нарушения зарядовой электронейтральности, так как в этом случае миграция ионов-компенсаторов (Fe^{3+}) отсутствует. Как следует из эксперимента, длительность импульсов при разрушении аметистовых центров окраски составляет $\tau \sim 10^{-5}$ с. Термический отжиг центров дымчатой окраски сопровождается как электронно-дырочными процессами, так и миграцией щелочных ионов-компенсаторов от электронных ловушек к центрам рекомбинации, которыми являются дырочные парамагнитные центры O^- в составе комплексов AlO_4^{-5} .



Экспериментально зарегистрированы электромагнитные импульсы длительностью $\tau \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$ с. Отжиг центров аметистовой окраски сопровождается генерацией радиочастотных электромагнитных импульсов характерного вида (рис. 14) длительностью $\tau \sim 10^{-5}$ с и величиной начальной амплитуды $A_0 = 0,4$ мВ.

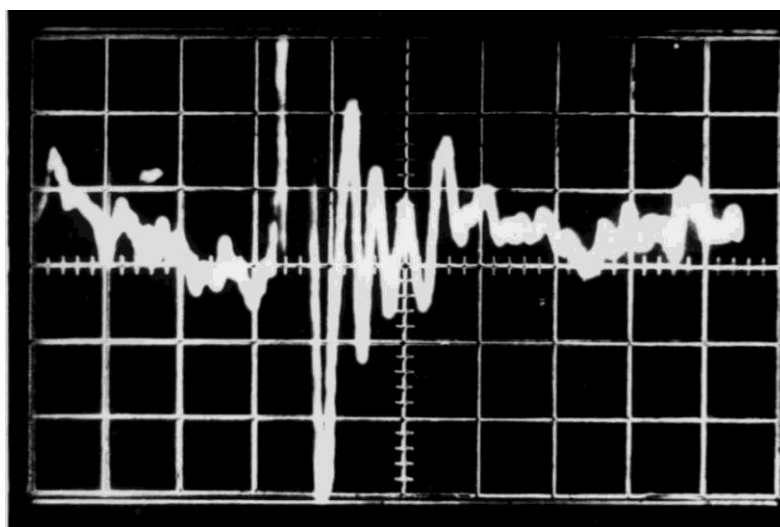


Рис. 14. Форма и параметры импульса ТСПЭЭ, зарегистрированного при отжиге образцов кварца с центрами аметистовой окраски ($T = 6 \cdot 10^{-5}$ с, $A_0 = 0,4$ мВ; $\Delta T_{\text{отжига}} = 300\text{--}350$ °С)

Такой тип импульсов характерен для открытого колебательного контура, в котором совершаются затухающие электромагнитные колебания. Анализ амплитудно-временных характеристик импульсов данного типа позволяет определить параметры элементарного электромагнитного вибратора в объеме исследуемого образца.

Как известно, электрический момент диссипативной системы заряженных центров $\vartheta(\mathbf{R}, t)$, совершающий затухающие колебания может быть представлен в виде:

$$\vartheta(\mathbf{R}, t) = P_0/R \cdot e^{-\alpha t} \cdot \sin \omega t,$$

где $P_0 = q_0 \cdot l_0$; q_0 – начальный заряд микрообъема; t – время; l_0 – начальное расстояние между разноименными зарядами микрообъемов; α – коэффициент затухания ($\tau = 1/\alpha$ – время релаксации, за которое начальный момент уменьшается в e раз); T – условный период затухания колебаний ($T_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^{-5}$ с); $q_0 = A_0 \cdot T / R \sim 10^{-13}$ Кл; $R \sim 10^6$ Ом – сопротивление измерительного тракта; A_0 – начальная амплитуда электромагнитного импульса (из эксперимента); отсюда, зная q_0 – можно вычислить количество заряженных центров ($n = q_0 / e$), участвующих в создании электромагнитного импульса (рис. 14). Получим следующее значение n : ($n \sim 10^6$). Мощность, излучаемая таким вибратором, составляет $\Sigma = 1,6 \cdot 10^{-11}$ Вт и может быть оценена также по рассмотренному выше (гл. 3) принципу. Необходимо отметить, что экспериментально наблюдаемая длительность импульсов $T_{\text{эксп}} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ с объясняется в рамках данной модели, вероятностной природой элементарных рекомбинационных и релаксационных актов в микрообъемах образца, содержащих центры окраски.

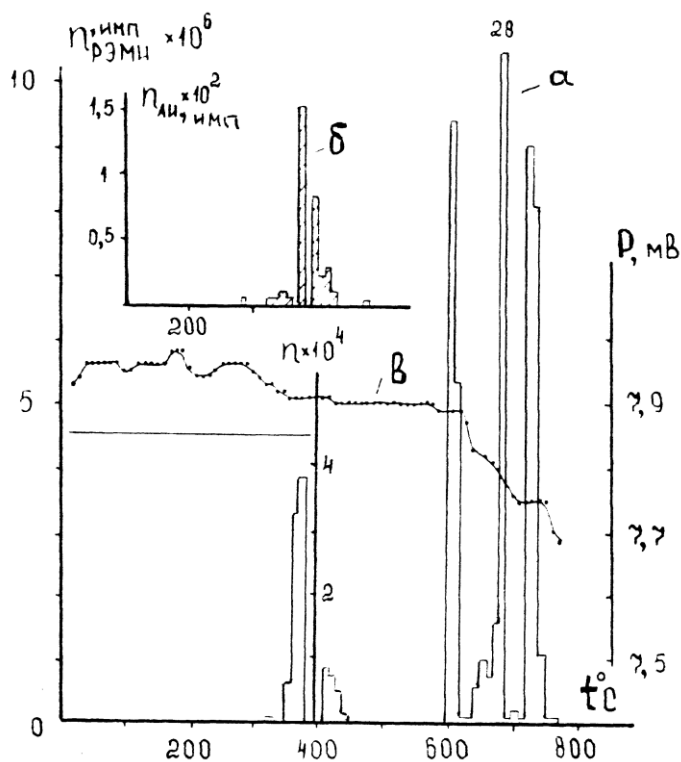


Рис. 15. Температурные зависимости интенсивностей РЭМИ (а), АИ (б) и давления в вакуумной измерительной ячейке (в) при нагревании образца «желтого» искусственного кварца

В работе исследованы закономерности генерирования ТСРЭЭ и АЭ на кристаллах синтетического кварца, имеющих включения неструктурной примеси коллоидно-дисперсной природы на основе силиката железа. Образцы имели желтую и зеленую окраску, что обусловлено мелкодисперсными

включениями ($n \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) силиката железа, в состав которого входят ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Максимумы интенсивности ТСРЭЭ и АЭ наблю-

даются в температурных интервалах преобразования, движения и коалесценции включений (400–450 °C), образования трещин и возникновения пор, огранки пор и увеличения их размера (>500 °C) (рис. 15).

Данными электронно-микроскопического анализа (В.Г. Балакирев) установлено, что в кристаллах кварца, содержащих включения неструктурной примеси, после высокотемпературного отжига существует неоднородное распределение микропримесей, и сохраняются сферические пустоты, окруженные стеклообразным веществом с повышенной концентрацией Na, K, Li. **Метод синхронной регистрации ТСРЭЭ и АЭ позволяет отслеживать динамику структурных преобразований включений инородной фазы.** ТСРЭЭ и АЭ регистрируются также при гомогенизации и взрыве газожидких (флюидных) включений в термовозбужденных образцах природного кварца различного генезиса (С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, А.Ф. Коробейников, Ю.М. Страгис, 1980).

Разность термодинамических потенциалов на границе раздела фаз является движущей силой для преобразования пор и включений в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Происходит раскомпенсация и эволюционное изменение точечных дефектов, окружающих включения инородной фазы, то есть своеобразный фазовый переход системы в энергетически более выгодное состояние. Изменение структуры электронно-дырочных центров вызывает флуктуационно-поляризационные эффекты на границе включений и пор. Возникает электромагнитный осциллятор и генерируется ТСРЭЭ. Разрушение газожидких включений и трещинообразование в матрице кристалла приводят к образованию свежезаряженных мозаичных областей на стенках трещин. Пробой газового промежутка и эмиссия механоэлектронов между противоположно заряженными участками сопровождается РЭМИ. Одновременно регистрируется АЭ и возрастает давление в вакуумной ячейке за счет интенсивного газоотделения из вскрывшихся включений.

Во всех случаях при нагревании неокрашенных бездвойниковых образцов пьезокварца, образцов синтетического кварца с различным типом радиационной окраски, окрашенных образцов синтетического кварца с неструктурной примесью, образцов природного кварца различного генезиса с содержанием флюидных включений в интервале полиморфного α – β -превращения отмечается максимум интенсивности РЭМИ и АИ (рис. 11, 12, 15). Как известно, вблизи $T = 573$ °C структура кварца «распадается» на вибрирующую сетку доменов дофинеиских двойников (α_1 – α_2 -фазы или «несоразмерная фаза»), размеры которых уменьшаются по мере приближения к точке перехода. Спонтанное обращение двойниковых доменов объясняется коллективным скачком кремнекислородных тетраэдров на некоторый угол $\delta = 7,3^\circ$ и расстояние $l = 0,3$ нм (вокруг и вдоль осей x). Частота таких обращений 10^9 Гц. В результате термической раскомпенсации электрически нейтральных комплексов дефектов в структуре α -кварца перед началом α – β -перехода создаются электрически заряженные локальные области (структурные элементы),

локализованные преимущественно в области дофинеиных границ и являющиеся основой электромагнитного вибратора, излучающего электромагнитные импульсы.

Основными процессами, ответственными за генерирование РЭМИ вследствие α – β -полиморфного превращения в кварце являются флуктуационно-поляризационные эффекты за счет преобразования и разрушения таких дефектов структуры, как границы между двойниками, ростовые дислокации и пары междоузельный ион-вакансия, массовый «отжиг» которых происходит, как известно, при α – β -инверсии. В объеме двойникового кристалла α - кварца в связи с наличием развитой поверхности раздела между доменами двойников сосредоточена избыточная свободная энергия. Часть ее при разрушении дефектов вследствие α – β -перехода высвобождается в виде РЭМИ. На границе между доменами дофинеиных двойников α - кварца вследствие значительной концентрации примесных и собственных точечных дефектов образуются двойные электрические слои, изменение электрического момента которых при α – β -инверсии обуславливает генерирование РЭМИ. Акустические импульсы при α – β -переходе в ряде случаев почти не наблюдаются, регистрируются после РЭМИ и имеют интенсивность на 2-3 порядка меньше, чем при когезионных процессах. Последовательный многократный отжиг образцов кварца до температур, превышающих точку α – β -инверсии приводит к снижению на два-три порядка суммарной интенсивности РЭМИ в интервале полиморфного превращения.

Таким образом, электромагнитная эмиссия в температурных интервалах фазовых переходов и кристаллосинтеза определяется флуктуационными процессами вследствие преобразования точечных дефектов, что подтверждается «колоколообразной» формой единичных импульсов, линейчатым частотным спектром ТСРЭЭ, экспоненциальным распределением РЭМИ по амплитуде, отсутствием акустической эмиссии. Линейчатый тип частотных спектров указывает на возможность идентификации ЭДЦ.

Пятая глава «ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕКОТОРЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ» посвящена исследованию перечисленных характеристик в природных гетерогенных материалах. Большое значение в связи с ограниченностью природных ресурсов и низкой технологичностью минерального сырья приобретают работы в области генетической и технологической минералогии. Объективно необходимо получение новых знаний о физико-химических процессах в минералах и горных породах под воздействием нагрузки, тепла и радиации для моделирования сложных экстремальных ситуаций природного и техногенного происхождения. В данной главе обсуждается экспериментальный материал, полученный при проведении исследований электрофизических характеристик (ТСРЭЭ, ТЛ, АЭ, проводимости) некоторых диэлектрических минералов и пород (мусковита – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, топаза – $4[\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})]$, флюорита – CaF_2 , касситерита – SnO_2 , кварцита –

96–98 % SiO_2). Выбор данных объектов исследования обусловлен необходимостью изучения механизмов генерирования РЭМИ природными системами в условиях, наиболее приближенных к естественным, среди которых, на наш взгляд, наиболее важным является тепловое воздействие. Ранее эффект генерации РЭМИ был зарегистрирован при тепловом воздействии на мусковит (В.Н. Сальников, 1977 г.). Генерирование РЭМИ, появление высокочастотной составляющей токов термодеполяризации и изменение электропроводности связано с отделением слабосвязанной и конституционной воды, а также со структурными превращениями в области α – β -инверсии SiO_4 – тетраэдров. Установлено (М.П. Тонконогов, 1998), что при тепловом воздействии на мусковит и флогопит происходит миграция ионов H^+ (протонная релаксация), которая приводит к возникновению в структуре кристаллов заряженных комплексов типа H_3O^+ , OH^- , HSiO_4^{3-} и пр., которые определяют наличие у исследованных образцов нескомпенсированного заряда – электрета. Мы считаем, что изменение заряда в процессе нагревания должно приводить к генерации РЭМИ, с частотой, определяющейся напряженностью поля электрета и динамическими параметрами осциллятора, что и наблюдалось нами в эксперименте. Каждый перескок иона H^+ в результате перемещения по анионной подрешетке слюд приводит к инверсии (повороту) заряженных комплексов и диполей (например, $\text{H}^+ - \text{OH}^-$). Результатом данного процесса является возникновение в объеме образца электромагнитного осциллятора, являющегося суперпозицией элементарных релаксационных актов. На рис.16 представлены гистограммы температурного изменения интенсивностей электромагнитной (рис. 16, а) и акустической эмиссии (рис. 16, б), а также кривые электропроводности (рис. 16 г, д) и давления в вакуумной ячейке (рис.16в) при нагревании образца мусковита. Пики АЭ и ТСРЭЭ регистрируются в температурных интервалах кристаллосинтеза (370–420 °С; $N_{\text{РЭМИ}} \sim 1,2 \cdot 10^6$ имп.), а также отделения адсорбционной (100–180 °С) и структурной (600–800 °С) воды. Начиная с 600 °С, наряду с ТСРЭЭ наблюдается импульсное изменение проводимости и начинает возрастать давление в вакуумной ячейке.

Аналогичные результаты наблюдались и для других образцов исследованных минералов. Необходимо отметить, что в связи с наличием SiO_4^{4-} – тетраэдров в слюдах и кварце процессы протонной релаксации и генерирования РЭМИ имеют место, как показано выше, также при отжиге протоносодержащих примесных и радиационных дефектов в кварце (содержащих ион H^+), который входит в различные горные породы. Для исследований электрофизических свойств горных пород (гетерогенная система), содержащих SiO_2 от 88 % до 99 %, были использованы кварциты Антоновского месторождения в Кемеровской области.

Кварциты Антоновского месторождения представляли интерес для исследования, как мономинеральная гетерогенная система, состоящая из зерен кварца, халцедона, опала и являющаяся модельной по отношению к кварцсодержащим породам. К кварцитам, как к сырью для производства ферросилиция и металлического кремния, предъявляются очень высокие требования по высокому содержанию SiO_2 (до 99 %), отсутствию примесей окислов метал-

лов, отсутствию трещиноватости. Все это требует тщательной проработки генетической концепции месторождения. Проведены минерало-геохимические исследования кварцитов Антоновской группы месторождений (Л.Г. Ананьева, 2007).

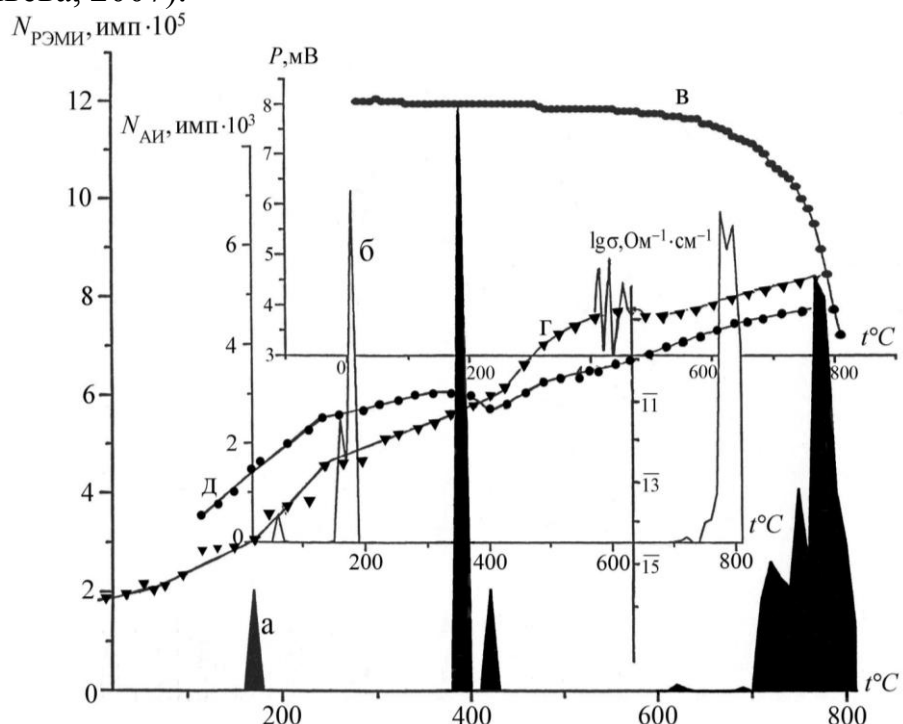


Рис. 16. Температурное изменение интенсивности РЭМИ (а), АИ (б), давления в вакуумной измерительной ячейке (в) и проводимости (г) при нагревании в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па до 810°C образца мусковита (Енское месторождение); д – изменение проводимости при охлаждении. Электропроводность измерена В.Н. Сальниковым

Автором диссертационной работы были изучены термостимулированная электромагнитная эмиссия, акустическая эмиссия, термолюминесценция (ТЛ) и γ -ТЛ образцов кварцитов различных технологических и генетических типов. Привлечены данные нейтронно-активационного и химического анализов. Химический состав образцов исследовался в лабораториях Института геохимии и физики минералов АН Украины с помощью методов эмиссионной спектроскопии, атомной абсорбции, комплексометрии, спектрофотометрии. Установлено, что кривая изменения суммарных количеств РЭМИ и АИ, зарегистрированных во всем интервале нагревания (20 – 720°C) кварцитов различного состава и технологических разностей коррелирует с данными по процентному содержанию железа и натрия. Максимальная электромагнитная эмиссия наблюдается при тепловом возбуждении кварцитов с повышенным содержанием железа и натрия, то есть генерирование РЭМИ в значительной степени обусловлено релаксацией структурных дефектов или их комплексов, в состав которых входят ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , изоморфно замещающие Si^{4+} и ион Na^+ в качестве иона-компенсатора. Особенности электрофизических характеристик (ТСРЭЭ, ТЛ, АЭ, γ -ТЛ) кварцитов различной генерации (различных технологических марок) определяются релаксацией индивидуальных структурных дефектов и определяются физико-химическими параметрами геоло-

гической среды. Таким образом, процессы и механизмы генерирования РЭМИ при нагревании природных объектов аналогичны рассмотренным в предыдущих главах и объясняются в рамках предложенных моделей.

В шестой главе «РАДИОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ЭМИССИЯ И АКУСТИЧЕСКИЕ ИМПУЛЬСЫ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ТЕХНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ И ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ» представлены основные экспериментальные результаты по регистрации ТСРЭЭ и АЭ термовозбужденных образцов силикатных и алюмофосфатных технических стекол, а также жидких кристаллов на примере каприната холестерина, включая предварительную радиационную обработку протонами, электронами, γ -квантами.

Имеются две группы концепций, объясняющих строение стеклообразного вещества. Первую концепцию о стекле, представляющем собой «агрегат высокодисперсных кристаллов», способный испытывать полиморфные превращения в некоторых температурных интервалах (кристаллитная гипотеза), отстаивал в своих работах А.А. Лебедев (1921, 1924) и, как следует из работы В.С. Минаева, ещё ранее немецкий ученый Мориц Людвиг Франкенгейм (1801–1869 гг.) – автор первой научной гипотезы о строении стекла (1835 г.). Стекло, по его представлению, состоит из очень маленьких кристаллов различного размера и, возможно, разного состава.

Вторая концепция непрерывной неупорядоченной сетки принадлежит Захариасену (Zachariasen W.H., 1932). В настоящее время она наиболее успешно применяется при моделировании структуры стекла, анализе его свойств и процессов, протекающих в стекле и в стеклообразующей жидкости, но не учитывает идеи о влиянии структуры кристалла, то есть его полиморфных модификаций на свойства стекла. В работах В.С. Минаева (1996–1998 гг.) сформулированы главные структурные особенности, характеризующие сходство и различие стеклообразного и кристаллического вещества. По его мнению, процесс образования стекла – есть процесс возникновения, взаимопревращения и полимеризации кристаллоидов различных полиморфных модификаций и сложных кристаллических веществ в неупорядоченную полиморфно-кристаллоидную структуру (сеток, клубков, цепочек, лент и др.) стеклообразных разновидностей некристаллического вещества. Наши исследования электрических и электромагнитных явлений в стеклах и петругических сплавах, имеющих в своём составе большое количество кристаллоидов различных полиморфных модификаций, подтверждают точку зрения В.С. Минаева (К.П. Арефьев, С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, 2001). Кристаллическое и некристаллическое вещество имеют общую особенность – стереометрически определенное строение исходных кристаллоидов, т. е. определенный способ их увязывания в единую структуру вещества. Фундаментальная разница между ними заключается в том, что первое построено из кристаллоидов одной, а второе – из кристаллоидов нескольких полиморфных модификаций. Вопросы по самоорганизации в физико-химических системах при создании

новых материалов рассмотрены в работе (Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, Е.А. Гудилин и др., 1994).

Изучение эмиссии радиочастотных электромагнитных и акустических импульсов вследствие структурных изменений в термо- и радиационно возбужденных образцах аморфных и жидко-кристаллических материалов представляло интерес для анализа механизмов генерирования РЭМИ в аморфных материалах для сравнения и определения оптимальных режимов технологической обработки стекол и жидких кристаллов в сравнении с ионными и ионно-ковалентными кристаллическими диэлектриками. Стекло, являясь аморфным материалом, существенно неоднородно в своем объеме (поры, газонаполненные полости, свили, микрокристаллиты). При нагревании силикатных стекол (состав: 72 % SiO_2 ; 13,3 % Na_2O ; 9,1 % CaO ; 3 % MgO ; 1 % Al_2O_3 ; 1 % Fe_2O_3 ; 0,6 % SO_3) происходит разрыв газонаполненных полостей и высвобождение захваченного при стекловании газа, сопровождающееся как образованием пустот и микротрещин, так и их залечиванием. В образующихся трещинах, как известно, происходят частичные разряды и эмиссия механоэлектронов, а данные процессы должны сопровождаться, по нашему мнению, электромагнитными и акустическими импульсами. Нами действительно были экспериментально зарегистрированы ТСРЭЭ и АЭ в интервале отделения адсорбированной влаги на поверхности стекла (90–120 °С), в интервале разрыва, движения и спекания газонаполненных полостей и пор (390–460 °С) и в интервале α – β -перехода (520–580 °С), имеющих в силикатном стекле микрокристаллитов α - кварца. Эксперименты по регистрации ТСРЭЭ и АЭ образцов силикатных стекол, облученных протонами ($E = 6,8$ Мэв, $j = 0,02$ мА/см²) в температурном интервале от 77 К до 580 К выявили следующие закономерности: а) наибольшее суммарное количество РЭМИ, генерируемых при резком охлаждении образца от комнатной до температуры жидкого азота, обусловлено микрорастрескиванием стекла вследствие термоупругих напряжений (было отмечено даже свечение микротрещин в видимой области); б) облучение протонами значительно увеличивает интенсивность РЭМИ. Таким образом, в процессе нагревания в вакууме пустоты залечиваются согласно механизму вязкого течения вещества аморфной матрицы в пору по Френкелю. Происходит уменьшение свободной поверхности и связанной с ней избыточной свободной энергии. Спекаясь, поры перемещаются в поле градиента температуры, обмениваясь, согласно теории Лифшица-Слезова, вакансиями, что приводит к возникновению электродиффузионных полей, так как концентрация вакансий около пор малого радиуса может, по оценкам Я.Е. Гегузина, намного превышать их концентрацию около больших пор. Флуктуации электродиффузионного поля приводят к генерированию РЭМИ.

Исследования электромагнитной эмиссии и суммарного числа РЭМИ, зарегистрированных в температурном интервале (140–300 °С) термической релаксации, радиоэлектретного состояния, смоделированного электронным облучением ($E = 1$ Мэв, $j = 10^{-8}$ А) на алюмофосфатных стеклах состава: 45 % RO – 5 % Al_2O_3 – 50 % P_2O_5 , где R – Ca, Mg, Sr, Ba показали соответствие данных характеристик величине объемного заряда и светосумме термолюми-

несценции. Напряженность внешнего электрического поля при релаксации объемного заряда измерялась методом динамического конденсатора. Данные измерения проведены Б.В. Федоровым (1976). Регистрация температурного изменения РЭМИ осуществлялась на сконструированной автором установке в диапазоне частот 100 Гц – 400 кГц. Чувствительность канала РЭМИ – 0,5 мВ. На рис. 17 приведены дозные зависимости радиационно-физических параметров в сопоставлении с величиной суммарного количества РЭМИ. Выделяется стадия быстрого нарастания суммарного количества РЭМИ при малых дозах облучения. Эта стадия обусловлена заполнением биографических дефектов электронами и дырками с образованием центров окраски и электрически активных центров. По мере заполнения уровней дорадиационного происхождения становится заметнее вклад радиационной генерации нарушений и уменьшения концентрации дефектов, являющихся ловушками для свободных электронов. Этому явлению отвечает стадия линейного возрастания со значительно меньшей, чем на начальном участке скоростью в кинетиках накопления светосуммы термолюминесценции и центров окраски и уменьшения величины накапливаемого заряда и суммарной величины РЭМИ. Сопоставление экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что генерация ТСПЭЭ обусловлена релаксацией запасенного стеклом при облучении электронами объемного заряда (электретного состояния) в процессе термовозбуждения.

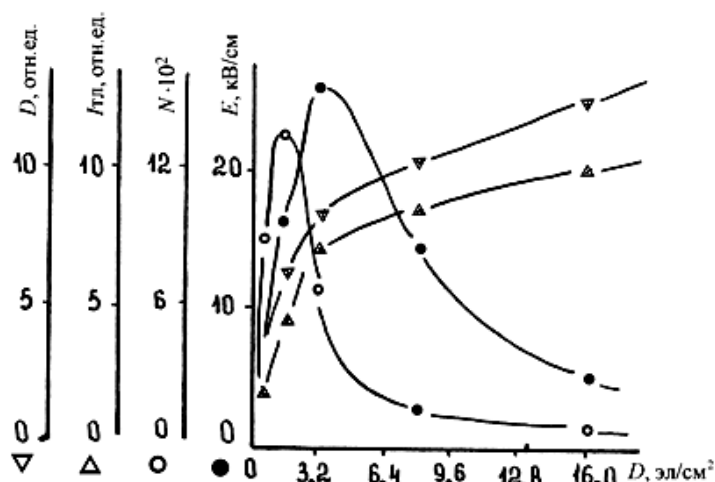


Рис. 17. Дозные зависимости радиационно-физических параметров кальцевого-алюмофосфатного стекла: ● – напряженность внешнего электрического поля; ○ – суммарное количество электромагнитных импульсов; ▽ – кинетика накопления центров окраски; Δ – кинетика накопления светосуммы термолюминесценции

В настоящей работе получены результаты, показывающие способность жидких кристаллов к эмиссии электромагнитных и акустических импульсов при фазовых переходах в них. В качестве образцов для исследования был использован капринат холестерина (ХК), способный образовывать в результате мезотропных фазовых переходов мезофазы: смектический жидкий кристалл (СМЖК) и холестерический жидкий кристалл (ХЖК). Мезофазы образуются при охлаждении из изотропной жидкости (ИЖ) и являются промежуточными жидкок-

кристаллическими состояниями до температурного интервала, соответствующего твердокристаллическому состоянию (ТК) данного материала. Фазовые переходы ИЖ→ХЖК и СМЖК→ТК относятся к фазовым переходам I рода, которые проходят при поглощении скрытой теплоты и изменении удельного объема.

Схематически фазовые переходы (ФП) в капринате холестерина можно изобразить следующим образом: ИЖ→ХЖК→СМЖК→ТК. В.К. Семенченко (1968) относит фазовые переходы в мезофазах к критическим.

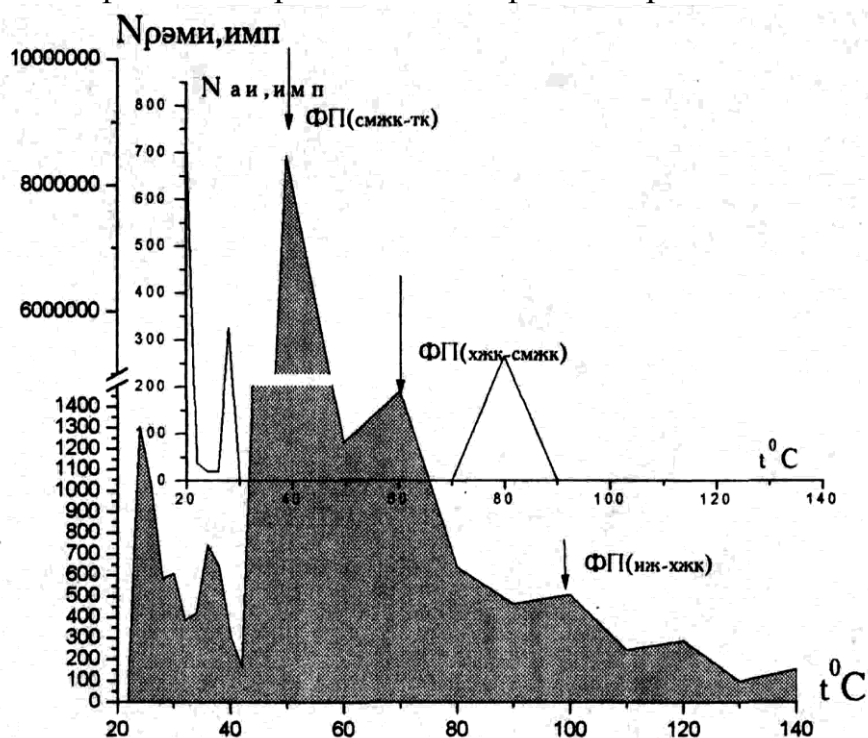


Рис. 18. Температурное изменение интенсивностей РЭМИ ($N_{рэми}$) и АИ (N_{ai}) при охлаждении каприната холестерина (обр. 3)

Автором диссертационной работы совместно с В.А. Добриным и Е.Г. Аксельродом были проведены поисковые исследования на предмет выяснения способности жидкокристаллических сред к эмиссионной активности в радиочастотном диапазоне электромагнитного поля. Максимумы эмиссии РЭМИ и АИ зарегистрированы при всех трех переходах: $t_1 = (75-100\text{ }^{\circ}\text{C})$ – переход ИЖ→ХЖК; $t_2 = (60-70\text{ }^{\circ}\text{C})$ – переход ХЖК→СМЖК; $t_3 = (46-54\text{ }^{\circ}\text{C})$ – переход СМЖК→ТК; (рис. 18). Наибольшая интенсивность ТСРЭЭ ($N_{рэми}^{нагр} \sim 5,7 \cdot 10^3$, имп; $N_{рэми}^{охл} \sim 4,2 \cdot 10^7$, имп) зарегистрирована в интервале перехода СМЖК→ТК. Ранее (И.О. Заплата, 1990) установлено, что объемно-зарядовая поляризация и разделение зарядов на границе раздела фаз при фазовом переходе СМЖК→ТК влияют на изменение знака тока термодеполяризации. Эти же эффекты ответственны за генерацию электромагнитных импульсов как в случае разрядных явлений (сопровождаются акустической эмиссией), так и в результате флуктуационных явлений. Мезофазный переход (ХЖК→СМЖК) не отмечается значительной интенсивностью электромагнитной и акустической эмиссии. Интенсивность эмиссии РЭМИ при охлаждении больше на два-три порядка. Данный факт объясняется анизотропностью фазовых переходов в ХК. Однако эмиссия РЭМИ и АИ зарегистрирована также в соответствующих температурных интервалах и при нагревании образцов от твердокристаллического состояния до состояния изотропной жидкости. Облучение γ -квантами ($D \sim 1,4 \cdot 10^7$ Рад) вызвало заметное снижение интенсивности эмиссии РЭМИ ($N_{рэми} \sim 8,6 \cdot 10^2$, имп) при ФП

СМЖК→ТК. При повторном нагревании облученного образца ХК (от температур твердокристаллического состояния до температур изотропной жидкости) возрастает интенсивность ТСРЭЭ в области перехода СМЖК→ТК. Данный эффект может объясняться снижением концентрации неосновных носителей заряда за счет локализации на ловушках радиационного происхождения. При повторном нагревании восстанавливается эмиссионная способность ($N_{\text{рэми}} \sim 2,8 \cdot 10^4$, имп).

В результате исследований экспериментально установлен эффект эмиссии РЭМИ при ФП в жидких кристаллах, обусловленный разрядными явлениями на границе раздела фаз и флуктуациями дипольных молекулярных структур. Импульсы ТСРЭЭ, регистрирующиеся при фазовом переходе в капрinate холестерина имеют «колоколообразную» форму с крутым передним фронтом.

Амплитудно-частотные параметры электромагнитной эмиссии имеют свои особенности на разных стадиях структурных преобразований в ЖК. Частотный спектр может быть «линейчатым» (флуктуации заряженных комплексов дефектных молекул при мезофазных переходах) и сплошным при разрядных процессах на границе раздела фаз в случае кристаллизации твердых сферолитов при переходе СМЖК→ТК. Акустическая эмиссия регистрируется при частичных разрядах. При мезофазных переходах АЭ отсутствует либо фиксируются единичные импульсы, что указывает на флуктуационный характер релаксационных процессов в этом случае.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Анализ данных измерения электропроводности, электромагнитной и акустической эмиссии при термическом спекании образцов поликристаллических смесей двойных систем ионных соединений (NaCl–KCl, NaBr–KBr) показал, что аномальное изменение тока проводимости и максимумы интенсивности электромагнитной эмиссии совпадают с температурами образования твердого раствора и контактного расплава и находятся в согласии с диаграммами фазового состояния исследованных систем. Распад твердых растворов при охлаждении смесей и монокристаллов твердых растворов от температуры плавления до комнатной (ниже температур взаимного растворения и эвтектики) сопровождается механическим разрушением образцов и интенсивной электромагнитной и акустической эмиссией. Максимальное суммарное количество электромагнитных импульсов, фиксируемых в интервале взаимного растворения, наблюдается у образцов эквимоллярного состава (64,4 мол% NaCl в KCl) и коррелирует с резким увеличением коэффициента объемной диффузии (В.Я. Зленко) и уменьшением величины напряженности пробоя (М.С. Иванкина).

2. Предложена модель механизма генерирования электромагнитного излучения при взаимном растворении ионных соединений вследствие релаксации электродиффузионного поля на контакте кристаллов с различными коэффициентами объемной диффузии (NaCl–KCl). Теоретические оценки мощно-

сти электромагнитного излучения и расчет коэффициента объемной диффузии (в рамках данной модели) находятся в согласии с данными других авторов.

3. При нагревании образцов искусственного кварца, окрашенных вследствие радиационного воздействия, (аметистовая и дымчатая окраски) или за счет особенностей технологического процесса синтеза («неструктурная» примесь) установлено соответствие диапазонов температурного преобразования дефектов с максимумами интенсивности электромагнитной и акустической эмиссии, интенсивности термолюминесценции, тока проводимости. Экспериментально зарегистрированы сплошной и линейчатый спектры ТСПЭЭ и характеристические максимумы на кривой амплитудного распределения РЭМИ при отжиге различного типа дефектов. Величина интенсивности электромагнитной эмиссии, зарегистрированной в температурном интервале синтеза, зависит от скорости кристаллизации и величины добротности кварцевых прецизионных резонаторов. Максимум интенсивности радиочастотных электромагнитных импульсов в температурном интервале α – β -полиморфного превращения объясняется особенностями изменения структуры кварца вследствие критического фазового перехода (вибрация и перестройка доменных границ α_1 и α_2 фаз и релаксация связанного на границах заряда).

4. Предложена модель механизма генерирования электромагнитной эмиссии при термической релаксации аметистовых и дымчатых центров окраски в кварце в виде элементарного электромагнитного вибратора. На основании предложенной модели вычислено количество заряженных центров окраски, участвующих в создании электромагнитного импульса. Расчетное значение соответствует литературным данным.

5. Доказана возможность использования электрофизических методов (ТСПЭЭ, АЭ, ТЛ) для классификации кварцитов различных технологических типов.

6. Генерирование электромагнитного и акустического сигналов в температурных интервалах структурных преобразований в слюдах, стеклах и других диэлектрических кристаллах связано с флуктуациями заряженных дефектов (например, протонная релаксация и инверсия зарядовых комплексов H_3O^+ , OH^- , HSiO_4^{3-} в мусковите и флогопите) и образованием заряженных бортов трещин вследствие различных адгезионных процессов.

7. Термическая релаксация объемного заряда, инжектированного в образцы алюмофосфатных стекол при облучении их электронами, сопровождается генерированием радиочастотных электромагнитных импульсов, суммарное число которых в интервале релаксации заряда при различных дозах облучения, симбатно изменению напряженности электрического поля образца. Электромагнитное излучение силикатных стекол, нагреваемых от температуры жидкого азота до комнатной, обусловлено частичными разрядами при растрескивании образцов вследствие термоупругих напряжений. Фазовые переходы в жидких кристаллах (капринат холестерина) отмечаются максимумами электромагнитной эмиссии. Акустическая эмиссия регистрируется при переходе смектический жидкий кристалл $\rightarrow$ твердый кристалл.

8. Разработана и изготовлена экспериментальная установка для измерения параметров радиочастотной электромагнитной и акустической эмиссии диэлектрических материалов. Основным элементом установки является вакуумная измерительная ячейка, конструкция которой позволяет синхронно регистрировать при нагревании от 20 до 810⁰С в вакууме не выше 1,33·10⁻² Па электромагнитные и акустические импульсы в диапазоне частот 50Гц – 20МГц и 10Гц – 300КГц соответственно. Технические решения, используемые в установке, защищены авторским свидетельством.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

Монографии

1. Заверткин С. Д. Термостимулированные электромагнитные явления в кристаллах и гетерогенных материалах / К.П. Арефьев, С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников; под ред. М.В. Кабанова. – Томск: СТТ, 2001. – 400 с.
2. Заверткин С.Д. Самоорганизация физико-химических процессов в диэлектрических природно-техногенных средах / В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин, К.П. Арефьев, Е.С. Потылицына, Е.В. Лукьянова, В.И. Федощенко, Э.Э. Гожин. – Томск: СТТ, 2006. – 460 с.
3. Заверткин С.Д. Электромагнитная эмиссия при фазовых переходах в минералах и диэлектрических материалах / В.Н.Сальников, К.П. Арефьев. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – 397 с.

Статьи в ведущих рецензируемых научных изданиях и авторские свидетельства

1. Заверткин С.Д. Регистрация электромагнитных импульсов при полиморфных превращениях кварца / А.А. Воробьев, В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин // Изв. вузов. Физика. – 1975. – № 8. – С.138–140.
2. Заверткин С.Д. Наблюдение акустических и электромагнитных импульсов при релаксации термовозбужденного состояния некоторых диэлектриков / А.А. Воробьев, С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников // Изв. вузов. Физика. – 1977. – № 2. – С. 132–134.
3. Заверткин С.Д. Исследование электрических, электромагнитных и акустических эффектов в двухкомпонентных смешанных поликристаллах NaCl–KCl / А.А. Воробьев, С.Д. Заверткин, Т.К. Кочербаев // Изв. вузов. Физика. – 1977. – № 2. – С.105–111.
4. Заверткин С.Д. Регистрация электромагнитных импульсов при термовозбуждении облученных фосфатных стекол / А.А. Воробьев, Б.В. Федоров, С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 4. – С. 372 – 375.
5. А.с. 949445 СССР, МКИ G 01.25/02. Способ определения температур минералообразования и полиморфных превращений / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, А.Ф. Коробейников, Ю.М. Страгис (СССР) – № 2963140/18-25; заявлено 25.07.80; опубл.07.04.82. Бюл. № 29. – 9 с.: ил.

6. Заверткин С.Д. Электромагнитные и акустические эффекты вследствие структурных изменений в стеклах / В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин, М.В. Коровкин; редкол. журн. «Изв. вузов. Физика». – Томск, 1980. – 5 с. – Деп. в ВИНТИ 20.02.80, № 3981.

7. Заверткин С.Д. Электромагнитная эмиссия вследствие электродиффузионного обмена катионов в термовозбужденном касситерите / С.Д. Заверткин, Л.Ю. Герих // Эксперимент в минералогии. – М., 1988. – С. 135–145.

8. Заверткин С.Д. Термостимулированная эмиссия радиочастотных электромагнитных и акустических импульсов при фазовых переходах и отжиге дефектов в минералах / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Сибири. – Томск, 1990. – Вып. 1. – С. 206–211.

9. Заверткин С.Д. Типоморфизм амплитудно-частотных спектров термостимулированной электромагнитной эмиссии минералов / С.Д. Заверткин // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Сибири. – Томск, 1990. – Вып. 1. – С. 212–218.

10. Заверткин С.Д. Пострадиационные эффекты при фазовом переходе в жидком кристалле: эмиссия электронов и электромагнитных импульсов / Е.Г. Аксельрод, В.А. Добрин, С.Д. Заверткин и др. // Письма в ЖТФ. – 1993. – Т. 19, вып. 1. – С. 74–78.

11. Заверткин С.Д. О некоторых электрофизических свойствах кварцитов / В.Н. Сальников, Г.Г. Монингер, С.Д. Заверткин и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1994. – № 3. – С. 89–98.

12. Zavertkin S. Thermoactivation study of minerals by the radiofrequency electromagnetic emission method / V. Salnikov, S. Zavertkin // Experiment in Geosciences. – 1996. – Vol. 5, № 1. – P. 67–69.

13. Zavertkin S. Electromagnetic and acoustic impulse emission while defect relaxation and mutual solution in minerals / S. Zavertkin // Experiment in Geosciences. – 1996. – Vol. 5, № 1. – P. 78–79.

14. Пат. № 2272275 Российская Федерация, МПК G01 N 3/58. Способ прогнозирования износостойкости твердосплавных режущих инструментов / В.П. Нестеренко, В.Д. Клопотов, В.А. Пилипенко, С.Д. Заверткин, С.В. Кирсанов, К.П. Арефьев; заявитель и патентообладатель Том. политехн. ун-т; опубл. 20.03.2006. Бюл. № 8. – 2 с.

15. Заверткин С.Д. Электромагнитная и акустическая эмиссия, особенности электропроводности при контактном плавлении, образовании и распаде твердых растворов ЩГК / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, К.П. Арефьев, В.А. Пилипенко // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51, № 11. – С. 37–44.

16. Заверткин С.Д. Электромагнитная и акустическая эмиссия при термической релаксации дефектов в кварце / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, К.П. Арефьев, В.А. Пилипенко // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 1/2. – С. 265–269.

Материалы докладов на международных конференциях и статьи в тематических сборниках:

17. Заверткин С.Д. Электромагнитное излучение и электропроводность образцов горных пород и минералов, облученных электронами / А.А. Воробьев, В.Н. Сальников, А.А. Беспалько, С.Д. Заверткин // Материалы 4-го Всесоюз. совещания по физ. свойствам горных пород при высоких давлениях и температурах. – Тбилиси, 1974. – С. 119–122.

18. Заверткин С.Д. Электромагнитные импульсы при фазовых переходах кварца / А.А. Воробьев, В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин // Материалы докладов 5-й Междунар. конф. по физике и технике высоких давлений, г. Москва, 26-31 мая 1975 г. – М., 1975. – С. 227–238.

19. Заверткин С.Д. Радиоизлучение – новый метод изучения твердых диэлектриков / Б.В. Федоров, В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин // Межвуз. тем. сб. «Разработка электрохим. и оптических методов и их применение в физико-химических и аналит. исследованиях». – Тюмень, 1976. – С. 150–155.

20. Заверткин С.Д. Регистрация радиоволнового излучения при полиморфных превращениях кварца / А.А. Воробьев, С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применения», г. Караганда, 8-10 июня 1978 г. – Караганда, 1978. – С. 113–114.

21. Заверткин С.Д. Электромагнитная и акустическая эмиссия минералов в энергообмене ноосферы / С.Д. Заверткин // Космос, цивилизация, общечеловеческие ценности: материалы докладов Междунар. симпозиума (Болгария). – София, 1990. – С. 141–147.

22. Заверткин С.Д. Проблема энергоснабжения естественных плазмообразований / С.Д. Заверткин; Том. политехн. ун-т. – Томск, 1991. – 22 с. – Деп. в ВИНТИ 15.02.91, № 776–В91.

23. Заверткин С.Д. Амплитудно-частотный анализ термостимулированной радиочастотной электромагнитной эмиссии (ТСРЭЭ) при фазовых переходах в минералах / С.Д. Заверткин; Том. политехн. ун-т. – Томск, 1991. – 25 с. – Деп. в ВИНТИ 15.02.91, № 776–В91.

24. Zavertkin S. The Emissions of electrons and radiofrequency electromagnetic impulses at the phase transition in liquid crystal / E. Akselrod, V. Dobrin, S. Zavertkin et al // Abstracts «Summer Europe Liquid crystals conference», August 19-25. – Vilnius: Lithuania, 1991. – V. 2. – P. 63.

25. Zavertkin S. Comparison analysis of electromagnetic emission of quartz and quartzite mineral systems / A. Bakirov, S. Zavertkin, V. Salnikov // International conference by biomineral Interactions. – Syktyvkar, 1997. – P. 11–12.

26. Заверткин С.Д. Самоорганизация долгоживущих плазменных образований в оболочках Земли и их взаимодействие с литосферой / В.Н. Сальников, С.Д. Заверткин // Самоорганизация в природе. – Томск, 1998. – Т. 1, вып. 2. – С. 178–198.

27. Заверткин С.Д. Энергоснабжение электромагнитных систем / С.Д. Заверткин // Самоорганизация в природе. – Томск, 1998. – Т. 1, вып. 2. – С. 198–215.

28. Zavertkin S. Effect of radiofrequency electromagnetic impulse emission- a new channel for structural relaxation of solid bodies / S. Zavertkin, K. Arefiev, V. Salnikov // Proceedings of the second Russian – Korean international symposium in science and technology. – Tomsk, 1998. – P. 85–88.

29. Zavertkin S. Study of Genetic and Technological properties of the minerals by method of electromagnetic and acoustic emission / S. Zavertkin // Abstracts of Carrefour in Earth Sciences. – Quebec, 1998. – P.A202.

30. Zavertkin S. Electromagnetic and acoustic emission of crystals with proton conductivity / S. Zavertkin, K. Arefiev, V. Salnikov // Proceedings of the Third Russian – Korean international symposium in science and technology. – Novosibirsk, 1999. – P. 546–548.

31. Заверткин С.Д. Электромагнитная и акустическая эмиссия при термической релаксации структурных дефектов в кварце / С.Д. Заверткин // Материалы 4-й Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». – Александров, 1999. – С. 189–192.

32. Заверткин С.Д. Изучение структурной релаксации минералов методом радиочастотной электромагнитной эмиссии / С.Д. Заверткин, К.П.Арефьев, В.Н. Сальников // Материалы 4-й Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». – Александров, 1999. – С. 192–195.

33. Заверткин С.Д. Эмиссия электромагнитных и акустических импульсов при взаимном растворении в многокомпонентных системах / С.Д.Заверткин, К.П.Арефьев, В.Н.Сальников // Материалы 4-й Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». – Александров, 1999. – С. 195–198.

34. Заверткин С.Д. О механизмах эмиссии электромагнитных импульсов при термической релаксации радиационных центров в кварце / С.Д.Заверткин, К.П.Арефьев, В.Н.Сальников // Материалы 10-й Междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. – Томск, 1999. – С. 156–158.

35. Zavertkin S. The special features of electric conductivity and electromagnetic impulse emission when α - β inversion in Quartz / S. Zavertkin, V. Salnikov, K. Arefyev, V. Nesterenko // Proceedings of the Five Russian – Korean international symposium in science and technology. – Tomsk, 2004. – P. 321–325.

36. Заверткин С.Д. Электромагнитная и акустическая эмиссия, особенности электропроводности при контактном плавлении, образовании и распаде твердых растворов / С.Д.Заверткин, В.Н.Сальников // Доклады Междунар. конф. «Физико–химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово, 2004. – Т.1.– С. 191–198.

37. Заверткин С.Д. Термостимулированная электромагнитная и акустическая эмиссия при фазовых переходах в диэлектриках / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников, К.П. Арефьев, В.А. Пилипенко // Становление и развитие научных исследований в высшей школе: сб. трудов Междунар. науч. конф., посвящённой 100-летию со дня рождения профессора А.А. Воробьёва. Томск, 14-16 сент. 2009 г. – Томск, 2009. – Т.1. – С. 331–338.

38. Заверткин С.Д., Электромагнитная эмиссия минералов техногенного и природного генезиса / С.Д. Заверткин, В.Н. Сальников// Доклады XI научно-го семинара « Минералогия техногенеза » Миасс, 23-26 июня 2010 г. – Миасс: ИМин УрО РАН 2010 – С. 108-125.

Отчеты

1. Разработать и внедрить электрофизические методы исследования генетических и технологических особенностей природных и искусственных минералов: отчет о НИР (заключительный) / Том. политехн. ун-т; рук. Сальников В.Н.; исполн.: Заверткин С.Д., Скавинский В.П. и др. – Томск, 1990. – 248 с. – № ГР 01860078279. – Инв. № 029.10035038.

2. Изучение термо- и радиационно-стимулированных электромагнитных и акустических эффектов в минералах и горных породах с целью моделирования генетической среды и выявления типоморфных признаков: отчет о НИР (заключительный) / Том. политехн. ун-т; рук. Сальников В.Н.; исполн.: Заверткин С.Д., Долгов И.В., Коровкин М.В. – Томск, 1993. – 153 с. – № ГР 01920016286. – Инв. № 0293003944.

3. Разработка рационального комплекса исследований типоморфных свойств природных и искусственных минералов: отчет о НИР (заключительный) / Том. политехн. ун-т; рук. Сальников В.Н.; исполн.: Заверткин С.Д. – Томск, 1996. – 207 с. – № ГР 01920005688. – Инв. № 02960004858.

4. Электрические и электромагнитные явления в самоорганизации геологических процессов: отчет о НИР (заключительный) / Том. политехн. ун-т; рук. Сальников В.Н.; исполн.: Заверткин С.Д., Лукьянова Е.В. и др. – Томск, 2004. – 340 с. – № ГР 0199000535. – Инв. № 0220502750.

5. Поисковые исследования по определению электропроводности и радиоизлучения в силикатных стеклах в диапазоне температур от –60 °С до +250 °С: отчет о НИР (заключительный) / Том. политехн. ун-т; рук. Сальников В.Н.; исполн.: Заверткин С.Д., Коровкин М.В. – Томск, М. 1976. – 239 с. – № ГР 3141.

Подписано к печати 00.00.2011. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,31.
Заказ 64-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

